

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 16

IZDAN 1 APRILA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14792

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, Gampel i Basel, Švajcarska.

Postupak za spravljanje veštačkog gnojiva, koje sadrži fosforne kiseline.

Prijava od 18 augusta 1937.

Važi od 1 oktobra 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 2 septembra 1936 (Švajcarska).

Ovaj pronalazak odnosi se na spravljanje veštačkog gnojiva, koje sadrži fosforne kiseline.

Već više puta je pokušavano da se sirovi fosfati ili manje ili više rastvorni veštački fosfati kao na pr. Tomasova šljaka sami ili upotrebljavajući dodatke, kao što su kvarc, kreč, minerali, koji sadrže alkalije i tome sl. prevedu topljenjem, specijalno u prisustvu gasova, koji sadrže vodene pare, u veštačka gnojiva u kojima bi fosforna kiselina bila u takvom obliku, da je biljke dobro mogu asimilirati.

Dosada su svi ovi pokušaji ostali bez značajnijeg praktičnog uspeha. Uspeha su imali samo postupci kod kojih je cilj bio rastavljanje sirovih fosfata pomoću znatnih količina alkalnih jedinjenja na temperaturi sinterovanja (n. pr. Rhenanfosfat).

Uzroci neuspeha poznatih ovakvih pokušaja su različiti. Predloženi postupci rade delom nedovoljno rentabilno, delom je krajnji proizvod nedovoljno rastavljen ili su velike teškoće tehničke prirode pri izvođenju ovih postupaka u velikom obimu, koje do danas nisu savladane u zadovoljavajućoj meri.

Shodno ovom postupku moguće je međutim sa relativno malim izdacima pri sigurnom i prostom vođenju pogona dobivanje dobrih veštačkih gnojiva, koja sadrže fosforne kiseline. Pokušaji su pokazali, da je pre svega važno isterati fluor, koji sadrže prirodni sirovi fosfati do poslednjih ostataka, specijalno ako se radi s

malim količinama ili bez prisustva alkalija.

Nadeno je, da se fluor odstranjuje praktički bez ostatka, ekonomski povoljno i pod tehnički prostim uslovima, kada se ispred prostora u kome se stvarno vrši topljenje, i u kome se glavna količina fluora otera za vreme topljenja, postavi jedna specijalna zona za topljenje, u kojoj stopljeni jako zagrejani materijal dolazi u prislan kontakt sa gasovima, koji sadrže vodene pare. Pri tome je korisno stopljenu masu, do njenog istupanja iz peći, dovoditi sve na višu temperaturu, pri čemu sveži gasovi sa vodenom parom struje iznad nje u suprotnom pravcu i pri tome oduzimaju od lako pokretljive stopljene mase kontinualno t. j. za vreme prolaza kroz zonu topljenja, poslednje ostatke fluora. Prisni kontakt između tečne i gasovite faze, koji povoljno utiče na proces, odnosno brza izmena površine stopljene mase, može se eventualno poboljšati ugrađenim kaskadnim ili drugim uređajem.

Gasovi za zagrevanje, koji sadrže vodene pare, prolaze prvo preko specijalne zone za stapanje mase, pa zatim kroz stvaran prostor za topljenje, gde, kao što je to ranije pomenuto, primaju glavnu količinu fluora. U fluoru bogati reakcioni gasovi odvođeni se sada u postrojenja za izdvajanje odnosno za absorpciju, na pr. u jednu kao prostor za izdvajanje izvedenu nešto hladniju zonu peći, u kojoj se relativno teško isparljiva jedinjenja kao na pr. alkalije, fluorna jedinjenja alkalija,

aluminijuma i gvožđa mogu kondenzovati. Tako isparljiva jedinjenja kao HF i SiF₄ dolaze posle toga u stvarni apsorpcioni uređaj.

Sukcesivno postupno zagrevanje reakcione mase je od bitnog značaja za ovaj kontinualni postupak topljenja. U stvarnom prostoru za topljenje tope se sirovi fosfati u prisustvu vodene pare, pri čemu glavna količina fluora, koji je obično vezan kao u apatitu, odlazi brzo. Najveći deo ovde utrošene toplotne energije potreban je za zagrevanje i stapanje polazne materije.

