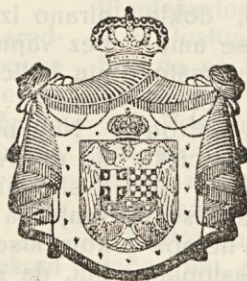


KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 16



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Maja 1929.

PATENTNI SPIS BR. 5791

Frans Georg Liljenroth, inženjer, Stockholm, Švedska.

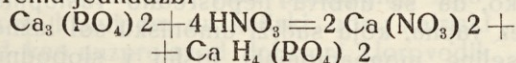
Postupak za izradbu miješanih gnojiva.

Prijava od 4. decembra 1927.

Važi od 1. aprila 1928.

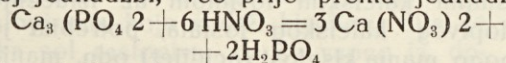
Traženo pravo prvenstva od 14. decembra 1926. (Švedska).

Već se je predlagala izradba miješanog gnojiva izluženjem sirovoga fosfata sa dušičnom kiselinom radi stvaranja rastopine kalciskog nitrata i monokalciskog fosfata prema jednadžbi



pa da se onda vapno kao kalciski sulfat obori dometkom amoniskog sulfata, čime bi se nakon razlučenja kalciskog sulfata i isparivanja rastopine imala dobiti mješavina amoniskog nitrata i amoniskog fosfata.

Po iskustvima pronalaznika opisani postupak ne daje željenoga rezultata. Pokazalo se je, da izluženje ne biva prema navedenoj jednadžbi, već prije prema jednadžbi



ili svakako tako, da se u rastopini uvijek dobiva stanovita količina slobodne fosforne kiseline. Kada se ova rastopina pomiješa s dostatnom količinom amoniskog sulfata, obori se vapno posvema kao kalcijev sulfat i dobiva rastopina, koja sadrži amoniskog nitrata i slobodne fosforne kiseline. Ako se pokuša ispariti ovu rastopinu do suha, raspada se međutim amoniski nitrat usljed čega nastaju znatni gubitci dušika.

Pronalazak se odnosi na postupak, prema kojem se dobiva mješano gnojivo izluženjem sirovoga fosfata pomoću kiseline, čija je kalciska sol rastopiva, a postupak je tehnički provediv i omogućuje izradbu miješanih gnojiva s visokom percentualnom

sadržinom djelotvornih sastavina. Pronalazak se u bitnosti sastoji u tom, da se sirovi fosfat s kiselinom izluži tako, da se dobije rastopina, koja sadrži kalijeve soli i slobodne fosforne kiseline i da se vapno iz ove rastopine obori pomoću jednoga ili više rastopivih sulfata, dok rastopina ostaje kisela, iza čega se oborina razluči i rastopina onda neutralizira i ispari.

Kao kiselina može se uzeti dušična kiselina, solna kiselina ili koja druga, koja može rastopiti sirovi fosfat i čija je kalcijeva sol rastopiva. Uzima se kiselina u tolikoj količini, da se praktično uzeto, u rastopini dobiva cijela ili barem najveći dio fosforne kiseline, koja uz to sadrži rastopivu kalcisku sol upotrebijene kiseline. Za obaranje vapna iz dobivene kisele rastopine, iza kako se je do potrebe razlučila od nerastopljenih ostataka, uzima se amoniski sulfat, kaliski sulfat, natriski sulfat, kaliski bisulfat, natriski bisulfat itd. Ne treba uzeti više sulfata, nego je potrebno za potpuno oborenje vapna, ali nema zapreke, da se dometne i više, pri čem je onda višak sadržan nepromijenjen u konačnom proizvodu. Vapno se obara kao kalciski sulfat, pa kada se primjerice uzme dušična kiselina za izluživanje i amoniski sulfat za obaranje, imade u rastopini u glavnom amoniskog nitrata i slobodne fosforne kiseline. Takova se rastopina, koja sadrži slobodne fosforne kiseline, kako je gore rečeno, ne da ispariti, već se mora najprije neutralizirati jed-

nom bazom, koja sa fosfornom kiselinom tvori rastopivu sol, a za tu je svrhu prikladna baza amonijak. Sredstvo za neutralizaciju se ali ne može dometnuti, dokle imade unutra kalciskog sulfata, jer se amoniski fosfat u neutralnoj ili bazičnoj rastopini odmah s kalciskim sulfatom pretvori u amoniski fosfat uz obaranje netopivog kalciskog sulfata. Stoga se mora kalciski sulfat razlučiti od kisele rastopine, pa tek onda dodati amonijaha ili drugo sredstvo za neutralizaciju sve dok rastopina ne postane neutralnom, nakon čega se rastopina konačno ispari pa se dobiva miješana sol, koja se u navedenom primjeru sastoji iz amoniskog nitrata i amoniskog sulfata, monokalciskog fosfata, već prema količini amonijaka, koja se je dodala. Tim se načinom može dobiti konačni produkt, koji sadrži oko 20% P_2O_5 i 24 do 28% N_2 .

