

Bosd 1/100

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ  
OPIS PATENTOWY

Nr 21929.

Kl. 1 c, 8/01.

Phosphate Recovery Corporation  
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

**Sposób wzbogacania minerałów, zawierających fosforany.**

Zgłoszono 31 maja 1933 r.

Udzielono 20 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 2 czerwca 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy sposobu wzbogacania minerałów, zawierających fosforany, szczególnie skały fosforanowo-krzemianowej z Florydy, dającej po wzbogaceniu kostny fosforan wapniowy, czyli fosforan trójwapniowy.

Sposób wzbogacania minerału, zawierającego fosforany, obejmuje mieszanie zawiesiny fosforanowej w obecności materiału, zawierającego kwasy naftenowe w ilości, dostatecznej do wzbogacania. Zawieszynę fosforanową miesza się i nawietrza w obecności materiału, zawierającego kwasy naftenowe, w celu wytworzenia warstwy górnej, którą oddziela się następnie.

Z materiałów, zawierających kwasy naftowe, o ile je wogóle stosowano, najodpo-

wiedniejszemi okazały się materiały, otrzymywane podczas rafinowania ropy naftowej, które miesza się z mniejszą lub większą ilością oleju, nieulegającego zmydleniu. Takie materiały, zawierające kwasy naftenowe, okazały się nadzwyczaj skutecznymi, podczas gdy kwasy naftenowe okazały się w podobnych warunkach zupełnie bezwartościowymi. Takie pochodne, jak kwas ortotoluolowy, cztero-hydro-naftenowy i sześciohydro-ortotoluolowy, okazały się wszystkie prawie bezużytecznymi, podczas gdy kwasy naftenowe, pochodzące z ropy naftowej, wykazują wyższość ponad czynnikami, dotychczas używanymi przy wzbogacaniu podobnych skał fosforanowych.

Należy zaznaczyć, że w przykładach ni-

niejszych nie stosuje się specjalnych czynników, spieniających minerały, jak oleju sosnowego. Okazało się, że kwasy naftenowe w podanych proporcjach działają w pewnym stopniu, jako czynniki spieniające, powodujące powstawanie w zawieszynie pęcherzyków powietrza, dostatecznych do skutecznego wpływania tej zawieszyny na powierzchnię:

W ten sposób unika się konieczności stosowania oleju sosnowego, używanego zwykle.

Następujące przykłady są wzięte z prób laboratoryjnych, wykonanych zgodnie z przebiegiem wzorcowym tak, żeby dały się porównywać ze sobą oraz z próbami zastosowania innych czynników. Należy zaznaczyć, że w każdym przypadku otrzymano skupienie o wysokiej procentowości handlowej, a niektóre ze skupień były nadzwyczaj bogate. Poza tem w odpadach tracono fosforanów bardzo niewiele.

Jedną z prób wykonano z rafinowanymi kwasami naftenowymi. Kwasy te otrzymano z surowego kwasu naftenowego przez destylację pod ciśnieniem 20 mm w prostej kolbie do destylacji z odbieraczem bocznym, chłodzonym zapomocą powietrza. Część, destylowaną w temperaturze między 230° a 285° pod tem ciśnieniem, przyjęto za rafinowane kwasy naftenowe.

Do badania tych kwasów, jako czynników wzbogacających, kwas naftenowy przetworzono na sól sodową przez oddziaływanie nadmiarem ługu sodowego w ilości, po-

trzebnej teoretycznie do zmydlenia kwasu, a otrzymany roztwór dodano do zawieszyny wodnej, zawierającej 60—70% (suchej substancji) nawozu. Nawóz dobrze przemyto, roztarto, rozsortowano i odwapniono tak, iż zawierał on przeważnie ziarna fosforanu, kwarcu i odpadów o średnicy od 0,074 mm do 0,83 mm.

Tę gęstą zawieszinę mieszano w grubościennej zlewce z naftenianem sodu oraz z dodanym nierozpuszczonym i niedającym się zmydlać olejem, (jak płynnym węglowodorem, otrzymywanym jako pozostałość po oddestylowaniu lekkiej nafty od surowej ropy i używanym zwykle jako paliwo) oraz z alkalmi, np. wodorotlenkiem sodowym, tak iż razem było 0,25 kg wodorotlenku sodowego, 1,0 kg tego węglowodoru płynnego oraz 1,5 kg kwasu naftenowego, wszystko na tonnę minerałów stałych w zawieszynie. Starannie zmieszaną zawieszinę, zawierającą ułamek procentu tych czynników w stosunku do wagi suchej zawieszyny, przeniesiono do naczynia probierczego z nawietrzaniem, rozcieńczono wodą, mieszano i szybko oddzielono warstwę górną. Tę warstwę następnie oczyszczono przez ponowne wymieszanie w tem samym naczyniu z dodatkiem wody w celu otrzymania czystsze go skupienia ostatecznego oraz pośredniego. Część średnia może być oczywiście rozdzielona na skupienie ostateczne oraz na odpady. Otrzymane wyniki wagowe w procentach są następujące:

		fosforan trójwap- niowy	nieroz- puszczo- ny osad	odzyskany fosforan trój- wapniowy	Stosu- nek
skała pierwotna	100	27,02			
skupienie . . .	29,9	69,20	12,41	76,5	3,34
część średnia . .	8,8	18,92		6,2	
odpady . . . .	61,3	7,61		17,3	

