

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 16.

IZDAN 1 FEBRUARA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 13852

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A. G., Basel, Švajcarska.

Postupak i uređaj za proizvodjenje fosfatnih gnojiva.

Prijava od 15 decembra 1936.

Važi od 1 septembra 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 18 januara 1936 (Švajcarska).

Poznato je, da se sirovi fosfati zagrevanjem odnosno žarenjem u prisustvu vodene pare sa ili bez dodataka, kao n. pr. siliciumove kiseline, alkalnih ili zemnoalkalnih jedinjenja, mogu prevoditi u oblik podesan za asimilovanje biljkama.

Praktično izvođenje ovog postupka je vezano sa znatnim teškoćama, jer se rastavljanje sirovih fosfata dovoljnom brzinom i potpunošću vrši tek u blizini temperature sinterovanja. Stoga nije jednostavno, da se temperatura tako reguliše, da se reakcioni produkt ne spreči, što vanredno otežava ne samo dalje rastavljanje već i samo sprovođenje rada. Ako se pak namerno želi da radi iznad temperature sinterovanja, t. j. u stopljeno tečnom stanju, to kao što je poznato izbor podesne postave peći pričinjava velike teškoće usled veoma jakih uticaja stopljene tečne mase na poznate, u vatri otporne keramičke proizvode.

Naročito kod rastavljanja fosfatnih mešavina slobodnih od alkalija je za postizanje produkata, koji se mogu dobro asimilovati, važno, da se fluor što je moguće potpunije izgoni. Takođe je poznato, da se ovo može dalekosežno potpomoći pomoću dodataka siliciumove kiseline i saupotrebe vodene pare. Ali naročito izganjanje poslednjih udela fluora zahteva mnogo vremena i znatne količine vodene pare. Dejstvo rastavljanja, koje se može postići je pri tome, nezavisno od reakcione temperature, zavisno od veličine i sastava zrna. Kod velikih zrna se potrebuje relativno mnogo vremena, da bi se upot-

punilo rastavljanje u unutrašnjosti zrna, a kod manjih zrna je reakciona brzina odgovarajući veća, dok se naprotiv sa sve manjom veličinom zrna znatno povećava opasnost da se ova speku.

Prema svemu ovome su se poznati postupci, koji rade sa vodenom parom, naime u odsustvu alkalnih jedinjenja, u ekonomskom pogledu pokazali kao nezadovoljavajući do neupotrebljivosti, pri čemu je kod male potrošnje vodene pare učinak peći neznatan, dok one količine vode, koje obezbeđuju dovoljan učinak peći, uslovljavaju veliki utrošak energije. (Vidi n. pr. H. L. Marshall i dr. Industrial Eng. Chemistry, febr. 1935).

Ali se je u pogledu malih troškova, koje podnosi prerada takvih fosfata, upućeno na što je moguće veću štednju u energiji i na obezbeđenje jednostavnog i što je moguće sigurnijeg vođenja rada.

Nadeno je, da se napred pomenute nezgode poznatih postupaka mogu na jednostavan način otkloniti time, što se vodena para ili kakav gas, koji sadrži vodene pare u zatvorenom kružnom toku najpre pri temperaturi pretvaranja dovede do dejstva na materijal koji sadrži fosfata, u datom slučaju u prisustvu dopunskih materija, kao što su siliciumova kiselina, alkalna ili zemnoalkalna jedinjenja, a odlazeći se gas zatim pomoću sistema vrelog absorbovanja oslobada od u njemu sadržanog fluora i drugih isparljivih, procesom zagrevanja obrazovanih reakcionih produkata i najzad se bar delimično uz menjanje toplote sa neposredno iz

peći izlazećim gasovima vraća u proces rastavljanja.

Upotreba velikih količina vodene pare u savršenju sa upotrebljivim sirovim fosfatom se u različitim pogledu pokazala kao korisna. Naročito vodena para potpomaže izlazak fluora odn. razaranje strukture apatita sirovih fosfata. Ona dalje održava površinu zrna sposobnom za reakciju i može biti upotrebljena za regulisanje reakcione temperature, koja se u cilju bez smetnje izvođenja procesa usijanja mora održavati u srazmerno uskim granicama. Stoga se želi, da se što je moguće više vodene pare može dovesti do uticanja na materijal za rastavljanje, koji sadrži fosfata. S druge strane je pak praktično dozvoljena količina vodene pare po sebi ograničena ekonomski snosivom potrošnjom toplote.

