

Warszawa, 17 października 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 056 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23666.

Hans Grah
(Berlin-Südende, Niemcy).

Kl. 16, 6.

166 1/02

Sposób zachowania sykości soli nawozowych.

Zgłoszono 9 stycznia 1933 r.

Udzielono 7 sierpnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 11 stycznia 1932 r. dla zastrz. 1—3; 19 stycznia 1932 r. dla zastrz. 4;
29 listopada 1932 r. dla zastrz. 5 (Niemcy).

Wiadomo, że wiele soli, np. soli nawozowych, zwłaszcza soli, zawierających azotan amonu, podczas leżenia w większych ilościach albo w opakowaniu workowym wykazuje skłonność spiekania się. Ta niepożądana właściwość wpływa wysoce ujemnie na zdatność soli tych do magazynowania, gdyż pobieranie tych soli z dużych pokładów następuje znaczne trudności oraz powoduje znaczne koszty. Nawet towar, zapakowany we worki, twardnieje wkrótce zpowrotem tak, iż konsument nie otrzymuje go w postaci, zdatnej do użytku natychmiastowego. Konsument zatem też jest narażony na duże koszty, a w pewnych okolicznościach wysiewanie soli nie jest możliwe bez uprzedniej obróbki.

W celu zwiększenia zdatności do leżenia na składzie soli nawozowych, zwłaszcza zawierających azotan amonu, proponowano wiele sposobów, z których dotychczas żaden nie usunął całkowicie wspomnianych niedogodności, a co najwyżej mniejsze lub większe polepszenie zdatności do leżenia na składzie okupione zostało innymi niedogodnościami.

Stwierdzono wogóle, że przyczyną spiekania się jest woda, przylegająca do ziarn soli, oraz przedsięwzięto przeciwko temu środki zapobiegawcze. W pewnych przypadkach spiekanie to może być przyspieszone wskutek różnych przemian danej soli, np. wskutek przemiany azotanu amonowego w temperaturze 33°C, związanej z

jednoczesną zmianą objętości, albo wskutek powstawania soli podwójnej, gdy np. obok azotanu amonowego istnieje siarczan amonu.

Niepożądanemu działaniu wody usiłowano przeciwdziałać w rozmaity sposób, np. przez zwiększenie ziarna soli i zmniejszenie w ten sposób powierzchni soli. Nawóz mieszany, otrzymany z krystalicznego azotanu amonowego i siarczanu amonowego, jest np. tem mniej skłonny do spiekania się, im bardziej jest gruboziarnisty.

Sole, dobrze przechowujące się, otrzymuje się, jeśli się je zmiesza z materiałami, zdolnymi do chemicznego wiązania wody, jako wody krystalizacyjnej, a więc np. $MgSO_4 \cdot H_2O$, Na_2SO_4 . Sole te zachowują swą doskonałą trwałość podczas leżenia na składzie tylko dopóty, aż zostanie osiągnięta granica zdolności uwadniania się danego materiału. Jednakże tak obrobione sole nawozowe nabierają wybitnie niepożądaney właściwości, a mianowicie bardzo silnie kurzą. Jest to bardzo uciążliwe już podczas fabrykacji, a zwłaszcza nieprzyjemne podczas wysiewania na rolę. A więc sposób ten ma bardzo znaczne braki; wskutek tego nadzwyczaj ważne jest wynalezienie sposobu pozbawiania soli własności spiekania się, bez zmiany jednak lekko wilgotnej konsystencji, jaką powinna mieć dobra sól nawozowa.

Środki, wiążące wodę, nie przynoszą korzyści również w tych przypadkach, w których twardnienie należy przypisać przyczynom, różnym od wiązania wody, np. późniejszym przemianom albo przekształceniom w inne postacie krystaliczne, zachodzącym zwłaszcza w mieszanych solach nawozowych, zawierających azotan amonu, i mogącym następować podczas leżenia soli na składzie.

