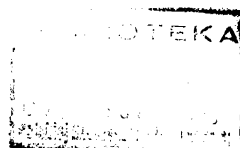


Warszawa, 6 kwietnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 05 b 11/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

16a 11/00

Nr 21147.

~~Kl. 16, I.~~

Chemische Fabrik Kalk Ges. mit beschränkter Haftung
 (Köln-Kalk, Niemcy),
 Hermann Oehme
 (Köln-Kalk, Niemcy)
 i Ernst Herrmuth
 (Köln-Deutz, Niemcy).

Sposób wytwarzania nawozu mieszanego, zawierającego fosforan wapnia i azot.

Zgłoszono 23 listopada 1931 r.

Udzielono 25 lutego 1935 r.

Pierwszeństwo: 28 listopada 1930 r. (Niemcy).

W czasopiśmie Zeitschrift für angewandte Chemie 1916, na stronie 13 i następnych opisuje Gerlach działanie amonjaku na superfosfat, podając rozpuszczalność otrzymanych produktów reakcji oraz ich działanie nawożące. Na podstawie doświadczeń, przeprowadzonych ze stężonym amonjakiem gazowym sposobem perjodycznym i na skalę laboratoryjną, doszedł Gerlach do wniosku, że masowe wytwarzanie takich produktów nie będzie sprawiało trudności i opisał w patencie niemieckim

Nr 282915 sposób wytwarzania nawozu przez traktowanie superfosfatu amonjakiem, nie podając jednak szczegółów technicznego przeprowadzania tego sposobu.

Chcąc traktować na skalę fabryczną superfosfat gazowym amonjakiem stężonym w ciągłym przeciwprądzie w celu wytwarzania produktów, całkowicie nasyconych amonjakiem, napotyka się wbrew zapatrywaniom Gerlacha na dwie trudności: pod względem mechanicznym i pod względem chemicznym.

Powyższe trudności powoduje wyparowanie pary wodnej z materiału przerabianego pod działaniem ciepła reakcji. Już Gerlach zaznacza, że przy działaniu amoniaku gazowego na superfosfat temperatura masy reakcyjnej podnosi się powyżej 100°C , wskutek czego woda, zawarta w superfosfacie, wyparowuje. Jeśli sposób przeprowadza się, działając amoniakiem na superfosfat nieruchomy albo przerabiając superfosfat porcjami, np. w bębnie do mieszania, nie powstają te trudności mimo wywiązywania się pary wodnej. Jeśli natomiast działa się amoniakiem stężonym na superfosfat lub podobny produkt w ciągłym przeciwprądzie, to amoniak gazowy przepływa razem z parą wodną, wydzieloną przez ciepło reakcji, oraz ewentualnie z powietrzem, wessaniem wskutek nie szczelności urządzenia, w kierunku doprowadzanego zimnego superfosfatu, nienasyconego jeszcze amoniakiem, przyczem para wodna skrapla się zależnie od stosunku temperatur w mniejszym lub większym stopniu w świeżym superfosfacie lub w produktach reakcji, zawierających tylko nieznaczne ilości azotu. Skraplanie pary wodnej powoduje wskutek jednoczesnego mechanicznego posuwania superfosfatu, tworzenie się dużych brył. Tworzą się mniejsze lub większe kule, które zanieczyszczają urządzenie, a gruboziarnisty materiał powleka się wskutek podwyższonej temperatury ścisłą twardą warstwą, nieprzepuszczającą amoniaku, wskutek czego oprócz mechanicznych trudności możliwe jest zmniejszenie się zdolności produktu do pobierania amoniaku tak, iż otrzymuje się produkty reakcji niedostatecznie nasycone amoniakiem.