Po pronalasku je sad prvi put iskorišćenjem velikog dela sadržane toplote u odlazećim (upotrebljenim) gasovima iz procesa rastavljanja na jednostavan način omogućena upotreba relativno velikih količina vodene pare sa ekonomski snosivim utroškom energije.

Da bi se kod procesa rastavljanja postajuća isparljiva jedinjenja, kao n. pr. HF , SiF_4 , H_2SiF_6 , SO_2 , CO_2 , HCl , i t. d. sa što je moguće manjim gubitcima toplote uklonila iz upotrebljenog gasa kod procesa rastavljanja, mogu se po pronalasku n. pr. upotrebljeni gasovi dovesti do uticaja na vodene tečnosti n. pr. vodene rastvore ili suspenzije od n. pr. materija podesnih za hemisko vezivanje dotičnih materija, eventualno pri njihovoj temperaturi ključanja, tako, da pri tome ne može da se izvede kondenzovanje znatnijih količina pare iz gasova i ne mora biti trošena toplota za isparavanje vode.

Vezivanje isparljivih reakcionih produkata može da se izvodi i pomoću čvrstih apsorpcionih sredstava, n. pr. u vidu zrna ili briketa. U ovom se slučaju može apsorpciona temperatura nalaziti znatno iznad tačke ključanja vode.

Po oslobodenju od isparljivih reakcionih produkata se u kružnom toku vodena para ili gas, koji sadrži vodenu paru, n. pr. mešavina vazduha, koja je bogata vodenom parom, po pronalasku n. pr. pomoću po sebi poznatih uređaja za izmenu toplote što je moguće dalekosežnije prethodno zagreva pomoću vrelih upotrebljenih gasova, koji odlaze neposredno iz procesa rastavljanja.

Dalje prethodno zagrevanje može n. pr. da se izvede pomoću dovodenja spoljne toplote, n. pr. u kakvom pregrevaču

po sebi poznate vrste, tako, da u datom slučaju celokupna potreba za toplotom procesa za rastavljanje može biti zadovoljena iz sadržine toplote vodene pare ili gasne mešavine, koja sadrži vodene pare, koja ulazi u prostor za rastavljanje bez upotrebe ma kakvog spoljnog grejanja prostora za rastavljanje. Podesnim regulisanjem stepena prethodnog zagrevanja i cirkulacione brzine u kružnom toku vodene vodene pare ili gasne mešavine, koja ovu sadrži, može po pronalasku veoma lako da se reakciona temperatura održava u željenim granicama. Podesnim vodenjem gasova se može povratno dobiti i toplotna sadržina gotovog produkta i u datom slučaju transportnih uređaja.

Kao što je poznato, teško je, da se u širokom sloju nagomilani čvrsti materijal dovodom spoljne toplote u srazmerno kratkom vremenu ravnomerno zagreje po celokupnom preseku. Ova se teškoća po pronalasku otklanja time, što se pomoću u kružnom toku vodenje vodene pare, koja služi kao nosilac toplote, odn. pomoću gasa, koji sadrži vodene pare, potrebna toplota prenosi bar delimično neposredno na materijal za rastavljanje. Na ovaj je način moguće, da se usled velike sadržine energije po pronalasku upotrebljivih velikih količina vodene pare uzano povučene granice praktično u obzir dolazećih reakcionih temperatura lako održavaju preko celog pregrevanja, koja stoje nasuprot pravilnom i bez smetnje radu i dobijanju ravnomernog proizvoda kod poznatih postupaka. Ovim se znatno potpomaže radna sigurnost i jednostavnost vodenja rada.

