

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 16

Izdan 1. Maja 1932.

PATENTNI SPIS BR. 8862

**Kunstdünger-Patent-Verwertungs-Aktiengesellschaft, Glarus,
Švajcarska.**

Postupak za luženje sirovog fosfata.

Prijava od 16. januara 1931.

Važi od 1. jula 1931.

Pravo prvenstva od 13. februara 1930 (Švedska).

Poznato je, da se alkalični fosfati ili miješana gnojiva, koja sadrže dušika, fosforne kiseline i eventualno kalija, proizvode luženjem sirovog fosfata sa prikladnom kiselinom uz razlučbu sadržine vapna iz sirovog fosfata kao kalcijski sulfat. Za tu se svrhu upotrebljuje ili sumporna kiselina uz sudelovanje alkalijskog sulfata ili bez takvog ili koja druga mineralna kiselina, čija je kalcijaska sol rastopiva, uz sudelovanje alkalijskog sulfata kao sredstva za taloženje vapna. Alkalijski sulfat, pretpostavno amonijski sulfat, kalijski sulfat ili kalijski bisulfat može se pri tom uzimati ili kod samoga luženja ili dodavati rastopini, koja se kod luženja sa samom kiselinom dobiva.

Poznato je i to, da se proizvode miješana gnojiva, koja sadrže rastopive fosfate, tako, da se sirovi fosfat luži sa sumpornom kiselinom i od precipitiranog kalcijskog sulfata razlučena rastopina fosforne kiseline sa amonijakom neutralizira i konačno dodaje kalijskog klorida ili amonijskog nitrata ili oboje rastopini amonijskog fosfata, iza čega se rastopina upari.

Predlagalo se je nadalje, da se u postupku razlučeni kalcijski sulfat upotrijebi za proizvodnju amonijskog sulfata njegovom pretvorbom sa amonijakom i ugljičnim dioksidom, nakon čega se dobivena rastopina amonijskoga sulfata upotrebljuje najprije kao ispirna tekućina za pranje precipitiranog kalcijskog sulfata i onda kao sredstvo za taloženje vapna kod ili iza luženja daljnjih količina sirovoga fosfata.

Nedostatak kod ovih postupaka jeste u tom, da obično kalcijski sulfat ispada u formi, koja se samo teško daje odvojiti od rastopine, ako rastopina nije vrlo razvodnjena, jer precipitirani kalcijski sulfat skupa sa rastopinom tvori srazmjerno gustu žitku masu, koja ni iza duljega stajanja ne pokazuje primjetljive tendencije, da se odvoji u sloj tekućine bez krutih tvari i podneni sloj iz krutih tvari. Zato je praktično nemoguće, dobivenu rastopinu u t. zv. Dorr-napravi ili u sličnom aparatu isprati, pa je stoga praktična upotreba takovih postupaka bila ograničena na obradbu oslobodjenih sirovina, koje daju lahko odvojivi kalcijski sulfat, ili na izvedbu postupka sa jako razvodnjenim rastopinama, koje iziskuju naknadno skupocjeno isparivanje radi odvojenja u rastopini sadržanih soli u krutoj formi.

Isti se nedostatak nalazi i kod izradbe fosforne kiseline luženjem sirovog fosfata sa sumpornom kiselinom, kod kojega se postupka stoga obično uzima srazmjerno jako razrijeđena sumporna kiselina, da se omogući odvojenje proizvađane rastopine fosforne kiseline od izlučenih kalcijskih sulfata pomoću filtracije, iza čega je bilo potrebno skupocjeno isparivanje, da se fosforna kiselina dovede u koncentraciju, prikladnu za tehničke svrhe.

Daljnji je nedostatak kod takovih postupaka luženja poteškoća, da se dobije kvantitativni dobitak fosforne kiseline, što u glavnom počiva na tom, da se kalcijski sulfat djelomično taloži kao gusti talog na

veća zrna sirovog fosfata i s tim sprječava njihovo potpuno rastapanje u lužnoj kiselini. Da se dobije dobar dobitak, moralo se je stoga kod ovakvih postupaka luženja sirovi fosfat fino samljeti i klasificirati.