U drugoj, na pr. u vidu kanala izvedenoj zoni za stopljenu masu, na protiv potrebno je vrlo intenzivno zagrevanje reakcione mase i unutarne naizmenično dejstvo sa vodenom parom, jer bi inače mnogo vremena i energije bilo potrebno, da se oteraju poslednji delovi fluora iz stopljene mase, koje ona uporno zadržava.

Po pravilu može se zapažati, da se tačka topljenja sirovih fosfata odn. reakcionih smeša u toliko znatno penje kako isparavaju fluoridi i u danom slučaju druga jedinjenja, kao alkalije. Iz ovog izlazi, da je potrebno stopljenu masu pri prolazu kroz pomenuti kanal još znatno i postepeno zagreјati iznad temperature, na kojoj počinje stapanje. To povoljno utiče s jedne strane na teranje fluora, a sa druge pak strane može se stvarna peć za stapanje, koja je normalno veća upotrebljavati po mogućstvu sa manjim abanjem.

Istovremenim tretiranjem reakcione mase u odvojenim ali komunicirajućim prostorijama shodno pronalasku, postizava se visok termički korisni efekat, jer se glavna količina fluora tera na relativno niskoj temperaturi istim gasovima, koji su služili za teranje poslednjih ostataka fluora iz stopljene mase u više zagreјanoj zoni.

Lako isparljiva jedinjenja fluora i silicijuma mogu se u postrojenju za apsorpciju prema njihovoj daljoj nameni apsorbovati pomoću čvrstih ili tečnih na pr. alkalno reagujućih materija ili samo sa vodom na toploti.

Korisno je vršiti ispiranje gasova vodom ili vodenim rastvorima, odnosno suspenzijama i to pri ključanju, tako da se para koju sadrže gasovi, koji odlaze, opet može direktno upotrebiti (u kružnom toku) za proces topljenja. Ako se zbog nekog razloga odustane od ovog toplotno tehničkog preimućstva, praktički izvodljiva je i apsorpcija na niskoj temperaturi, na pr. sobnoj temperaturi. Od naročitog tehničkog interesa je dalje mogućnost upotrebe iskorišćenih kiselih gasova za ras-

tavljanje sirovih fosfata i drugih sirovih materija. Na ovaj se način na pr. prosto može doći do fosforne kiseline, t. j. do kiselih fosfata. Ovo je specijalno tada od interesa, kada sirovine, koje se upotrebljavaju za topljenje, sadrže znatne količine hlorida ili sulfata alkalnih, zemno alkalnih ili magnezijumovih.

Za tako jeftine krajnje proizvode, kao što su žareni fosfati od velikog je značaja po mogućstvu što potpunije iskorišćenje toplote utrošene pri procesu topljenja. Prema tome, treba se starati da se toplota, koju sadrže iskorišćeni gasovi i istopljena masa, što je moguće više iskoristi za zagrevanje novih reakcionih proizvoda i svežih gasova. Ovo se može postići na poznat način pomoću podesnih rekuperatora za toplotu i pomoću jedne bar delimično podesne cirkulacije iskorišćenih gasova. Kod ovog načina se istina u praksi nailazi na znatne teškoće, jer nije prosto naći radni materijal, koji je s jedne strane podesan u termičkom pogledu za predloženu svrhu, a koji je s druge strane dovoljno otporan prema korodirajućim jedinjenjima, koje sadrže iskorišćeni gasovi, kao što su na pr. HF, HCL, SO₂. Za temperature do 1200°, pa čak šta više i znatno iznad toga, pokazao se dobar na pr. SiC, u izvesnim slučajevima i sa aluminijumom legirani hromni čelici (CAF).

Još se na veće teškoće nailazi pri izboru materijala, koji je potreban za konstrukciju same peći za topljenje.

