

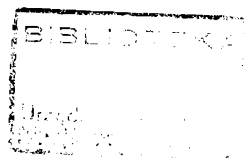
10 grudnia 1932 r.

2

URZĄD PATENTOWY



CO1b 25/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16994.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Kl. ~~12 i 31~~

12 i 25/02

Sposób wytwarzania fosforu, względnie tlenowych związków fosforu, z surowych fosforanów.

Zgłoszono 27 maja 1930 r.

Udzielono 21 września 1932 r.

Pierwszeństwo: 11 czerwca 1929 r. dla zastrz. 1—4; 29 listopada 1929 r. dla zastrz. 5—7 (Niemcy).

Przy wytwarzaniu fosforu, względnie tlenowych związków fosforu, na drodze termicznej było się dotychczas skazanym prawie wyłącznie na używanie pieców opalanych elektrycznie. Ta metoda pracy zapewnia wprawdzie gładki przebieg procesu, dzięki możliwości stosowania wysokich i najwyższych temperatur, ale ma tę wadę, że wymaga użycia drogiej stosunkowo energii elektrycznej. Do tego dołącza się jeszcze ta niedogodna okoliczność, że w miejscach występowania fosforanów albo wogóle nie ma źródła prądu, potrzebnego do należytego pod względem technicznym i gospodar-

czym przeprowadzenia metody, albo też koszt prądu jest zbyt wysoki.

Potrzeba znalezienia innej metody pracy wywołała szereg pomysłów, których przedmiotem jest użycie pieców innego typu, np. pieców szybowych. Urzeczywistnienie tych projektów w praktyce rozbijało się jednak dotychczas o to, że napotyka się przy ich stosowaniu na mniejsze lub większe trudności przy eksploatacji i otrzymuje niedostateczną wydajność fosforu.

Według niniejszego wynalazku otrzymywanie fosforu, względnie tlenowych związków fosforu, z surowych fosforanów

odbywa się w sposób bardzo wydajny w piecach szybowych typu wysokiego pieca do wyrobu żelaza.

W myśl wynalazku do przeprowadzenia sposobu używa się spieczonego fosforanu mineralnego i to w postaci brył. Okazało się bowiem, że tego rodzaju materiał wykazuje dużą stałość postaci również w wysokich piecach szybowych i nie rozpada się widocznie w ogniu pieca szybowego. Z drugiej strony materiał spieczony ma tę własność, że dzięki swej strukturze o obszer-nych porach skutecznie zatrzymuje w górnej części pieca pył koksowy, którego przy ruchu pieca szybowego nie można uniknąć, dalej, ułatwia równomierny rozdział dmuchu w piecu szybowym, umożliwiając maksymalne obciążenie gazem, jak również daje jak najlepsze wyniki przy płokaniu i pozwala na dobre przebiegi piecowe, a zatem i najwyższe temperatury pieca.

Celem wytworzenia odpowiedniej zendry można postąpić, np., w ten sposób, że naturalny materiał fosforanowy np. fosforany Florida, Natrix, fosforany marokańskie i tem podobne, o odpowiedniej wielkości ziarna, np. do 5—10 mm, ewentualnie, z dodatkiem piasku lub krzemianów i tem podobnych miesza się z wodą i niewielką ilością węgla, np. 6 do 10%, najlepiej w postaci pyłu koksowego o wielkości ziarn 1 do 3 mm, a następnie w odpowiednim aparacie, np. w maszynie Dwight Lloyda, ogrzewa się do temperatury spiekania. Spieczonemu materiałowi można następnie nadać wielkość brył odpowiednią dla procesu wielkopiecowego, np. 2—10 cm i więcej w średnicy.

Ponieważ materiał spieczony uprzednio ma tę zaletę, że w ogniu pieca szybowego nie rozpada się widocznie, przeto można piec szybowy obciążyć nabojem, składającym się, np., z 3—2 części wagowych spieczonego fosforanu i 1 części grubego koksu przy dużej szybkości dmuchu, względnie dużych dawkach koksu, jakie stosowane są,

np., w hutnictwie żelaznem w ruchu wielkopiecowym. Dawki koksu mogą wynosić, np., 200 do 800 kg koksu na godzinę i metr kwadratowy powierzchni ogniska przy około 2,5 metrowej średnicy ogniska.