Svrha je pronalaska, da ukloni navedene nedostatke i omogući dobar dobitak, a da nije potrebno odveć fino mljevenje sirovog fosfata, nadalje da omogući za luženje sve vrsti sirovog fosfata i da pri tom stvara neposredno srazmjerno jake rastopine.

Pronalazak se sastoji u bitnosti u tom, da se jedan dio u postupku dobivenih neseperiranih reakcionih proizvoda, koji se u glavnom sastoje iz rastopine fosforne kiseline i kalcijskog sulfata, dovajaju natrag u postupak i pomiješaju sa sirovim fosfatom, koji treba rastopiti, iza čega se dodaje lužna kiselina i eventualno upotrebljeni alkalijski sulfat.

Kod provođanja reakcije podržava se temperatura shodno tako visokom, da se kalcijski sulfat odvoji kao semihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), pa zadržava ovu kristaliničnu formu i u onom dijelu reakcionih proizvoda, koji se vodi u cirkulacionom optoku. Za tu je svrhu dostatno, da se podržava temperatura od jedno 80°C , ako su rastopine donekle guste i jako koncentrirane, a ta se temperatura daje lako bez vanjskoga dovoda topline podržavati u cijelom reakcionom sistemu, jer toplina reakcije nadomještava gubitke topline usljed žarenja i isparivanja vode. Usljed toga, što se temperatura ne mora podizati bitno iznad 80°C , manje je izjedanje aparata po rastopinama, nego kada se uzima viša temperatura.

Ako se za precipitiranje vapna uzima sumporna kiselina i alkalijski sulfat, treba dovesti natrag toliku količinu neseperiranih reakcionih proizvoda, da je kod njihovoga miješanja sa dodanim sirovim fosfatom nazočan izdašni suvišak slobodne kiseline, koji dostaje za potpuno rastapanje sirovog fosfata uz stvaranje monokalcijskog fosfata. Ako se luženje zbiva pomoću druge, a ne sumpore kiseline, onda se i ta kiselina dodaje prije dodavanja sredstava za taloženje, pri čem se količina natrag dovođenih reakcionih proizvoda može smanjiti. Treba ali paziti na to, da cjelokupna količina kiseline bude dostatna za rastvor sirovoga fosfata i stvaranje lahko tekućeg mulja i nakon dodatka sredstva za taloženje. Budući da je sirovi fosfat prema tomu uvijek sasvim ili svojim bitnim dijelom rastopljen, prije nego što se dometne sredstvo za taloženje rastopljenoga vapna, ne može se odvojeni kalcijski sulfat taložiti na zrna sirovoga fosfata, već pada u glavnom na u

rastopini u velikim količinama sadržane kristale semihidrata, usljed čega ovi imaju prilike, da narastu za stvaranje velikokristaliničnog kalcijski-sulfat-semihidrata, koji tvori lahko tekući mulj i kod proizvodnje razmjerno jakih rastopina.

Razlučenje kalcijskog sulfata od rastopine fosforne kiseline u onom dijelu reakcionih proizvoda, koji se ne dovodi natrag u postupak, može se provoditi poznatim metodama, ili neposredno ili iza kako se je semihidrat ohladnjivanjem ili razvodnjivanjem ili ovim obim mjerama doveo do prekrystalizacije u dihidrat.

