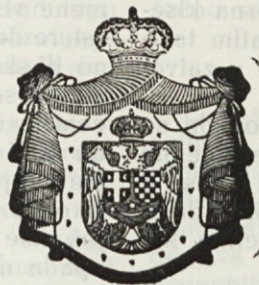


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZASTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3)

Izdan 1. Novembra 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7509

Aktebolaget Kemiska Patenter, Landskrona, Švedska.
(Pronalazač: Sven Gunnar Nordengreen, inženjer,
Landskrona, Švedska).

Postupak za proizvođenje fosforne kiseline i proizvoda, koje sadrže fosforu kiselinu.

Prijava od 27. juna 1929.

Važi od 1. aprila 1930.

Traženo pravo prvenstva od 7. jula 1928. (Nemačka).

Ovaj se pronalazak odnosi na proizvođenje fosforne kiseline i proizvoda, koji sadrže fosforu kiselinu, na pr. fosfate, rastavljanjem sirovih materija, koje sadrže fosforu kiselinu, sumpornom kiselinom u prisustvu fosforne kiseline, i pronalazak se u glavnom odlikuje time, što se rastavljanje izvodi u zatvorenom sudu i u datom slučaju na ovaj način proizvedena fosforna kiselina po poznatom načinu biva dalje prerađena u fosfat ili u druge proizvode, koji sadrže fosforu kiselinu.

Kod proizvođenja fosforne kiseline želi se, da se direktno dobije rastvor fosforne kiseline što je moguće više koncentrisan, da bi se izbeglo docnije koncentrisanje, i samo se po sebi razume, ako treba da se može direktno proizvesti jak rastvor fosforne kiseline rastvaranjem kakvog sirovog fosfata sa sumpornom kiselinom u prisustvu fosforne kiseline, da moraju biti jake kiseline, koje su upotrebljene za reakciju, jer inače voda uvedena sa ovim kiselinama dejstvuje razblažujući. Ali je upotreba jakih kiselina praćena jakim obrazovanjem pene, i ova nezdoga se otklanja, prema ovom pronalasku, izvođenjem reakcije u zatvorenom sudu. Ovim se dobija još korist, da se rastavljanje može preduzeti pri višim temperaturama, što je od značaja za dobijanje dobrog kalcium sulfat-taloga;

dalje se pokazalo, da je manja potrošnja sumporne kiseline pri rastavljanju u zatvorenim sudovima i da reakciona toplota može na ovaj način biti bolje iskorišćena. Da potrošnja sumporne kiseline bude naročito niska pri rastavljanju u zatvorenom sudu, izgleda da je u odnosnoj vezi, što su oslobođeni kiseli gasovi na pr. fluor, sprečeni da pobegnu i umesto toga su dovedeni do učešća u reakciji. Time što su gasovi i pare sprečeni da pobegnu između ostalog pri rastavljanju ugljene kiseline, zadržavaju se i iskorišćuju toplotne kiseline, koje bi inače bile odvedene sa ovim gasovima.

Pri provođenju reakcije postupa se tako, da se jedna ili više reagujućih materija dodaje jednoj ili više supstancama, koje se nalaze u zatvorenom sudu. Može se pri tom sirov materijal u sitno izdeljenom obliku dodavati kiselinama, koje se nalaze u reakcionom sudu. Ali se korisnije radi na taj način, da se dva ili više reagenasa, na pr. sirov materijal i fosforna kiselina prvo za sebe potpuno ili delimično pomešaju pre no što se izvrši konačna mešavina. Korisno se dovode u vezu oba reagensa, koji treba prvo da se pomešaju na pr. sirov materijal i fosforna kiselina postupno, na pr. po malim količinama, da bi sprečili po mogućnosti obrazovanje pene. Može se i tako

raditi, da se sirov materijal potpuno ili delimično izmeša sa količinom fosforne kiseline i sumporne kiseline, u kojoj fosforna kiselina čini glavni sastavni deo, i zatim tako dobivena mešavina da se uvede u zatvoreni sud.

