

3 listopada 1927 r.

2

C 056 13/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 6265.

Kl. ~~16~~ 4.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft
(Kolonja, Niemcy).

16a 13/06

Sposób wytwarzania środków nawozowych.

Zgłoszono 1 maja 1925 r.

Udzielono 8 listopada 1926 r.

Pierwszeństwo: 23 czerwca 1924 r. (Niemcy).

Dla wytwarzania nawozów fosforowych proponowano już wielokrotnie, aby zawarty w naturalnych fosforytach w stanie nierozpuszczalnym kwas fosforowy przeprowadzać w stan, nadający się do użytkowania przez rośliny, przez poddawanie fosforytów, zmieszanych z rozmaitymi dodatkami, jak związki metali alkalicznych, związki ziem alkalicznych, krzemiany i t. d., procesowi wyżarzania. Dodatek związków ziem alkalicznych ma przytem służyć do przeprowadzania zawartego w fosforytach obojętnego fosforanu wapniowego w związek kwasu fosforowego o większej zawartości wapnia, np. w czterozwiązek, którego istnienie przyjmuje się w żużlu Tomasa. Według znane-

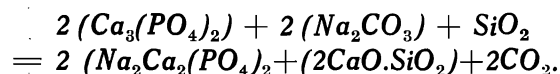
go, podanego przez Mathesius'a sposobu należy dodać do fosforytów takie ilości wapna i kwasu krzemowego, aby mógł nawet powstać związek $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$. Często stosuje się według rozpowszechnionych sposobów dodawanie związków alkalicznych w charakterze topnika, przyczem obok węglanów są w tym celu wymieniane siarczany i chlorki metali alkalicznych.

Podczas gdy sposoby, stosujące węglany metali alkalicznych albo krzemiany, były przeprowadzane z pomyślnym skutkiem, o wiele tańsze siarczany i chlorki metali alkalicznych nie znalazły praktycznego zastosowania. Przyczyna tego polega na tem, że przy zastosowaniu siarczanów i chlorków, a szczególnie związków potasu

w tych samych warunkach, jakie są podane dla stosowania węglanów albo krzemianów, powstają bardzo poważne straty przez ulatnianie się alkaliów, przyczem w stan rozpuszczalny zostaje przeprowadzona zupełnie niewystarczająca ilość kwasu fosforowego. Pomijając już straty na materiale, szczególnie dotkliwe przy użyciu cennych soli potasowych, wykładziny pieców są silnie nagryzane przez pary alkaliczne i podlegają niezwykle wielkiemu zużyciu.

Zresztą przy wszystkich tych sposobach pracuje się empirycznie, bez wyraźnej znajomości reakcyj chemicznych i otrzymuje się w rezultacie produkty, zawierające około 15% rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym albo jego solach kwasu fosforowego.

Opisano również sposób, według którego związek alkaliczny dodawany jest nie jako topnik, lecz pod postacią węglanu i w przeciwieństwie do znanych dotąd sposobów bierze bezpośrednio udział w utworzeniu fosforanu alkaliczno-wapniowego w ten sposób, że kwas krzemowy odbiera od obojętnego fosforanu wapniowego jedną cząsteczkę CaO , wiążąc ją ze sobą jako ortokrzemian wapniowy, zaś na miejsce CaO wstępuje w połączenie z kwasem fosforowym tlenek alkaliczny tak, że proces ten przebiega przypuszczalnie według następującego równania:



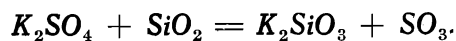
Zatem, w przeciwieństwie do znanych dotąd sposobów, nie powstaje tu bogaty w wapień związek kwasu fosforowego, lecz od zawartego w fosforytach związku wapniowego kwasu fosforowego zostaje jeszcze odebrane wapno, przyczem powstaje fosforyt alkaliczno-wapniowy.