Obecnie stwierdzono, że skraplanie się pary wodnej utrudnia przebieg pracy i pochłanianie azotu tylko dopóty, aż superfosfat pochłonie tyle amoniaku, że produkt zawiera przynajmniej $1 \div 2$ atomów azotu na 1 mol P_2O_5 . Przy takiej zawartości azotu zmieniają się całkowicie mechaniczne

własności produktu. Z tego wynika, że przy ciągłym traktowaniu w przeciwprądzie superfosfatu lub podobnych produktów amoniakiem, należy przestrzegać, aby para wodna, uchodząca wskutek ciepła reakcji, nie skraplała się w superfosfacie lub w takich produktach reakcyjnych, które nie zawierają jeszcze w przybliżeniu $1 \div 2$ atomów azotu na 1 mol P_2O_5 .

Proces można przeprowadzać w różny sposób. Można np. produkty rozkładu fosforytów zastosować tak gorące, aby w danych warunkach nie mogła się w nich skraplać woda. Można również tworzącą się parę wodną, ewentualnie razem z gazami, które dostały się wskutek nie szczelności urządzenia, usunąć z przestrzeni reakcyjnej przez ssanie. Inny sposób polega na tym, że umieszcza się narządy chłodzące w takich miejscach przestrzeni reakcyjnej, w których odbywa się głównie wydzielanie pary wodnej, wskutek czego w miejscach tych skrapla się para wodna jednocześnie z pewnymi ilościami amoniaku, przyczem te roztwory amoniaku usuwa się z urządzenia w dowolny sposób albo dodaje ich do produktów reakcyjnych o odpowiednim składzie.

Jeśli według jednego z opisanych sposobów zapobiega się skraplaniu się pary wodnej w produktach, niedostatecznie wzbogaconych w azot, można nasycanie superfosfatu lub podobnych produktów amoniakiem przeprowadzać sposobem ciągłym w przeciwprądzie, przyczem nie powstają trudności mechaniczne. Otrzymane produkty reakcji są drobnoziarniste i zachowują przeważnie strukturę wyjściowego superfosfatu. Ilość pochłoniętego amoniaku jest znacznie większa niż w przypadku tworzenia się z produktu reakcji wspomnianych grudek, wskutek skraplania się pary wodnej. Otrzymywano np. produkty o zawartości około 37% azotu w stosunku do ogólnej ilości P_2O_5 i zawartość azotu w produkcie w postaci grudek wynosiła przeważ-

nie mniej niż 30%. Superfosfat i podobne produkty mogą pochłaniać nawet jeszcze większe ilości amonjaku; przy całkowitem nasyceniu osiąga się produkty o zawartości 40 ÷ 42% azotu w stosunku do wagi P_2O_5 . Pochłanianie tych dodatkowych ilości amonjaku przez produkty, silnie wysuszone pod działaniem ciepła reakcji, sprawia trudności. Całkowite nasycenie można jednak osiągnąć, jeśli do produktów reakcji dodać pewną ilość wody, która jednak nie potrzebuje być większa aniżeli ilość, potrzebna do wytworzenia produktów reakcji, bezpośrednio zdolnych do wysiewu. Do tego celu nadaje się doskonale para wodna, wyparowana z produktu reakcji i ponownie skroplona. Te skropliny nadają się zwłaszcza z tego powodu, ponieważ para wodna, skroplona w atmosferze amonjakałnej, zawiera pewne ilości amonjaku, ponadto może zawierać również w postaci zawiesziny pył o składzie, podobnym do składu produktów reakcji. Jeśli takie skropliny albo zamiast nich odpowiednie ilości wody innego pochodzenia doprowadza się do produktów reakcji, zawierających przynajmniej 1 ÷ 2 atomów azotu na 1 mol P_2O_5 , to można wytworzyć sposobem ciągłym bez przeszkód mechanicznych produkty całkowicie nasycone amonjakiem.

Powyższy sposób nie ma nic wspólnego ze sposobem według patentu duńskiego Nr 33605, w myśl którego unika się skraplania pary wodnej wogóle we wszystkich produktach reakcji, które jeszcze nie przereagowały z amonjakiem.

Na rysunkach przedstawiono dwa przykłady wykonania urządzenia do przeprowadzania sposobu według niniejszego wynalazku. Na fig. 1 uwidoczniło urządzenie w przekroju podłużnym i poprzecznym; na fig. 2 — odmianę urządzenia.

