

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 16

IZDAN 1 APRILA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13048

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V., Düsseldorf, Nemačka.

Postupak za spravljanje veštačkog gnojiva.

Prijava od 18 januara 1936.

Važi od 1 septembra 1936.

Traženo pravo prvenstva od 26 marta 1935 (Nemačka).

Već odavno se radilo na tome, da se fosforna kiselina prirodnih sirovih fosfata, koja se nalazi u apatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[\text{F}_2, \text{Cl}_2, (\text{OH})_2, \text{CO}_3]$ prevede žarenjem u oblik u kome bi je mogle biljke primati i predlagani su mnogobrojni postupci. Kod svih ovih predloga radi se na višoj temperaturi, kojoj se izlažu sirovi fosfati sa raznim dodacima u prisustvu vodene pare ili bez nje.

U pogledu dodataka mogu se razlikovati dve grupe. Kod prve upotrebljavaju se alkalna jedinjenja u vidu karbonata, sulfata ili hlorida pored siliciumove kiseline li još i kreča. Delimično upotrebljavaju se i kamenje ili mineralije, koje sadrže alkalije kao fonolit, leucit i tome sl. Karakteristično je za ishod reakcije kod ovih postupaka građenje jednog alkalnog fosfata. Prema tome ovde se radi o jednom alkalnom rastavljanju. Po ovom postupku dobiva se tako zvanj renania fosfat koji se spravlja alkalnim žarenjem sirovih fosfata na temperaturama do oko 1150° .

Kod druge grupe predloga na suprot ovom stara se da se izbegnu alkalni dodaci, koji poskupljavaju proizvod i da se rastavljanje izvrši pomoću siliciumove kiseline u obliku peska ili t. sl. ili pomoću samo zemno-alkalija kao kreča ili t. sl. Delimično upotrebljava se i kreč zajedno sa siliciumovom kiselinom i to već je predloženo da se toliko kreča i siliciumove kiseline stope sa sirovim fosfatom da postane $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ jedinjenje. Ovaj postupak međutim nije imao tehničkog uspeha.

Doduše fakat je, da se pomenuto jedinjenje dobro rastvara u limunskoj kiselini ili u rastvoru amon-citrata; međutim upotrebljavajući prirodne sirove fosfate pomenuto jedinjenje ne postaje u znatnijoj meri u tehničkom pogonu.

Pri rastavljanju sirovih fosfata bez alkalija potrebno je odstraniti fluor što bolje. Sve dotle dok je fluor prisutan gradi ovaj zadnji, apatitu slična jedinjenja, koja su praktički potpuno nerastvorna. Dosadašnji pokušaji da se fluor otera ostali su tehnički bez rezultata i to u glavnom zbog dva razloga: prvo pokazali su noviji ogledi podnosioca ove prijave da se pri teranju fluora u isparljivom obliku uspostavlja ravnoteža između čvrste i gasovite faze, tako da čak ni pri temperaturama od 1400 do 1500° nije ni u kom slučaju fluor oteran. Dalje otežava u tehničkom pogonu teranje fluora ta okolnost, što prelaženje fluora iz čvrste faze u gasovitu praktično prestaje kada fosfat jako sinte ruje. Sintero vanje nastaje pri žarenju fosfata na temperaturama iznad 1300 do 1500° , jer ovde fluor deluje kao sredstvo za snižavanje tačke topljenja. Usled toga grade se u peći naslage, koje jako ometaju pogon ili ga najzad onemogućuju. Sem toga klinkeri, koji postaju tako su tvrdi, da njihovo sitnjenje polazi za rukom tek upotrebom najveće energije.

Poglavito ova dva razloga daju objašnjenje zašto dosada nije uspelo rastavljanje sirovih fosfata u tehničkom obimu, na pr. u jamastoj ili rotacionoj peći i ako

postoje različite publikacije, koje tvrde da je rastavljanje u laboratoriskim razmerama moguće. Sa ovim su u saglasnosti navodi jednog nedavno objavljenog rada (časopis »Ind. Eng. Chem.« 27 (1935) sveska za januar, strana 89) po kojima dobro ide rastavljanje pri radu sa 2.5 g dok na suprot ovom već količine od 10 g ne daju rastavljeni proizvod.

Naučnim ispitivanjem trokomponentnog sistema kreč — fosforne kiseline — silicijumove kiseline saznalo se za egzistenciju jednog daljeg jedinjenja, koje se takođe rastvara u limunskoj kiselini i citratnom rastvoru. Reč je o jedinjenju $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$.

