

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 75 (2)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Decembra 1931.

PATENTNI SPIS BR. 8497

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

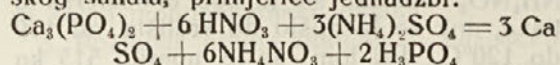
Postupak za prerađivanje rastopina, koje se dobivaju kod luženja sirovog fosfata sa dušičnom kiselinom i amonijskim sulfatom.

Prijava od 24 novembra 1930.

Važi od 1 marta 1931.

Traženo pravo prvenstva od 28 novembra 1929 (Švedska).

Poznato je, da se luži sirovi fosfat sa dušičnom kiselinom u nazočnosti amonijskog sulfata, primjerice jednadžbi:



Kod luženja dobivena rastopina razluči se od oborine iz kalcijskog sulfata i nerastopivih ostataka i onda neutralizira sa amonijakom, iza čega se kod uparivanja rastopine dobiva miješano gnojivo, koje se sastoji iz mono- ili diamonijskog nitrata, već prema količini amonijaka, koja se uzima kod neutralizacije rastopine. Omjer između fosforne kiseline i dušika u proizvedenom produktu prilično je nepromjenljiv, jer se kod neutralizacije fosforne kiseline isključivo u monoamonijski fosfat dobiva proizvod: $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{NH}_4\text{NO}_3$ sa 20% P_2O_5 i 36.7% N_2 , a kod neutralizacije isključivo u diamonijski fosfat proizvod $2(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 6\text{NH}_4\text{NO}_3$ sa 19.2% P_2O_5 i 30.2% N_2 . Kod tehničke izvedbe postupka bili će omjer između fosforne kiseline i dušika nešto niži od rečenih brojeva, jer sirovi fosfat sadrži uvijek onečišćenja, kao na pr. kalcijski karbonat i kalcijski fluorid, koji potrošak dušične kiseline i amonijskog sulfata povećavaju iznad količine, koja odgovara kalcijskom fosfatu. Ne gledajući na za svrhe gnojenja neprikladni omjer između fosforne kiseline i dušika u produktima, koji se dobivaju poznatim

postupcima, imade rečeni postupak i taj nedostatak, da se ne da prilagoditi izradbi proizvoda, kod kojih se omjer između fosforne kiseline i dušika daje prema potrebi mijenjati.

Pronalazak se odnosi na postupak, prema kojem se kod luženja sirovog fosfata rečenim načinom dobivena rastopina tako prerađuje, da se dobiva dijelom čisti amonijski nitrat, koji imade visoku sajamsku vrijednost, dijelom čisti mono- ili diamonijski fosfat i amonijski nitrat sa širokim granicama regulacionim omjerom između fosforne kiseline i dušika.

Pronalazak se u bitnosti sastoji u tom, da se kod luženja dobivena rastopina iza neutralizacije sa amonijakom uparivanjem i slijedećim hlađenjem rastavi u ledačku ostalinu, koja se u bitnosti sastoji iz rastopine amonijskog nitrata, i kristalizirane soli sa sadržinom fosforne kiseline i dušika, te potonja sol odluči, a iza toga se ledačka ostalina očisti od u njoj sadržanog amonijskog fosfata izlučenjem fosforne kiseline kao netopivog fosfata, a zatim upari.

Kod neutralizacije rastopine sa amonijakom izlučuju se u njoj sadržana onečišćenja iz kalcija, aluminijska, željeza i td. kao odgovarajući u citratu topivi fosfati, koji se od rastopine rastavljaju filtracijom. Od bitne je međutim važnosti za praktičnu izvedbu pronalaska, da se dodatak amoni-

jaka ne zbiva obzirom na rečenu reakciju izluđbe, već pod vidom, da se fosforna kiselina neutralizira radi tvorenja jednoličnoga amonijskog fosfata, dakle ili monoamonijskog fosfata ili diamonijskog fosfata. Mogućnost dobivati bez većega gubitka topivih fosfata iz rastopine čisti amonijski nitrat, počiva naime u glavnom na opažanju, da mono- i diamonijski fosfat, akoprem su u vodi lako topivi pri sobnoj temperaturi, pokazuju svaki za sebe u koncentriranoj rastopini amonijskog nitrata iste temperature samo neznatnu topivost. Naprotiv je mješavina mono- i diamonijskog fosfata u hladnoj rastopini amonijskog nitrata bitno više rastopiva, usljed čega bi bilo potrebno kemičkim putem iz rastopine izlučiti veću količinu fosforne kiseline, ako se fosforna kiselina neutralizira tako, da se u rastopini dobije mješavina mono- i diamonijskog fosfata.

