

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9693.

Frans Georg Liljenroth
(Stockholm Szwecja).

Kl. ~~16-6~~
16a 11/06

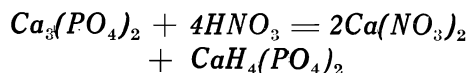
Sposób wytwarzania nawozów mieszanych.

Zgłoszono 13 grudnia 1927 r.

Udzielono 24 listopada 1928 r.

Pierwszeństwo: 14 grudnia 1926 r. dla zastrz. 1—5, 8—12; 20 stycznia 1927 r. dla zastrz. 6, 7 (Szwecja).

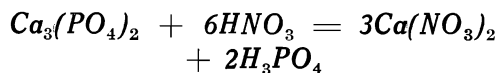
• Proponowano wytwarzać nawozy mieszane zapomocą wyługowywania fosforanu surowego kwasem azotowym celem utworzenia roztworu azotanu wapnia i fosforanu jednowapniowego według wzoru



i następnie wapno strącać jako siarczan wapnia przez dodanie siarczanu amonu, dzięki czemu po wydzieleniu siarczanu wapnia i wyparowaniu roztworu miało otrzymać się mieszaninę azotanu amonu i fosforanu amonu.

Według doświadczeń wynalazcy spo-

sób ten nie daje oczekiwanego rezultatu. Wykazało się bowiem, że wyługowanie nie odbywa się według powyższego wzoru, lecz według wzoru



albo w każdym razie w taki sposób, że otrzymuje się zawsze w roztworze pewną ilość wolnego kwasu fosforowego. Gdy się do roztworu tego doda wystarczającą ilość siarczanu amonu, wapno strąca się całkowicie jako siarczan wapniowy i otrzymuje się roztwór, zawierający azotan amonowy i wolny kwas fosforowy. Jeżeli próbuje się

rozczyń ten wyparować do suchości, rozkłada się jednak azotan amonu, przyczem powstają znaczne straty azotu.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania nawozów mieszanych zapomocą wylugowania fosforanu surowego kwasem, którego sól wapienna jest rozpuszczalna. Sposób ten da się technicznie wykonać i umożliwia wytwarzanie nawozów sztucznych o wysokiej zawartości procentowej skutecznych składników. Wynalazek polega przeważnie na tem, że fosforan surowy tak wylugowuje się kwasem, iż otrzymuje się rozczyń, zawierający sole wapienne i wolny kwas fosforowy, zaś wapno strąca się z tego rozczyńu zapomocą jednego lub kilku rozpuszczalnych siarczanów, podczas gdy zatrzymuje się rozczyń kwaśny, poczem osad wydziela się i rozczyń zobojętnia i wyparowuje się.

Jako kwas stosować można kwas azotowy, kwas solny lub jakikolwiek inny kwas, który w stanie jest rozpuścić fosforan surowy i którego sól wapienna jest rozpuszczalna. Stosuje się kwas w takiej ilości, że praktycznie otrzymuje się całkowitą ilość kwasu fosforowego albo przynajmniej większą jego część w rozczyńie, który zawiera poza tem rozpuszczalną sól wapienną stosowanego kwasu. Do strącania wapna z otrzymanego rozczyńu kwaśnego, po wydzieleniu tego ostatniego w danym razie z nierozpuszczonych pozostałości, można stosować siarczan amonowy, siarczan potasowy, siarczan sodowy, dwusiarczan potasowy, dwusiarczan sodowy i t. d. Nie należy więcej stosować siarczanu, aniżeli jest niezbędne do całkowitego strącenia wapna; niema natomiast żadnej przeszkody do dodania więcej, przyczem nadmiar wtedy zawarty jest w produkcie ostatecznym niezmieniony. Wapno strąca się jako siarczan wapnia, a w rozczyńie, jeżeli np. stosowany jest kwas azotowy do wylugowania i siarczan amonowy do strącania, są przeważnie azotan amonu i wol-