Reakcją, prowadzącą do stwardnienia zamażazynowanej masy soli, może w nieobecności wody być również reakcja między ciałami stałymi, polegająca na tem, że rów-

nież stałe kryształy są zdolne do reakcji między sobą dzięki drganiom ich poszczególnych atomów około położenia spoczynkowego w danej siatce krystalograficznej. Chcąc uniknąć takich reakcyj między ciałami stałymi, mogących występować tylko przy intensywnem zetknięciu poszczególnych powierzchni kryształów, należy powierzchnie te zapomocą odpowiedniej obróbki uczynić niepodatnymi do takiej reakcji.

Obecnie wykryto, że tak zwane hydrosale posiadają zdolność wywierania na powierzchnie ziarn soli takiego działania, iż, pomimo posiadania pożądanej wilgoci, sól nie jest skłonna do spiekania się. Nawet po bardzo długotrwałem leżeniu pod zwykłym ciśnieniem nasypu zachowuje ona całkowicie swą sypkość. Tak potraktowana sól nawet przy dużej wysokości nasypu daje się łatwo pobierać i nawet przy dłuższem leżeniu w workach w zwykłych warunkach znajduje się w stanie, umożliwiającym przeprowadzenie jej bezpośrednio w niezmięnionej sypkiej postaci do maszyny wysiewającej albo umożliwiającym bezpośrednie branie jej z worka ręką i wysiewanie. Sól posiada przytem pewną wilgotność, tak iż najdrobniejsze jej cząstki przylegają luźno do siebie, nie tworząc gruzłów. Sól również nie kurzy, a niepożądane porywanie jej przez wiatr nie następuje zupełnie.

W praktyce dokładnie miesza się hydrosol (najwyżej 1 — 2% wagowych) z masą soli tak, aby każde jej ziarnko było powleczone cieniutką warstewką hydrosolu. Ta powłoka hydrosolowa przekształca się stopniowo w odpowiedni żel. Jak wiadomo, żel taki jest gąbczastą, galaretowatą masą o drobnych kanałach; masa ta posiada dużą zdolność do wsysania (jak gąbka) substancyj najrozmaitszych, a między innymi również i wody względnie roztworów wodnych. Żel, wsysający wodę, zapobiega spiekaniu się poszczególnych cząstek soli i na-

daje w ten sposób soli właściwości, które powinien posiadać produkt dobrze sypki. Ponieważ w procesie tym idzie o czysto fizyczne działanie na powierzchnię ziarna soli, więc, oczywiście, proces ten nadaje się do wszelkiego rodzaju soli, których spiekaniu się należy zapobiegać.

Stosuje się głównie hydrosole krzemu, glinu, cynku, żelaza, chromu i cyny oraz ich związków. Teoretycznie wszystkie sole metaloidów i metali wykazują działanie takie lub podobne. Sole metali i metaloidów można w razie potrzeby obrobić dalej za pomocą dializy.

Zwłaszcza roztwór solu wodorotlenku żelazowego okazał się dobrym środkiem. Roztwór taki można przygotować z soli żelaza, np. azotanu żelaza, z dodatkiem alkaliów. Dodatek alkaliów należy dobrać tak, żeby wypadający wodorotlenek żelaza pozostawał jeszcze w roztworze w reszcie roztworu żelazowego. Ten roztwór solu, jak już zaznaczono, można, ewentualnie, oddzielić za pomocą dializy od jonów soli, zawartych w roztworze.

Poniżej podano trzy przykłady wykonania sposobu według wynalazku.

Przykład I. Solem wodorotlenku żelazowego, zawierającym 50 do 100 g żelaza w litrze, użytym w niewielkiej ilości, np. 0,5 do 2 l na 100 kg soli, natryskuje się przez dyszę rozpylającą w zwykłej temperaturze za pomocą sprężonego powietrza sól nawozową, np. siarczano-azotan amonowy, ciągle mieszając. Tak potraktowana sól zachowuje swą sypkość we wszystkich normalnych warunkach leżenia na składzie, transportu i pogody.

Przykład II. Hydrosolem siarczku cynkowego, zawierającym około 60 g cynku w litrze, użytym w niewielkiej ilości, np. 0,5 do 2 l na 100 kg soli, natryskuje się w zwykłej temperaturze sól nawozową, np. saletrę potasową lub saletrę amonowo-potasową, dobrze mieszając. Dalszej obróbki

nie stosuje się. Wynik taki sam, jak w przykładzie I.