Dalje se pokazalo kao dobro, da se izvesna količina sirovine i fosforne kiseline brzo odjednom ili u više mahova unese u potrebnu količinu sumporne kiseline, da bi se koncentrisanost sumporne kiseline što je moguće brže smanjila.

Kod primene sirovog materijala u čvrstom obliku ovaj se sitno izdela i razmuti u vodi ili vodenom rastvoru jedne ili više kiselina, koje imaju udela u reakciji.

Dodana fosforna kiselina može biti dobivena u prethodnom rastavljanju, najbolje sa koncentrisanošću od najmanje 15% P_2O_5 ili i potpunom ili približnom koncentrisanošću kiseline, dobivene u prethodnom toku rada iste vrste, kao gotov proizvod.

Provođenje reakcije u kružnom procesu pod stalnom ponovnom upotrebom fosforne kiseline ima znatne koristi, naročito u slučaju da je za ovo upotrebljena fosforna kiselina srazmerno jaka. Ispitivanje o veličini zrna, obrazovanog kalcium sulfatnog taloga dala su, da se pri rastavljanju u sudu (kazanu sa parom) pod pritiskom upotrebljujući određene, ne suviše jake koncentrisanosti sumporne kiseline, dobija najbolja veličina zrna za filtriranje. Kao sredstvo za razblaživanje za ove koncentracije može biti upotrebljena potpuno ili delimično fosforna kiselina. Dalje se pokazalo, da prisustvo srazmerno jakog rastvora fosforne kiseline već u početku reakcije ima po sebi koristan uticaj na obrazovanje zrna. Ovo potiče verovatno od različite rastvorljivosti kalcium sulfata u fosfornoj kiselini i u sumpornoj kiselini.

Dalje se pokazalo, da su temperatura i dodatak fosforne kiseline pri rastavljanju na taj način zavisni jedno od drugoga, što pri povišenju koncentrisanosti dodate fosforne kiseline može biti snižena temperatura, koju treba da postigne reakciona količina radi dobijanja dobrog taloga. Ovi odnosi se daju izraziti sledećom empiričkom formulom:

$$t = 120 - p.$$

pri čemu t predstavlja najmanju vrednost temperature, koja treba da se dobije pri rastavljanju i p predstavlja procenat po težini P_2O_5 u rastvoru fosforne kiseline, dane reakcionoj količini.

Ali je dobro da se temperatura održava najmanje sa 10° do 20°C više, no što to propisuje formula, naročito kod kraćeg vremena reakcije.

Ako se fosforit sa sumpornom kiselinom zagreje, to se pokazuje, da se i kod primene viška kiseline i kod povišenja temperature do na 170—180°C ne postiže potpuno ili skoro potpuno odvajanje fosforne kiseline sa sumpornom kiselinom više koncentrisanosti. Tek pri koncentrisanosti između 40 i 50 procenata po težini može uopšte biti postignuto pretvaranje od 98—99%. Ako se koncentrisanost sumporne kiseline još više poveća, to pretvaranje vrlo brzo opada na 90—95%, zatim sporije u toj meri, kako koncentrijanost rasti. Najpovoljnija koncentrisanost t. j. najveća koncentrisanost, pri kojoj se dešava srazmerno potpuno pretvaranje, za razne je sirove fosfate nešto različna i naravno zavisna je i od temperature i od viška sumporne kiseline. Što je manji ovaj višak, u toliko je niža najpovoljnija koncentrisanost. Ali se sad želi, da se rastavljanje može provesti sa što je moguće manjim viškom sumporne kiseline, da bi se s jedne strane dobila čistija fosforna kiselina i s druge strane, jer se tako pokazalo, da višak sumporne kiseline čini kalcium sulfatni talog sluzavim i njegovo odvajanje od rastvora otežava, najzad stoga, da bi se potrošnja sumporne kiseline po mogućnosti održavala što manjom. Usled toga će se upotrebljavati prilično slaba sumporna kiselina, i proizvedena fosforna kiselina će biti naravno procentualno doličnim molekularnim težinama, odgovarajući slabija. Ako se na pr. našlo, da je najpovoljnija koncentrisanost sumporne kiseline 42%, to ne može čak ni iz potpuno suvog sirovog fosfata sa takvom kiselinom biti dobivena fosforna kiselina, koja bi sadržavala više od približno 32 procenta po težini H_3PO_4 (približno odgovarajući 23% P_2O_5).