ny kwas fosforowy. Rozczyń tego rodzaju, który zawiera wolny kwas fosforowy, nie może, jak wyżej powiedziano, być wyparowany, lecz musi wpięrw być zobojętniony zasadą, która z kwasem fosforowym tworzy sól rozpuszczalną. Do tego celu najodpowiedniejszą zasadą jest amonjak. Środek zobojętniający nie może jednakowoż być dodany, dopóki obecny jest siarczan wapnia, gdyż fosforan amonowy w rozczyńie obojętnym lub zasadowym natychmiast przetwarza się zapomocą siarczanu wapnia na siarczan amonu, przyczem strąca się nierozpuszczalny fosforan wapnia. Należy więc siarczan wapnia wydzielić z rozczyńu kwaśnego i dodać dopiero amonjaku albo innego środka zobojętniającego, gdy rozczyń zobojętnieje. Następnie rozczyń wkońcu wyparowuje się, przyczem otrzymuje się sól mieszaną, która składa się w powyższym przykładzie z azotanu amonu i fosforanu amonu, fosforanu jednoamonowego lub dwuamonowego, zależnie od ilości dodanego amonjaku. W taki sposób można otrzymać produkt ostateczny, zawierający mniej więcej 20% P_2O_5 i 24—28% N_2 .

Jeżeli zamierza się w ten sposób wytwarzać nawóz mieszany, który poza tem zawiera potas, można albo w zwykły sposób wymieniony produkt wyparowany mieszać z materiałem, zawierającym potas, albo można też materiał, zawierający potas, dodać już przed wyparowaniem i w danym razie już do płynu lługowego. Jeżeli się dodaje np. chlorek potasowy w odpowiedniej ilości, można w ten sposób otrzymać nawóz mieszany, zawierający np. mniej więcej 17% N_2 , 13% P_2O_5 i 21% K_2O .

Jeżeli zamiast siarczanu amonowego stosuje się siarczan potasowy do strącania wapna, otrzymuje się sole mieszane, zawierające poza kwasem fosforowym i azotem również potas. Jeżeli wapno strąca się np. siarczanem potasu, można otrzymać

produkt, który zawiera mniej więcej 34% K_2O i poza tem mniej więcej 17% P_2O_5 i mniej więcej 10% N_2 . Zapomocą jednoczesnego stosowania siarczanu amonowego i siarczanu potasowego jako środka strącającego, można zawartość K_2O dowolnie zmniejszyć i jednocześnie zwiększyć zawartość azotu i kwasu fosforowego. W ten sposób można zawartość trzech niezbędnych dla roślin pierwiastków w produkcie ostatecznym zmieniać w dalekich granicach. Jeżeli jest pożądana w produkcie ostatecznym stosunkowo wysoka zawartość kwasu fosforowego, można część płynu ługowego zastąpić kwasem siarkowym albo dwusiarczanem, jeżeli natomiast pożądana jest stosunkowo duża zawartość azotu, można stosować więcej kwasu azotowego, aniżeli jest niezbędne do rozpuszczenia wapna, albo można część wapna strącić kwasem siarkowym albo dwusiarczanem i dodać też więcej roztworu siarczanu amonu, aniżeli niezbędne jest do całkowitego strącenia wapna. Jeżeli natomiast pożądané jest zwiększenie zawartości potasu, można w ten sam sposób dodać nadwyżkę siarczanu potasowego.

Zamiast dodania, jak wyżej opisano, środka strącającego po wyługowaniu, można go albo część jego dodać bezpośrednio podczas procesu ługowania, przy czem wapno strąca się z rozpuszczalnej soli wapiennej dodanym środkiem strącającym, w zależności od tworzenia się odnośnej soli wapiennej tak, że skombinowane wyługowanie i strącanie dostarcza wolnego od wapna roztworu albo roztworu, który zawiera mniejszą ilość wapna, aniżeli rozkładany fosforan surowy.

