



# PATENTNI SPIS BR. 12431

Tvornica hemiskih proizvoda u Hrastniku d. d., Celje, Jugoslavija.

(Pronalazač: Ing. Knop Vojo, inž. hem., Celje, Jugoslavija.)

Postupak za izradu superfosfata ili istome sličnog gnojiva.

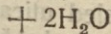
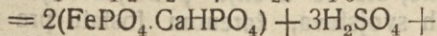
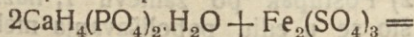
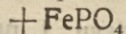
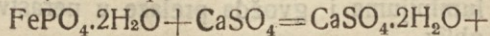
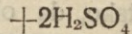
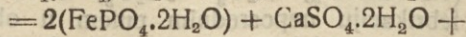
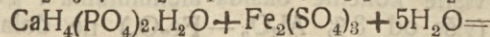
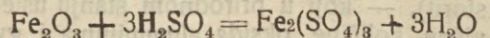
Prijava od 9 avgusta 1935.

Važi od 1 decembra 1935.

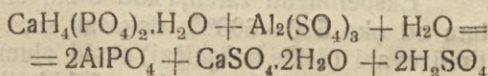
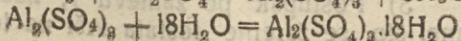
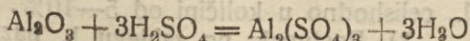
Pronalazak se odnosi na izradu superfosfata ili istome sličnog gnojiva iz sirovih fosfata (fosforita), koji usled velikih količina oksida aluminija i gvožđa, redovno ne dolaze u obzir za fabrikaciju superfosfata. Bitnost pronalaska sastoji se u tome, da se sirovi fosfat podvrgava jakom žarenju.

Poznata je činjenica, da se za izradu superfosfata ne može upotrebiti sirovi fosfat, koji ima veću sadržinu oksida gvožđa i aluminijuma od 3%. Uzrok leži u tome, što se ovi oksidi rastvaraju u sumpornoj kiselini i nastali sulfati reagiraju sa onom u vodi rastvorljivom fosfornom kiselinom, koja je nastala putem razlaganja sa sumpornom kiselinom, te se stvaraju fosfati aluminijuma i gvožđa (ferri—), koji nisu rastvorljivi u vodi, te ni (ili samo malo) u 2%-noj limunskoj kiselini, prema sledećim jednačinama:

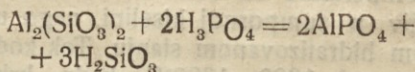
a.)



b.)



c.)



Prema tome vidljivo je iz ovih jednačina, da rastvorljivi sulfati aluminijuma i gvožđa poništavaju u vodi rastvorljivu fosforu kiselinu, koja je nastala prilikom procesa, stvarajući u vodi i u 2%-noj limunskoj kiselini nerastvorljive, dakle za biljku skoronekorisne, fosfate aluminijuma i gvožđa.

Mnogobrojni eksperimenti sa takvim fosfatima, naročito sa žutim dalmatinskim fosfatima, koji su imali 27—30%  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 8—17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pokazali su, da se kod normalnog fabričkog postupka sa sumpornom kiselinom od 52—54°Be, ne dobija obična porozna i nedovoljno suva masa kao kod normalnih, merkantilnih, sirovih fosfata, jer nastaje izvesna sasvim neupotrebljiva blatna masa, koja se uopšte ne suši. Kod upotrebe slabije sumporne kiseline od 42—45°Be nastane posle dva-tri časa lepljiva žučkasto-mrka masa — slična staklarskoj masi —, koja se iz kotla uopšte ne može izvaditi. Nakon ležanja od oko 24 sata ova se lepljiva masa stvrdne u belu poroznu masu, koja je vanredno tvrda i koja se uopšte ne može izvaditi. Prvo nastala žučkasto mrka masa, odmah analizovana, imala je oko 12% u vodi rastvorljive fosforne kiseline, dok posle 24 sati ležanja nastala tvrda

masa imala je samo 1% u vodi i oko 4% u limunskoj kiselini rastvorljive fosforne kiseline.

