

Warszawa, 12 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 056 13/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23176.

Kl. 16, 5.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V.
(Düsseldorf, Niemcy).

16a 13/00

Sposób wytwarzania nawozów fosforowych oraz piec do przeprowadzania tego sposobu.

Zgłoszono 26 stycznia 1935 r.

Udzielono 5 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 9 lutego 1934 r. dla zastrz. I—6; 15 sierpnia 1934 r. dla zastrz. 8—11;
1 listopada 1934 r. dla zastrz. 7 (Niemcy).

W surowych fosforanach, fosforytach i kredach fosforanowych kwas fosforowy znajduje się pod postacią związków grupy apatytowej. Pod nazwą apatytu rozumie się grupę związków fosforanowych wapnia, które zajmują miejsce pośrednie pomiędzy trój- i czterozasadowym fosforanem wapnia. Tworzenie się tych związków jest warunkowane małą zawartością fluoru. Posiadają one bardzo małą rozpuszczalność i z tego powodu nie nadają się do celów nawozowych.

Fluor stanowi składnik apatytów naturalnych, któremu według wzoru strukturalnego Wernera może być przypisana rola atomu środkowego. Usunięcie fluoru musi

polepszyć rozpuszczalność produktu, usunięcie jednak fluoru przedstawia znaczne trudności.

Próbowano dotąd dwoma zasadniczo różnymi sposobami przemienić naturalne minerały fosforowe w takie związki fosforu, w których fosfor znajdowałby się w formie przyswajalnej przez rośliny, przy czym fluor otrzymywany był częściowo jako produkt uboczny. Próbowano z jednej strony surowe minerały rozkładać kwasami, z drugiej strony żarzyć lub topić w obecności odpowiednich dodatków mineralnych, w celu przeprowadzenia ich w związki łatwo rozpuszczalne. Z tych prób rozkładania minerału przez działanie cie-

10
pła tylko jeden sposób znalazł dotąd zastosowanie w technice. Jest to znany sposób otrzymywania fosforanów Rhenania, w którym surowy minerał fosforowy podlega rozkładowi ze znacznymi dodatkami związków alkalicznych lub magnezowych.

W celu ominięcia stosowania drogich alkaliów proponowano już rozkładanie surowych fosforanów przez żarzenie w temperaturach powyżej 1000°C względnie przy zastosowaniu działania przepływających gazów płomiennych w obecności domieszki dodatków, zawierających krzemionkę, aby fluor, przeprowadzony w fazę gazową, mógł być usunięty całkowicie. Okazało się jednak, że rozkład surowych fosforanów na tej drodze nie był technicznie możliwy.

Wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że przy rozkładzie przez żarzenie występują zmiany stanu równowagi. Na początku ogrzewania minerałów fosforowych tworzy się równowaga pomiędzy fluorem, zawartym w fazie stałej lub stopionej, i fluorem, znajdującym się w fazie gazowej. Żarzenie surowego fosforanu w obecności krzemionki w przestrzeni zamkniętej powoduje, jak to zostało stwierdzone na podstawie prób, że zmiana apatyty, praktycznie biorąc, nie następuje wcale. Przesunięcie równowagi w pożądanym kierunku następuje tylko wtedy, gdy faza gazowa, będąca w równowadze z fazą stałą lub ciekłą, jest stale usuwana. O ile więc podczas ogrzewania przepuszcza się przez mieszaninę strumień gazu, to ciągle nowe ilości fluoru będą przechodziły do fazy gazowej, aż po pewnym czasie, zależnym oczywiście od siły wymywania, mieszanina będzie, praktycznie biorąc, wolna od fluoru. Fluor może być odzyskiwany z gazów odlotowych w znany sposób, np. przez wprowadzenie gazów do wody.

Jako gazy wymywające stosuje się powietrze, jako najtańsze, korzystnie odpowiednio podgrzane, lub odpowiednie gazy

odlotowe z pieców. Należy stosować takie gazy, które nie mogą wywołać redukcji fosforanów. Do gazów wymywających można dodać większe lub mniejsze ilości pary wodnej, która przyspiesza reakcję w znacznym stopniu.