Bęben *a* na fig. 1 obraca się w dobrze uszczelnionych osłonach nieruchomych *g*, *i*. Przy pomocy ślimacznicy *b* doprowadza się do bębna stale superfosfat lub podobny

materiał, natomiast na drugim końcu bębna doprowadza się przewodem *c* amonjak w postaci gazu lub płynu (płyn ten paruje wskutek ciepła reakcji). Gotowy produkt reakcji usuwa się lejem osłony *i*. Ewentualny nadmiar amonjaku, obojętne gazy i nieskroploną parę wodną usuwa się przez osłonę *g* przewodem *h*. Na jednym końcu bębna znajduje się chłodnica, utworzona z jednej lub kilku rur *d*, chłodzonych wodą, pod którą znajduje się rynna zbiorcza *e*; nad chłodnicą znajduje się osłona *f*. Jeśli do reakcji stosuje się stężony amonjak, wówczas temperatura wzrasta szybko ponad 75°C i w części, przylegającej do osłony *b*, skraplają się na rurach chłodzących *d* duże ilości pary wodnej, przyczem utworzona woda gromadzi się w rynnie *e*. Tę wodę, zawierającą amonjak, można otworami sitkowymi, umieszczonymi w odpowiednich miejscach, doprowadzać bezpośrednio do produktów reakcji lub usuwać ją przez ssanie i następnie przy pomocy pompy i dyszy doprowadzać ponownie w odpowiednim miejscu do produktów reakcyjnych.

Fig. 2 przedstawia odmianę urządzenia do przeprowadzenia sposobu według wynalazku, posiadającą chłodnicę *d*, obracającą się dookoła swej osi. Dzięki obracaniu się chłodnicy osiąga się silniejsze działanie chłodzące, a równocześnie lepsze wymieszanie gazów i par. Zamiast gładkich rur chłodzących dobrze jest zastosować rury żeberkowe o większej powierzchni chłodzącej. Rury chłodzące, obracając się, zanurzają się w wodzie, nagromadzonej w rynnie *e*, dzięki czemu są stale obmywane. Skropliny najlepiej jest usuwać zapomocą pompy i doprowadzać do produktów reakcyjnych przy pomocy dysz, przytwierdzonych do przewodu *k*.

Przykład I. Przez bęben obrotowy (długość 7500 mm, średnica 600 mm, 19 obrotów na minutę) przeprowadza się w ciągu godziny 360 kg superfosfatu o skła-

dzie 18,38% P_2O_5 ogólnego, 17,95% P_2O_5 , rozpuszczalnego w wodzie, 6,41% P_2O_5 wolnego, a w przeciwnie do niego 36,2 kg amonjaku gazowego. Z powodu nieuniknionych nieszczelności urządzenia utrzymuje się wewnątrz bębna, w celu uniknięcia strat amonjaku, nieco mniejsze ciśnienie niż zewnątrz, tak że stężenie amonjaku na końcu wyjściowym bębna wynosi 75%. Najwyższa temperatura reakcji wynosi 101°C. Otrzymany produkt posiada kształt kuleczek o średnicy 10 ÷ 20 mm. Drobniejszych ziarn prawie nie znaleziono, pomimo, iż superfosfat posiadał własności zwykłe.

Produkt reakcji zawierał 19,12% P_2O_5 ogólnego, 18,74% P_2O_5 , rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym, i 5,63% azotu. Zawartość azotu wynosiła zatem 29,5% w stosunku do ogólnej ilości P_2O_5 .