Dakle gornja su izlaganja time potvrđena. Nastali rastvorljivi sulfati aluminijuma i gvožđa poništili su u vodi rastvorljivu fosforu kiselinu i stvorili su nerastvorljive fosfate aluminijuma i gvožđa, što se može utvrditi na beloj boji dobivene tvrde mase, pošto kako je to poznato, ferrifosfat ima sasvim belu boju.

Iz istog razloga fosfati, koji sadrže veću količinu oksida gvožđa i aluminijuma, nisu sposobni, da se pri preradi dodaju normalnim, merkantilnim, sirovim fosfatima, koji imaju manje od 3% oksida gvožđa i aluminijuma.

Pronalazač je našao, da oksidi aluminijuma i gvožđa pomenutih (žutih dalmatinskih) fosfata putem jakog žarenja prelazi u drugi oblik, u kojem nisu više rastvorljivi u sumpornoj kiselini, dakle ne mogu više tvoriti rastvorljive fosfate ( $Al_2(SO_4)_3$  i  $Fe_2(SO_4)_3$ , koji bi mogli poništiti u vodi rastvorljivu fosforu kiselinu, stvarajuće nerastvorljive fosfate ( $AlPO_4$  i  $FePO_4$ ).

Ekperimenti žarenja kod nižih temperatura od oko 500—600°C, dokazali su, da hidratizovani (dakle boksitični) oksid aluminijuma u žutim fosfatima nakon dehidratizacije kod temperature od 500—600°C više je rastvorljiv u sumpornoj kiselini, nego u prirodnom hidratizovanom stanju. Tek kod temperature od 1000—1200°C, kada kristalna mreža aluminijevog hidrata prelazi u kristalnu mrežu korunda, postaje oksid aluminijuma sasvim nerastvorljiv u kiselinama. Kod oksida gvožđa je stvar malo drukčija: ovde povećanje nerastvorljivosti u kiselinama čini sa povećanjem temperature nekakvu linearnu funkciju. Analogno važi isto tako za hidratizovani silicijum dioksid ( $xSiO_2 \cdot yH_2O$ ), za glinu ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) kao i za ceolitični  $SiO_2$ . Već kod niskih temperatura prelazi hidratizovani silicijum dioksid u  $\alpha$ -kvarc, koji kod 575°C prelazi u  $\beta$ -kvarc; kod 870°C prelazi  $\beta$ -kvarc u  $\beta$  tridimit, koji je već izričito nereaktivan. Žuti fosfati (dalmatinski) sadrže samo malu količinu gline.

Prema ovom pronalasku može se iz žarenih žutih fosfata proizvoditi fosfatno gnojivo, koje je identično ili vrlo slično superfosfatu, jer, kako je pomenuto, u dovoljno jakom žarenom stanju oksidi aluminijuma i gvožđa kod hemiskog procesa više ne mogu smetati, pošto nisu više rastvorljivi u sumpornoj, kiselini i stoga ne mogu više reagirati sa fosforom kiselinom.

Da bi materijal kod izrade u kotlu ili u podrumu dobivao ista fizikalna svojstva, kao što ima superfosfat izrađen na običan način, (koji ima u kotlu ili u podrumu finu

poroznu strukturu kao na pr. hleb) primeša se prema ovom pronalasku žarenom žutom fosfatu pre razlaganja dovoljna količina materije, koja prilikom dodira sa kiselinom razvija plin na pr. krečnjak ili slično, koji zatim usled razvijene ugljene kiseline prouzrokuje porozan oblik mase u kotlu ili u podrumu, koja se onda može lako izvaditi.

Prema ovom pronalasku omogućeno je žute žarene fosfate dodati sirovim merkantilnim fosfatima, koji sadrže manje od 3% oksida gvožđa i aluminijuma, ako sadrže dovoljnu količinu materije, koja u dodiru sa kiselinom razvija plin. U ovom slučaju odvojeni dodatak materije za razvijanje plina, kao  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $K_2CO_3$  i t. d. nije potreban.