Vodenje gasova se vrši korisno u protivnom strujanju sa reakcionim materijalom, tako, da n. pr. gasovi bez fluora najpre dolaze u dodir sa usijanim produktima, koji su najsiromašniji fluorom. I u ovom slučaju se mogu očisti i toplotnom izmenom na opisani način prethodno zagrejani sveži gasovi još dalje prethodno zagrejati pomoću dopunskog dovodenja toplote spolja, n. pr. u kakvom pregrevaču, tako, da se oni sa najvećom reakcionom temperaturom dovode direktno u dodir sa onim materijalom za rastavljanje, koji kao gotov produkt najpre napušta peć. Ovaj može još u zažarenom stanju u samoj peći ili u njenom produženju ili u kakvom naročitom prostoru biti tretiran jednim delom gasova pre njihovog ponovnog ulaska u peć i/ili vodom, usled čega se osim u datom slučaju željenog brzog hlađenja produkta rastavljanja omogućuje iskorišćenje njegove sadržine toplote prethodnim zagrevanjem gasa ili obrazovanjem sveže vodene pare.

Preporučuje se, da se pazi na to, da se sveži materijal za rastavljanje tek u bar na 500°C, korisno na približno 1000°C, prethodno zagrejanom stanju dovede u dodir sa vrelim u kružnom toku vodenim gasovima, naime kad su ovi bogati fluorovim jedinjenjima, jer inače postoji opasnost, da površina zrna bude napadnuta za reakciju sposobnim fluorovim jedinjenjima i da bude staklasto prevučena.

Ovaj postupak može biti upotrebljen za sve procese žarenja i topljenja, koji rade pomoću vodene pare, za prevodenje od sirovih produkata, koji sadrže fosfata sa ili bez dodataka u fosfatna gnojiva (koja se mogu asimilovati). Za njegovo izvođenje se upotrebljuju peći, koje su vezane sa u sebe zatvorenim sistemom za cirkulisanje gasa, koji prikuplja toplotu za odvođenje i dovodenje gasova koji sadrže vodu paru iz peći i u peć i sa uređajem za uklanjanje isparljivih reakcionih produkata i u datom slučaju sa zasebnim pregrevачem gasa za zagrevanje svežih gasova. Postupak je naročito podesan za spravljanje tako zvanih sinterfosfata, kod kojih se ne vrši topljenje produkata.

Za izvođenje opisanog postupka mogu se upotrebiti peći različite vrste, naročito korisno n. pr. kanalne i jamaste peći, jer ove omogućuju više ili manje kontinualan rad sa srazmerno velikim visinama odnosno dužinama slojeva, što je korisno za iskorišćenje vodene pare za izganjanje fluora.

Može se prethodni princip pri odgovarajućoj izmeni primeniti i na obrtne peći, pri čemu se korisno dopunskim spoljnim dovodenjem toplote pregrijana vodena para upotrebljuje kao direktan toplotni izvor.

Kao važno za bez smetnje sprovođenje procesa rastavljanja i vodenja vodene pare u kružnom toku se dalje pokazao izbor podesnog zrna zagrevanog materijala.

Sitnozrni materijal, n. pr. materijal sa veličinom zrna od 3—4 mm ili i manje, je podesan samo za vodenje rada, kod kojeg se materijal dovodi stalno u kretanje, kao n. pr. za obrtne dobošne peći. Ali se kod stacionarnog načina rada ovaj materijal lako speče i pruža prolazu gasa veliki otpor, tako, da praktično mogu da se upotrebe veoma male visine slojeva. Ali ovo ima za posledicu, da koristan efekat vodene pare brzo opada ispod praktično snosivih vrednosti.

S druge strane su ogledi pokazali, da fosforitni klinkeri sa više od 5 mm prečnika sa sve većim prečnikom pokazuju jako usporeno odavanje fluora. Srednje zrno,

kao n. pr. klinker od približno 5—10 mm prečnika, pokazuje pored i suviše male reakcione sposobnosti još i suviše veliki gasni otpor i stoga n. pr. za jamaste peći nije podesan. Za kanalne peći tek takve veličine zrna ne mogu doći u obzir, jer je oblik klinkera nepodesan za rad takvih peći.