Gazy, zawierające fluor, które powstają przy rozkładzie, zostają jednak związane ponownie materiałem, który ma być rozłożony lub który znajduje się w fazie rozkładu, już w stosunkowo wysokich temperaturach. To ponowne łączenie staje się silniejszym w miarę obniżania temperatury. Przy tem ponownem pobieraniu fluoru z gazów rozkładowych, zawierających fluor, przy zasypywaniu pieca rozchodzi się nie tylko o samo przesunięcie równowagi w tym sensie, że fluor, odpędzony w wyższych temperaturach, zostanie znów związany w niższych temperaturach w taki sam związek. Stwierdzono, że gazy, powstałe przy rozkładzie i zawierające fluor, zwłaszcza czterofluorek krzemu, reagują z wapniem materiału rozkładanego, tworząc fluorek wapnia i krzemionkę. Powstaje więc pewien rodzaj ciekłej emalii, której temperatura topnienia jest znacznie niższa od temperatur, koniecznych do przeprowadzenia niniejszej reakcji rozkładowej. Emalia ta, która, oczywiście, powstaje na powierzchni rozkładanych kawałków, powoduje spiekanie się i zatykanie porów poszczególnych ziarn, wskutek czego materiał rozkładany nie może wydzielić zawartych w nim ilości fluoru w stopniu, który jest potrzebny do uzyskania dobrej rozpuszczalności.

W celu usunięcia tych wad i uzyskania zupełnego rozkładu fosforanów należy w myśl wynalazku unikać w ciągłym procesie pracy ponownego pobierania fluoru z gazów rozkładowych, zawierających fluor, materiałem, przeznaczonym do rozkładu lub znajdującym się w fazie rozkładu. Osiąga się to np. w ten sposób, że ogrzewanie uskutecznia się przy ruchu materiału

rozkładanego we współprądzie z ruchem czynnika ogrzewającego.

Szybkość reakcji wzrasta z początku szybko wraz ze wzrostem temperatury. Wskutek tego korzystne jest w myśl wynalazku przeprowadzanie procesu żarzenia w temperaturach powyżej 1000°C. Przy wzroście temperatury do około 1400°C szybkość reakcji zmniejsza się wprawdzie znowu, co jest prawdopodobnie wywoływane procesem spiekania, rozpoczynającym się w tej temperaturze, ponieważ zmniejsza się powierzchnia składników reakcji, a więc i porowatość materiału. Wymiana nie ustaje jednak całkowicie w tych temperaturach, a szybkość wymiany jest znów bardzo znaczna w wyższych temperaturach, po całkowitem stopieniu mieszaniny, a więc około 1600°C i wyżej. W zależności od użytego materiału wyjściowego może się okazać potrzebnym prowadzenie reakcji tylko w temperaturze żarzenia lub podwyższenie temperatury powyżej punktu topnienia mieszaniny. W praktyce okazało się korzystnym przeprowadzanie sposobu przy początkowym żarzeniu w temperaturach pomiędzy 1000° i 1200°C i przy końcowym nagrzewaniu do temperatur 1300°C — 1450°C. W tych warunkach, przy użyciu mieszaniny, która na sicie o 2500 oczkach na 1 cm² nie pozostawia zupełnie pozostałości, wystarcza czas trwania reakcji podgrzewania równy 1 godzinie i nagrzewania — ½ godz, aby zawartość fluoru w materiale, zawierającym około 4% fluoru, zmniejszyć do tak małej wartości, żeby apatyt nie mógł się więcej tworzyć. Zawartość fluoru musi zatem być mniejsza od 0,1%. Zamiast nagrzewania w temperaturach 1300°C — 1450°C można zastosować też stapianie w temperaturach 1600°C — 1650°C.

Szybkość reakcji zależy ponadto w dużej mierze od wielkości powierzchni zetknięcia i szybkości wzajemnej dyfuzji

składników reakcji. W celu powiększenia powierzchni należy stosować materiały wyjściowe o możliwie małej wielkości ziarn. Korzystnie jest zemieć kamienie fosforowe łącznie z dodatkami; im większe jest rozdrobnienie materiału, tem lepszy uzyskuje się skutek. Bardzo korzystnymi okazały się mieszaniny o takim stopniu rozdrobnienia, że na sicie o 2500 oczkach na 1 cm² nie dawały prawie pozostałości. W pewnych warunkach jednak można rozdrobnienie tak powiększyć, że na sicie o 10000 oczkach na 1 cm² pozostaje około 10% pozostałości. Oczywiście można też stosować mieszaniny o znacznie większych ziarnach — 0,3 mm lub jeszcze większych. Jednak w takich warunkach należy liczyć się ze znacznym przedłużeniem czasu reakcji.