Izborom koncentrisanosti kiselina i proporcija istih tako, da molekularni odnos između H_2SO_4 i H_2O u reakcionoj mešavini odgovara približno najpovoljnijoj koncentrisanosti pri rastavljanju sa samom sumpornom kiselinom, dobija se potpuno ili skoro potpuno odvajanje. Na ovaj način može biti dobivena jaka fosforna kiselina pri istovremenom dobrom pretvaranju.

Pri praktičnom provođenju postupka pokazalo se kao dobro, da se fosfat sa sračunatom količinom fosforne kiseline uzmuti i u reakcionom sudu, u kome se nalazi sumporna kiselina, upumpa ili utisne. Sirovi fosfat reaguje naime sa fosfornom kiselinom mnogo sporije no sa sumpornom kiselinom, naročito pri običnoj temperaturi. Kod jačih koncentrisanosti fosforne kiseline mora ipak da se mešanje fosforne kiseline i sirovog fosfata preduzima sa najvećom obazrivošću. Najbolje se ovo izvodi

u kakvom naročitom sudu, u koji se fosforna kiselina i sirovi fosfat unose naizmenično i pod mešanjem. Zatim se sud brzo zatvara pre no što nastupi obrazovanje pene. Na ovaj način dobivena mešavina uvodi se tada u reakcioni sud.

Dodatak mešavine foslorne kiseline i fosfata u reakcioni sud treba, kao što je gore navedeno, da se izvede što je moguće brže, pošto se pokazalo, da se pri brzom smanjivanju koncentrisanosti sumporne kiseline dobija bolji talog. Može se i istovremeno ili naizmenično pomenuta mešavina i sumporna kiselina utiskivati ili upumpati u reakcioni sud ili uvesti na kakav drugi način. Na ovaj način je moguće, da se rastavljanje provodi neprekidno.

Za kakvoću taloženja je od velike važnosti sadržina kristalne vode u kalcium sulfatnom talogu. Sad je nađeno, da se reakcija dobro vodi na taj način, što se pri reakciji obrazovani kalcium sulfat u glavnom dobija kao CaSO_4 sa $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) ili manje ili kao anhidrit ili kao mešavina od CaSO_4 sa $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ili manje i anhidrita. Pri tom se reguliše sastav, koncentrisanost, temperatura i pritisak reakcione mešavine na taj način, što se održava dovoljno niski napon pare, da bi se sigurno dobio talog željenog oblika. Koncentrisanost sumporne kiseline u reakcionoj mešavini treba pri početku reakcije da pređe 0,10 molekula H_2SO_4 na 1 molekul H_2O .

Ali postupak po pronalasku nije ograničen na proizvođenje fosforne kiseline, nego je i naročito pogodan za proizvođenje proizvoda, koji sadrže fosforu kiselinu ili proizvoda, kod kojih se upotrebljuje proizvođenje fosforne kiseline. Može se dakle postupak zajedno sa drugim po sebi poznatim postupcima primeniti ili pri provođenju postupka i druga dodavanja činiti ili preduzimati izmene, a da se bitnost pronalaska ne promeni.