Ako se hoće iz rastopine izkristalizirati monoamonijski fosfat, onda se rastopina neutralizira baš toliko, da se stvara monoamonijski fosfat, iz čega se razlučena rastopina upari. Uparivanje se može prema prilikama tjerati samo tako daleko, da se kod ishlađenja rastopine iskristalizira čisti monoamonijski fosfat, ili dalje, tako, da se kod ishlađenja iskristalizira mješavina monoamonijskog fosfata i amonijskog nitrata, dočim se ledačka ostalina sastoji u oba slučaja iz zasićene rastopine, koja u glavnom sadrži amonijskog nitrata i to jedno 61 do 62% $\text{NH}_4\text{N}_3\text{O}_3$ i samo jedno 1.5 do 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Ako se naprotiv želi iz rastopine izlučiti diamonijski fosfat, onda se najprije neutralizira do stvaranja monoamonijskog fosfata ili nešto dalje, iza čega se rastopina iz odlučena oborine isparivanjem koncentrirana i još vrela koncentrirana rastopina razrijedi sa toliko amonijaka, da se monoamonijski fosfat rastopine prevodi u diamonijski fosfat. Koncentrirana se rastopina onda rashladi, pri čem se diamonijski fosfat skoro potpuno iskristalizira, ili sam ili pomiješan sa većom ili manjom količinom amonijskog nitrata, već prema stepenu isparivanja. Zaostala rastopina i u ovom slučaju sadrži jedno 71 do 72% NH_4NO_3 i samo jedno 1.4 do 2% $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$.

Na od iskristalizirane soli razlučenu ledačku ostalinu postupa se sa spojem, pretpostavno kalcijским spojem, koji obori fosforu kiselinu u ledačkoj ostalini još u neznatnoj mjeri sadržanog amonijskog fosfata. Shodno se za tu svrhu uzima kalcijski nitrat, tako da se fosforna kiselina izluči kao netopivi kalcijski fosfat. Ako rastopina sadrži monoamonijski fosfat, shodno se dometne i nešto amonijaka radi o-

lahkoćenja reakcije razluđbe. Rastopina, koja nakon izlučenja fosforne kiseline sadrži samo amonijski nitrat, razluči se od oborine filtracijom i onda radi dobivanja amonijskog nitrata u krutoj formi upari. Izlučena se oborina može ili odvesti natrag u proces ili prodati zasebno. U prvom slučaju nije potrebno rastaviti ju od sadržanog amonijskog nitrata, dočim je to shodno učinili u potonjem slučaju.

Navedena reakcija izlučbe provada se shodno kod temperature od barem 80°C, da se izlučeni kalcijski fosfat dobije u bitnosti u zrnatom obliku, u kojem se daje filtracijom lako odvojiti od rastopine.

Amonijski nitrat, koji se upotrebljuje kod luženja, shodno se pravi poznatim načinom od u procesu dobivenog kalcijskog sulfata tim, da se na njega postupa sa amonijakom i ugljičnim oksidom odn. amonijskim karbonatom. Pri tom tvoreni kalcijski karbonat može da služi kao balast za proizvađani amonijski nitrat, ako se potonji imade upotrijebiti kao dušično gnojivo. Neznatni njegov dio može se rastopiti i u dušičnoj kiselini radi tvoridbe kalcijskog nitrata, koji je potreban, kako je gore opisano, za izlučenje fosfata u ledačkoj ostalini.

Primjer 1. 1214 kg = 1000 l rastopine sa sadržinom od 155 kg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i 345 kg NH_4NO_3 uparilo se je kod atmosferskog flaka, dok se je došlo do vrelišta od 119 do 120°C. Pri tom se je uparilo 515 kg vode. Zaostala rastopina od 669 kg rashladila se je od sobne temperature, pri čem se je 144 kg čistog monoamonijskog fosfata iskristaliziralo. Onda zaostala ledačka ostalina od 645 kg sadržala je 345 kg ili 62% NH_4NO_3 i 11 kg ili 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Iz ove ledačke ostaline izlučila se je fosforna kiselina pomoću amonijskom fosfatu odgovarajuće količine kalcijskog nitrata uz nešto amonijaka, iza čega se je oborina filtracijom razlučila, a preostala rastopina amonijskog nitrata uparila.