Materiał, wymieniony w tym przykła-  
dzie jako składnik niezmydlany względnie

składnik zmydlany, jest nazywany poniżej  
olejem palnym.

W innej próbie użyto kwasu naftenowego z Port Arthur Refinery of the Texas Company; materiał, zawierający kwas naftenowy, miał następujące właściwości:

Składników zmydlanych	69%
Liczba zmydlenia	129
Liczba zobojętnienia	122

Oczyszczony kwas naftenowy wykazywał

Liczbę zmydlenia	176,3
Liczbę zobojętnienia	172,8
Ciężar właściwy	0,9845
Temperatura zapłonu (badana wzorcowym otwartym aparatem Clevelandzkim)	179°C
Temperatura zapalności (aparatem Clevelandzkim otwartym)	218°C
Lepkość (Saybolt, Universal) w 79°	96 sek.
Barwa (według próby Lovibonda)	165

(lekko żółta przy 15,2 cm wysokości słupa cieczy w naczyniu)

Wyptyw	4°
Liczba jodowa	9,2
Wskaźnik skręcenia	0
Wskaźnik załamania	1,489 w 49°
Średni ciężar cząsteczkowy	318,2
Materiału niezmydlanego	10,6%
Liczba acetylowa	3,4

Materiały, zawierające surowe kwasy naftenowe, służą zadowalająco podczas wzbogacania, dodawane do zawiesiny bez uprzedniego zmydlenia. Mogą one ulec zmydleniu w zawiesinie alkalicznej.

Do innej dawki tego samego rodzaju zawiesiny dodano osobno w 10% wodnym roztworze 0,5 kg wodorotlenku sodowego, 1,25 kg oleju, służącego jako paliwo, i 1,25 kg materiałów, zawierających kwasy naftenowe, wszystko na tonnę suchego minerału. Do wzbogacenia fosforanów zastosowano ten sam sposób postępowania i otrzymano następujące wyniki wagowe w procentach:

	fosforan trójwapienny	nierozpuszczony osad	odzyskany fosforan trójwapienny	Stosunek
Skala pierwotna	100	26,19		
skupienie . . .	32,9	74,15	7,37	93,5
część średnia . .	5,0	10,52		2,0
odpady . . . . .	62,1	1,91		4,5

W innym przypadku użyty został kwas naftenowy, wytworzony dla firmy Shell Eastern Petroleum Products Inc., przez skojarzoną z nią firmą West Coast, jako pół-produkt obrobionej ropy Edeleanu California.

Materiał, zawierający kwasy naftenowe, wykazywał następujące cechy:

Ciężar właściwy w temperaturze 16°	0,941
Wilgotność wagowa poniżej	1%

Wolnych kwasów organicznych w miligramach wodorotlenku potasowego	50
Kwasów organicznych, wyrażonych w równoważnej ilości kwasu olejowego	25%
Siarki i innych kwasów mineralnych	0
Tłuszczu obojętnego, przeliczonego na oleinę	4,6%
Składników niezmydlających się	70,4%

Składników zmydlających się	29,6%
Liczba zmydlenia	59,2
Liczba jodowa	21,0
Temperatura stygnięcia	-18°
Wolnej siarki	0
Związanego kwasu siarkowego (wyliczonego jako SO <sub>3</sub> )	1,54%
Popiołu	0,029%
Saybolt, Universal w temperaturze 38°C	746.
Kwasy naftenowe	okazały się również

skuteczne przy wzbogacaniu przez wpływanie po dodaniu ich do zawiesiny bez uprzedniego zmydlenia.