Przykład III. Sol kwasu cynowego, zawierający 50 do 70 g/l Sn, wtryskuje się w zwykłej temperaturze w niewielkiej ilości, np. 0,5 do 2 l na 100 kg soli, do soli nawozowej np. siarczano-azotanu amonowego, dobrze mieszając. Również i tutaj nie stosuje się dalszej obróbki. Wynik taki sam, jak w przykładzie I.

Do wykonywania sposobu według wynalazku nadają się również roztwory pewnych soli z grupy żelaza i chromu, np. żelaza trójwartościowego, jak chlorek lub azotan żelazowy (związki żelazawe nie wykazują odpowiedniego działania). Niewielkie ilości soli, dodane w rozcieńczonym roztworze przy dobrym mieszaniu do soli nawozowej, odbierają jej zdolność spiekania się.

Wiadomo, że sole żelaza w roztworze wodnym nie tylko są w wysokim stopniu rozszczepione hydrolitycznie, lecz również w znacznej ilości zawierają wodorotlenek żelazowy w postaci koloidalnej. Ten koloidalnie rozpuszczony wodorotlenek żelazowy w połączeniu z solą nawozową przechodzi po krótszym lub dłuższym czasie w odpowiedni żel. W odniesieniu do chromu istnieją stosunki zupełnie podobne.

Działanie soli żelaza jest czysto fizyczne. Nie ma ono nic wspólnego ze sposobami, w których stosuje się dodatki higroskopijne, np. azotan żelaza w postaci suchej i stałej. Sól żelaza stosuje się zaledwie w minimalnej ilości, około 0,05% Fe, podczas gdy dodawana ilość środków, wiążących wodę, waha się między 3 a 30% ciężaru soli.

Nikiel nie wykazuje tego działania, kobalt zaś wykazuje w stopniu znacznie słabszym niż żelazo. Chrom, niezbyt również oddalony w układzie okresowym pierwiastków od żelaza, można pod względem zdolności zapobiegania spiekaniu się soli na-

wózowych postawić prawie na równi z żelazem. Również w przypadku stosowania tego metalu potrzebny dodatek jest wielkością, wahającą się około 0,05% Cr.

Poniżej podano przykład wykonania wynalazku przy użyciu azotanu chromowego.

Przykład IV. 238 g azotanu chromowego rozpuszcza się w wodzie i dopełnia do jednego litra. Ten zielono zabarwiony roztwór, ewentualnie po zagotowaniu, rozpyla się w zwykłej temperaturze zapomocą sprężonego powietrza przez dysze rozpylające w niewielkiej ilości, np. 0,5 — 2 l na 100 kg soli nawozowej, np. siarczano-azotanu amonowego, przy ciągłym mieszaniu. Dalszej obróbki nie stosuje się.

Tak potraktowana sól zachowuje swą sypkość we wszelkich normalnych warunkach leżenia na składzie, transportu i pogody.

Działanie rozcieńczonego solu, rozpylonego na sól nawozową, polega na tem, że jony, wnikające z soli do roztworu solu, po krótszym lub dłuższym czasie powodują koagulację z wytworzeniem odpowiedniego żelu. Żel ten otacza każde ziarnko soli błonką ochronną, zapobiegającą spiekaniu się. Oczywiście, warunkiem zachowania sypkości jest zakończenie koagulacji solu i wytworzenie odpowiedniego żelu jeszcze przed rozpoczęciem na nowo procesu twardnienia. Gdyby bowiem nastąpiło ponowne stwardnienie przed strąceniem żelu, to wytrącający się obecnie żel nie mógłby stanu tego uczynić odwracalnym, ponieważ nie otaczałby wtedy błonką ochronną poszczególnych ziarenek soli, gdyż w stwardniałej masie nie istniałyby one jako takie, lecz tworzyłyby mniej lub bardziej jednorodną bryłę soli. Istnieją sole nawozowe, których jony bardzo powoli działają wytrącająco na sole, a są niemi głównie sole o anjonach jednowartościowych, jak Cl' , NO'_3 i t. d. Takimi solami nawozowymi są np. saletra potasowa i saletra amonowo-

potasowa. Chcąc zapomocą odpowiednich solów, np. solu wodorotlenku żelazowego, osiągnąć w tym przypadku dobrą zdolność do leżenia na składzie, należy sól tę magazynować albo pakować we worki dopiero wtedy, gdy sol jest już istotnie skoagulowany. Wskutek tego też w przypadku tych soli nawozowych należy po natryśnięciu poczekać przez pewien czas przed rozpoczęciem workowania względnie magazynowania.