Zamiast mielenia na sucho można stosować też sposób szlamowania lub inny sposób przygotowywania na mokro. Sposób ten nadaje się zwłaszcza wtedy, gdy jako dodatek stosuje się nie drobno zmiełony piasek lub kwarc, lecz świeżo wytrąconą krzemionkę lub materiały takie, jak glina, kaolin, żużel wielkopiecowy lub podobne. Wprawdzie w glinie krzemionka nie znajduje się jako taka, lecz przeważnie w postaci krzemianu glinu, jednak, jak to jest znane z badań przy otrzymywaniu porcelany i cementu, glina przemienia się już w temperaturze 700°C w ten sposób, że obok tlenku gliny tworzy się przypuszczalnie wolna krzemionka o szczególnie małej wielkości zarodków poszczególnych kryształów. Ta mała wielkość cząsteczek wymienionych materiałów nadaje się szczególnie do przeprowadzenia niniejszej reakcji.

Przy użyciu krzemionki, jako dodatku, potrzebne ilości dodatku mogą się wahać w szerokich granicach. Przy użyciu kamieni fosforowych o naturalnej zawartości 7—8% krzemionki wystarcza dodatek 15% piasku do osiągnięcia zadowalających re-

zultatów. Można, oczywiście, wyjść też z mniejszych ilości krzemionki, jednak zawartość całkowita krzemionki powinna wynosić przynajmniej 15% użytego fosforanu. Ilości krzemionki mogą być z drugiej strony znacznie zwiększone, aż do jednej trzeciej ilości użytego kamienia fosforowego. O ilości użytego krzemianu decyduje zasadniczo pożądana zawartość kwasu fosforowego w produkcie końcowym.

Inną możliwość przyspieszenia reakcji wytwarza zadanie mieszaniny przed żarzeniem lub topieniem małymi ilościami kwasów, np. siarkowego, azotowego lub solnego. Użyte ilości mogą wynosić około 15%, jednakże zawsze mniej, niż to jest potrzebne do rozkładu kwasami w sposobie wytwarzania superfosfatów. Jako kwaśnych dodatków można użyć również kwasu fosforowego lub kwaśnego fosforanu wapnia. Do celów szczególnych, np. o ile produkt końcowy ma odpowiadać związkowi o składzie $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$, można stosować inne znane dodatki, np. wapno.

W praktyce opłaca się prowadzenie reakcji w obrotowych piecach rurowych, w których sfery żarzenia o odpowiednich temperaturach mogą być łatwo ustalane. W piecach tych ogniotrwałe wyłożenie może stanowić w pewnych warunkach fosforan surowy lub podobny fosforan, biorący sam udział w reakcji, który w celu jak największego zmniejszenia porowatości wypala się (przed zastosowaniem go) aż do spieczenia.

Jeżeli reakcja ma się odbywać w fazie ciekłej, stopienie najlepiej jest przeprowadzać w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w płomieniu gazowym, a stopione kropelki chwyta się np. do specjalnej komory. Wskutek silnego chłodzenia powietrzem, któremu podlegają kropelki przy opadaniu, materiał komory wcale nie zostaje zaatakowany. Można zatem w pewnych razach stosować dowolne komory z blachy żelaznej. Przy zastosowaniu takie-

go płomienia gazowego, palący się gaz działa w myśl wynalazku płóczaco. Płomień może być otrzymany ze spalania pyłu węglowego, gazu piorunującego, z dmuchawy acetylenowej. Przy użyciu płomienia z pyłu węglowego można mieszaninę reakcyjną zadać od razu pyłem węglowym i w tej postaci wdmuchiwać do płomienia. Spalanie należy uregulować tak, aby nie mogła zajść redukcja fosforanów.

Kwas fosforowy produktów, otrzymanych sposobem według wynalazku, rozpuszcza się prawie całkowicie w kwasie cytrynowym i w roztworze cytrynianu amonu. Zawartość fluoru, chloru i podobnych ciał daje się zmniejszyć do tak małych ilości, że nie może już nastąpić tworzenie się apatyty. Przeprowadzenie sposobu nie wymaga przytem nadmiernie długiego czasu reakcji. Sposób zapewnia możliwość przeróbki fosforanów, bogatych w krzemionkę oraz fluor i uchodzących dotychczas za małowartościowe. Stosując te małowartościowe materiały wyjściowe, można otrzymywać według wynalazku wysokowartościowe nawozy przy użyciu tanich środków i w bardzo krótkim czasie.