Przykład II. Przez bęben, zaopatrzony według fig. 1 w wewnętrzną chłodnicę, przeprowadza się w ciągu godziny 360 kg superfosfatu, zawierającego 18,05% P_2O_5 ogólnego i 7,10% P_2O_5 wolnego, a w przeciwnie do niego 35,5 kg amonjaku gazowego. Stężenie amonjaku w osłonie i wynosi 70 ÷ 77%. Czas trwania reakcji 3 godziny. Najwyższa temperatura 102°C. Wychozący produkt posiada taką samą strukturę jak superfosfat. Tworzenie się kulek i grudek nie następuje. Analiza produktu reakcji wykazała: 18,88% P_2O_5 ogólnego i 7,11% azotu. Zawartość azotu wynosiła zatem 37,6% w stosunku do ogólnej ilości P_2O_5 . Skropliny z ryny e zawierały 5% amonjaku i były doprowadzane ponownie do produktu reakcji.

Przykład III. Przez bęben obrotowy według fig. 2 przeprowadzało się w ciągu godziny 360 kg superfosfatu, zawierającego 18,55% P_2O_5 ogólnego, 18,12% P_2O_5 , rozpuszczalnego w wodzie, i 6,39% P_2O_5 wolnego, a w przeciwnie do niego 37,6 kg amonjaku. Stężenie amonjaku w osłonie i wahało się w granicach 68 ÷ 74%. Naj-

wyższa temperatura wynosiła 101°C. Czas trwania reakcji 2½ godziny. Do części wyłotowej bębna doprowadzono w dwóch miejscach skropliny z ryny e względnie wodę czystą w ilości około 10 litrów na godzinę. Drobnodziarnisty produkt reakcji zawierał 18,78% P_2O_5 ogólnego i 7,70% azotu. Zawartość azotu wynosiła zatem 41,3% w stosunku do ogólnej ilości P_2O_5 .

Stwierdzono, że można otrzymać bez trudności produkty całkowicie nasycone amonjakiem, jeśli w podwyższonej temperaturze traktować superfosfat lub podobne produkty stężonym amonjakiem w znacznym nadmiarze, przekraczającym ilość, odpowiadającą stosunkowi 4 N na 1 mol P_2O_5 . W ten sposób główna przestrzeń reakcyjna zostaje ograniczona do części, znajdującej się tuż przy miejscu doprowadzania superfosfatu do rury reakcyjnej. Reakcja przebiega bardzo szybko i uchodzący nadmiar amonjaku usuwa z urządzenia nieskroploną parę wodną. Przy takim procesie najlepiej jest stosować nadmiar amonjaku, odpowiadający zawartości 50 ÷ 55% azotu w stosunku do ogólnej ilości P_2O_5 . W korzystnych warunkach można jednak prowadzić proces również przy mniejszym nadmiarze amonjaku. Sposób powyższy nadaje się zwłaszcza w tym przypadku, gdy amonjak gazowy prowadzi się w obiegu kołowym w przeciwnie do superfosfatu, przyczem z uchodzącego nadmiaru amonjaku skrapla się porwaną przezeń parę wodną i uzupełnia zużyty amonjak tak, aby amonjak znajdował się stale w określonym nadmiarze.

Gerlach stwierdził wprawdzie, opisując swój sposób w Zeitschrift für angewandte Chemie 1916, strona 13 i następne, że niezwiązany amonjak uchodził z przestrzeni reakcyjnej, nie prowadził jednak swego procesu sposobem ciągłym i, jak wynika z obliczenia jego doświadczeń, nadmiar amonjaku odpowiadał zawartości 42,8% azotu w stosunku do ogólnej ilości P_2O_5 .

Również wzmianka w patencie niemieckim Nr 282915 o tem, że niezwiązany amonjak można pochłaniać kwasem siarkowym, dotyczy tylko tych reszt amonjaku, które uchodzą z urządzenia, nie będąc wyzyskane. Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku można stosować amonjak zarówno w stanie gazowym jak i płynnym. Podane poniżej przykłady ilustrują korzyści takiego postępowania.