W porównaniu z naturalnymi bryłami fosforanów fosforan spieczony wykazuje, jak stwierdzono, tę zaletę, że jego ilość, jaka w jednostce czasu daje się przerobić w piecu szybowym, jest około 20 do 40% większa.

Warunki redukcji fosforanów można, jak dalej stwierdzono, polepszyć jeszcze przez powleczenie materiału fosforanowego warstwą zawierającą, np., sproszkowany lub ziarnisty węgiel. W razie użycia materiału uprzednio spieczonego można, dzięki obszer-ny-ym porom tegoż, nałożyć znaczną ilość pyłu koksowego, a mimo to nie zmniejszyć porowatości w sposób niedogodny. Korzystnie jest postąpić, np., w ten sposób, że produkt otrzymany w aparacie do spiekania zrasza się jeszcze na gorąco mieszaniną, np., pyłu koksowego i wody lub innych cieczy, np. wodnych roztworów lub zawiesin, które mogą zawierać ponadto organiczne lub nie-organiczne składniki, przyczem korzystnie jest w ten sposób dobrać ilość pyłu koksowego, żeby została zachowana dostateczna porowatość spieczonego materiału, a użyta ilość wody wyparowała pod działaniem gorącej zendry.

Do sporządzania mieszaniny z pyłem koksowym używa się z korzyścią takich cieczy, które zawierają składniki, ułatwiające przywieranie do brył fosforanów, np. odpadki melasy.

Wynalazek opiera się dalej na stwierdzeniu, że na przebieg reakcji można bardzo skutecznie wpłynąć w kierunku szybkiego i zupełnego uzyskania fosforu przez przeprowadzenie jej w warunkach, umożliwiających energiczne płokanie zapomocą dużych ilości gazu, które rozcieńczają gazowe produkty, powstające podczas reakcji, przede-wszystkiem pary fosforu, i szybko je od-

prowadzają z komory reakcyjnej. Płókanie układu musi się przytem odbywać przy temperaturze dostatecznie wysokiej, aby zapewnić dostatecznie szybki przebieg reakcji pod wpływem płókania. Stosowanie brył ze spieczonych uprzednio fosforanów okazało się, zwłaszcza dla tego sposobu, szczególnie korzystnym, ponieważ materiał ten pozostaje, w warunkach reakcji, jakie w praktyce wchodzi w rachubę, bryłowym i dzięki temu umożliwia skuteczne i równomierne przepłókiwanie komory piecowej.

Kwas krzemowy potrzebny do reakcji można dodać jeszcze przed spiekaniem, o ile oczywiście nie jest już zawarty w surowym fosforanie. W razie potrzeby można jednak do wytworzonych już brył zendry domieszać kwas krzemowy również w odpowiedniej postaci, zwłaszcza w postaci skały, przylegającej do naturalnego materiału fosforanowego.

Węgiel, który z jednej strony jest środkiem redukcyjnym, a z drugiej służy do wytwarzania ciepła, korzystnie jest dodawać również w postaci brył, przede wszystkim zaś w postaci brył koksu. Dodatek grubego koksu ponad ilość potrzebną do redukcji fosforanów dobiera się w praktyce w ten sposób, żeby ciepło, wytworzone podczas reakcji wdmuchiwanego powietrza z koksem w piecu szybowym wystarczało do wytworzenia w sferze reakcyjnej temperatury, potrzebnej dla szybkiego przebiegu reakcji pod wpływem płókania. Zasilanie pieca korzystnie jest urządzić w ten sposób, żeby kolejno zasypywane były naboje złożone z brył fosforanowych i naboje z grubego koksu, np., w ten sposób, że na każdą warstwę fosforanów nakłada się warstwę koksu.

Dmuch z miecha, mianowicie, najlepiej silnie ogrzane powietrze wprowadza się przez odpowiednie tchawy na spód pieca szybowego, a gazy obciążone parą fosforu odprowadza się z głowicy pieca i doprowadza do urządzeń chłodniczych i zagęszczających.

Bryłowy materiał zostaje rozgrzany przez podnoszący się w górę prąd gazu; bryły fosforanów obtapiają się następnie zwolna na powierzchni, wytwarzając przytem wraz z grubym koksem w strefie reakcyjnej pieca układ reakcyjny o dużej powierzchni, przepuszczający równomiernie i bez utrudnień gazy płóczące. Żużel odpuszcza się w zwykły sposób na dnie pieca.