Sad je nađeno, da se može upotrebiti materijal u velikim komadima, ako se fosforit meša, u datom slučaju sa dopunskim materijama, kao n. pr. sa kvarcom i kalcijum oksidom i t. d. u stanju u vidu praha, korisno uz dodavanje vezujućih sredstava, i ako se iz toga, u datom slučaju uz presovanje, izvode podesni kalupni oblici, n. pr. u obliku poznatih ispunjujućih tela za reakcione stubove. Tako n. pr. takvi kalupni oblici u vidu tako zvanih Raschig-ovih prstena od 20—30 mm debljine zida daju približno jednake veličine odavanje fluora kao 4—5 mm debelo prirodno zrno. Ova u velikim komadima kalupna tela imaju za ovaj postupak znatnu korist, da ona prvo cirkulišućim gasovima pružaju srazmerno mali otpor, i drugo, što je isto tako veoma važno, da kod ovih pri i suviše malom prečniku kalupnih komada, n. pr. od manje no 3—4 mm postojeća opasnost da se speku praktično potpuno uklonjena. Upotrebom srazmerno velikih kalupnih oblika se osim toga dalekosežno izbegava opasnost staklastog prevlačenja površine i time zapušavanja pora, tako, da se izganjanje fluorovih jedinjenja može trajno izvoditi pod povoljnim uslovima. Suprotno tome se zapaža kod po sebi veoma za reakciju sposobnog sitnozrnog sirovog materijala, n. pr. od 1—3 mm prečnika, obično već pri srazmerno malim visinama slojeva brzo opadanje u početku veoma velikog odavanja fluora i to usled staklastog prevlačenja i obrazovanja kore na površini, t. j. u koliko materijal nije stalno održavan u kretanju.

Za kanalne peći mora u davanju oblika kalupnim komadima naročito da se vodi obzira o osobenosti ove vrste rada, pošto kalupni oblici ne smeju, kao kod jamastih peći, eventualno dospeti u dodir sa zidovima peći, i moraju biti tako skladišteni da se prolaz gasa s obzirom na veliku dužinu peći izvodi što je moguće više nesmetano i ujednačeno preko celog preseka peći. Za ovo podesni oblik kalupnih oblika je n. pr. na sl. 2 pokazani oblik ploča.

Drugi oblici kalupnih oblika, kao n. pr. ranije pomenuti Raschig-ovi prsteni, mogu u kanalnoj peći uopšte biti upotrebljeni samo uz saupotrebu transportnih uređaja, kao n. pr. transportnih kola, sa n. pr. konstrukcijom po načinu kaveza.

Sposobnost za reakciju kalupnih tela

po pronalasku zavisi bitno od vrste njihovog izvođenja i sastava. Od važnosti je, da su kalupni oblici ne samo dovoljno veliki, već i da su dovoljno postojani prema pritisku i temperaturi i da imaju poroznu odnosno sa sitnim porama strukturu. Ova se može na primer postići ili potpomoći pomoću dodavanja materija, koje u toku procesa usijanja odaju gasove ili lokalnim smanjenjem zapremine proizvode male šupljine. Takve dopunske materije su sulfati i karbonati, kao n. pr. gips ili krečnjački prah.

Na priloženom nacrtu je radi primera na sl. 1 pokazan podužni presek kroz uređaj, koji je podesan za izvođenje postupka po pronalasku, i koji je snabdeven kanalnom peći, a sl. 2 pokazuje presek kroz peć ovog uređaja. Sl. 3 pokazuje u podužnom preseku jedan uređaj koji je snabdeven sa dve naizmenično pogonjene jamaste peći I i II, a sl. 4 pokazuje vertikalni presek kroz peć ovog uređaja zajedno sa susednim delovima za vodenje gasa.

Na sl. 1 je sa A obeležena iz materijala otpornog u vatri izvedena kanalna peć. Sa D je obeležen menjač toplote, u kojem kod B iz peći izlazeći vreli upotrebljeni gasovi zagrevaju kod C u peć ulazeće sveže gasove. Sa E je obeležen u cirkulacioni sistem uključeni apsorber, u kojem se isparljivi reakcioni produkti apsorbuju pomoću n. pr. kakvog ključujućeg rastvora krečnog mleka. Proces apsorbovanja se tako reguliše, da iz apsorbera izlazeći očišćeni gasovi upravo sadrže toliko vode, koliko ulazeći. Očišćene pare se zatim pomoću ventilatora F usisavaju iz apsorbera i pomoću toplotnog menjača D se utiskuju u peć kod C. Pre ulaska u peć se gasovi pomoću pregrevača G zagrevaju na potrebnu reakcionu temperaturu. Sirovi fosfat se pomoću u donjem delu za toplotu izoliranih kola R kod H uvodi u kanalnu peć i prethodno zagreva, do dostizanja izlaznog mesta za upotrebljene gasove, na približno 1000°C. Ovde produkt dolazi u dodir sa n. pr. približno 1000 vrelim upotrebljenim gasovima sadrže fluora i oslobađa se jednog dela svoje sadržine fluora. Daljim napredovanjem kroz peć dolazi u dodir sa sve vreljim, no ipak fluorom siromašnijim gasovima, tako, da na mestu ulaza gasova kod C n. pr. dostiže približno 1300° i pri tome je svoj fluor potpuno odao. U poslednjem delu I kanala se produkt brzo hladi pomoću vode prskane u vidu kiše uz razvijanje vodene pare.