Na priloženom nacrtu, prikazana je aparatura za proizvodnju fosforne kiseline prema pronalasku šematski. Aparatura se sastoji od pet sa spravama za miješanje providenih posuda A—E, koje su postavljene tako, da reakcioni proizvodi mogu usljed vlastite težine curiti iz jedne posude u sljedeću, zatim od sisaljke P za vođenje neseperiranih reakcionih proizvoda iz zadnje reakcione posude E u prvu posudu A, i uređaja za separiranje F za separiranje fosforne kiseline od kalcijskog sulfata u onom dijelu reakcionih proizvoda, koji odliče iz posude E, a da ne biva izravno vođen natrag u postupak. U posudu A umeće se sirovi fosfat, na koji će se postupati uz odgovarajuću količinu fosforne kiseline, koja je separirana od odvojenog kalcijskog sulfata, i još velike količine neseperiranih reakcionih proizvoda iz zadnje reakcione posude E. Količina natrag dovedene fosforne kiseline izmjeruje se u takovom omjeru prema sirovom fosfatu, da reakcioni proizvodi i nakon taloženja rastopljenoga vapna tvore lahko tekući mulj. Količina natrag dovođenih neseperiranih reakcionih proizvoda treba da iznaša 5 do 10 m^3 po toni sirovog fosfata. Smjesa malo po malo teče u posude B i C i pri tom se sirovi fosfat u nazočnoj fosfornoj kiselini rastopi sasvim ili većim dijelom. U posudi D dometne se sumporna kiselina u potrebnoj količini za taloženje rastopljenoga vapna i za izlučenje fosforne kiseline, koja može eventualno još biti nerastopljena. Istodobno sa sumpornom kiselinom može se umetnuti i tekućina za pranje, koja se je dobila kod separiranja razlučenog kalcijskog sulfata od proizvedene fosforne kiseline. Navedena se tekoćina za pranje može ali i po volji umetnuti u jednu od pređašnjih reakcionih posuda. Jer je sirovi fosfat sasvim ili većim dijelom rastopljen prije dodavanja sumporne kiseline, ne može kao kod starijih postupaka nastati gubitaka tim, da se zrna sirovoga fosfata pokrivaju kalcijskim sulfa-

tom, koji sprječava učinak lužine kiseline. Usljed velikih količina natrag dovedenih nesepariranih reakcionih proizvoda koncentracija je rastopljenoga vapna u rastopini razmjerno niska, pa se stoga kalcijski sulfat staloži u glavnom na u rastopini sadržane kristale kalcijskog sulfata, tako da reakcija daje velikozrnati, lahko taloživi precipitat, koji se filtracijom ili dekantacijom daje lahko odvojiti od rastopine, pri čem se istodobno dadu proizvađati rastopine sa 30 do 35% P_2O_5 ili dapače više, ako se upotrebljuje visokostupnjevni fosfat, sa dobitkom od preko 98%. Kalcijski sulfat daje se proizvađati kao dihidrat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kao semihidrat, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ili kao anhidrit, $CaSO_4$, prema temperaturi i koncentraciji rastopine.

Ustoprav velikih količina reakcionih proizvoda, koji se vode u optoku, nije potrebno povećanje lužnoga sistema, nego je moguće, kod dane veličine sistema postizavati dapače povišenu produkciju naprama onoj kod luženja sa do sada upotrebljenim metodama.

Aparatura i način rada jeste u načelu, kao, što je gore opisano, ako se imade proizvađati alkalijski fosfat ili miješana gnojiva, koja sadrže alkalijskog sulfata, prema pronalasku. Kod luženja sa kiselinom, čije su kalcijске soli topive, n. pr. dušičnom kiselinom, umeće se ova uz sirove fosfate i uz odgovarajuću količinu nesepariranih reakcionih proizvoda u prvu reakcionu posudu, dočim se sredstvo za taloženje, koje se može primjerice sastojati od amonijskog sulfata, uvodi u jednu od zadnjih reakcionih posuda. U cirkulacionom optoku vođeni neseparirani reakcionni proizvodi služe pri tom u glavnom kao sredstva za razrjeđivanje, ali usljed visoke sadržine već razlučenoga kalcijskog sulfata imadu i veliko znamenovanje za stvaranje velikozrnatog precipitata. Oni omogućuju i izvedbu luženja sa manjom količinom kiseline nego inače, a da ne ostane bitni dio sirovog fosfata nerastopljen.

Primjer 1. Proizvodnja fosforne kiseline.

U prvu reakcionu posudu aparature sa šest reakcionih posuda umetnulo se je fino mljevenog afričkog sirovog fosfata, fosforne kiseline i natrag dovađane neseparirane reakcione proizvode u takvom omjeru, da se je uzelo 1 litara fosforne kiseline sa 35% P_2O_5 i 6 litara nesepariranih reakcionih proizvoda na 1 kg sirovog fosfata. U petu reakcionu posudu umetnulo se je na 1 kg sirovog fosfata 1,1 kg sumporne kiseline sa spec. težinom 1,71 i 0,4