Odlotowe gazy rozkładowe, zawierające fluor, są odprowadzane z gorącej strefy żarzenia tak, że nie mogą stykać się z materiałem, znajdującym się poza strefą reakcji.

W myśl wynalazku można stosować piece rozkładowe, w których temperatury rozkładu są tak wysokie, że nie może zachodzić ponowne pobieranie gazów, zawierających fluor, materiałem rozkładanym, ponieważ temperatura gazów odlotowych leży powyżej punktu zwrotnego równowagi reakcji. W tym przypadku konieczne jest, oczywiście ze względów gospodarki cieplnej, wyzyskiwanie gazów odlotowych, które w myśl wynalazku zostają uwolnione od związków fluoru i zużyte do podgrzania materiału.

Usuwanie związków fluoru, zwłaszcza

czterofluorku krzemu, może być uskutecz-
niane w myśl wynalazku w ten sposób, że
gazy poddaje się zetknięciu najlepiej z
podgrzanymi ciałami zasadowymi lub prze-
tłacza się przez takie ciała. Jako ciała za-
sadowe mogą być użyte związki takie, jak
palone wapno, wodorotlenek sodu, glina
i podobne. Powstałe związki fluoru, jak
fluorek wapnia, fluorek sodu, mogą znaleźć
zastosowanie do różnych celów przemysło-
wych, np. w hutnictwie, w przemyśle wy-
robów ceramicznych.

Surowy fosforan, podgrzany gazami od-
lotowymi, uwolnionymi od związków fluo-
ru, dostaje się do opisanego powyżej pieca
rozkładowego. Uzyskuje się w ten sposób
tę korzyść, że materiał rozkładany posia-
da już przy wejściu do pieca odpowiednio
wysoką temperaturę, co znacznie utrudnia
powrotne pobieranie fluoru z gazów, za-
wierających fluor.

Podgrzewanie materiału można też,
oczywiście, uskutecznić niezależnie od
gazów odlotowych pieca rozkładowego w
specjalnem urządzeniu ogrzewającym lub
oba sposoby pracy ze sobą połączyć.

Kilka konstrukcyj odpowiedniego pie-
ca przedstawiono na rysunku.

Fig. 1 przedstawia obrotowy piec ru-
rowy *m*, w którym materiał rozkładany *i*
wprowadza się do zimnego końca *a* pieca
przez otwór *e*, a odprowadza na przeciw-
ległym końcu przez otwór *f*. Piec *m* jest u-
łożony pochyło na krążkach *g*, które wpra-
wiają go w ruch obrotowy dookoła osi po-
dłużnej. Materiał *i* przesuwają się wskutek
pochyłości pieca i jego obrotu z lewa na
prawo w kierunku strzałki. W końcu *b* pie-
ca znajduje się palenisko na pył węglowy,
olej lub gaz. Płomień *k* jest skierowany z
prawa na lewo w kierunku strzałki. Rura
c, z materiału ogniotrwałego, jest przy-
mocowana zapomocą podpórek *d* do ścian
pieca *m*. Służy ona do odsysania gazów
grzejnych. Materiał *i*, przesuwał się z
lewa na prawo, podgrzewa i rozpala się od

ścian rury *c*, a wskutek działania gorącego
płomienia *k* w miejscu *b* traci fluor, tak że
z pieca uchodzi przez otwór *f* całkowicie
rozłożony. Dzięki zastosowaniu rury *c* uni-
ka się możliwości ponownego pobierania
przez materiał, rozkładany lub będący w
rozkładzie, fluoru z gazów odlotowych, za-
wierających fluor.

Wnętrze rury *c* może też służyć do
wprowadzania materiału rozkładanego,
gazy spalinowe płyną wtedy zewnątrz
wzdłuż rury *c*.

W celu osiągnięcia dobrego ciągu na
końcu *a* pieca *m* mogą być ustawione wen-
tylatory lub inne urządzenia, polepszające
ciąg.

W celu całkowitego wyzyskania ciepła
gazów odlotowych zaleca się stosowanie
specjalnych urządzeń, nadających gazom
możliwie długą drogę.

Fig. 2 przedstawia piec, w którym ga-
zy rozkładowe, zawierające fluor, są zasy-
sane po stronie gorącej pieca obrotowego
przy pomocy ochładzanej rury ssącej *l*.
Z rysunku widać, że rura *l* jest umieszczo-
na poniżej płomienia *k*, aby mogła odpro-
wadzać fluor, świeżo powstający, bezpo-
średnio z nad materiału rozkładanego *i*.

