

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 16



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 septembra 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10356

Odda Smelteverk A/S i Johnson Erling, hemičar, Odda, Norveška.

Postupak za spravljanje sredstava za djubrenje, koja sadrže azota, fosforne kiseline i kalijuma.

Prijava od 20 oktobra 1932.

Važi od 1 marta 1933.

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za spravljanje svestrano dejstvujućih sredstava za dubrenje, t. j. takvih, koja sadrže azota, fosforne kiseline i kalijuma.

Po pronalasku sirovi fosfat biva, pomoću viška azotne kiseline od 40—70%, preveden u rastvor kalcijum nitrata, koji sadrži nešto slobodne azotne kiseline i slobodne fosforne kiseline, i iz ovog rastvora pomoću hladenja biva iskristalizovan i izdvojen veliki deo rastvorenog kalcijum nitrata kao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

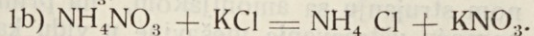
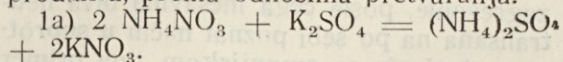
Osnovnoj lužini, koja je dobivena po izdvajanju kalcijum nitrata, bivaju dodate kalcijumove soli i mešavina biva neutralisana amonijakom i dovedena do sušenja, čime se neposredno dobivaju svestrani produkti sredstava za dubrenje.

Azot iz nitrata, koji se nalazi u lužini, i koji je prisutan delimično kao suvišna slobodna azotna kiselina, a delom kao zaostali kalcijum nitrat, prelazi usled neutralisanja amonijakom u amonijum nitrat. Pored toga neznatne količine kalcijum nitrata u lužini daju povoda za obrazovanje nešto dikalcijum fosfata.

Ova se prijava odnosi naročito na takvo odmeravanje viška azotne kiseline, koji se koristi pri rastvaranju sirovog fosfata, kao i odmerene količine dodate kalijeve soli, prvenstveno kalijum sufata ili kalijum hlorida, da bivaju dobivena neposredno koncentrisana sredstva za dubrenje, izjednačenog sastava u odnosu na pojedine kompo-

nente dubriva (azot, fosforna kiselina i kalijum) i to sa odličnim fizičkim osobinama (sposobnost za posipanje, postojanost za ležanje itd.).

U tom cilju pri rastvaranju sirovog fosfata biva korišćen takav višak azotne kiseline, da rastvor, koji zaostaje po izdvajanju kristalizovanog kalcijum nitrata, sadrži između $\frac{2}{5}$ i $\frac{1}{5}$ azota, koji se želi u konačnom produktu, koji postaje po neutralisanju pomoću amonijaka. I dodatak kalijevih soli biva tako odmeren, da je jednak bar amonijum nitratu, koji se nalazi u konačnom produktu, prema odnosima pretvaranja.



Niže je postupak objašnjen na jednom primeru: 100 delova sirovog fosfata sa sadržinom od 35% P_2O_5 , 76,4% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i 10% CaCO_3 bilo je rastvoreno u azotnoj kiselini od 54% uz upotrebu od 20% viška preko količine, koja je potrebna za obrazovanje kalcijum nitrata i slobodne fosforne kiseline. Količina azotne kiseline je iznela 235,2 dela.

Po kristalisanju od približno 90% od kalcijum nitrata, koji se sadrži u rastvoru, bio je dobiven rastvor fosforne kiseline (osnovna lužina) sa sadržinom od: približno 22% P_2O_5 , približno 3,4% N kao slobodna azotna kiselina, približno 1,6% N kao kalcijum nitrat. Na sto delova ovoga rastvora bilo je kao čvrsta so dodato:

alternativa a: 40 delova 50%-nog kalijum sulfata,

alternativa b: 40 delova 60%-nog kalijum hlorida, posle čega je mešavina neutralisana pomoću amonijaka i dovedena do sušenja.

1. Kod upotrebe kalcijum sulfata po alternativni a bilo je dobiveno: 120 delova produkta sa sadržinom od: približno 15% azota (od čega 10,8% amonijakov azot i 4,2% azot iz nitrata), približno 18,8% fosforne kiseline (P_2O_5) uglavnom rastvorljive u vodi, približno 16,5% kalijuma (K_2O), dakle ukupno 50,0% hranljivih materija za biljke.

Neznatna količina kalcijuma, koja postoji u osnovnoj lužini, u produktu se javlja delom kao dikalcijum fosfat, a delom kao kalcijum sulfat (gips).

Ova jedinjenja su od značaja po povoljne fizičke osobine produkta, a da ipak pri malim količinama istih koncentrisanost sredstva za đubrenje ne bude znatnije smanjena.

2. Kod upotrebe kalijum hlorida po alternativni b biva dobiveno: približno 120 delova produkta sa sadržinom od približno 15,0% azota (od čega 10,8% amonijakovog azota i 4,2% nitratovog azota), približno 18,5% fosforne kiseline (P_2O_5) uglavnom rastvorljive u vodi, približno 20,0% kalijuma (K_2O) dakle ukupno 53,5% hranljivih materija za biljke.