Ovde treba uzeti u obzir s jedne strane agresivno dejstvo stopljenih reakcionih proizvoda, s druge strane korodirajući uticaj kiselih gasova, specijalno fluorovih jedinjenja. Pri trajnom radu ni jedna poznata keramička masa postojana u vatri, nije dovoljno otporna prema na pr. baznim fosforitima, koji se tope na visokoj temperaturi. Poznati proizvodi kao šamoti, dinas kamenje, pitagorine mase, korodiraju se već za kratko vreme. Stopljeni bazni fosforiti znatno napadaju čak i veštački korund, koji se topi tek na oko 2050° i koji je vrlo gust. Veštački korund nešto je više otporan prema fosforitnim smešama bogatim u silicijumovoj kiselini. Na protiv, energično ga napadaju fluorna jedinjenja, koja se nalaze u iskorišćenim gasovima. Nađeno je, da se mogu na podesan način spravljati obloge za peći, naročito najunutrašnjija obloga, koje su dosta otporne kako prema stopljenim tako i prema gasovitim reakcionim proizvodima, ako se za njih uzimaju polazne materije, koje sadrže vrlo mnogo kreča. U obzir dolaze kao ovakve polazne materije

koje sadrže vrlo mnogo kreča osim kreča (CaO) i kalcium karbonata (CaCO_3) eventualno još kalcium sulfat, kalcium-silikat i kalcium-fosfat, pojedinačno ili u smeši sa krečom. Dalje se često pokazalo kao povoljno, jedan mali dodatak siliciumove kiseline.

Korisno je, ako se materijal upotrebljen kao obloga za peć prethodno peče, tako da postane gust i ne menja svoju zapreminu.

Za reakcione smeše koje se tope na nižim temperaturama i za elemente peći, koji se ne dodiruju direktno sa stopljenom masom, mogu doći u obzir i u kreču siromašniju u vatri postojane materije. U nekim slučajevima može se upotrebiti i sam kalcium fosfat. Kao upotrebljiv pokazao se specijalno jedan jako sinterovani proizvod, koji od prilike odgovara sastavu silikokarnotita ili baznog silikokarnotita.

Zagrevanje peći može se vršiti na razne načine, na pr. zagrevanjem ugljenog praha, ulja ili gasa sa kiseonikom ili vazduhom, koji sadrži mnogo kiseonika, dalje pomoću struje na pr. po principu zračnih ili indukcionih peći, ili se mogu razni načini zagrevanja kombinovati jedni s drugim na pr. gasno i električno zagrevanje.

Kod gorivnog materijala, koji sadrže mnogo vodonika, najčešće je za brzo otvaranje fluora dovoljna vodena para, koja postaje pri sagorevanju. Pri zagrevanju sagorevanjem ugljenog praha ili isključivo električnim zagrevanjem, mora se na protiv uvoditi potrebna vodena para. Kao što je već rečeno, vodena para treba da se kreće u suprotnom smeru prema pravcu kretanja stopljene mase i prema tome uvodi se tamo, gde jako zagrejana rastopina sa najvećom temperaturom napušta na pr. u vidu kanala izvedenu zonu za proticanje rastopine.

Jako zagrejana stopljena masa, koja izlazi iz peći, hladi se prema svom karakteru brzo ili sporo. Brzo se može hladiti na pr. na poznat način uvođenjem mase u vodu ili prevodenjem mase u prah. Fosfatna stopljena masa, koja se dobija po ovom pronalasku, sadrži samo vrlo malo fluora, pa se prema tome, kada se sprži, dobija jedan vrlo dobar krajnji proizvod, t. j. proizvod koji se može lako asimilirati, što nije slučaj ako se direktno sprži samo stopljeni sirovi fosfat, koji sadrži manje ili više fluora.

Opisani način rada podesan je specijalno za kontinualan rad, kako u stacionarnim, tako i rotirajućim pećima.

Na priloženom nacrtu predstavljene su šematski, primera radi, dve peći, koje su podesne za izvođenje postupka.

Sl. 1 pokazuje jednu stacionarnu peć sa ćelijom. A je prostor za stvarno topljenje, u koji se smeša sirovog fosfata uvodi odozgo ili sa strane i dovodi do topljenja. Stopljena masa ide kroz kanal B za proticanje stopljene mase do otvora za otakanje C. Kod D uvode se jako zagrejani gasovi, koji sadrže vodene pare na pr. pomoću jedne duvaljke u kojoj sagoreva gasožen u kiseoniku. Vreli gasovi prolaze prvo kroz kanal B za proticanje stopljene mase, pri čemu dolaze u dobar kontakt sa stopljenom masom, koja u relativno tankom sloju protiče kroz kanal, jako je zagrevaju, i isteruju iz nje poslednje ostatke fluora. Tada dospevaju gasovi u stvarni prostor za topljenje, gde tope reakcionu smešu, odatle odlaze u prostor E za izdvajanje, u kome se kondenzuju teško isparljiva jedinjenja i na kraju u stub F za apsorpciju. Ovaj se sastoji iz jednog stuba za ispiranje, u kome se vreli gasovi na pr. na temperaturi ključanja ispiraju vodenim rastvorima. Jedan deo gasova, koji pri tome odlaze, a koji sadrže vodene pare, može se pomoću ventilatora G izdvojiti i odvesti kroz rekuperator H za toplotu i jedan sporedni vod J opet natrag u zonu B za proticanje rastopine.

