

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Aprila 1930.

PATENTNI SPIS BR. 6919

Francesco Carlo Palazzo i Fortunato Palazzo, Firenca, Italija.

Postupak za istovremeno proizvođenje taloženog dikalcijum-fosfata i nitrata.

Prijava od 31. jula 1929.

Važi od 1. novembra 1929.

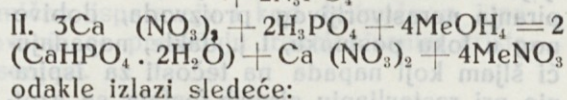
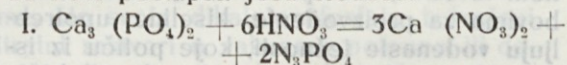
Traženo pravo prvenstva od 1. avgusta 1928. (Italija).

Kod običnog postupka za proizvođenje taloženog dikalcijum fosfata iz praha kostiju ili fosforita, upotrebljava se florovodonična kiselina ili sumporna kiselina, da bi se anhidrid fosforne kiseline učinio rastvorljivim, i krečno mleko, da bi se zalim ovaj anhidrid taložio kao dikalcijum-fosfat. Takav postupak pak pruža u ekonomskom pogledu dve nezgode, jer prvo zahteva, ma da daje proizvod, koji sadrži manje kalcijuma od trikalciuma fosfata, znatan utrošak kreča i drugo zahteva još veći utrošak kiseline, jer sumporna kiselina odnosno florovodonična kiselina ne samo da se ne dobija natrag, nego mora biti upotrebljena u većoj količini, no što to odgovara trikalcium fosfatu, jer se krečni kamen nalazi uvek u većim ili manjim količinama u sirovim fosfatima.

Postupkom prema pronalasku odstranjuju se obe ove nezgode, jer se umesto florovodonične ili sumporne kiseline upotrebljava azotna kiselina za rastavljanje sirovine i dalje se vrši taloženje, već ranije pomoću azotne kiseline oslobođenog, anhidrida fosforne kiseline neutralisanjem kisele tečnosti kakvom bazom, koja može biti po volji, amonijak, soda ili kalium, na ovaj način postižu se istovremeno nitrati, izbegavajući, za običan postupak proizvođenja vezano, rasipanje kalcijuma, i to na po sebi koristan način, pošto za obrazovanje ovih nitrata delimično doprinosi sam kal-

cijum, koji se pri pretvaranju trikalcium fosfata u dikalcijum fosfat nalazi u višku.

Preobraćanja, koja su teoriski osnovna za novi postupak jesu sledeća:

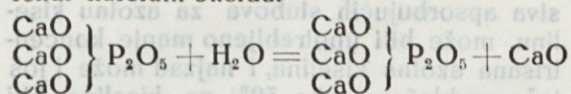


odakle izlazi sledeće:

Azotna kiselina, koja je tome služila da rastvori anhidrid fosforne kiseline sirovih fosfata, ostaje po taloženju dikalcijumfosfata u rastvoru, naime delom kao kalcijum nitrat i delom kao alkalni nitrat (amonium nitrat, natrium nitrat, ili kalium nitrat).

I za taloženje dikalcijumfosfata upotrebljena aklalijeva baza ostaje u rastvoru i pretvorena je kvantitativno u alkalni nitrat.

Preobraćanju trikalcium fosfata izlazne materije u taloženi dikalcijum-fosfat ne može biti pripisana nikakva potrošnja u reagensima (kiselinama ili bazama): naprotiv se iz svakog gram-molekula preobraćenog trikalciumfosfata oslobađa jedan gram-molekul kalcijum-oksida:



koji ostaje u obliku nitrata u rastvoru tako, da se, ako se postupak pod drugim gledištem posmatra, naime proizvođenja kalcijum nitrata iz kiseline i baze, kod pret-

varanja trikalcium fosfata u dikalcium fosfat, dobija besplatno baza za proizvođenje kalcium nitrata. Drugu besplatnu bazu od proizvođenja kalcium nitrata daje krečni kamen, koji uvek prati trikalcium fosfat.

Prema pronalasku spajanje oba postupka koji dolaze ovde u pitanje, svodi troškove oko proizvodnje dikalciuma fosfata na minimum, jer ih ne terete, kao kod običnog postupka proizvođenja ukupni troškovi, koji idu na račun gubitka, mineralne kiseline (sumporne ili fluorovodonične kiseline) i kreča; pošto azotna kiselina i kod novog postupka upotrebljene baze bivaju isparavani i ponovo dobiveni u vodi nitrata, to njihovi troškovi nabavljanja padaju očevidno na račun za proizvođenje nitrata. Osim toga treba takođe uzeti u obzir, da se za ne mali deo nitrata (naime za kalcium nitrat), kod upotrebe azotne kiseline dobija baza besplatno iz krečnog kamena koja se nalazi u sirovim fosfatima, kao i iz kreča oslobođenog pri pretvaranju trikalciumfosfata u dikalciumfosfat.

