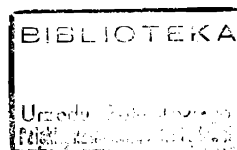


5 listopada 1932 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C05c 5/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16680.

Kl. ~~16c~~ 16b 5/04

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft
(Gampel i Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania soli podwójnych azotanu wapnia, nadających się do nawożenia.

Zgłoszono 28 listopada 1929 r.

Udzielono 4 lipca 1932 r.

Pierwszeństwo: 31 grudnia 1928 r. (Niemcy).

Przeprowadzenie skoncentrowanych roztworów saletry wapniowej, otrzymywanych przez odparowanie roztworów wodnych, w stałą nadającą się do nawożenia postać sprawia pewne trudności, ponieważ ciągłe roztwory z trudnością tylko można doprowadzić do skrzepnięcia. Przy wprowadzaniu roztworów saletry wapniowej do płaskich panewi, w których odbywa się parowanie, potrzeba było do całkowitego stężenia stopów kilku dni (por. wstęp niemieckiego opisu patentowego Nr 268828).

Celem przezwyciężenia tych trudności proponowano różne sposoby, między innymi przyspieszenie zestalania się roztworów

saletry wapniowej przez dodanie ciał obcych.

Według jednego ze znanych sposobów (por. niemiecki opis patentowy Nr 397937) skoncentrowany roztwór saletry wapniowej miesza się np. z równocząsteczkową ilością stałego siarczanu potasowego, przyczem dowolną ilość siarczanu potasowego można zastąpić innymi siarczanami, zwłaszcza siarczanem amonowym, i zestala za pomocą odparowania przy jednoczesnym mieszaniu.

Według innego sposobu (por. niemiecki opis patentowy Nr 423958) do gorącego skoncentrowanego roztworu saletry wapniowej wprowadza się mocznik w ilościach

niezbędnych do wytworzenia soli podwójnej; a mieszaninę została się przez mechaniczne rozpryskiwanie.

Według niemieckiego opisu patentowego Nr 215782 75 — 77%-owe roztwory saletry wapniowej miesza się z małą ilością, np. 2% lub 5%, saletry sodowej i odparowuje aż do całkowitego usunięcia wody. Powstaje przytem sól podwójna $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NaNO}_3$, która wskutek swego niskiego punktu topnienia ułatwia dalsze usuwanie wody.

Według niemieckich opisów patentowych Nr 429477 i 431765 gorące skoncentrowane roztwory saletry wapniowej miesza się z małymi ilościami soli amonowych, jak azotan amonowy, siarczan amonowy, mieszaniną siarczanu amonowego i saletry, chlorek amonowy, lub z mocznikiem albo podobnymi ciałami, a następnie doprowadza się do stężenia przez mieszanie na zimno, umieszczenie na walcach chłodzących lub mechaniczne rozpryskiwanie.

We wszystkich tych przypadkach całkowitą ilość stopów doprowadzano do stanu stałego czy to zapomocą dalszego odparowania, czy to zapomocą procesu stężania, tak że otrzymane produkty zawsze jeszcze zawierają obok saletry wapniowej całkowitą ilość dodanych ciał, względnie ubocznie otrzymywanych chemicznych produktów przemiany.

Wynalazek niniejszy ma na celu wytworzenie ze skoncentrowanych roztworów saletry wapniowej soli podwójnej o własnościach nawózowych zapomocą krystalizacji frakcjonowanej. Dokładne badania wykazały, że z tego rodzaju roztworów można oddzielić określone sole podwójne o wzorze $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, przy czym *Me* oznacza amon lub potas, w postaci dobrze rozwiniętych kryształów, gdy gorące, np. ogrzane do temperatury wrzenia, roztwory, zawierające obok najmniej 65% a najwyżej 82% wolnego od wody azotanu

wapniowego azotan amonowy lub azotan potasowy w ilościach, odpowiednich do otrzymania soli podwójnej, doprowadza się przez powolne oziębianie do krystalizacji, a utworzone kryształy oddziela się od gorącego ługu macierzystego, np. zapomocą przefiltrowania lub przepuszczania przez wirówkę.