Proces można, ewentualnie, przeprowadzać także w ten sposób, żeby energia cieplna była doprowadzana do pieca wielkiego z paleniska pomocniczego, np. z paleniska ropnego, umieszczonego w dolnej części pieca szybowego. W ten sposób można zastąpić część, potrzebną w przeciwnym wypadku koksu, np. do 20—30%, ropą (przy redukcji do tej samej wartości opałowej). Działanie płóczące spalin, wytworzonych przy spalaniu ropy, ułatwia przytem przebieg reakcji. Ponieważ przy zastosowaniu niniejszego sposobu reakcja odbywa się przeważnie we wnętrzu samego szybu, przeto piec wielki eksploatuje się w ten sposób, że w praktyce reakcja kończy się, zanim materiał w stanie całkowicie stopionym dostanie się do skrzyni pieca. Okazało się korzystnym stosowanie w piecu stosunkowo grubych warstw, np., takich, których grubość wynosi sześciokrotną do siedmiokrotnej największej średnicy pieca. Pozwala to na prowadzenie procesu przy doskonałym podgrzaniu materiału w ten sposób, że fosfor zostaje, praktycznie biorąc, w całości odciągnięty podczas wędrówki materiału przez szyb. Ściany wysokiego pieca zbudowanego z ogniotrwałego materiału ceramicznego chroni się przed działaniem żużla fosforanowego w okolicy stref o wysokiej temperaturze przy pomocy chłodzenia wodą.

Wynalazek umożliwia wydobycie fosforu, wprowadzonego do pieca, z wydajnością 90 do 95%. Przy należytej eksploatacji pieca żużle zawierają bardzo nieznaczny już ilość P_2O_5 (naogół mniej niż 3 do 4%).

Wynalazek umożliwia otrzymywanie fosforu w miejscach odkrycia fosforanów, niezależnie od obecności prądu elektrycznego, zaoszczędza zatem uciążliwy i drogi przewóz skały fosforanowej. Wyników wynalazu nie można było przewidzieć. Przy stosowaniu pewnej znanej metody, która polegała na redukcji bryłowego fosforanu przy pomocy grubego koksu i na zastosowaniu do dmuchu czystego prawie tlenu, a więc na wytworzeniu bardzo wysokiej temperatury, udało się uzyskać jedynie bardzo niewystarczające ilości fosforu. W porównaniu do elektrycznego pieca, w którym reakcja odbywa się głównie w topiarce (skrzyni), przerób spieczonego uprzednio materiału fosforanowego w postaci brył ma szczególnie duże znaczenie dla ruchu wielkopiecowego, przy którym reakcja zachodzi przeważnie w szybie, a wynik zależy głównie od tego, czy szyb daje się należycie i równomiernie przepłukać.

Próby sporządzania z surowych fosforanów zendr, nadających się do przeprowadzenia opisanej wyżej metody, wykazały, że mimo zachowania tych samych lub podobnych warunków pracy, otrzymuje się niekiedy zendry o rozmaitych właściwościach. Dalsze próby udowodniły, że właściwości zendr w znacznej mierze zależne są od zawartej w nich glinki. Jeżeli zawartość glinki w materiale wyjściowym nie osiąga pewnej granicy, to otrzymuje się nieodpowiedni materiał zendrowy, który często wykazuje niewielką zwartość i skutkiem tego wcale lub tylko w małym stopniu nadaje się do powyższych celów, a zwłaszcza do ruchu wielkopiecowego. W ogólności okazało się, że zawartość glinki nie powinna być mniejsza od 2% Al_2O_3 .

Otóż znaczna część naturalnych i przysposobionych fosforanów wykazuje znacznie niższą zawartość glinki, np. fosforan marokański zawiera ogółem tylko około 0,4% Al_2O_3 .

Okazało się dalej, że tego rodzaju fo-

sforany, które same przez się nie nadają się do wytwarzania użytecznych zendr, można przeprowadzić w zendry o znakomitych właściwościach przez domieszkowanie do nich przed spiekaniem odpowiedniej ilości materiałów, zawierających glinę. Jako materiały takie wchodzi w grę, np., glina, kaolin, zmielone feldszpaty, bauksyt i tym podobne.