Takođe prema pronalasku proizvedena fosforna kiselina ili proizvodi, koji sadrže fosforu kiselinu su naročito podesni za proizvođenje drugih proizvoda, koji sadrže fosforu kiselinu. Kao primer takvih izmena postupka i primene neposredno ovim postupkom ili izmenjenim postupkom dobivenih proizvoda mogu biti navedeni: dvogubi superfosfat, koji je proizveden primenom fosforne kiseline, dobijene prema pronalasku, dalje superfosfat, kome je pri proizvođenju pridodata prema pronalasku dobijena fosforna kiselina, da bi se njegova sadržina u rastvorljivoj fosfornoj kiselini povisila, dalje drugi fosfati ili sredstva za đubrenje, koja sadrže fosforu kiselinu, naročito amonijum fosfat i kalium fosfat, ili mešavina od dva ili više pomenutih dvo-

gubih fosfata, superfosfata ili drugi fosfati ili sredstva za đubrenje u mešavini ili zajedno sa običnim superfosfatom.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvođenje fosforne kiseline i drugih proizvoda, koji sadrže fosforu kiselinu, kao superfosfata, dvogubih superfosfata i drugih fosfata, naročito amonijum-fosfata, i kalium-fosfata, ili mešavina od dva ili više pomenutih superfosfata, dvogubih superfosfata ili drugih proizvoda, koji sadrže fosfate ili fosforu kiselinu u mešavini ili zajedno sa običnim superfosfatom rastavljanjem sirovina, koje sadrže fosforu kiselinu sa sumpornom kiselinom u prisustvu fosforne kiseline, naznačen time, što se rastavljanje izvodi u zatvorenom sudu i u datom stučaju dobijena fosforna kiselina biva dalje prerađivana po sebi poznatom načinu, u proizvode, koji sadrže fosforu kiselinu.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što u mešavini sumporne kiseline, fosforne kiseline, i sirovine, koja sadrži fosforu kiselinu, celokupna sadržina u fosfornoj kiselini, izražena sa P_2O_5 , sačinjava najmanje 15% težine mešavine.

3. Postupak po zahtevu 1 ili 2 naznačen time, što se jedna ili više materija, koje učestvuju u reakciji, dodaju supstanci ili ostalim supstancama, koje se nalaze u zatvorenom sudu.

4. Postupak po zahtevu 1—3 naznačen time, što se dve ili više supstanci, koje učestvuju u reakciji, mešaja za sebe potpuno ili delimično, pre no što se vrši konačna mešavina.

5. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 4 naznačen time, što se sirovina potpuno ili delimično meša sa fosforom kiselinom ili sa mešavinom fosforne kiseline i sumporne kiseline, u kojoj fosforna kiselina sačinjava glavni sastavni deo, i tako dobivena smeša se uvodi u zatvoren sud, koji sadrži materiju ili materije, koje učestvuju u reakciji.

6. Postupak po zahtevu 1—5, kod koga se polazi od sirovine u čvrstom obliku, koja se fino izdeli, naznačen time, što se sirovina muti u vodi ili vodenom rastvoru jedne ili više kiselina, koje učestvuju u reakciji.

7. Postupak po zahtevu 1—6 naznačen time, što se dodaje fosforna kiselina, koja ima približno ili potpuno koncentrisanost kiseline, dobijene kao konačni proizvod u ranijem istovetnom toku rada.

8. Postupak po jednom od zahteva 1—7 naznačen time, što reakciona mešavina za

vreme rastavljanja dostiže najmanje temperaturu od 80° (u datom slučaju se dovodi toplota).

9. Postupak po zahtevu 1—8, kod kojeg se upotrebljuje sirovina, koja sadrži kakov kalcium, naznačen time, što se izborom reakcionih komponenata, koncentracije, temperature i priliska za vreme pretvaranja održava tako nizak napon pare, da se pri

reakciji obrazovani kalcium-sulfat u glavnom taloži kao CaSO_4 sa $\frac{1}{2}$ H_2O ili manje, ili kao anhidrit ili kao smeša CaSO_4 sa $\frac{1}{2}$ H_2O ili manje i anhidrita.

10. Postupak po zahtevu 9 naznačen time, što molekularni odnos između H_2SO_4 i H_2O u reakcionoj mešavini u početku reakcije prelazi 0,10 molekula H_2SO_4 na 1 molekul H_2O .