Hoće li se tim načinom izraditi miješano gnojivo, koje uz to sadrži i kalija, može se ili običnim načinom navedeni ispareni produkt pomiješati s materijalom, koji sadrži kalija ili se pak može taj materijal dodati već prije isparivanja, a eventualno već tekućini lužine. Ako se n. pr. doda u odgovarajućoj količini kaliskog klorida, može se dobiti miješano gnojivo, koje sadrži primjerice jedno 17% N_2 , 13% P_2O_5 i 21% K_2O .

Ako se za obaranje vapna mjesto amoniskog sulfata uzme kaliski sulfat, dobivaju se miješane soli, koje uz fosfornu kiselinu i dušik sadrže i kalija. Ako se vapno obori n. pr. pomoću kaliskog sulfata, može se dobiti produkt, koji sadrži oko 34% K_2O i osim toga jedno 17% F_2O_5 i jedno 10% N_2 . Istovremenom uporabom amoniskog sulfata i kaliskog sulfata za obaranje daje se po volji sadržina K_2O sniziti i istodobno sadržina dušika i fosforne kiseline povisiti. Tim se načinom daje u konačnom produktu sadržina triju za biljke potrebnih elementa unutar širokih granica varirati. Ako bi bila poželjna srazmjerno visoka sadržina fosforne kiseline, mogao bi se jedan dio lužne tekućine nadomjestiti sumpornom kiselinom ili bisulfatom; želi li se naprotiv srazmjerno visoka sadržina dušika, može se uzeti više dušične kiseline, nego je potrebno za topljenje vapna, ili oboriti jedan dio vapna sa sumpornom kiselinom ili bisulfatom ili pak dodati više rastopine amoniskoga sulfata, nego što je potrebno za potpuno izlučenje vapna. Hoće li se napokon povisiti sadržina kalija, može se istim načinom dodati više kaliskog sulfata.

Mjesto da se, kako je gore opisano, dodaje razlučno sredstvo iza izlučenja, može se ono ili jedan njegov dio dodati neposredno kod procesa izlučivanja, pri čem se

topivo vapno usljed dodanog razlučnog sredstva obori, već prema tomu, kako nastaje odnosna kaliska sol tako, da kombinirano izlučenje i obaranje daje rastopinu bez vapna, ili rastopinu, koja sadrži manju količinu vapna nego rastvoreni sirovi fosfat.

Nije potrebno, da se uzmu lužne kiseline u ekvivalentnoj količini, sadržini vapna u sirovom fosfatu, već se može kod izlučivanja sa samim kiselim lugom raditi s manjom kiseline od 15 do 20%, a ipak postići, da se rastopivo vapno praktično potpuno rastopi — najveći dio kao kalijaska sol kiselog luga, a ostatak t. j. pretičak nad lužnom kiselinom kao monokalcijski fosfat. Izlučivanjem dobivena rastopina sadrži u ovom slučaju kalisku sol lužne kiseline, monokalcijski fosfat i slobodne fosforne kiseline. Onda se postupa, kako je gore navedeno, t. j. vapno se dodavanjem sulfata, primjerice amoniskog sulfata, obori, oboreni se kalciski sulfat izluči i rastopina primjerice amonijakom neutralizira i onda ispari. Ako se sredstvo za razlučbu, n. pr. amoniski sulfat, uzme skupa sa lužnom kiselinom, može se raditi s još većim manjom lužne kiseline (jedno 25 do 30% mjesto 15 do 20%), nego ako se razlučno sredstvo doda nakon razlučbe. To se osniva na tom, jer se vapno, kada se sredstvo za razlučbu uzima skupa sa lužnom tekućinom, odmah veže kao kalciski sulfat tako, da se dobiva neposredno rastopina bez vapna, koja sadrži amonisku sol lužne kiseline monoamoniski fosfat i slobodnu fosfornu kiselinu i eventualno nepotrošenog razlučenog sredstva, namjesto rastopine, koja sadrži kalcisku sol lužne kiseline monokalcijski fosfat i slobodne fosforne kiseline, kako biva, kada se sredstvo razlučbe dodaje istom iza izlučenja.

Da se spriječi pretvorba monoamoniskog sulfata u rastopini prvopomenute vrsti s nastalim kalciskim fosfatom uz izlučenje netopivog kalciskog sulfata, potrebna je mnogo manja kiselost (aciditet) odn. manja količina slobodne fosforne kiseline nego onda, kada treba spriječiti izlučenje netopivog kalciskog sulfata iz rastopine najzad spomenute vrsti. Stoga se u prvom slučaju količina lužne kiseline može toliko reducirati, da se dobije rastopina, u kojoj je fosforna kiselina skoro potpuno vezana sa amonijakom kao monoamoniski fosfat i samo neznatna količina ostala kao slobodna fosforna kiselina, pa stoga rastopina iza kako je oborina kalciskog sulfata izlučena, iziskuje ili nikakav ili samo posve neznatni dometak sredstva za neutralizaciju. U potonjem se pak slučaju količina lužne kiseline ne može dalje reducirati odn. podr-

žati sadržinu monokalciskog fosfata u rastopini višom, nego da od prilike polovica fosforne kiseline bude nazočna u slobodnoj formi u rastopini.

