

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Septembra 1931.

## PATENTNI SPIS BR. 8305

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

Postupak za luženje sirovog fosfata.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 6683.

Prijava od 30. septembra 1930.

Važi od 1. januara 1931.

Pravo prvenstva od 5. oktobra 1929. (Švedska).

Najduže vreme trajanja do 31. jula 1944.

U osnovnom je patentu opisan postupak za luženje sirovog fosfata, prema kojem se na sirovi fosfat postupa sa sumpornom kiselinom ili drugim rastvorom, koji sadrži kiseli alkalijski sulfat, radi proizvodnje fosforne kiseline ili rastvorljivog fosfata, pri čem se vapno iz sirovog fosfata prevodi u nerastvorljivi kalcijski sulfat, dočim se fosforna kiselina rastvori. Luženje se pri tom izvodi tako, da se kalcijski sulfat izlučuje kao semihidrat ili nakon izlučenja grijanjem na visoku temperaturu pretvara u semihidrat i za tim rashlađenjem ili razvodnjenjem rastopine ili kroz ova oba postupka zajedno pretvara u dihidrat kalcijskog sulfata. Ovim prekrizaliziranjem kalcijskog sulfata rastvori se možda još nerastvoreni sirovi fosfat potpuno u rastvoru fosforne kiseline, tako da se može postići dobitak rastvorene fosforne kiseline, koji iznosi više nego 97% cjelokupne količine fosforne kiseline u sirovom fosfatu.

Ispostavilo se je međutim, da se rečeni visoki dobitak ne postizava uvijek. To je n. pr. slučaj, ako se kalcijski sulfat taloži najprije kao dihidrat pri niskoj temperaturi i onda grijanjem pretvara u semihidrat. U tom se slučaju istina postizava vrlo dobra ekstrakcija fosforne kiseline, prije nego što se je semihidrat prekrizalizirao u dihidrat,

ali se kod slijedećeg prekrizaliziranja opet izgubi jedan dio dobivene fosforne kiseline, što se vjerovatno ima pripisati tomu, da se u dihidratkristalima zatvori fosforna kiselina, koja se ne da isprati. Prema tomu dihidrat nakon prekrizaliziranja sadrži više nerastvorljive fosforne kiseline od najprije priređenog semihidrata.

Prema pronalasku izbjegava se ovom gubitku fosforne kiseline time, što se prekrizaliziranje semihidrata u dihidrat obavlja u rastvoru, koji sadrži slobodne sumporne kiseline ili alkalijskog sulfata. Ovakav se rastvor dobiva primjerice tako, da se luženja sirovog fosfata obavlja sa suviškom sumporne kiseline ili kisele rastopine alkalijskog sulfata u razmjeru prema sirovom fosfatu.

Ako se sirovi fosfat luži sa ekvivalentnom količinom sumporne kiseline ili kiselim rastvorom alkalijskog sulfata kod tako visoke temperature, da se kalcijski sulfat izlučuje neposredno kao semihidrat, onda će ekstrakcija fosforne kiseline biti za prvo manje dobra, jer iznosi često samo 80 do 90%. Ovako priređeni rastvor sadrži stoga još stanovitu količinu nepotrošene sumporne kiseline ili nepotrošenog alkalijskog sulfata. Kod prekrizaliziranja dje-



luje ovaj slučajni suvišak sumporne kiseline ili alkalijskog sulfata otapajuće na ostatak sirovog fosfata, te nazočnost nepotrošane sumporne kiseline odn. nepotrošenog alkalijskog sulfata sprječava nadalje gubitak fosforne kiseline kod prekrystaliziranja semihidrata u dihidrat, pa se usljed toga daje postići srazmjerno visoki dobitak fosforne kiseline bez naročitih mjera. Upotreba faktičnog suviška sumporne kiseline ili rastvora kiselog alkalijskog sulfata kod luženja ipak je i u ovom slučaju probitačna, jer se dobiva time veća sigurnost protiv gubitaka fosforne kiseline sa izlučenom sadrom.

Suvišak sumporne kiseline ili alkalijskog sulfata kod luženja sirovog fosfata prema osnovnom patentu djeluje stoga uvijek povoljno na dobitak fosforne kiseline. Naprotiv nije poželjno, da se u konačnom produktu imade suvišak sulfata, što se primjerice zbiva, kada se sirovi fosfat luži sa suviškom sumporne kiseline, a rastopina fosforne kiseline iza izlučenja kalcijskog sulfata u svrhu izradbe amonijskog fosfata neutralizira sa amonijakom, jer se onda amonijski fosfat dobiva pomiješan sa količinom amonijskog sulfata, koja odgovara suvišku sumporne kiseline.

