

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 16



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 15 februara 1933.

PATENTNI SPIS BR. 9642

Société Vilain Frères, Bourbourg (Nord), Francuska.

Postupak za spravljanje magnezijevih gnojiva.

Prijava od 30 maja 1931.

Važi od 1 aprila 1932.

Traženo pravo prvenstva od 3 juna 1930 (Francuska).

Moguće je i korisno da se amonijačno magnezijev fosfat (mešavina dva ili tri teoriska magnezijeva fosfata) spravlja u samom telu superfosfata. Superfosfat ima u stvari slobodnu fosforu kiselinu, koja se može fiksirati pomoću amonijaka (NH_3) da bi se odatle izveo amonijačni superfosfat.

Može se na pr. izvršiti spravljanje superfosfata pomoću podesne mase sumporne kiseline, koja drži u rastvoru količinu amonijačno-magnezijevog sulfata, koja je prethodno određena. Fosforna kiselina se delimično oslobađa pomoću sumporne kiseline i kalcium oksid prelazi u stanje kalcium sulfata. Fosforna kiselina, koja je tako oslobođena, prelazi delom u stanje amonijačno magnezijevog fosfata $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, delom u stanje bikalcium fosfata $\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$.

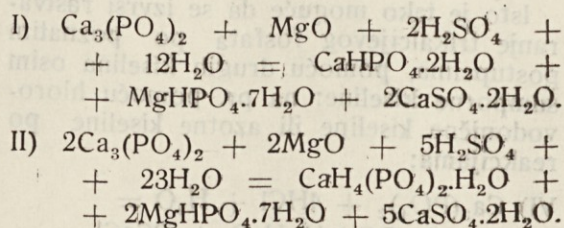
Pošto magnezijev fosfat $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ima nad trikalcium fosfatom $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ veliku nadmoćnost, što je rastvorljiv u organskim kiselinama, može se pomoću postupka, koji je varijanta prethodnog, spraviti superfosfat, koji sadrži proporciju više ili manje važnu trimagnezijevog fosfata. Dovoljno je na pr., da se kalcium fosfat postupa viškom sumporne kiseline, koja je snabdevena magnezijevim sulfatom ili da se prethodno fosfat izmeša sa magnezijem i da se postupa sumpornom kiselinom. Magnezijev sulfat može biti dobiven prosto rastvorom, pomoću sumporne kiseline, kalcinisanog ili sirovog magnezita ili prosto dolomita sa prethodnim izdvajanjem kalcium sulfata, pri čemu kalcium sulfat

može da eventualno posluži za spravljanje, po poznatom postupku, amonijačnog sulfata.

Magnezijevi superfosfati ili amonijačno magnezijevi superfosfati, koji su tako pripremljeni, ne pokazuju nikakvu tendenciju za nazadak, i tako biva znatno uvećana dobit od gnojenja.

Da bi se neutralisala slobodna fosforna kiselina ili monokalcijev fosfat i da bi se proizveo u masi superfosfata fosfat, kao bimagnezijev fosfat $\text{MgPO}_4\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$, trimagnezijev fosfat ili mešavina obojg, koja je rastvorljiva u limunovoj kiselini od 2%, može se početi od magnezijevih sirovih minerala kao: magnezit (80—90% MgCO_3) prvenstveno kalcinirani. Prethodno pečenje, koje je više ili manje potpuno, dovoljno je u stvari da stavi magnezit u stanje dovoljnog reaktiviteta. Nečistoće minerala ostaju u masi pod vidom različitih kombinacija, koje nikad nisu škodljive i koje su najčešće korisne u poljoprivrednom pogledu.

Proizvođenje može biti vođeno po jednoj od sledećih reakcija:

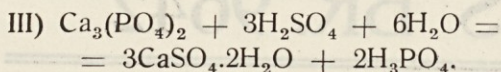


Reakcija čini da dva dela Ca prelaze u stanje sulfata i jedan u stanje rastvorljivog

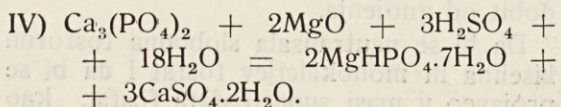
bikalcijevog fosfata, koji prati jedan molekul bimagnezijevog fosfata.

Reakcija II čini da 5/6 Ca prelaze u stanje fosfata i jedan molekul u stanje monokalcijevog fosfata, proizvodeći dva molekula bimagnezijevog fosfata.

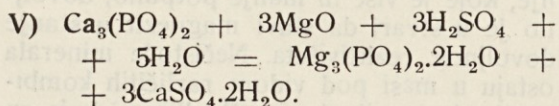
Isto se tako može, po poznatom postupku, uvesti dovoljna količina sumporne kiseline da tri dela kalciuma prirodnog trikalcijevog fosfata pređu u stanje kalcium sulfata.



Fosforna kiselina, koja je tako proizvedena jeste u koncentrisanom stanju, ali potpuno prožima masu kalcium sulfata. Umesto da se pristupi njenom ekstrahovanju, može se po ovom dodatku upotrebiti direktno za rastvaranje magnezita, koji je pretvoren u sitan prah. Na pr. dodaje se, u vidu pečenog magnezita, jedan deo magnezium oksida MgO, na jedan deo fosforne kiseline i energično se meša masa, koja se zagreva i najzad daje bimagnezijev fosfat, koji je rasut u masi kalcium sulfata, sa ili bez viška magnezium oksida i svih kompleksnih jedinjenja, koja protiču od prisustva nečistoće u magnezitu. Ako se ne vodi računa o ovim nečistoćama, reakcija se može iskazati na sledeći način:

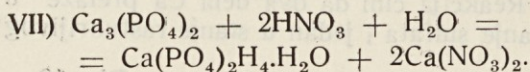
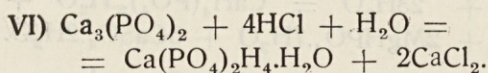


Višak magneziuma, koji je uveden u reakciju izaziva brže ili sporije obrazovanje trimagnezijevog fosfata, koji je takode rastvorljiv u slabim organskim kiselinama. Trimagnezijev fosfat se može proizvesti po sledećoj formuli V:

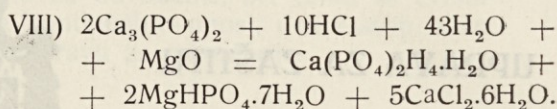


Reakciona masa se drži duže ili kraće vreme u kontaktu u sudovima za reakciju; konačno mlevenje je čini direktno upotrebljivom kao gnojivo.

