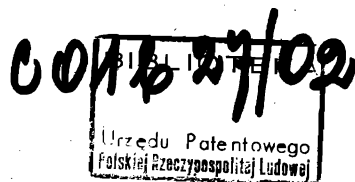


Opublikowano dnia 30 lipca 1956 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36941

120, 27/02
Kl. 12-i, 32

Kazimierz Ożdżeński

Tarnowskie Góry, Polska

Sposób wytwarzania arsenianu wapnia

Udzielono patentu z mocą od dnia 25 czerwca 1953 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania arsenianu wapnia stosowanego do zwalczania szkodników roślin.

Dotychczas wytwarzano arsenian wapnia na drodze mokrej. Sposoby te polegały na utlenianiu arseniku kwasem azotowym, chlorem, elektrolitycznie lub powietrzem w obecności NaOH i katalizatora, np. CuSO_4 , do kwasu arsenowego lub arsenianu sodowego, a następnie na zobojętnieniu kwasu arsenowego mlekiem wapiennym lub na podwójnej wymianie między arsenianem sodu lub potasu, a chlorkiem wapnia z dodatkiem katalizatorów, np. fluorku wapnia, które przeciwdziałają powstawaniu kwaśnych, tak zwanych rozpuszczalnych arsenianów, parzących roślinę. W tej fazie produkcji dodaje się też środków zwilżających i utrwalających. Odsączony arsenian wapnia poddawano po tym suszeniu, ostatecznemu rozdrobnieniu i wreszcie wykończeniu z ewentualnym dodatkiem rozdrabniaczy.

Sposób wytwarzania arsenianu wapnia według wynalazku jest przeprowadzany na drodze suchej i polega na ogrzaniu mielonego wapna palonego do temperatury 400°C i dodawaniu do niego arseniku, przy czym wytwarza się bezpośrednio arsenian wapnia. Reakcja jest egzotermiczna i w miejscu zetknięcia się arseniku z wapnem temperatura podwyższa się lokalnie do około 1000°C . Nieprzereagowany w ilości około 40% arsenik sublimuje, zostaje się w baterii zwykłych odpylaczy i jest zawracany do reaktora. Przy 3-ach odpylaczach połączonych szeregowo, tylko 0,5% arseniku jest wydychiwane przez wentylator na zewnątrz. Wytworzony arsenian łączy się z tlenem przedmuchiwanego przez masę reakcyjną powietrza na arsenian wapnia.

W celu całkowitego utlenienia masy reakcyjnej podnosi się temperaturę do 700°C , ponieważ ten drugi proces jest endotermiczny.

Tak wytworzony surowy arsenian wapnia, po ochłodzeniu rozdrabnia się dokładnie, miesza ze

środkami zwilżającymi oraz z wapnem gaszonym na sucho, aby do minimum zmniejszyć rozpuszczalność arsenianu w wodzie nasyconej CO_2 : w roście oraz w wodzie deszczowej.

W porównaniu z metodami mokrymi, metoda sucha ma następujące cechy dodatnie. Nie używa się w niej drogich środków utleniających, materiałów pomocniczych i jakichkolwiek katalizatorów, przy czym odpada transport wody, a następnie kosztowne filtrowanie i suszenie. Aparatura, mimo konieczności zainstalowania odpylaczy, przy takiej samej ilościowo produkcji, zajmie mniej miejsca, niż w metodach dotychczas stosowanych. Koszt użycia stali ognioodpornej do budowy reaktora jest mniejszy, niż do budowy aparatury ze stali kwasoodpornej (reaktory, łapacze tlenków azotu) w metodzie utleniania arseniku kwasem azotowym. Wchodzi tu w grę również mniejszy gabaryt urządzeń.

Wytwarzany arsenian wapnia, jak wynika z samego sposobu produkcji, jest jako arsenian trójwapniowy zupełnie nieszkodliwy dla roślin, a toksyczność dla szkodników nie jest mniejsza od toksyczności arsenianu wytwarzanego znanymi metodami.

Do wytwarzania arsenianu wapnia sposobem według wynalazku stosuje się arsenik techniczny czysty (99—99,5% As_2O_3) oraz wapno palone zawierające najwyżej 1% części nierozpuszczalnych w kwasie solnym. W procesie utleniania nie zachodzi spiekanie ziarn, gdyż w surowcach jest brak czynników topnikowych (potasowców). Przeciwnie masa reakcyjna ulega spulchnieniu, wskutek wydzielania się pary wodnej i CO_2 przy początkowym ogrzewaniu wapna do temperatury 400°C.