Spravljanje konačnih produkata biva podesno kontinualno sprovedeno na taj način, što odmerena količina kalijumove soli biva rastvorena u ponovnoj lužini, odnosno biva s njome izmešana, podesno uz malo zagrevanje, posle čega mešavina biva neutralisana na po sebi poznat način u suprotnom strujanju sa amonijakom, na primer pomoću uštrcavanja mešavine u vidu kapljica u amonijačnu atmosferu, pri čemu jednovremeno usled toplote razvijene neutralisanjem, a u datom slučaju u vezi sa dopunskim dovodom toplote spolja, može da se izvrši isparavanje vode tako, da neposredno postaje gotov, suv zrnasti produkt. Ukupna količina vode, koja prema navedenim primerima za svakih 100 delova gotovog proizvoda treba da se ukloni, iznosi 30 do 35 delova.

Lako je razumljivo, da se sastav postignutih produkata može menjati u veoma širokim granicama, prema upotrebljenom višku azotne kiseline i primenjenoj količini kalijumove soli.

Pored toga neka bude primećeno, da se dodavanje poslednje (kalijumove soli) može izvesti tek po neutralisanju amonijakom, no ipak pre no što produkt neutralisanja bude potpuno suv.

Time, što na gore opisani način radi rastvaranja sirovog fosfata biva primenjen višak azotne kiseline, koji odgovara količini nitratovog azota, koja se želi u konačnom produktu, i time što količina dodate kalijeve soli biva tako odmerana, da kalijeva so bar stehiometrički odgovara količini amonijum nitrata, koja se sadrži u produktu neutralisanja, biva na daleko jednostavniji način, no po do sada korišćenim postupcima, dobiveno svestrano sredstvo za đubrenje podesnog izjednačenog sastava. Po ranijim postupcima su iz, za sebe spravljane, fosforne kiseline i iz azotne kiseline neutralisanjem amonijakom zasebno spravljeni amonijum fosfati i amonijum nitrat, iz kojih su naknadno naročitim postupkom mešanja uz dodatak kalijeve soli spravljana svestrana sredstva za đubrenje.

Još koncentrisanija sredstva za đubrenje, no što su gore opisana, bivaju dobivana, ako se osnovna lužina pre svoje dalje prerađevanja oslobodi kalcijuma, koji se u njoj sadrži. Ovo se može izvesti na po sebi poznat način taloženjem u obliku kalcijum hlorida ili kalcijum fluorida. Za taloženje u vidu sulfata može biti korišćena sumporna kiselina ili rastvorljivi sulfati, prvenstveno kalijum sulfat ili amonijum sulfat odnosno odgovarajući bisulfati. Za taloženje kalcijuma u obliku fluorida dolaze u obzir fluorovodonična kiselina ili rastvorljivi fluorida, kalcijum fluorida ili amonijum fluorida, odnosno mešavina oba ova fluorida.

Kod upotrebe amonijum sulfata kao sredstva za taloženje može ovo jedinjenje na po sebi poznat način biti ponovo dobiveno iz taloga gipsa postupanjem istoga amonijakom i ugljenom kiselinom. Tako dobiveni 20—25%-ni rastvor amonijum sulfata može, kao što je po sebi poznato, najbolje pri temperaturi od 90°—100° C, poslužiti direktno za taloženje i da talog gipsa bude filtrovan pri 30—40° C. Na sličan način može, kod taloženja kalcijuma pomoću fluorida da bude ponovo dobivena mešavina kalcijum fluorida i amonijum fluorida, i da ponovo služi za taloženje.

Bez daljeg je jasno, da po ovom postupku bivaju dobivena sredstva, za đubrenje, visoke vrednosti, iz kojih su uklonjene sve balastne materije, bez vrednosti, upotrebom manje od 1/10 količine sredstva za taloženje, koje su prema ranijim postupcima za ovaj cilj potrebne, pošto po ovom postupku približno 90% kalcijuma sirovog fosfata biva uklonjeno još u početku, i to kao važan kalcijum nitrat. Pri tome se ima dalja korist, da treba ispirati samo 1/10 ranije količine taloga. Aparatura za filtriranje i ispiranje biva dakle znatno uprošćena, i gubitci usled ispiranja bivaju umanjeni. Usled

male količine taloga može se obaranje preduzimati iz daleko koncentrisanijih tečnosti no što je to bio slučaj kod ranijih postupaka. Količina vode, koja mora biti uklonjena, da bi se konačni produkt doveo do sušenja jest used toga samo jedan razlomljeni deo vode, koju je trebalo uklanjati kod ranijih postupaka.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje sredstava za dubrenje, koja sadrže azota, fosforne kiseline i kalijuma, naznačen time, što iz sirovog fosfata i viška azotne kiseline, podesno od 40—70%, biva spravljan kalcijum nitrat i slobodna fosforna kiselina kao i rastvor, koji sadrži slobodnu azotnu kiselinu i iz kojeg najveći deo kalcijum nitrata biva hlađenjem iskristalizovan i izdvojen,

posle čega zaostali rastvor biva pomešan sa kalijumovim solima i mešavina biva neutralisana amonijakom i dovedena do sušenja, pri čemu višak azotne kiseline, koji je korišćen za rastvaranje sirovog fosfata, biva tako odmeren, da osnovna lužina sadrži $2/5$ — $1/5$ ukupnog azota, koji se želi u gotovom konačnom produktu, i što količina dodate kalijumove soli biva tako regulisana, da je ista bar stehiometrički ekvivalentna količini amonijum nitrata sadržanoj u konačnom produktu.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što kiselina osnovna lužina, pre no što bude podvrgnuta daljem postupanju, na po sebi poznat način biva oslobođena od kalcijuma koji se u njoj sadrži, pomoću taloženja u obliku sulfata ili fluorida.