Isto je tako moguće da se izvrši rastvaranje trikalcijevog fosfata po poznatim postupcima, pomoću drugih kiselina osim sumporne kiseline: na pr. pomoću hlorovodonične kiseline ili azotne kiseline po reakcijama:



Reakcija VI može biti primenjena na sledeći način u pripremanju supermagnezi-uma:



Kalcium hlorid, koji se dobija u masi konačnog proizvoda čini gnojivo sposobnim za upijanje vlage i malo kaustičnim za izvesna zemljišta i vegetacije; proizvod se poboljšava i dobija se podesno gnojivo dodavanjem u reakciju viška magnezita ili ma kakvog sretstva za dehidratiranje: siliciuma, silikata, magnezijevih silikata, kalcium silikata, itd.

U raznim reakcijama, koje su gore navedene mogu se naravno menjati po volji proporcije, da bi se dobila serija magnezijevih super jedinjenja, prilagođenih za sve poljoprivredne i trgovačke probleme. Isto se tako mogu uvesti različite proporcije amonijaka ili amonijačnih soli, koje su podesne da se dobiju odgovarajuća magnezijeva super jedinjenja.

Primeri: I) Ako se po reakciji IV postupa sto kilograma fosfata sirovog kalciuma od približno 70% pomoću 60 kg sumporne kiseline od približno 53-54° Baumé, i ako se ovome doda 25-28 kg pečenog magnezita, koji je pretvoren u sitan prah, dobija se, posle izvesnog podesnog vremena reakcije, magnezijevo super jedinjenje, koje sadrži otprilike 125 kg bimagnezijevog fosfata sa 7 molekula vode i 150 do 160 kg kalcium sulfata. Posle podesnog mlevenja, gnojivo, koje je tako spravljeno, može titrati 12-13% P_2O_5 i 7-7,5% MgO rastvorljivih u limunovoj kiselini sa 2% i delimično u vodi.

II) Ako se po reakciji V postupa sto kg fosfata od 70%, pomoću sto kg sumporne kiseline od približno 58° Baumé i ako se ovome doda 40 kg pečenog magnezita, koji je pretvoren u sitan prah, dobija se, posle podesnog trajanja reakcije u mešalici, zatim u sudu sa superfosfatom, magnezijevo super jedinjenje sa dva molekula vode i približno 150 kg gipsa. Posle podesnog mlevenja gnojivo, koje je tako spravljeno, može titrati 14-15% P_2O_5 i 12-13% MgO.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje magnezijevih gnojiva (superfosfata) naznačen time, što se trikalcium fosfat postupa sa sumpornom ili hlorovodoničnom kiselinom i uvođi pečeni magnezit, koji sa oslobođenom fosfornom kiselinom obrazuje magnezije-

ve fosfate, pomešane sa kalcium-fosfatom, kalcium sulfatom ili sa kalcium hloridom i što su ti fosfati delimično rastvorljivi u vodi, delimično u limunovoj kiselini od 2%.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme reakcije, kada počinju

da se obrazuju magnezijevi fosfati, dodaje amonijak u obliku amonijačnih fosfata, dobijajući na taj način amonijačno-magnezijev super-fosfat pomešan sa kalcium superfosfatom i kalcium sulfatom ili kalcium hloridom.

PATENTNI SPIS BR. 969

Dr. Ing. August A. G. Bern, Bern, Švajcarska

Proizvodnja i upotreba fosfata, kao i upotreba amonijaka

1914. god. 1. oktobra

1914. god. 1. oktobra

1. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme reakcije, kada počinju

da se obrazuju magnezijevi fosfati, dodaje amonijak u obliku amonijačnih fosfata, dobijajući na taj način amonijačno-magnezijev super-fosfat pomešan sa kalcium superfosfatom i kalcium sulfatom ili kalcium hloridom.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme reakcije, kada počinju da se obrazuju magnezijevi fosfati, dodaje amonijak u obliku amonijačnih fosfata, dobijajući na taj način amonijačno-magnezijev super-fosfat pomešan sa kalcium superfosfatom i kalcium sulfatom ili kalcium hloridom.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme reakcije, kada počinju da se obrazuju magnezijevi fosfati, dodaje amonijak u obliku amonijačnih fosfata, dobijajući na taj način amonijačno-magnezijev super-fosfat pomešan sa kalcium superfosfatom i kalcium sulfatom ili kalcium hloridom.

4. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme reakcije, kada počinju da se obrazuju magnezijevi fosfati, dodaje amonijak u obliku amonijačnih fosfata, dobijajući na taj način amonijačno-magnezijev super-fosfat pomešan sa kalcium superfosfatom i kalcium sulfatom ili kalcium hloridom.

5. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za vreme reakcije, kada počinju da se obrazuju magnezijevi fosfati, dodaje amonijak u obliku amonijačnih fosfata, dobijajući na taj način amonijačno-magnezijev super-fosfat pomešan sa kalcium superfosfatom i kalcium sulfatom ili kalcium hloridom.