Ovakovoj nepoželjnoj sadržini rastvorljivih sulfata u proizvađanom fosfatu daje se izbjeći tim, da se k rastopini fosforne kiseline, koja sadrži suvišak sumporne kiseline ili rastvorljivog sulfata, dodaje odgovarajuća količina sirovog fosfata, da se taj pretičak iskoristi za taloženje odgovarajuće količine kalcijskog sulfata. Praktično to znači, da se cijela količina sumporne kiseline odn. cijela količina rastvora kiselog alkalijskog sulfata najprije pomiješa sa većim dijelom ekvivalentne količine sirovog fosfata, i da se zaostatak sirovog fosfata dometne istom iza kako se je najprije tvoreni kalcijski sulfat prekrystalizirao u dihidrat, iza čega se kalcijski sulfat razluči od rastvora.

Drugi način postizavanja istoga rezultata sastoji se u tom, da se u opticaju procesa podržava suvišak alkalijskog sulfata. Ovaj se suvišak kao ledačka ostalina, koja sadrži alkalijskog sulfata, opet dobiva natrag kod isparivanja proizvađanog neutraliziranog rastvora amonijskog fosfata, koja se ledačka ostalina opet dodaje kod nastavljenog luženja ili kod prekrystaliziranja kod nastavljenog luženja izrađenog semihidrata u sadru. U ostalom se sumporna kiselina odn. rastvor kiselog alkalijskog sulfata za luženje dodaje u sirovom fosfatu ekvivalentnoj količini.

Primjer. Na 1000 gr Floridafosfata postupalo se je sa 2050 gr sumporne kiseline sa specifičnom težinom od 1.71 uz dodavanje tolike količine siabog rastvora fosforne kiseline (ispirna voda od pređašnje operacije), da je rezultat luženja bio rastvor fosforne kiseline sa sadržinom od jedno 30%  $P_2O_5$ . Luženje se je izveđalo kod temperature od jedno 60° C, usljed čega je kalcijski sulfat izlučen kao dihidrat. Reakcioni produkti ugrijali su se do 95° C, usljed čega se je dihidrat pretvorio u semihidrat.

Jedan dio semihidrat sadržavajućeg rastvora sumporne kiseline onda se je uz rashlađivanje razvodnio, tako da se je sadržina  $P_2O_5$  reducirala na 22%, pri čem je semihidrat prekrystalizirao u sadru. Isprana i osušena sadra sadržala je 1.22%  $P_2O_5$  u nerastvorljivoj formi.

Drugi dio iste rastopine razvodnjio se je na istu jakost uz dodatak amonijskog sulfata u tolikoj količini, da je razvodnjena rastopina sadržavala 5%  $Am_2SO_4$ . Kod prekrystaliziranja dobivena sadra sadržavala je u tom slučaju 0-65%  $P_2O_5$  u nerastvorljivoj formi. Treći dio rastopine fosforne kiseline sa u njoj sadržanim semihidratom razvodnjen je na slični način uz dodavanje natrijskog sulfata u takovoj količini, da je rastopina sadržala 2.5%  $Na_2SO_4$ . Kod prekrystaliziranja dobivena sadra sadržavala je u tom slučaju samo 0.56%  $P_2O_5$  u nerastvorljivoj formi. Oba potonja slučaja sravnjena sa prvim pokazuju znamenovanje toga, da se kalcijski sulfat iz semihidrata prekrystalizira u dihidrat u nazočnosti alkalijskog sulfata.

U svrhu prispodobe odfiltrirao se je jedan dio semihidrata i prao sa jakim rastvorom amonijskog sulfata, da se spriječi njegovu prekrystaliziranje u dihidrat. Pogača od filterovanja sadržala je 0.98%  $P_2O_5$  računano na količinu semihidrata.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za luženje sirovog fosfata prema patentu br. 6683, naznačen time, što se prekrystaliziranje semihidrata u sadru obavlja u rastvoru, koji sadrži slobodne sumporne kiseline ili alkalijskog sulfata.

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen time, što se cjelokupnoj količini sirovoga fosfata odgovarajuća količina sumporne kiseline ili rastvora kiselog alkalijskog sulfata najprije upotrebljuje za postupanje na jedan dio sirovoga fosfata i što se ostatak sirovog fosfata dometne istom iza prekrystaliziranja najprije razluči od rastvora.



čenog kalcijskog sulfata od semihidrata u sadru.

3. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen time, što se u procesu podržava suvišak rastvorljivog sulfata u optoku, koji se suvišak kod isparivanja izrađenog neutralizi-

ranog rastvora fosforne kiseline opet dobiva natrag u ledačkoj ostalini, i opet dodaje kod nastavljenog luženja ili kod prekrystaliziranja pri tom dobivenog semihidrata u sadru.

---