Jednak i według tej reakcji nie udaje się przy utrzymaniu poza tem poprzednich warunków zastąpić węglanu siarczanem al-

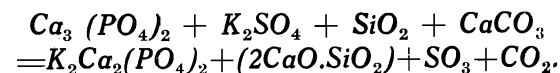
bo chlorkiem ługowca. Istniejący kwas fosforowy zostaje bowiem przeprowadzony w stan, w którym jest rozpuszczalny w kwasie cytrynowym, względnie jego solach zaledwie w 70%, a przytem powstają bardzo znaczne straty metalu alkalicznego.

Otóż okazało się, że udaje się przeprowadzić całkowicie kwas fosforowy w stan rozpuszczalności w kwasie cytrynowym, względnie jego solach oraz uniknąć strat wskutek ulatniania się metalu alkalicznego, jeśli kwas krzemowy zostanie domieszany w takiej ilości, aby na jedną cząsteczkę tlenku metalu alkalicznego pod postacią siarczanu albo chlorku wypadła przynajmniej jedna cząsteczka kwasu krzemowego, a dalej, jeśli proces żarzenia zostaje przeprowadzony w obecności wody i czuwa się nad tem, by użyty kwas krzemowy został związany pod postacią ortokrzemianu $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, w razie potrzeby, przez dodanie wapniaka lub podobnego materiału.

Przy zachowaniu tych warunków osiąga się przy temperaturze 900° — 1000° całkowity rozkład siarczanu albo chlorku metalu alkalicznego, przyczem nie następuje jednak przeprowadzanie go w stan pary. Reakcja przebiega, np. przy użyciu siarczanu potasowego, przypuszczalnie w ten sposób, że przedewszystkiem reagują siarczan i kwas krzemowy według równania:



Powstający w ten sposób metakrzemian potasowy wstępuje bez konieczności podnoszenia temperatury w związek z potrójnym fosforanem wapniowym, przyczem powstaje fosforan wapniowo-potasowy. W rezultacie proces przebiegałby według równania następującego:



Przy zachowaniu warunków, jakich wy-

mała powyższa reakcja, przyczem należy wziąć pod uwagę zawarty w surowym fosforanie i istniejący niezależnie kwas krzemowy oraz niezwiązane z fosforanem związki ziem alkalicznych, powstaje przy wyżarzaniu w obecności wody w temperaturze 1000°C z mieszaniny fosforytu z siarczanami albo chlorkami metalu alkalicznego kwasem krzemowym i związkami ziem alkalicznych, jak kwaśny węglan wapniowy, wapno żrące, węglan magnezowy, tlenek magnezowy i t. d.—luźny produkt, zawierający użyty kwas fosforowy w stanie rozpuszczalnym w kwasie cytrynowym i jego solach.

W razie zastosowania do przeprowadzenia procesu siarczanu albo chlorku wapniowego otrzymuje się doskonały środek nawozowy, gdyż cały zawarty w nim kwas fosforowy znajduje się w stanie rozpuszczalnym w cytrynianie, zaś potas nie jest, jak to zwykle dzieje się przy innych nawozach potasowych, związany ze szkodliwymi dla roślin kwasami.

Jest zastanawiające, że przy wyżarzaniu bez obecności wody nie udaje się osiągnąć przejścia kwasu fosforowego w stan rozpuszczalny nawet przy zachowaniu wszystkich pozostałych warunków odpowiednio do wyprowadzonego powyżej równania. Podniesienie temperatury powyżej 1000° nie pomaga w tym wypadku zupełnie, lecz wywołuje ulotnienie się w niezmienną postać użytego związku metalu alkalicznego. W razie, jeśli proces jest przeprowadzany w ten sposób, że materiał, podlegający wyżarzaniu, jest ogrzewany zapomocą płomienia, wytwarzającego parę wodną, jak np. przy ogrzewaniu gazem wodnym, to zależnie od zawartości wodoru w gazie grzejmym doprowadzanie do materiału dalszych ilości pary wodnej staje się albo zupełnie zbędne, albo też potrzeba bardzo małych ilości.