Można np. postąpić w ten sposób, że gorący, ogrzany np. do 140°C , 75—78%-owy roztwór azotanu wapniowego, który zawiera tyle azotanu amonowego lub potasowego, że na 5 cząsteczek azotanu wapniowego przypada mniej więcej 1 cząsteczka azotanu dodanego, powoli się ochładza. Oddziela się przytem sól podwójna w postaci dobrze zbudowanych kryształów. Przebieg krystalizacji rozpoczyna się zwykle w temperaturze mniej więcej 95° — 90°C i postępuje dalej w miarę dalszego obniżenia temperatury. Po utworzeniu się dostatecznej ilości kryształów, co może mieć miejsce w temperaturze np. 75° — 70°C , oddziela się je zapomocą przefiltrowania od gorącego ługu pokryształacyjnego, który można ponownie użyć w procesie. Oziębiania roztworu nie należy przyspieszać ani posuwać tak daleko, żeby doprowadzić do skrzepnięcia całkowitej masy.

Azotan amonowy, względnie potasowy, można również zastosować w ilości mniejszej od teoretycznie wymaganej. Powoduje to jednak zmniejszenie wydajności soli podwójnej; nieprzeprowadzony w sól podwójną azotan wapniowy pozostaje wtedy w ługu macierzystym.

Najlepiej stosować ilości azotanu amonowego lub potasowego większe od teoretycznie wymaganych, np. do 20% i więcej. Dzięki temu otrzymuje się ciekłe stopy, z których można łatwiej odwirować sól podwójną i większe, szczególnie pięknie zbudowane kryształy. Będący w nadmiarze azotan amonowy, względnie azotan potasowy, który podczas przebiegu krystalizacji

działa wysalająco, pozostaje w ługu macierzystym.

Sole podwójne przedstawiają trudne do rozłożenia związki chemiczne. Poszczególne kryształy, które można otrzymywać w równych wielkościach, posiadają prawie kulisty kształt. Wskutek tego przedstawiają one środki nawozowe, które szczególnie nadają się nie tylko do wysiewania ręcznego, lecz również do wysiewania zapomocą maszyny. Oprócz tego posiadają one dobre własności pod względem wytrzymałości i zdolności magazynowania. Przez powierzchniowe odwodnienie kryształów można jeszcze zwiększyć ich wytrzymałość, zdolność magazynowania i rozsiewania. Kryształy dają się również całkowicie odwadniać, przyczem pierwotna ich twardość zmniejsza się tylko nieznacznie. Odwodnione produkty posiadają tę korzyść, że zawierają stosunkowo bardzo dużo azotu.

Zamiast azotanu amonowego lub potasowego można również stosować takie sole, które po zmieszaniu z azotanem wapnia dają wyżej wspomniane azotany, np. chlorek potasu zamiast azotanu potasu. Wytwarzający się chlorek wapniowy przechodzi przytem do ługu pokrystalicznego.

Przykład I. 5200 g 40%-owego roztworu azotanu wapnia miesza się z 203 g azotanu amonowego, a potem, podgrzewając do temperatury wrzenia 146°, odparowuje przy 700 mm Hg. Następnie powoli ochładza się skoncentrowany roztwór, który zawiera 72,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 7% $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$. W temperaturze 93° zaczynają się wydzielaa kryształy. W temperaturze 70° odwirowuje się sól podwójną, której wydajność wynosi 1850 g.

Przykład II. 6700 kg 45%-owego roztworu azotanu wapnia miesza się z 203 kg azotanu amonowego, a potem roztwór, podgrzewając do temperatury wrzenia 141°, odparowuje się przy 710 mm Hg. Skoncentrowany roztwór, zawierający 69% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 6,75% NH_4NO_3 , ochładza się

następnie, poddając go powolnemu mieszanii. W temperaturze 87° rozpoczyna się krystalizacja. Sól odwirowuje się w temperaturze 72°. Wydajność stałej soli podwójnej wynosi 2400 kg.

Przykład III. 5200 g 40%-owego roztworu azotanu wapnia miesza się z 202 g azotanu potasowego i roztwór, ogrzany do temperatury wrzenia 145°, odparowuje się. Krystalizacja skoncentrowanego roztworu, zawierającego 72,3% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 7,1% KNO_3 , zaczyna się w temperaturze 94°. Sól odwirowuje się w temperaturze 70°. Wydajność soli podwójnej wynosi 890 g.

Przykład IV. Do 2350 g 82%-owego roztworu azotanu wapnia dodaje się 470 g azotanu potasu. Krystalizacja zaczyna się podczas ochładzania się gorącego roztworu w temperturze 88°, sól odwirowuje się po 4 godzinach w temperaturze 71°. Wydajność stałej soli podwójnej wynosi 1635 g.