Ako se uzme amoniski sulfat kao sredstvo razlučbe, shodno je, da se njegova sumporna kiselina pretvorbom razlučenog kalciskog sulfata s amonijakom i ugljičnom kiselinom opet dobije, pri čem se podjedno dobiva kalciski karbonat. Za ovu pretvorbu potrebna ugljična kiselina shodno se izrađuje iz izlučenog kalciskog karbonata grijanjem ili postupanjem na ovaj s nekom kiselinom, n. pr. klorovodikom ili dušičnom kiselinom, u kojem se potonjem slučaju dobiva podjedno kalciski nitrat.

Kada se za razlučbu vapna uzima kaliski sulfat ili kaliski bisulfat, izrađuje se ovaj shodno postupanjem sumpornom kiselinom na sirovinu, koja sadrži kaliskog klorida, a može se izraditi preko sumporaste kiseline iz odgovarajuće količine razlučenog kalciskog sulfata njegovim grijanjem do stanovite temperature i uz inače shodne prilike.

Kada se za razlučbu uzima natriski sulfat odn. natriski bisulfat, shodno se ovaj izrađuje analognim načinom iz natrskog klorida. Istodobno i jednakim načinom, kao što se za izradbu alkalskog sulfata potrebna sumporna kiselina regenerira, može se shodno regenerirati i sumporna kiselina, koja se je eventualno kao takova upotrebita kod izluženja ili razlučbe. Kod postupanja sumpornom kiselinom na kaliski odn. natriski klorid kao nuzproizvod dobiveni klorovodik može se eventualno upotrijebiti za regeneriranje ugljične kiseline iz kalciskog karbonata, razlučenog kod izradbe amoniskog sulfata.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradbu miješanog gnojiva, naznačen tim, da se sirovi fosfat izluži s rastopinom, koja sadrži kiselinu, čija je kaliska sol rastopiva, da se vapno iz dobivene kisele rastopine pomoću jednog ili više topivih sulfata razluči kao kalciski sulfat i oborina izluči, a rastopina iza toga neutralizira i ispari.

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen time, da se za izluženje uzima dušična kiselina.

3. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se za razlučbu vapna uzima alkaliski sulfat, alkaliski bisulfat ili amoniski sulfat ili mješavina ovih sulfata.

4. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se nakon oborenja i izlučenja vapna uzima amoniak za neutralizaciju rastopine.

5. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se sredstvo za razlučbu, koje se uzima za razlučbu vapna, cijelo ili djelomično dodaje kod izluženja.

6. Postupak prema zahtjevu 1 ili 5, naznačen tim, da se sirovi fosfat izlučuje rastopinom, u kojoj je lužna kiselina u razmjeru prema u sirovom fosfatu sadržanom vapnu u manjini.

7. Postupak prema zahtjevu 6, naznačen tim, da se sirovi fosfat izluži rastopinom, koja sadrži količinu kiseline, koja odgovara 70 do 75% u sirovom fosfatu sadržanog topivog vapna, i osim toga barem topivoj količini vapna odgovarajuću količinu razlučenog sredstva za vapno.

8. Postupak prema zahtjevu 1 do 7, naznačen tim, da se amoniski sulfat, koji se uzima za razlučbu vapna, dobiva pretvorbom odgovarajuće količine izlučenog kalciskog sulfata s amonijakom i ugljičnom kiselinom, pri čem se podjedno razlučuje kalciski karbonat.

9. Postupak prema zahtjevu 8, naznačen tim, da se za pretvorbu potrebna ugljična kiselina dobiva iz razlučenog kalciskog karbonata njegovim grijanjem ili postupanjem na nj s kiselinom, predpostavno dušičnom kiselinom ili klorovodikom.

10. Postupak prema zahtjevu 1—7, naznačen tim, da se alkaliski sulfat ili alkaliski bisulfat, koji se uzima za razlučbu vapna, dobiva iz odgovarajućeg klorida pomoću sumporne kiseline, koja se preko sumporaste kiseline regenerira termičkim rastvaranjem odgovarajuće količine izlučenog kalciskog sulfata.

11. Postupak prema zahtjevu 1, 6 ili 7, naznačen tim, da lužna rastopina osim navedene lužne kiseline sadrži i sumporne kiseline.

12. Postupak prema zahtjevu 1, 6 ili 7, naznačen tim, da se vapno djelomice obara pomoću sumporne kiseline.

13. Postupak prema zahtjevu 1—7, naznačen tim, da se prije isparenja rastopine dodaje koja kaliska sol.