Niniejszy wynalazek przedstawia wybitny postęp techniczny i ekonomiczny w

wytwarzaniu nawozów fosforowych metodą wyżarzania. Pod względem technicznym należy tu zwrócić uwagę, że wytworzone produkty znamionuje niezwykle wysoka dochodząca do 30% zawartość rozpuszczalnego w cytrynianie kwasu fosforowego, wskutek czego ma się przy produkcji do czynienia z możliwie małymi—w porównaniu z innymi sposobami—masami. Dalej osiąga się przy niniejszym sposobie dużą wydajność.

Pod względem gospodarczym osiąga się niezwykle duży efekt dzięki temu, że można tu z korzyścią zastosować mało wartościowe, zawierające dużo kwasu krzemowego, fosforyty, które np. nie nadają się do wytwarzania superfosfatu oraz dzięki temu, że jako potasowce zostają tu użyte tańsze chlorki i siarczany.

Kwas krzemowy może być przy niniejszym sposobie zastąpiony gliną, albo tlenkiem węgla, przyczem przy obliczaniu potrzebnej do mieszaniny ilości należy uwzględnić zawarty w naturalnych fosforytach tlenek glinu i tlenek żelaza.

Powstające przy przeprowadzaniu procesu pary kwasów (kwas siarkawy, względnie solny) mogą być w znany sposób zużytkowane.

Przykład wykonania. Zmieszano starym 100 części północnoafrykańskiego surowego fosfatu, zawierającego 39,7% P_2O_5 , 47,0% CaO związanego z kwasem fosforowym, 5,61% CaO niezwiązanego z kwasem fosforowym i 0,56% SiO_2 — z 55 częściami technicznego siarczanu potasowego o zawartości 48% K_2O , dalej z 15,5 piasku kwarcowego i 20 częściami wapniaka. Mieszanina była żarzona przy doprowadzaniu pary wodnej w temperaturze około 1000°. Produkt wyżarzenia zawierał: 27,46% kwasu fosforowego w ogólnej ilości, z czego 26,61% rozpuszczalnego w cytrynianie kwasu fosforowego (w amonjalkalnym roztworze cytrynianu amonowego według Peterman'a), to znaczy, że prze-

tworzą się 97% ogólnej ilości kwasu fosforowego, 18,47% potasu.

Kwas siarkowy był z produktu odpędzony praktycznie zupełnie; wyżarzony materiał zawierał zaledwie 0,48% SO_3 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków nawozowych, znamienny tem, że poddaje się wyżarzaniu w temperaturze 900° i wyżej, w obecności wody, naturalne fosforyty, zmieszane z siarczanami albo chlorkami metali alkalicznych, w danym wypadku przy dodaniu wapniaka i kwasu krzemowego albo obfitujących w kwas krzemowy fosforytów, przyczem do stanowiących produkt wyjściowy fosforytów zostają dodane takie ilości soli metali alkalicznych (siarczanów albo chlorków albo ich mieszanina), oraz takie ilości wapniaka i kwasu krzemowego, względnie fosforanów naturalnych, zawierających te dwa ostatnie produkty jako domieszkę, aby w wyżarza-

nej mieszaninie na 1 cząsteczkę P_2O_5 przypadała w przybliżeniu 1 cząsteczka tlenku metalu alkalicznego i co najmniej 1 cząsteczka kwasu krzemowego, zaś na 1 cząsteczkę kwasu krzemowego—takie ilości CaO , aby prócz fosforanu alkaliczno-wapniowego mógł się jeszcze utworzyć ortokrzemian wapniowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zamiast bogatych w kwas krzemowy fosforytów są stosowane fosforany, zawierające tlenki żelaza i glinę.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przy procesie wyżarzania stosuje się materiały palne, zawierające wodór, które mogą dostarczyć w całości albo częściowo niezbędną dla przeprowadzenia reakcji parę wodną.

Rhenania Verein Chemischer
Fabriken Actien-Gesellschaft.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.