Do innej dawki tego samego rodzaju zawiesiny dodano osobno w 10% wodnym roztworze 0,55 kg wodorotlenku sodowego, 0,5 kg oleju palnego oraz 2,5 kg związków, zawierających kwasy naftenowe, wszystko na tonnę suchego minerału. W celu skupienia fosforanów postępowano z zawiesiną w taki sam sposób i otrzymywano następujące wyniki wagowe w procentach:

		fosforan trójwapniowy	nierozpuszczony osad	odzyskany fosforan trójwapniowy	Stosunek
skała pierwotna	100	17,15			
skupienie . . . . .	19,3	74,14	6,81	83,4	5,18
część średnia . . . . .	2,0	22,25		2,6	
odpady . . . . .	78,7	3,04		14,0	

W innej próbie zastosowano kwasy naftenowe firmy: Union Oil Company of California. Materiał naftenowy miał następujące cechy:

Ciężar	14
Temperatura zapłonu	171°
Temperatura zapalności	193°
Lepkość w temperaturze 99°	65—75
Barwa: ciemno-brunatnoczerwona	
Liczba kwasowa (z fenoltaleiną)	100
Przybliżona zawartość surowych kwasów naftenowych	50% do 60%

Wody 2% do 4%  
Przypuszczalna liczba kwasowa oczyszczonych kwasów naftenowych 165 do 190

Te surowe kwasy okazały się również odpowiedniami przy wzbogacaniu przez wpływanie po dodaniu ich do zawiesiny bez uprzedniego zmydlenia.

Do innej próby tej samej zawiesiny dodano osobno w 10% wodnym roztworze 0,45 kg wodorotlenku sodowego, 0,75 kg oleju palnego i 2,25 kg kwasów naftenowych, wszystko na tonnę suchego minerału.

Przy wzbogacaniu fosforanów postępowano z zawiesiną w taki sam sposób i otrzymano następujące wyniki wagowe w procentach:

		fosforan trójwapniowy	nierozpuszczony osad	odzyskany fosforan trójwapniowy	Stosunek
skała pierwotna	100	17,41			
skupienie . . . . .	21,3	72,73	8,92	89,1	4,69
część średnia . . . . .	2,1	12,73		1,5	
odpady . . . . .	76,6	2,14		14,0	

W innej próbie używano kwasów B-naftenowych firmy: Union Oil Company of California. Materiał naftenowy wykazywał następujące cechy:

Ciężar	13° Baumé
Temperatura zapłonu	193°
Temperatura zapalności	216°
Lepkość w temperaturze	99° 85 do 105
Barwa: ciemno-brunatnoczerwona	
Liczba kwasowa (z fenoltaleiną)	60
Przybliżona zawartość surowych kwasów naftenowych	40% do 50%

Przypuszczalna liczba kwasowa oczyszczonych kwasów naftenowych (z fenoltaleiną) 145 do 155

Te surowe kwasy okazały się również odpowiedniami przy wzbogacaniu po dodaniu ich do zawiesiny bez uprzedniego zmydlania.

Do innej próby tej samej zawiesiny dodano osobno 0,45 kg wodorotlenku sodowego w 10% roztworze, 0,75 kg oleju palnego i 2,25 kg kwasów naftenowych. W celu wzbogacenia fosforanów w zawieszynie postępowano w taki sam sposób i otrzymano następujące wyniki wagowe w procentach:

		fosforan trójwapniowy	nierozpuszczalny osad	odzyskany fosforan trójwapniowy	Stosunek
skała pierwotna	100	17,41			
skupienie . . .	21,3	72,73	8,92	89,1	4,69
część średnia . .	2,1	12,73		1,5	
odpady . . . .	76,6	2,14		14	

Stwierdzono również, że zawiesiny fosforanowe, na które oddziaływało materiałem, zawierającymi kwasy naftenowe, oraz innymi czynnikami, można zmusić do wytwarzania skupień, bogatych w fosforany, poruszając zawiesinę płynącą na stole drgającym tak, iż wzbogacony fosforan zbiera się przy dłuższym boku stołu, a odpady krzemionkowe wypadają z końca stołu, jak gdyby były cięższym składnikiem zawiesiny.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wzbogacania minerałów, zawierających fosforany, przez mieszanie i nawietrzanie zawiesiny w celu wytworzenia warstwy górnej, bogatej stosunkowo w fosforan, oraz oddzielanie tej warstwy, znamieny tem, że do minerału surowego dodaje się taką ilość materiału, zawierającego kwasy naftenowe, jaka powoduje wytwarzanie się warstwy górnej, którą oddziela się następnie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że materiału, zawierającego kwasy naftenowe, dodaje się do gęstej alkalicznej zawiesiny, zawierającej fosforany, przyczem zawiesinę rozcieńcza się przed mieszaniem.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że dodaje się ługów żrących w celu zalkalizowania zawiesiny.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że wraz z materiałem, zawierającym kwasy naftenowe, dodaje się niezmydlającego się i nierozpuszczalnego oleju w ilości ułamka procentu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że do zawiesiny dodaje się ułamek procentu kwasu naftenowego i ułamek procentu wodorotlenku sodowego w celu wprowadzenia materiału, zawierającego kwasy naftenowe oraz alkalia.

Phosphate  
Recovery Corporation.  
Zastępca: I. Myszczyński,  
rzecznik patentowy.