Primer 2. 1214 kg = 1000 l rastopine sa sadržinom od 155 kg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i 345 kg NH_4NO_3 uparilo se je kod atmosferskog flaka dok se je doseglo vrelište od 125°C, kada je bilo ispareno 564 kg vode. Rastopina se je onda ishladila na 20°C, pri čem se je 147 kg monoamonijskog fosfata i 85 kg amonijskog nitrata inkristaliziralo. Iskristalizirane soli tvorile su skupa 232 kg miješanog gnojiva sa 39% P_2P_4 i 20.5% N_2 . Ledačka ostalina, koja je iznašala 418 kg i sadržavala 260 kg $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ i 8 kg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, obrađivala se je radi dobivanja čistog amonijskog nitrata u krutom obliku kao u primjeru 1.

Preinakom stupnja isparivanja daje se količina amonijskog nitra, koji iskristalizira skupa sa amonijskim fosfatom, regulirati. Jedna granična vrijednost odgovara, kako je jasno, slučaju, opisanom u primjeru 1, jer se iskristalizira čisti monoamonijski fosfat, u kojem je proizvodu razmjer $P_2O_5 : N_2$ jednako 5:1, a druga granična vrijednost odgovara slučaju, kada se rastopina iza neutralizacije u diamonijski fosfat u cijelosti upari, u kojem se slučaju dobiva proizvod sa razmjerom $P_2O_5 : N_2 = 0.63:1$.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za prerađivanje rastopina, koje se dobivaju kod luženja sirovog fosfata sa dušičnom kiselinom uz izlučenje vapna pomoću amonijskog sulfata, naznačen tim, što se rastopina iza neutralizacije sa amonijakom isparivanjem i naknadnim hlađenjem rastavi u ledačku ostalinu, koja se sastoji u glavnom od rastopine amonijskog nitrata, i kristaliziranu sol, koja sadrži fosforne kiseline i dušika, a ova se potonja izluči, iza čega se ledačka ostalina od još sadržanog amonijskog fosfata očisti izlučenjem fosforne kiseline kao netopivog fosfata i onda upari.

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, što se dodatak amonijaka kod neutralizacije rastopine odmeri tako, da se stvara samo monoamonijski fosfat.

3. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, što se sa prvim isparivanjem ide samo tako daleko, da se kod ishlađivanja rastopine iskristalizira u bitnosti samo amonijski fosfat, dočim je preostala rastopina zasićena amonijskim nitratom.

4. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, što se rastopina najprije neutralizira

za stvaranje monoamonijskog fosfata ili nešto dalje i da se rastopina onda isparivanjem koncentrira i još vrela koncentrirana rastopina razrijedi sa toliko amonijaka, da se monoamonijski fosfat u rastopini prevede u diamonijski fosfat, iza čega se rastopina hlađenjem rastavi u ledačku ostalinu, koja se sastoji u bitnosti iz rastopine amonijskog nitrata, i u kristaliziranu sol, koja sa sastoji iz diamonijskog fosfata, eventualno pomiješanog sa amonijskim nitratom.

5. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, što se čišćenje ledačke ostaline od amonijskog fosfata zbiva pomoću vapnenog spoja sa ili bez dodatka amonijaka.

6. Postupak prema zahtjevu 1 i 5, naznačen tim, što se čišćenje ledačke ostaline od amonijskog fosfata zbiva dodavanjem kalcijevog nitrata sa ili bez dodatka amonijaka.

7. Postupak prema zahtjevu 1 i 6, naznačen tim, što se za čišćenje potrebni kalcijevi nitrat tvori iz kalcijevog nitrata, koji se je dobio postupanjem sa amonijakom i ugljičnom kiselinom odn. amonijskim karbonatom na kalcijev sulfat.

8. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, što se proizvedeni čisti amonijski nitrat pomiješa sa kalcijevim karbonatom, koji se je tvorio iz kod luženja dobivenog kalcijevog sulfata.

9. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, što se čišćenje ledačke ostaline od fosfata obavlja kod temperature od barem 80°C.

10. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se kod čišćenja ledačke ostaline dobivena oborina opet vodi natrag u proces luženja.