Przykład IV. Przez bęben obrotowy przeprowadzało się w ciągu godziny 360 kg superfosfatu i w przeciwnym kierunku do niego — 30 m³ amonjaku. Stężenie amonjaku wynosiło przy końcu bębna około 70%. Czas trwania reakcji 5 godzin. Otrzymany produkt składał się przeważnie z kuleczek o średnicy około 10 mm. Przy końcu wlotowym, w pobliżu miejsca doprowadzania superfosfatu, utworzyła się ciastowata bryła wagi około 30 kg. Ściana bębna była w tym miejscu pokryta skorupą. Produkt reakcji zawierał: 18,35% P_2O_5 ogólnego i 4,61% azotu, to znaczy tylko 25,1% azotu w stosunku do całkowitej ilości P_2O_5 , chociaż użyto nadmiaru amonjaku, odpowiadającego zawartości 31,5% azotu.

Przykład V. Przez ten sam bęben przeprowadzono w ciągu godziny 330 kg superfosfatu i 50 m³ amonjaku w przeciwnym kierunku. Czas trwania reakcji 5 godzin. W czasie reakcji nie tworzyły się ani skorupy, ani grudki. Produkt otrzymany posiadał taką samą strukturę fizyczną jak superfosfat. Skład chemiczny produktu: 18,22% P_2O_5

ogólnego i 7,27% azotu, czyli 39,9% azotu w stosunku do całkowitej ilości P_2O_5 . Użyto nadmiaru amonjaku, odpowiadającego zawartości 52,6% azotu w stosunku do całkowitej ilości P_2O_5 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozu mieszanego, zawierającego fosforan wapnia i azot, przez traktowanie stężonym amoniakiem w temperaturze powyżej 75°C stałych produktów, otrzymanych przez działanie kwasami mineralnymi na fosforyty, znamienny tem, że proces przeprowadza się sposobem ciągłym, działając amoniakiem w przeciwnym kierunku, i zapobiega się skraplaniu się pary wodnej, wydzielającej się wskutek ciepła reakcji w takich produktach, które nie pobrały jeszcze w przybliżeniu 1 ÷ 2 cząsteczek amonjaku na 1 cząsteczkę P_2O_5 .

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że parę wodną skrapla się całkowicie lub częściowo w miejscu powstawania i skropliny doprowadza do produktów, które zawierają już w przybliżeniu 2 atomy azotu na 1 cząsteczkę P_2O_5 .

Chemische Fabrik Kalk
Ges. mit beschränkter Haftung.

Hermann Oehme.

Ernst Herrmuth.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

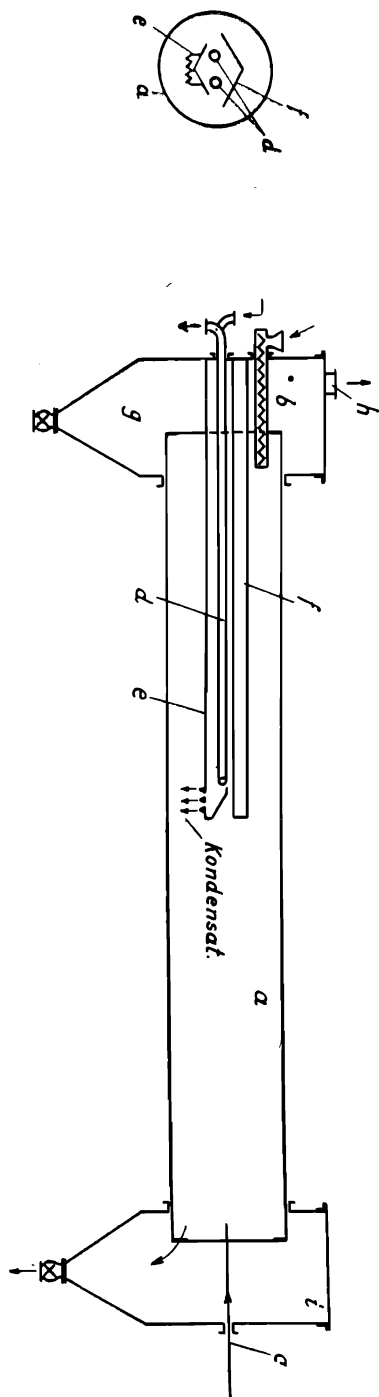


Fig. 1

Fig. 2