Nie jest wymagane stosowanie kwasu w ilości równoważącej zawartości wapna fosforanu surowego, lecz można pracować też przy ługowaniu kwasem jedynie z dodatkiem niższej kwasu w granicach od 15 do 20% i jednak osiągnąć, że rozpuszczalne wapno praktycznie całkowicie rozpu-

szcza się, większa część jako sól wapienna, a pozostałość jako fosforan jednowapniowy. Otrzymany zapomocą wyługowania roztwór zawiera w tym przypadku sól wapienną kwasu ługowego, fosforan jednowapniowy i kwas fosforowy wolny. Następnie postępuje się, jak wyżej podano, to znaczy, wapno strąca się przez dodanie siarczanu, np. siarczanu amonowego, strącony siarczan amonowy wydziela się i roztwór zubożnia się, np. amonjakiem, i następnie wyparowuje.

Jeżeli stosuje się środek strącający, np. siarczan amonowy wspólnie z kwasem ługowym, można pracować jeszcze większą niższą kwasu ługowego (a mianowicie mniej więcej 25 do 30%-ową zamiast 15 do 20%-owej), aniżeli w przypadku, gdyby środek strącający stosowany został po wyługowaniu. Okoliczność ta polega na tem, że wapno, jeżeli środek strącający stosowany jest wspólnie z płynem ługowym, łączy się natychmiast jako siarczan wapniowy tak, że otrzymuje się bezpośrednio roztwór wolny od wapna, który zawiera sól amonową kwasu ługowego, fosforan jednowapniowy i wolny kwas fosforowy i w danym razie nieużyty środek strącający, zamiast roztworu, zawierającego sól wapniową kwasu ługowego, fosforan jednowapniowy i wolny kwas fosforowy, co ma miejsce, gdy środek strącający dodany jest dopiero po wyługowaniu.

Aby zapobiec temu, żeby nie przetwarzał się fosforan jednoamonowy w roztwór rodzaju wprawdzie wymienionego z utworzonym siarczanem wapniowym, przy wydzielaniu się nierozpuszczalnego fosforanu wapniowego, niezbędna jest znacznie mniejsza kwasowość względnie mniejsza ilość wolnego kwasu fosforowego, aniżeli w przypadku, gdyby miało się zapobiec strącaniu nierozpuszczalnego fosforanu wapniowego z roztworu rodzaju ostatnio wspomnianego. Z tego powodu można w pierwszym przypadku ilość kwasu ługowego tak dale-

ce zmniejszyć, że otrzymuje się roztwór, w którym kwas fosforowy prawie całkowicie złączony jest z amoniakiem jako fosforan jednoamoniowy i obecna jest tylko mała ilość jego jako wolny kwas fosforowy. Dlatego roztwór, po wydzieleniu osadu siarczanu wapniowego, nie wymaga żadnego albo wymaga tylko nieznacznego dodatku środka zobojętniającego. W tym ostatnim przypadku nie można jednak ilości kwasu ługowego dalej zmniejszyć, względnie zawartości w roztworze fosforanu jednowapniowego zwiększyć, aniżeli gdyby była obecna w roztworze mniej więcej połowa kwasu fosforowego w postaci wolnej.

Gdy stosuje się siarczan amoniowy jako środek strącający, odzyskuje się jego kwas siarkowy najlepiej zapomocą przetworzenia strąconego siarczanu wapniowego amoniakiem i kwasem węglowym, przy czem jednocześnie otrzymuje się węglan wapniowy. Niezbędny do tego przetwarzania kwas węglowy wytwarza się najlepiej z wydzielonego węglanu wapniowego zapomocą nagrzewania albo traktowania go kwasem, np. chlorowodorem albo kwasem azotowym; w przypadku ostatnim otrzymuje się jednocześnie azotan wapniowy.