Przykład. Wapno palone w ilości 600 kg miele się w młynie młotkowym i przesiewa się w sitach o 100 oczkach cm^2 , przy czym otrzymuje się proszek o cząstkach mniejszych niż 0,1 mm. Odsiane wapno przechowuje się w zbiorniku umieszczonym powyżej reaktorów cylindrycznych, których jest dwa. Reaktory te są ustawione na piecach ogrzewanych gazem generatorowym. Są one zaopatrzone w mieszadła (12 obrotów na minutę) rozgarniające masę reakcyjną. Oś mieszadła jest wykonana z rury, przez którą podczas utleniania przedmuchuje się powietrze doprowadzane do dna. W dnie reaktora, przy samym obwodzie, znajduje się, zamykany zasuwą, otwór, służący do wysypywania surowego produktu reakcji na rynnę (przechodzącą przez piec na zewnątrz), którą wytworzono-

ny arsenian wapnia jest doprowadzany do zbiornika, w którym stygnie. W pokrywie reaktora znajduje się lej do nasypywania wapna zmielnego i do dozowania arseniku, następnie termometr sprężynowo-ręciowy do mierzenia temperatury do 800°C oraz rura połączona z wentylatorem, służąca do odprowadzania pary wodnej. Poza tym górna część reaktora jest połączona kanałem z komorą murowaną, mającą za cel wstępne chłodzenie par sublimowanego arseniku. Z komory tej prowadzi przewód do szeregowo połączonych 3-ch odpylaczy, a następnie do opisanego już wentylatora i na zewnątrz budynku (do komina). Spust odpylaczy jest umieszczony pod podajnikiem ślimakowym, prowadzącym zawracany arsenik do leja z urządzeniem dozującym. Identyfikacyjnie jest wyposażony drugi reaktor. Wytworzony arsenian wapnia wprowadza się do dezintegratora w celu subtelnego przemiana.

Zmielone wapno wysypuje się do ogrzanego do temperatury 400°C reaktora z uruchomionym mieszadłem i odprowadza na zewnątrz w ciągu 1—2 godzin parę wodną. Następnie przewód na parę wodną zamyka się, wentylator łączy z baterią odpylaczy i wysypuje się 720 kg arseniku w ciągu 3-ch godzin. Nieprzereagowany początkowo arsenik w ciągu następnych 2—3 godzin jest zawracany do reaktora, po czym podnosi się temperaturę reaktora do temperatury 590°C (na dnie reaktora wynosi wtedy około 700°C) i utrzymuje ją w ciągu 2-ch godzin. Gdy zawartość arseninów (liczonych na As_2O_3) spadnie poniżej 1% (norma), co stwierdza się analizami ruchowymi, temperaturę reaktora obniża się do 400°C (w ciągu godziny) i następnie wysypuje wytworzony arsenian wapnia do zbiornika studzącego.

Reaktor po 12-godzinnej pracy jest znowu gotowy na przyjęcie nowej partii surowców. Po upływie około 8-miu godzin ostudzony arsenian surowy miele się z równoczesnym dodatkiem 20 kg zwilżacza, np. kazeinianu wapnia, 40 kg wapna hydratyzowanego oraz takiej ilości kredy szlamowanej, aby otrzymać 2 t produktu o zawartości 40% As_2O_3 . Ewentualnie dodaje się również barwnika. W ciągu doby uzyska się w ten sposób z jednego pieca 4 tony gotowego preparatu, a z dwóch pieców 8 ton. Praca drugiego pieca musi być przesunięta o 3—4 godziny, w celu należytego wyzyskania wspólnych urządzeń (młynów). Należy tu zaznaczyć, że przez dłuższe ogrzewanie utleniające (3—4 godziny) da się łatwo uzyskać arsenian wapnia o zawartości 0,0% As_2O_3 . Bezpieczeństwo pracy przy stosowaniu sposobu według wynalazku uzyskuje się zupełnie,

gdyż w reaktorach i wszystkich instalacjach przed wentylatorem panuje ciśnienie niższe od atmosferycznego. Specjalne urządzenie winno jednak wstrzymywać dodawanie arszeniku z chwilą przypadkowego zatrzymania się wentylatora.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania arsenianu wapnia, znamienny tym, że do zmielonego wapna palonego uprzednio wysuszonego i ogrzanego do temperatury około 400°C dodaje się w reaktorze arszeniku, po czym przez wytworzony arsenin wapnia ogrzany do temperatury $590\text{--}700^{\circ}\text{C}$

przepuszcza się powietrze, które utlenia arsenin wapnia na arsenian trójwapniowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że arszenik nieprzereagowany w początkowym okresie reakcji wyłapuje się w odpylaczach i zwraca do produkcji.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 przy produkcji preparatu do zwalczania szkodników roślin, znamienny tym, że do wytwarzanego arsenianu wapnia w czasie mielenia dodaje się różnych znanych składników stosowanych zwykle przy wytwarzaniu tego rodzaju preparatu.

Kazimierz Ożdżeński