Naročito se pokazalo, da kada se pomeša kreč i silicijumova kiselina u takvim količinama sa sirovim fosfatom da može da postane gore pomenuto jedinjenje, da se fosforna kiselina rastavlja u tehničkom pogonu samim žarenjem. Ovaj fakat je za stručnjaka naročito zbog tog potpuno neočekivan, jer kao što je gore pomenuto — mešanjem sirovog fosfata sa krečom i silicijumovom kiselinom u takvim količinama da može da se nagradi jedinjenje $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ žarenjem u tehničkom pogonu ne postizava se primetno rastavljanje.

Reakciona smeša, koja je sastavljena shodno ovom pronalasku savršeno drukče se ponaša nego smeše za rastavljanje koje su do sada predlagane pri žarenju na pr. u rotacionoj peći. Pri ovom ne nastaje stapanje. Na svaki način ne postoje u peći nikakve grudve ili naslage, nego čak i u slučajevima kada se smeša prolazno i uhvati za izvesna mesta za zidove ipak se gradi u daljem toku reakcije jedan nerastresit prašak. Na svaki način fakat je, da reakcione smeše, koje sastavljene shodno pronalasku iz sirovih fosfata, koji sadrže fluora, kreča i silicijumove kiseline, daju pri izlasku iz peći jedan proizvod, koji praktički nije sinterovan, nego je sitnozrnast, lako se može rastrljati i praktički se potpuno rastvara u limunskoj kiselini. Ovaj fakat verovatno je sa tim u vezi da ovaj proizvod sadrži samo fluora ispod 0.1%, t.j. sadržina fluora je tolika, da se praktički jedva može još sigurno dokazati.

Razlozi, zbog kojih se smeša shodno pronalasku ponaša ovako neočekivano u pojedinostima nisu još razjašnjeni. Od naročite važnosti je, kako izgleda, činjenica, što jedinjenje kreča, silicijumove kiseline i fosforne kiseline, koje postaje prema pronalasku, ima vrlo visoku tačku topljenja iznad 1750° . Sem toga izgleda da je za ovo novo jedinjenje karakteristična velika brzina postojanja još ispod njegove tačke

topljenja u čvrstoj smeši. Ova reakcija očevidno ide uz veliko povećavanje zapremine čime se objašnjava prelaz mase u rastresito, sprašeno stanje. Dalje izgleda da znatne količine silicijumove kiseline, koje se upotrebljavaju pri spravljanju smeše u odnosu shodno pronalasku, potpomažu teranje fluora u sparljivom stanju. Bilo kako bilo, u svakom slučaju polazi za rukom rastavljanje sirovih fosfata, koji sadrže fluora, pomoću žarenja, u industrijskom obimu u običajenim tehničkim pećima i da se pri tome dobije jedan proizvod koji se 100% rastvara u limunskoj kiselini pri navedenom odnosu smeše.

Temperature, koje treba upotrebiti shodno pronalasku mogu da se penju do oko 1450° . Upotreba viših temperatura i ako su dozvoljene, ni u kom slučaju nisu potrebne jer se već i ovako dobiva jedan potpuno rastvorni proizvod. Vreme trajanja reakcije samo se po sebi razume, varira prema veličini peći upotrebljene količine i upotrebljene temperature. U manjim oglednim pogonima postizava se jedan apsolutno zadovoljavajući rezultat već za jedan do dva sata, kod vrlo velikih peći moći će se valjda upotrebiti vreme od pet do šest sati. Na suprot drugim postupcima način hlađenja nema bitnog uticaja na rastvorljivost proizvoda. Može dakle da se pusti da se brzo ili lagano hladi prema potrebi.

Jedinjenje, o kojem se prema pronalasku radi t.j. jedinjenje $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$ ima u ternernom sistemu jedan izvestan interval homogenosti, t.j. ono može jednu ili više komponenata da primi gradeći mešovite kristale. Granice, u kojima se potpuno ili u glavnom gradi gore pomenuto jedinjenje, čija je formula $16\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$ jesu za CaO oko 58 do 65% za P_2O_5 oko 15 do 25% i za SiO_2 kod 15 do 25%.

U nacrtu pretstavljen je trokomponentni sistem $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ radi bolje suštine razumevanja pronalaska. krafirant interval A—B—C—D—E—F pretstavlja oblast u kome se u čistom ternernom sistemu javlja jedinjenje, koje se shodno pronalasku želi da nagradi u čistom stanju ili uz mešovite kristale. Granice se slažu sa onim, koje su obuhvaćene.