Np. z fosforanu marokańskiego otrzymuje się zendrę, nadającą się do wytwarzania fosforu w ruchu wielkopiecowym w ten sposób, że 100 kg fosforanu miesza się z 10 kg gliny, która zawiera 35—40% Al_2O_3 i uprzednio zawieszona była w wodzie. Do mieszaniny dodaje się następnie kwasu krzemowego w ilości potrzebnej do przeprowadzenia termicznego procesu otrzymywania fosforu, np. w postaci drobnego piasku, oraz niewielką ilość węgla, np. w postaci pyłu koksowego, poczem ogrzewa się je w odpowiednim aparacie, np. maszynie Dwight Lloyd'a, do temperatury spiekania. Spieczonemu materiałowi można następnie celem przeprowadzenia procesu termicznego nadać kształt brył o stosownej wielkości.

Dla celów otrzymywania fosforów na drodze termicznej, a zwłaszcza w ruchu wielkopiecowym okazało się korzystnym powleczenie materiału fosforanowego warstwą zawierającą węgiel np. sproszkowany lub ziarnisty. Stwierdzono, że spieczony uprzednio materiał, ze względu na swe obszerne pory, może wchłonać znaczne ilości pyłu koksowego bez szkodliwego zmniejszenia swej porowatości.

Można, np., postąpić w ten sposób, że produkt otrzymany w aparacie do spiekania jeszcze na gorąco skropi się mieszaniną, np., pyłu koksowego z wodą lub z innymi cieczami, np. wodnymi roztworami lub zawiesinami, które poza tem mogą zawierać organiczne lub nieorganiczne składniki, jak np. odpadki melasy, przyczem ilość pyłu koksowego korzystnie jest w ten sposób dobrać, żeby została zachowana dostateczna

porowatość materiału spiekanego, ale o-
trzymana ilość wody wyparowała pod wpły-
wem gorącej zendry.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania fosforu, względ-
nie tlenowych jego połączeń, z surowych
fosforanów w piecu szybowym, znamienny
tem, że uprzednio spieczony fosforan oraz
węgiel (koks) stosuje się w postaci brył
oraz przeprowadza proces wielkopipecowy
wśród silnego przepłókiwania szybu i przy
utrzymywaniu temperatury reakcji przez
wdmuchiwanie podgrzewanego powietrza.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny
tem, że wielki piec zasypuje się w znany
sposób naprzemian warstwami bryłowego
fosforanu i grubego koksu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny
użyciem brył fosforanowych, na które na-
kłada się powierzchną warstwę węgla,
np., w postaci pyłu koksowego lub materia-
łów, których dostarcza spalanie węgla.

4. Sposób według zastrz. 1—3, zna-
mienny tem, że część zapotrzebowania ener-
gji cieplnej pokrywa się z dodatkowych
palenisk, zwłaszcza z palenisk ropnych lub
tym podobnych, dostarczających gazów do
przepłókiwania, przyczem można odpowied-
nie zmniejszyć ilość użytego węgla.

5. Sposób według zastrz. 1—4, mający
na celu sporządzanie z surowych fosforanów
zendry nadającej się do dalszej przeróbki,
znamienny tem, że przerabia się materiały

fosforanowe, których przeciętna zawartość
glinki nie jest mniejsza lub przynajmniej
nie jest znacznie mniejsza od 2% Al_2O_3 ,
przyczem do ubogich w glinę surowych fo-
sforanów dodaje się taką ilość substancji
zawierających glinę, aby powstała ilość
glinki wystarczała do nadania spiekaniu
materiałowi dużej zwartości.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny
tem, że substancje zawierające glinę prze-
prowadza się najpierw przy pomocy wody
lub innych stosownych cieczy w stan zawie-
siny, a następnie w tej postaci miesza się z
materiałem fosforanowym, przyczem do
mieszaniny można jeszcze dodać np. kwasu
krzemowego lub krzemianów oraz pyłu ko-
ksowego i podobnych materiałów.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny
tem, że zendrę, względnie wytworzone z
niej bryły, pokrywa się powierzchnie
materiałem zawierającym węgiel przez
skropienie spieczonego jeszcze gorącego ma-
terjału mieszaniną pyłu koksowego z wodą
lub wodnemi rozpuszczalnikami, przyczem
ilość pyłu koksowego korzystnie jest tak
dobrać, aby została zachowana dostateczna
porowatość materiału spiekanego, a ilość
wody — tak, aby wyparowała pod działa-
niem gorącej zendry.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.