Peć može n. pr. pri jeftinoj električnoj snazi biti zagrevana pomoću grejanja električnim otporom. Kad se zasebni pregrevač za gas tako gradi, da on može cir-

kulišućim gasovima dovoditi toliko toplote, da se pokriva celokupna potreba za toplotom za reakciju i zračenje peći, (uz održavanje reakcione temperature), može se odustati od naročitog grejanja zidova peći. Ovom je merom moguće, da se reakciona temperatura veoma tačno i konstantno podesi, pri čemu se umnoženim cirkulisanjem gasa potpomaže reakcioni tok (učinak peći).

Na sl. 2 su sa K obeleženi i zidove peći ugrađeni električni otpornici, koji su napajani pomoću zajedničke šine L. Sa R su obeležena transportna kola, na kojima je sirovi produkt naslagan n. pr. u vidu pločastih kalupnih oblika M.

Kod uređenja iz sl. 3 i 4, kod kojeg su podudarajući se delovi označeni istim oznakama kao na sl. 1 i 2, se oba šahta I i II naizmenično periodično pune i prazne i tome odgovarajući se i zagatka za cirkulisanje gasa proizvedeno ventilatorom ili crpkom F naizmenično periodično upravlja. Dok se n. pr. u šahtu II nalazi sveži produkt koji sadrži fluora, šaht I se puni produktom, koji je već osiromašen fluorom. Iz menjača D toplote dolazeći od fluora oslobođeni, vreli i koji sadrže vodene pare gasovi ulaze kod C u donji deo šahta I, prolaze kroz ovaj odozd na gore, pri čemu se u šahtu nalazeći se usijani materijal oslobađa od poslednjih udela fluora, posle čega gasovi napuštaju šaht na gornjem kraju i u istoj visini prelaze u šaht II. U ovome se gasovi kreću odozgo na niže, oduzimaju usijanom materijalu jedan deo njegove sadržine fluora i zatim dospevaju u toplotni menjač D gde najvećim delom odaju svoju sadržinu toplote svežem gasu. Na kraju toplotnog menjača se gasovi oslobađaju u apsorberu E od isparljivih reakcionih produkata, posle čega se preko ventilatora kao sveži gasovi kroz toplotni menjač ponovo dovode peći. Absorber može na primer biti punjen čvrstim kalupnim oblicima natrijevog kreča i biti održavan na temperaturama između približno 200—300°, tako, da se vodena para u njemu ne kondenzuje. Peć se korisno električno greje.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za proizvođenje gnojiva koja sadrže fosfata, i koja se naročito lako mogu asimilovati, zagrevanjem sirovih fosfata u prisustvu vodene pare, kao i u datom slučaju dopunskih materija, kao siliciumove kiseline, silikata, jedinjenja i zemnoalkalnih metala, naznačen time, što se vodena para ili kakav gas, koji sadrži vodene pare u zatvorenom kružnom toku najpre pri temperaturi pretvaranja dovodi

do dejstva na materijal, koji sadrži fosfata, a odlazeći se gas zatim oslobada od u njemu sadržanog fluora i drugih isparljivih reakcionih produkata pomoću kakvog sistema za vrelo apsorbovanje i najzad se bar delimično uz izmenu toplote sa iz peći izlazećim gasovima vraća u proces rastavljanja.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se vodena para ili gasovi, koji sadrže vodene pare vode u protivnom strujanju u odnosu na kretanje reakcionog materijala.