Sl. 2 pokazuje jednu rotacionu peć sagrađenu po istom principu. Kod K uvodi se polazna smeša fosforita u peć. A je prostor za stvarno topljenje, B je zona za proticanje stopljene mase, C je otvor za otakanje stopljenog krajnjeg proizvoda. Usled rotirajućeg kretanja kontakt i zagrevanje reakcionog proizvoda sa jako zagrejanim gasovima, koji sadrže vodene pare, uvedenim kod D, jako je intenzivan u zoni za proticanje rastopine. Strelica L pokazuje pravac strujanja vrelih gasova, koji sadrže vodene pare, strelica M suprotan pravac pomeranja stopljene mase.

Patentni zahtev:

1. Postupak za kontinualno spravljanje veštačkih gnojiva, koja sadrže fosforne kiseline, topljenjem sirovih fosfata ili manje ili više teško rastvornih veštačkih fosfata, sa ili bez dodataka, u prisustvu vodene pare, odnosno gasova, koji sadrže vodene pare, naznačen time, što se ispred stvarnog prostora za topljenje stavi jedna jako zagrejana zona za proticanje stopljene mase, pri čemu se vrelli gasovi, koji sadrže vodene pare, sprovode u suprotnom smislu prema pravcu pomeranja stopljene mase tako, da sukcesivno prolaze prvo kroz najvreliju na pr. u vidu kanala izvedenu zonu za proticanje stoplje-

ne mase, zatim stupaju u stvarni prostor za topljenje i pošto prođu kroz uređaje za izdvajanje ili apsorpciju, ili kroz jedne i druge, vraćaju se u danom slučaju potpuno ili delimično natrag u peć.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time što gasovi, koji sadrže vedene pare, pošto izadu iz prostora za topljenje, prolaze prvo kroz uređaj za izdvajanje radi izdvajanja teško isparljivih primesa i tek onda stupaju u stvarni uređaj za apsorpciju, u kome se iskorišćeni gasovi oslobađaju lako isparljivih jedinjenja fluora i silicijuma.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se apsorpcija lako isparljivih fluorovih i silicijumovih jedinjenja, kao HF , SiF_4 , H_2SiF_6 , koje sadrže iskorišćeni gasovi, vrši na toploti pomoću čvrstih baznih materija ili vodenih rastvora odnosno suspenzija.

4. Postupak po zahtevu 1—3, naznačen time, što se fluorovodonik i u danom slučaju i druga kiselina jedinjenja, kao HCl , SO_2 i t. sl. absorbuju jednim rastvorom ili suspenzijom fosfata radi prevodenja ovih u kisele fosfate ili fosfornu kiselinu.

5. Postupak po zahtevu 1—4, naznačen time, što se toplota iskorišćenih ga-

sova i tečnih topljenih gotovih proizvoda iskorišćava za zagrevanje polaznih materija i svežih gasova.