litre tekućine za pranje sa 21% P_2O_5 , koja se je bila dobila kod razlučenja fosforne kiseline od netopivih proizvoda. Kod reakcije podržavala se je temperatura od 80 do 90°C, tako da se je kalcijski sulfat odvojio kao krupnozrnati semihidrat. Iz zadnje reakcione posude ispušteni reakcionni proizvodi bili su filtrirani, a filtrirani kolač opran sa slabom fosfornom kiselinom (sa jedno 15% P_2O_5). Filtrirani kolač se je onda u slaboj fosfornoj kiselini razmuljio. Sada se je semihidrat prekrystalizirao u dihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), nakon čega se je masa filtrirala i isprala s vodom. Dobitak bio je 98,5%, a gubitak kod pranja iznosio je 0,4% cjelokupne količine fosforne kiseline u sirovom fosfatu, dočim se je glavni dio fosforne kiseline ili jedno 98% dobio neposredno sa 35% P_2O_5 .

Primjer 2. Proizvodnja miješanog gnojiva.

U prvu reakcionu posudu aparature kao kod prvoga primjera umetnulo se je fino mljevenog afričkog sirovog fosfata, dušične kiseline i neseparirane reakcione proizvode, pri čem se je uzelo 1,7 litara dušične kiseline sa 50% HNO_3 i 3,5 litara nesepariranih reakcionih proizvoda po kg sirovog fosfata. U petu reakcionu posudu dometnulo se je po kg sirovog fosfata 3,5 litara rastopine, koja se je bila dobila kod pranja prije odvojene sadre sa rastopinom amonijskog sulfata, koja je sadržala 40% $(NH_4)_2SO_4$. Cjelokupna količina $(NH_4)_2SO_4$ u dometnutoj rastopini iznosila je 1,2 kg na 1 kg sirovog fosfata. Kalcijski sulfat staložio se je kao dihidrat, pa se je mogao lahko čisto oprati od fosforne kiseline i od amonijskog nitrata ili na filteru ili u aparatu za dekantiranje pomoću rastopine amonijskog sulfata. Dobiveni kalcijski sulfat sa pranjajućom rastopinom amonijskog sulfata pretvorio se je u drugoj aparaturi sa amonijakom i ugljičnom kiselinom u amonijski sulfat i kalcijski karbonat.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za luženje sirovog fosfata sa sumpornom kiselinom ili drugom mineralnom kiselinom i alkalijskim sulfatom, naznačen tim, što se jedan dio proizvađanih nesepariranih reakcionih proizvoda dovođi natrag u proces luženja i čini djelovati na sirovi fosfat, nakon čega se dometne lužna kiselina i možda upotrebljeni alkalijski sulfat.

2. Postupak prema zahtjevu 1 za proizvodnju fosforne kiseline luženjem sa sumpornom kiselinom, naznačen tim, što se sirovi fosfat pomiješa i sa nesepariranim

lužnim proizvodima kao i sa od kalcijskog sulfata razlučenom rastopinom fosforne kiseline i u tom više ili manje potpuno rastopi, nakon čega se dodaje sumporna kiselina.

3. Postupak za luženje sirovog fosfata prema zahtjevu 1 sa mineralnom kiselinom, čije su vapnene soli topive, i alkalijским sulfatom, naznačen tim, što se najprije pomiješa jedan dio proizvađanih reakcionih proizvoda i mineralna kiselina sa sirovim fosfatom, koje ovaj rastope, nakon čega se dometne alkalijski sulfat.

4. Postupak prema zahtjevu 1 do 3, naznačen tim, što se u cijelom sistemu luženja podržava praktično konstantna temperatura od 80°C ili više, tako da se iz-

dvoji kalcijski sulfat kao semihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), pa ovu kristaličnu formu zadrži i u nesepariranim reakcionim proizvodima, uvedenim u cirkulacioni optok procesa.

5. Postupak prema zahtjevu 1 do 4, naznačen tim, što se onaj dio proizvađanih reakcionih proizvoda, koji se ne vodi natrag u proces, separira tako, da se najprije što je moguće veći dio proizvađane jakе rastopine razluči od u rastopini naplavljelog kalcium-sulfat-semihidrata, nakon čega se potonji sa prianjajućom jakom rastopinom fosforne kiseline umulji u slabijoj rastopini fosforne kiseline i u njoj dovodi do prekrystalizacije u dihidrat, a zatim separira od rastopine i čisto opere od prianjajuće fosforne kiseline.