3.) Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se za vezivanje isparljivih reakcionih produkata upotrebljuju vodene tečnosti, rastvori ili suspenzije pri ili približno pri njihovoj temperaturi ključanja, tako, da se ne vrši kondenzovanje znatnih količina vode iz sadržane pare u gasu.

4.) Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se za vezivanje u odlazećim (upotrebljenim) gasovima sadržanih, naročito kiselo reagujućih isparljivih jedinjenja upotrebljuju čvrsta adsorpciona sredstva, prvenstveno pri temperaturama, koje se nalaze iznad tačke ključanja vode.

5.) Postupak po jednom od zahteva 1 do 4, naznačen time, što se sadržina toplote vrelog gotovog produkta upotrebljuje za zagrevanje svežeg gasa i/ili za proizvođenje vodene pare.

6.) Postupak po jednom od zahteva 1 do 5, naznačen time, što se materijal, koji sadrži fosfata pre uticaja vrelh cirkulacionih gasova koji sadrže fluora prethodno zagreva na temperature od preko 500°, pr-

venstveno od približno 1000°C.

7.) Postupak po jednom od zahteva 1 do 6, naznačen time, što se gasovima, koji sadrže vodene pare pre ponovnog uvođenja u peć osim toplote upotrebljenih (odlazećih) gasova iz peći dovodi još dalja toplota, n. pr. u kakvom pregrevaču, n. pr. tako, da se ovim pokriva celokupna potreba peći za toplotom.

8.) Postupak po jednom od zahteva 1 do 7, naznačen time, što se materijal, koji sadrži fosfata upotrebljuje u obliku korisno srazmerno velikih, poroznih, briketiranih komada, n. pr. u vidu poznatih ispujujućih tela za reakcione stubove, kao što su Raschig-ovi prsteni, ploče i t. sl.

9.) Uredaj za izvođenje postupka po jednom od zahteva 1 do 8, naznačen time, što ima n. pr. električno grejanu, kontinualno ili diskontinualno pogonjenu peć za žarenje, n. pr. kakvu kanalnu, jamastu peć ili obrtnu cevastu peć, u vezivanju na red sa kakvim uredajem za vrelo apsorbovanje, podesnim za vezivanje isparljivih sastojaka upotrebljenih gasova ove peći, n. pr. dejstvom vrelh vodenih tečnosti ili vrelh čvrstih adsorpcionih sredstava i sa uredajem za izmenu radi povratnog dobijanja toplote, sadržane u upotrebljenim gasovima.

10.) Uredaj po zahtevu 9, naznačen time, što je u putanju za gas uključen još jedan uredaj za dovodenje gasu dopunske spoljne toplote.

11.) Uredaj po zahtevu 9 i 10, naznačen time, što se upotrebljuje jamasta peć sa dva naizmenično pogonjena šahta.