6. Postupak po zahtevima 1—5, naznačen time, što je bar najunutrašnja obloga od materijala vrlo bogatog u kreću.

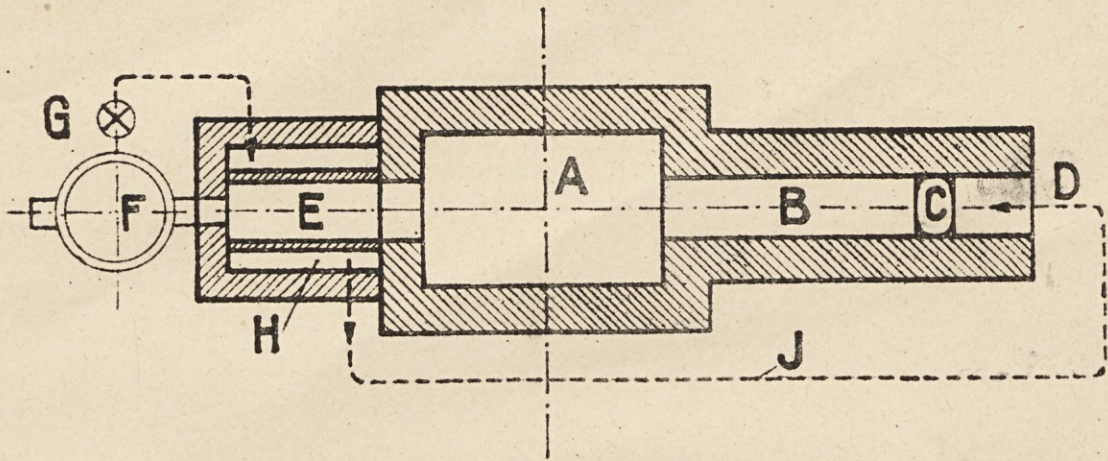
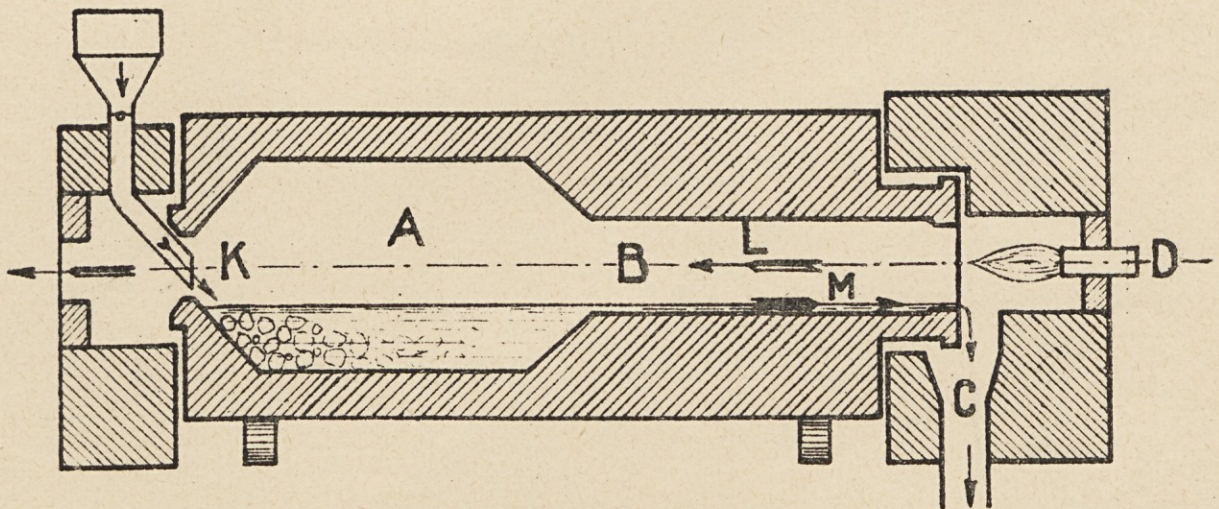
7. Postupak po zahtevima 1—6, naznačen time, što je obloga peći od silikokarnotita ili neke mase sličnog sastava.

8. Postupak po zahtevima 1—7, naznačen time, što su delovi peći i rekupe-ratora za toplotu, koji dolaze u dodir sa iskorišćenim gasovima koji sadrže fluora, bar delimično od silicijum karbida.

9. Postupak po zahtevima 1—8, naznačen time, što se za topljenje reakcionog proizvoda upotrebljava peć sa električnim zagrevanjem po principu zračenja ili indukcije.

10. Postupak po zahtevima 1—9, naznačen time, što se za topljenje reakcionog proizvoda upotrebljava jedna električna indukciona peć ili peć sa zračenjem u vezi sa drugim vrstama zagrevanja.

11. Postupak po zahtevima 1—10, naznačen time, što se od fluora u glavnom oslobodena tečno stopljena masa brzo hladi na već poznat način, na pr. sprašivanjem.

Fig. 1Fig. 2

10

1
2
3