Fig. 3 przedstawia piec, w którym część
dolna płomienia, stykająca się z materia-
łem rozkładanym, jest wysysana zpowrotem
do strefy spalania. Gaz lub pył węglowy *n*
oraz powietrze, przedostające się przez
otwór *o*, tworzą płomień *k*, który zostaje
rozdzielony ponad materiałem rozklada-
nym tak, że tylko część *p* przepływa przez
piec ponad materiałem, podczas gdy dru-
ga część *q* płomienia zawraca do otworu *r*,
utworzonego w dolnej części głowicy pie-
ca. Otwór ten, w celu wzmocnienia ciągu,
należy zaopatrzyć w wentylator lub po-
dobne urządzenie. I tutaj zawracająca
część płomienia ma na celu odprowadzenie
świeżego fluoru, wydzielającego się z ma-
teriału rozkładanego.

Wreszcie fig. 4 wyjaśnia sposób prze-

prowadzania rozkładu w zespole pieców, składającym się z dwóch pieców, połączonych ze sobą w szereg jeden za drugim. Materiał reakcyjny *i*, doprowadzony otworem *e'* do pierwszego pieca *m'*, jak zwykle na końcu przeciwległym płomieniowi *k'*, przesuwa się do strefy płomienia, w której temperatura jest ustalona przez odpowiednie domieszanie powietrza tak, że spiekanie się materiału nie następuje. W ten sposób uzyskuje się już pewne zmniejszenie zawartości fluoru, tak dalece, jak to jest możliwe ze względu na ponowne pobieranie fluoru w zimniejszych częściach pieca, lecz jeszcze bez uzyskania dobrej rozpuszczalności produktu. Materiał *i* opuszcza pierwszy piec *m'* przez możliwie krótki kanał *s* i dostaje się do drugiego pieca *m''*, ogrzewanego płomieniem *k''*, w którym fluor zostaje odpędzony w stopniu, potrzebnym do uzyskania dobrej rozpuszczalności produktu. Zaletą tego urządzenia jest to, że, po pierwsze, materiał, dostający się do drugiego pieca *m''*, posiada temperaturę, umożliwiającą ponowne wiązanie fluoru tylko w nieznacznym stopniu lub wcale uniemożliwiającą je, a po drugie, stężenie fluoru w gazach pieca *m''* jest obniżone przez częściowe ułotnienie fluoru w pierwszym piecu *m'*. Gorące gazy, zawierające fluor, mogą być zużyte, jak opisano w przykładzie pierwszym.

Zamiast obrotowego pieca rurowego, przedstawionego na rysunku, można stosować do podgrzewania materiału ruszt ruchomy lub inny, podobny do rusztu, stosowanego w sposobie Dwight-Lloyda. Zastosowanie takiego rusztu ruchomego, na którym materiał jest ogrzewany przez zasysanie lub wtłaczanie gazów ogrzewających, może dać szczególne korzyści w razie szybkiego przeprowadzenia materiału do drugiego pieca.

Oddziaływanie fluoru względnie gazów, zawierających fluor, na materiał surowy, poddawany rozkładowi, może być

uniemożliwione przez zmniejszenie stężenia fluoru względnie związków fluoru w gazach odlotowych, stykających się z materiałem. Może to być uskuteczniane w ten sposób, że gazy odlotowe rozcieńcza się gazami obojętnymi lub usuwa się z gazów odlotowych fluor lub jego związki za pomocą odpowiednich środków adsorbcyjnych, zwłaszcza za pomocą ciał zasadowych.

Przy wykonywaniu wynalazku okazało się, że fluor, znajdujący się w surowych fosforanach, którego obecność powoduje nierozpuszczalność tych związków, może być usunięty pod postacią związków lotnych przez ogrzewanie również w obecności innych dodatków, niż krzemionka lub materiały, zawierające krzemionkę.

Materiałami, nadającymi się do tworzenia lotnych fluorków, w znany sposób, są liczne związki chemiczne, w pierwszym rzędzie związki żelaza i glinu, dalej tytan, bor, molibden, chrom, wanad, nikiel i t. d. Użyte ciała muszą w temperaturach rozkładu, to jest 1200° — 1500°C, tworzyć fluorki, lotne w tych temperaturach.