Obecnie wykryto, że działanie solu można przyspieszyć, dodając doń przed rozpyleniem na wspomniane sole nawozowe substancji, wywołującej strącenie w krótszym czasie, dzięki czemu można obecnie natychmiast po natryśnięciu roztworem solu workować sól albo magazynować ją nieworkowaną. Do tego nadają się np. roztwory soli nieorganicznych, posiadających anjon dwu- lub więcej-wartościowy, a więc np. roztwory siarczanów, zwłaszcza siarczanu amonowego lub roztwory innych solów, posiadających właściwość zwiększania szybkości strącania solu, przeznaczonego do użytku. Tak więc np. sol wodorotlenowy, otrzymany z chlorku żelazowego w obecności dodatku solu wodorotlenowego, otrzymanego z azotanu żelaza lub azotanu glinu, strąca się szybciej, niż bez tych dodatków. Postępuje się przytem w ten sposób, że na krótko przed natryskiwaniem soli nawozowej zadaje się sol w określonym stosunku roztworem substancji, powodującej szybsze strącenie, np. roztworem siarczanu amonowego, albo podobnie uczulająco działającym roztworem, jak opisano powyżej, tak iż strącenie następuje najpóźniej w kilka godzin po obróbce.

W pewnych okolicznościach może być celowe nasycenie solu względem soli nawozowej, żeby po rozpyleniu go na sól nawozową nie mógł on ulec zmianie przez pochłanianie jonów z tej soli.

Przykład V. Sol wodorotlenku żelazowego, zawierający około 50 g/l Fe , tak się

nasycy składnikami saletry amonowo-potasowej, żeby roztwór znajdował się w równowadze względem saletry amonowo-potasowej jako osadu. Ten niekoagulujący roztwór solu zadaje się równą częścią nasyczonego roztworu siarczanu amonowego, a następnie wytryskuje niezwłocznie na saletrę amonowo-potasową zapomocą urządzenia rozpylającego w zwykłej temperaturze, w ilości około 1% ciężaru soli. Tak potraktowaną saletrę amonowo-potasową można natychmiast zamagazynować względnie zapakować w worki. Zachowuje ona swą sypkość we wszystkich normalnych warunkach leżenia na składzie, pogody i transportu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zachowania sypkości soli nawozowych, zwłaszcza zawierających azotan amonu, znamienny tem, że sole te miesza się dokładnie z roztworem solu żelaza, cynku, chromu, cyny, glinu lub kwasu krzemowego, poddanym ewentualnie uprzedniej dializie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako sol stosuje się sol wodorotlenku żelazowego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że stosuje się sol wodorotlenku żelaza, przygotowany z soli żelaza, np. azotanu żelaza, z takim dodatkiem alkaliów, ażeby wypadający wodorotlenek żelaza znajdował się jeszcze w roztworze, poczem ewentualnie roztwór solu zapomocą dializy oddziela się od znajdujących się w roztworze jonów soli.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że sole nawozowe zwilża się roztworami odpowiednich soli metali grupy żelaza lub chromu, np. solami żelazowymi, np. chlorkiem lub azotanem żelazowym, albo solami chromowymi, np. azotanem chromowym, przy ciągłym mieszaniu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że do użytych solów dodaje się roztworów elektrolitów albo roztworów solów, przyspieszających strącanie, np. roztworu siarczanu amonowego albo hydrosolu, otrzymanego z azotanu żelaza lub glinu.

Hans Gra h.

Zastępca: Dr. techn. A. Bolland,
rzecznik patentowy.