Fig. 1

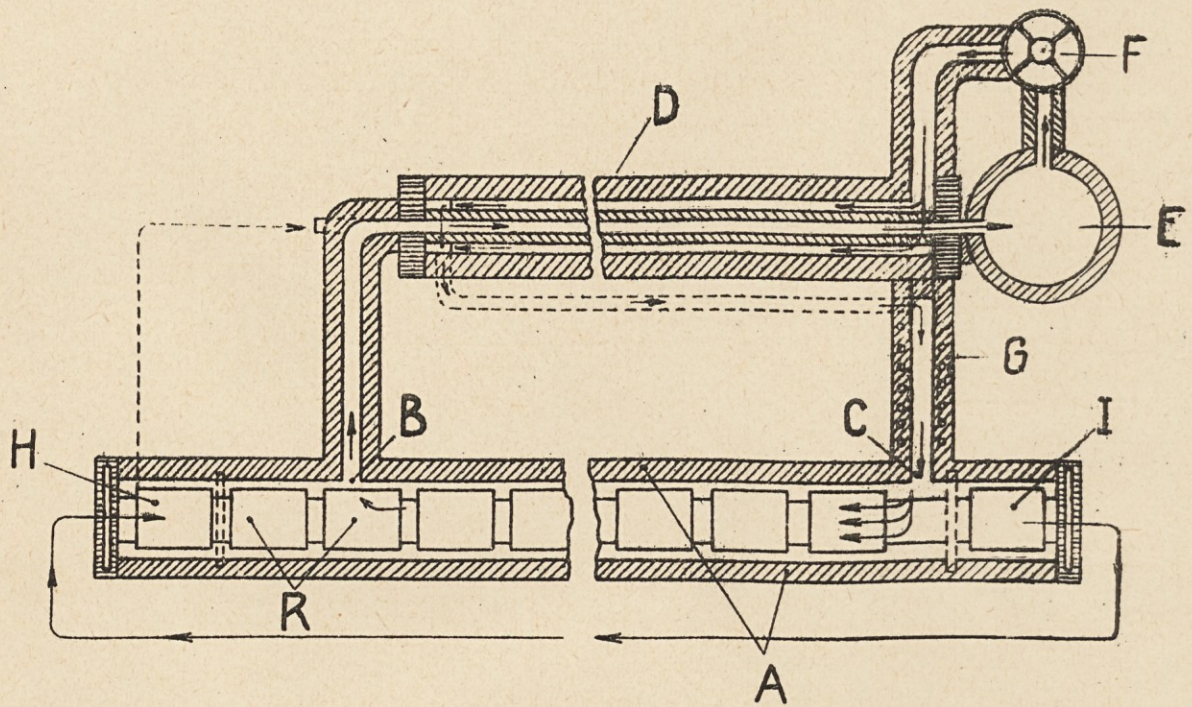


Fig. 2

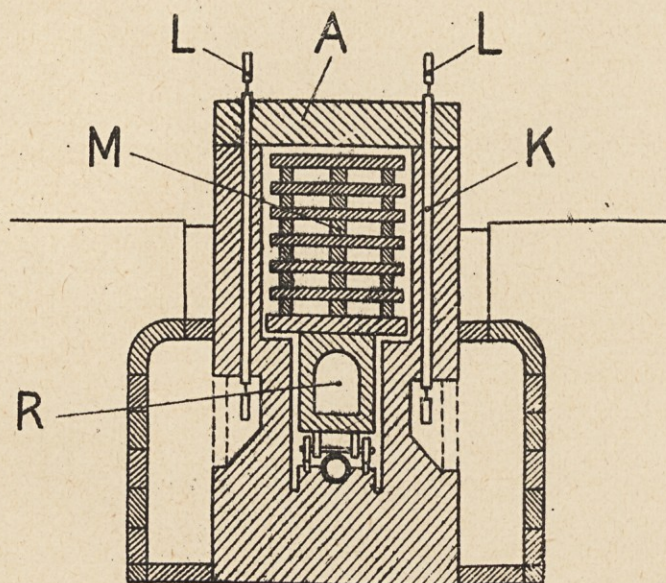


Fig. 3

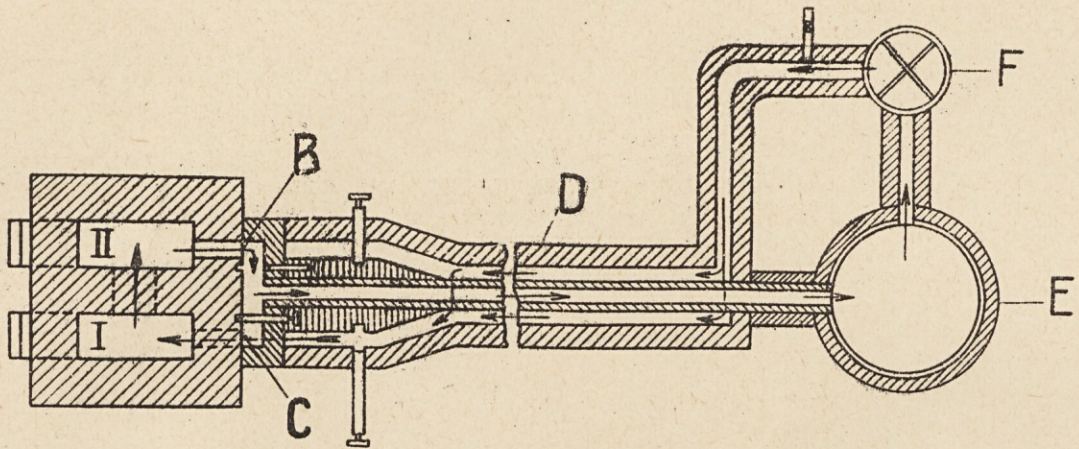


Fig. 4