Sposób według wynalazku tem się różni od sposobu według wspomnianego na wstępie niemieckiego opisu patentowego Nr 429477, jak również niemieckiego opisu patentowego Nr 431765, że według znanych sposobów skoncentrowane gorące roztwory saletry wapniowej została się przy współdziałaniu materiałów dodatkowych, doprowadzając całkowitą masę do szybkiego stężenia, podczas gdy według niniejszego wynalazku sole podwójne wytwarza się w postaci kryształów zapomocą krystalizacji frakcjonowanej, oddzielając je od ługu pokrystalicznego.

Ponieważ według opatentowanych sposobów roztwory saletry wapniowej muszą być doprowadzone do szybkiego stężenia, przeto muszą one być w wysokim stopniu skoncentrowane. Według podanych przykładów przerabia się 83%-owe, względnie 85%-owe roztwory azotanu wapniowego. Takie w wysokim stopniu skoncentrowane roztwory zawierają znaczne ilości już wydzielonej i zawieszanej w roztworze soli bezwodnej, która znajduje się również w

produktach otrzymanych. W myśl wynalazku niniejszego działanie soli bezwodnej jest szkodliwe, ponieważ, jak się okazało, nie nadaje się ona do tworzenia soli podwójnej, przeciwnie przeszkadza przebiegowi krystalizacji. Roztwory, zawierające więcej niż 82% azotanu wapnia, nie nadają się wskutek tego do wykonania niniejszego sposobu. Najkorzystniej przerabia się mniej skoncentrowane roztwory. Roztwory nie powinny jednak zawierać mniej niż 65% azotanu wapnia, ponieważ, jak się okazało, tetrahydrat również nie nadaje się do tworzenia soli podwójnej, a oprócz tego zbyt wielkie rozcieńczenie roztworów zmniejsza wydajność soli podwójnej.

Produkty, otrzymane znanymi sposobami, zawierają stosownie do koncentracji roztworów mniej lub więcej duże ilości bezwodnego azotanu wapnia oraz materiały dodane, względnie przypadkowo utworzone produkty przemiany; przy użyciu salmiaku, np., chlorek wapniowy, otrzymany przez przemianę.

Według niniejszego wynalazku otrzymuje się wytrzymałe na rozkład produkty o zawsze jednolitym składzie, mianowicie określone sole podwójne, które szczególnie nadają się do celów nawozowych wskutek ich własności i ich postaci krystalicznej. W żadnym razie nie była przewidziana możliwość, że z ciągliwych roztworów saletry wapniowej można oddzielić takie sole podwójne, zawierające na 5 części azotanu wapnia 1 część azotanu amonu i posiadające postać nadającą się dla celów nawozowych.

Sposób posiada tę zaletę, że ługów saletry wapniowej nie potrzeba w takim stopniu odparowywać, jak w znanych sposobach, w których do stężenia doprowadza się całkowitą masę. Dalsza zaleta polega na tem, że ługi macierzyste można zawsze

znowu zastosować w procesie, przyczem zbyteczne są szczególne procesy przygotowawcze, jakie są zwykle potrzebne przy ługach macierzystych w krystalizacji frakcjonowanej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nadających się dla celów nawozowych soli podwójnych o wzorze $5 \text{ Ca} (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Me NO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, przyczem *Me* oznacza amon lub potas, znamieny tem, że gorące roztwory, które zawierają najmniej 65% a najwyżej 82% azotanu wapnia i niezbędne do otrzymania soli podwójnych ilości azotanu amonowego lub potasowego, doprowadza się do krystalizacji przez powolne ochładzanie, a utworzone kryształy oddziela się od gorącego jeszcze ługu macierzystego, np. przez prze-filtrowanie lub odwirowanie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że dodany do roztworu saletry wapniowej azotan amonowy lub potasowy stosuje się w ilości większej od teoretycznej, niezbędnej do otrzymywania soli podwójnej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że zamiast azotanu amonowego lub potasowego stosuje się takie sole, które przez znane zmieszanie z azotanem wapnia mogą dostarczyć azotan amonowy lub potasowy, niezbędny do otrzymywania soli podwójnych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że oddzielone z ługu macierzystego kryształy poddaje się całkowitemu lub częściowemu odwodnieniu.

Lonza Elektrizitätswerke
und Chemische Fabriken
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.