Primer izvođenja postupka:

Pri temperaturi između 1000—1200°C žarenom žutom fosfatu, dalmatinskog porekla, sa sadržinom od 33%  $P_2O_5$  i 12%  $Al_2O_3$  —  $Fe_2O_3$  dodaju se 5—10% krečnjaka, te se dalje radi na sasvim isti način, koji je poznat kod fabrikacije superfosfata sa kiselinom od 52°Bé. Dobija se lep porozan produkt, koji se može lako iz kotla izvaditi i koji ima u gotovom stanju sledeću sadržinu:

12—13% u vodi rastvorljive fosforne kiseline ( $P_2O_5$ )

16—17% u 2%-noj limunskoj kiselini rastvorljive fosforne kiseline ( $P_2O_5$ )

18—19% celokupne fosforne kiseline ( $P_2O_5$ )

Ovaj pronalazak ima veliki nacionalno-privredni značaj za one države, koje raspolazu samo takvim sirovim fosfatima, koji prema poznatom neposrednom postupku za izradu superfosfata nisu upotrebljivi, te na osnovu ovog pronalaska omogućeno ih je iskoristiti u nacionalno-privredne ciljeve.

#### Patentni zahtevi:

1) Postupak za izradu superfosfata ili istome vrlo sličnog gnojiva na inače poznat način, naznačen time, što se sirovi fosfat (fosforit), — koji u prirodnom stanju usled suviše količine oksida aluminijuma i gvožđa (više od 3%  $Al_2O_3$  —  $Fe_2O_3$ ) ne dolazi za fabrikaciju neposrednim putem u obzir — podvrgava jakom žarenju tako, da oksidi aluminijuma i gvožđa prelaze u nerastvorljiv oblik.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se u cilju poboljšavanja mehaničkih svojstava, žarenom fosfatu pre razlaganja dodaju sredstva, koja usled uticaja kiseline razvijaju plin, kao na pr. krečnjak ili sl., celishodno u količini od 5—10%.

3) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se žarenje fosfata vrši na tempe-

raturi iznad 600°C, celishodno između 1000—1200°C.

4) Oblik izvođenja postupka, po zahtevu 1—2, naznačen time, što se prirodnim fosfatima koji sadrže manje od 3%  $Al_2O_3$  —  $Fe_2O_3$  pre razlaganja dodaje veća ili manja količina žarenih fosfata, koji imaju veću količinu oksida aluminijuma i gvožđa.

5) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—2, odn. 4, naznačen time, što se prirodnim fosfatima prilikom mešanja sa žarenim fosfatima ne dodaju sredstva, koja mogu razviti plin, ako sami sadrže u dovoljnoj količini takve materije, kao na pr.  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $K_2CO_3$  i t. d.

KLASA 16

IZDAN 1 APRILA 1937.

# PATENTNI SPIS BR. 13048

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

Postupak za spravljanje vatriškog gnojiva.

Prijava od 18. januara 1936.

Vešt od 1. septembra 1936.

Priznanje prava prednosti od 26. marta 1935 (Nemačka).

U ovom slučaju je rečeno da se prirodnim fosfatima koji sadrže manje od 3%  $Al_2O_3$  —  $Fe_2O_3$  pre razlaganja dodaje veća ili manja količina žarenih fosfata, koji imaju veću količinu oksida aluminijuma i gvožđa.

U pogledu dobivanja gnojiva iz prirodnih fosfata dve grupe. Kod prve upotrebljavaju se prirodni fosfat i kreča ili kreča i silicijumova kiselina. Kod druge upotrebljavaju se prirodni fosfat i kreča ili kreča i silicijumova kiselina i gvoždasti oksid.

Kod druge grupe postupak se sastoji od toga da se prirodni fosfat i kreča ili kreča i silicijumova kiselina i gvoždasti oksid mešaju i zatim razlagaju u vatriškoj peći pri temperaturi od 1000—1200°C.

Postupak se sastoji od toga da se prirodni fosfat i kreča ili kreča i silicijumova kiselina i gvoždasti oksid mešaju i zatim razlagaju u vatriškoj peći pri temperaturi od 1000—1200°C.

U ovom slučaju je rečeno da se prirodni fosfat i kreča ili kreča i silicijumova kiselina i gvoždasti oksid mešaju i zatim razlagaju u vatriškoj peći pri temperaturi od 1000—1200°C.

Postupak se sastoji od toga da se prirodni fosfat i kreča ili kreča i silicijumova kiselina i gvoždasti oksid mešaju i zatim razlagaju u vatriškoj peći pri temperaturi od 1000—1200°C.