Jeżeli stosuje się do strącania wapna siarczan potasowy, względnie dwusiarczan potasowy, wytwarza się go najlepiej zapomocą traktowania materiału surowego, zawierającego chlorek potasowy, kwasem siarkowym, który wytworzyć można zapomocą kwasu siarkawego z odpowiedniej ilości strąconego siarczanu wapniowego przez tegoż nagrzewanie do odpowiedniej temperatury i w odpowiednich okolicznościach. Jeżeli stosuje się do strącania siarczan sodowy, względnie dwusiarczan sodowy, wytwarza się go najlepiej w podobny sposób z chlorku sodu. Jednocześnie i w jednakowy sposób, jak regeneruje się kwas siarkowy niezbędny do wytwarzania

siarczanu alkalicznego, można również regenerować kwas siarkowy, który w danym razie jako taki stosowany był przy wylugowaniu albo przy strącaniu. Chlorowódor, otrzymany jako produkt uboczny przy traktowaniu kwasem siarkowym chlorku potasowego względnie chlorku sodu, może w danym razie być stosowany do odzyskiwania kwasu węglowego z węglanu wapniowego, strącanego przy wytwarzaniu siarczanu amoniowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozów mieszanych, znamienny tem, że fosforan surowy wylugowuje się roztworem zawierającym kwas, którego sól wapienna jest rozpuszczalna tak, że wapno strąca się z otrzymanego kwaśnego roztworu jako siarczan wapnia zapomocą jednego lub kilku rozpuszczalnych siarczanów, a po usunięciu osadu roztwór zobojętnia się i wyparowuje.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do wylugowania stosuje się kwas azotowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że siarczan potasowcowy, dwusiarczan potasowcowy albo siarczan amoniowy albo mieszaniny tych siarczanów stosuje się do strącania wapna.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do zobojętnienia roztworu po strąceniu i wydzieleniu wapna stosowany jest amoniak.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że środek strącający, stosowany do strącania wapna, całkowicie albo częściowo dodawany jest przy ługowaniu.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 3, znamienny tem, że fosforan surowy wylugowuje się roztworem, w którym kwas ługowy zawarty jest w mniejszej ilości w porównaniu do zawartego we fosforanie surowym wapna.

7. Sposób według zastrz. 6, znamien-ny tem, że fosforan surowy wylugowuje się roztworem, który zawiera mniej więcej 70—75% ilości kwasu, odpowiadającej znajdującemu się we fosforanie surowym wapnu rozpuszczalnemu, i poza tem przynajmniej ilość środka, strącającego wapno, odpowiadającą ilości wapna rozpuszczalnego.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamien-ny tem, że stosowany do strącania wapna siarczan amonu wytwarza się zapomocą przetworzenia odpowiedniej ilości strąconego siarczanu wapnia amoniakiem i kwasem węglanym, przyczem strąca się jednocześnie węglan wapnia.

9. Sposób według zastrz. 8, znamien-ny tem, że niezbędny do przetwarzania kwas węglowy wytwarza się ze strąconego węglanu wapnia przez nagrzewanie albo traktowanie go kwasem, przeważnie kwasem azotowym albo chlorowodorem.

10. Sposób według zastrz. 1—7, zna-

mienny tem, że stosowany do strącania wapna siarczan potasowcowy albo dwusiarczan potasowcowy wytwarza się z odpowiedniego połączenia chlorkowego zapomocą kwasu siarkowego, który regeneruje się przez kwas siarkawy zapomocą termicznego rozkładu odpowiedniej ilości strąconego siarczanu wapnia.

11. Sposób według zastrz. 1, 6 i 7, znamien-ny tem, że płyn ługowy poza wymienionym kwasem ługowym zawiera też kwas siarkowy.

12. Sposób według zastrz. 1, 6 albo 7, znamien-ny tem, że wapno strąca się częściowo kwasem siarkowym.

13. Sposób według zastrz. 1—7, znamien-ny tem, że przed wyparowaniem roztworu dodaje się sól potasową.

Frans Georg Liljenroth.

Zastępca: Inż. M. Zoch,

rzecznik patentowy.