Ponieważ żelazo i glin stanowią często spotykane zanieczyszczenia naturalnych surowych fosforanów, znajdują się już w literaturze dane, stwierdzające, w jakim stopniu obecność ich wpływa na rozkład surowych fosforanów działaniem ciepła. Przy wszystkich próbach wcześniejszych chodziło jedynie o fosforany, zawierające krzemionkę, tak że działanie żelaza i glinu było rozpatrywane tylko z uwzględnieniem jednoczesnej obecności krzemionki. W związku z tem stwierdzono, że wprowadzenie małe domieszki żelaza i glinu wpływa korzystnie na rozkład, większe jednak ilości, zwłaszcza powyżej 10%, przeszkadzają rozkładowi. Twierdzenie to może być słuszne, ponieważ w obecności krzemionki z krzemianu wapnia tworzą się w obecności tlenku żelaza i tlenku glinu łatwo mieszaniny eutektyczne, spiekające się już

poniżej temperatury rozkładu, które w znacznym stopniu wstrzymują wydzielanie się fluoru.

Zupełnie inaczej jednak zachowują się te dodatki w nieobecności krzemionki. W tych warunkach zwiększone dodatki takich ciał, jak tlenek żelaza i glinu, powodują co raz to lepsze usuwanie fluoru z fosforanu surowego.

Wynalazek daje szczególne korzyści przy rozkładzie takich fosforytów, które, jak np. fosforan marokański lub tak zwany fosforan wyspowy, są w nieznacznym tylko stopniu zanieczyszczone krzemionką. W tym przypadku można przeprowadzić fluor, zawarty w surowym fosforanie, przez dodanie odpowiednio dobranych ciał w takie związki, których właściwości mają istotny wpływ na sam proces rozkładowy względnie na odzyskiwanie ich z gazów odlotowych. Można więc np. przy użyciu tlenku glinu, jako środka rozkładającego, otrzymać fluor pod postacią, która może być zużyta bezpośrednio dalej. Sublimujący bowiem przy rozkładzie fluorków glinu może znaleźć zastosowanie bezpośrednio np. do celów ceramicznych, do otrzymywania sztucznego kryolitu i innych materiałów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozów fosforowych przez ogrzewanie fosforanów surowych w temperaturach powyżej 1000°C , w obecności ciał, odpędzających przy ogrzewaniu fluor, np. krzemionki, przy jednoczesnym wypłókiwaniu gazów procesem ciągłym, znamienny tem, że ogrzewanie prowadzi się w ten sposób, by gazy, zawierające fluor, powstające przy rozkładzie, nie stykały się z materiałem, poddawany rozkładowi lub znajdującym się w fazie rozkładu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że reakcję przeprowadza się w

temperaturach topienia, t. j. około 1600°C i wyższych.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że przed stopieniem stosuje się podgrzewanie materiału do temperatury około 1200°C .

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rozkład przeprowadza się w obecności gliny, kaolinu, żużla wielkopiecowego lub wapna, które zapobiegają przedwczesnemu spiekaniu się materiału.

5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że materiał, przeznaczony do rozkładu, miesza się z opałem, np. z gazem lub pyłem węglowym, wdmuchuje do płomienia i w ten sposób stapia.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ogrzewanie przeprowadza się w piecu, wyłożonym płaszczem ogniotrwałym z fosforanu surowego, który jest poddawany rozkładowi.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że fosforany, niezawierające krzemionki, ogrzewa się w obecności takich ciał, które są zdolne do tworzenia w temperaturze reakcji lotnych fluorków, np. w obecności tlenków żelaza, glinu, tytanu lub ich mieszanin.

8. Rurowy piec obrotowy do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że na zimnym końcu jest zaopatrzony w urządzenie ssące, służące do zasysania gazów, powstających w strefie żarzenia.

9. Rurowy piec obrotowy do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że jest zaopatrzony w chłodzone urządzenie ssące, umieszczone po stronie gorącej pieca pod płomieniem i służące do odciągania gazów, zawierających fluor i powstających w strefie reakcji.

10. Rurowy piec obrotowy do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że jest zaopatrzony na dolnej stronie głowicy pieca w otwór (r), służący do zwrotnego wciągania dolnej

części płomienia grzejącego, który styka się z materiałem rozkładanym.

11. Piec do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że składa się z dwóch części, z których pierwsza służy jako urządzenie ogrzewające do podgrzewania materiału rozkładanego,

podczas gdy w drugiej części odbywa się rozkład właściwy.

K a i s e r - W i l h e l m - I n s t i t u t
f ü r E i s e n f o r s c h u n g e. V.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