Iz crteža jasno se vidi razlika između jedinjenja koje se prijavom želi da zaštiti od jedinjenja $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$. Na binernoj strani $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ naznačene su dve tačke, koje odgovaraju jedinjenjima $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ i $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Kod sirovih fosfata po pravilu je odnos kreča prema fosfornoj kiselini između ova dva jedinjenja. Kada se dakle sirovini fosfatina dodaje silicijumova kiselina, kao što je sa

različitih strana predlagano, menja se sastav približno odgovarajući isprekidano ucrtanoj liniji, koja vodi ka SiO_2 uglu diagrama. Dobivaju se dakle kompozicije koje jako odstupaju od kompozicije koja se želi postići po pronalasku.

Samo se po sebi razume da se ovi granični brojevi odnose na čistu supstancu ne uzimajući u obzir primese. Sastav polazne smeše pri izvodenju ovog postupka upravlja se prema sastavu sirovina pri čemu treba uzeti u obzir gubitke u H_2O , CO_2 i SiF_4 koji nastaju pri žarenju. Jedinjenje o kome je reč naznačeno je najbolje sa negovim Röntgen-diagramom, koji je dat na priloženom crtežu jer se odlikuje jedinom određenom kristalnom strukturom.

Pri izvodenju gore opisanog Rhenania-postupka, postaje doduše jedno jedinjenje sa alkaliama, koje ima istu kristalnu strukturu, međutim postoji jedna jasna razlika između ova dva jedinjenja u toliko, što kod Rhenania postupka postaje jedno jedinjenje koje sadrži na jedan mol P_2O_5 približno 1 mol Na_2O odnosno K_2O , dok za postojanje ovog drugog jedinjenja praktično nisu potrebne alkalijske.

Celishodno je potreban kreč dodati kao kalciumkarbonat, krečnjak ili tome slično a siliciumovu kiselnu kao pesak ili tome slično. Ali se može upotrebiti i sam kalcium oksid ili svako drugo kalciumovo jedinjenje, koje daje pri žarenju oksid. Može se dalje kalcium oksid i siliciumova kiselina upotrebiti već u sjedinjenom stanju kao kalcium silikat ili zgura, koja se u glavnom sastoji iz ovog. Vrlo je celishodno upotrebiti takve sirove fosfate, koji su već sami po sebi bogati materijama, koje treba dodati t.j. kreču i siliciumovoj kiselini.

Kod novog postupka iznenaduje dalje to, što u polaznom materijalu prisutne količine gline, gvožđe-oksida, magnezium-

oksida ili tome slično ne utiču na tok reakcije ili na kvalitet postignutog proizvoda. Glina i oksid gvožđa mogu — kao što se pokazalo — u izvesnoj meri da zamenju siliciumovu kiselinu, kao što i magnezium oksid može da donekle zameni kreč. Čak i ako polazni materijali sadrže i veće količine gline mogu se ove iskoristiti za reakciju na ovaj način shodno pronalasku, na pr. tada, kada se za dodatak upotrebi zgura iz visokih peći za novi postupak.

Polazne materijali je celishodno je kod ovog postupka dobro izmešati pre unošenja u peć. Ovo se može izvršiti na pr. mlevenjem na suvom ili mokrom putu.

Pri izvodenju postupka sem toga celishodno je raditi u atmosferi vodene pare kao što je to već poznato.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za spravljanje veštačkih gnojiva u veliko-industriskom pogonu, naznačen time, što se jedna smeša sirovih fosfata, kreča i siliciumove kiseline, — koj sadrži oko 58 do 65% CaO , oko 15 do 25% P_2O_5 i oko 15 do 25% SiO_2 , u odnosu na čistu supstancu posle žarenja — vrlo dobro izmeša i što se na već poznat način žari na temperaturama od oko 1450°.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se jedna smeša sirovog fosfata, kreča i siliciumove kiseline, čija sadržina CaO , P_2O_5 i SiO_2 , — računato na čistu supstancu posle žarenja odgovara formuli $16\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$ ili $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$, dobro izmeša i žari na temperaturama do oko 1450° na već poznat način.

3) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što je siliciumova kiselina delom zamenjena sa glinom ili gvožđe-oksidom ili i jednim i drugim a kreč delimično sa magnezium-oksidom.