Primer:

a) Proizvođenje taloženog kalciumfosfata.

Azotna kiselina se upotrebljuje u približnom 40—50% rastvoru, kao što se ona može dobiti neposredno pri proizvodnji iz odgovarajućih aparata. Ovaj rastvor azotne kiseline biva, ako je novi postupak već jednom izvođen, time proizveden, što se u stubovima za proizvođenje kiseline upotrebljuju vodenaste tečnosti, koje poliču iz ispiranja nerastvorljivog proizvoda, dobivenog u toku postupka, t. j. dakle, napadajući šljak koji napada na tečnosti za ispiranje pri rastavljanju sirovih fosfata sa azotnom kiselinom i kalcium fosfata, dobivenog taloženjem. Upotrebom ovih tečnosti za ispiranje kao sredstvo za apsorbovanje u stubovima dovode se opet u kružni tok i male količine fosforne kiseline, azotne kiseline i nitrata, koje se sadrže u pomenutim zaostacima.

Rastavljanje sirovih fosfata pomoću azotne kiseline izvršuje se na različit način prema prirodi fosfata, na pr. time, što kiselina dospeva u srazmerno tankom mlazu na fosfate u vidu praška, koji se dodatkom odgovarajuće kalične vode (obično $\frac{4}{5}$ zapremine azotne kiseline) pretvaraju u kašu koja se stalno energično meša. U drugim slučajevima, naročito kod neznačnog dejstva apsorbujućih stubova za azotnu kiselinu, može biti upotrebljeno manje koncentrisana azotna kiselina, i najzad može i još jače razblažena, oko 30% -na kiselina biti upotrebljena, pri čemu se ide u obrnutom načinu, naime uvode se fosfati u vidu praška u kiselinu, koja se stalno snažno meša.

U svakom slučaju daje se pod obazrivim regulisanjem dodatka kiseline, odnosno fosfata, postići to, da rastavljanje krečnog kamena i oslobađanje anhidrida fosforne kiseline teče savršeno glatko, i naročito, da ne nastupi ni najmanje razvijanje azotnih isparenja.

Po izvršenom pretvaranju može najveći deo tečnosti biti odliven posle malog čekanja i tada, kao što se docnije opisuje, dalje prerađivan, dok se na nerastvorenom ostatku prionuo rastvor ponova dobija jednim nizom metodnih isparenja šljama u bateriji naprava za otakanje, ili prosto filtriranjem u jednom ćelijastom filtru, koji se obrće.

Količina azotne kiseline, upotrebljene za rastvaranje sirovih fosfata, mora biti uvek podešena prema njihovom sastavu, kao i prema njihovoj sadržini krečnog kamena. U praksi se preporučuje višak azotne kiseline, da bi se ubrzalo rastavljanje sirovih fosfata.

Iz dobivenog azotno kiselog rastvora taloži se fosforna kiselina kao dikalcium fosfat pomoću priličnog sporog dodavanja teoriske količine kakve alkalne baze, mešajući neprekidno energično kiselu tečnost. Pod ovim okolnostima postignuto taloženje dikalcium fosfata, koji se brzo taloži usled svog mikrokristalnog sastava, odvaja se lako od najvećeg dela tečnosti i najzad se posle jednog ili dva ispiranja izvedena otakanjem, izlaže centrifugalnom postupku.

Tako se postiže dikalcium fosfat, koji osim kristalizacije vode sadrži oko 30% vlage i ako on treba da dođe u trgovinu kao veštačko đubre (gnojivo), suši se dalje pod smanjenim pritiskom na oko 50°C toplote, dok je ovo dalje sušenje izlišno, ako proizvod treba da se podvrgava daljim postupcima, na pr. kao sirovina za proizvođenje drugih fosfatnih gnojiva visoke vrednosti sa anhidridom fosforne kiseline, potpuno ili delimično rastvorljivim u vodi. Proizvod osušen u aparatima sa smanjenim pritiskom sadrži još uvek kristalizacionu vodu, i njegova sadržina u anhidridu fosforne kiseline, rastvorljivom u amonijum citratu iznosi obično oko 38%.

b) Proizvođenje nitrata.

U tečnosti, iz koje je taložen dikalcium fosfat, nalazi se mešavina nitrata, koja sadrži celu alkalnu bazu kao nitrat. Dalje postupanje ove tečnosti, koja pored promenljivih količina kalcium nitrata, sadrži alkalni nitrat, zavisi od alkalne baze, upotrebljene za taloženje dikalcium fosfata.

Ako je ova baza bila natrium hidrokسيد, to se tečnost bez daljeg isparava do potpune osušenosti (presahnutosti), čime se

postiže dobro kristalisana mešavina natrium nitrata i kalcium nitrata.

Ako se naprotiv alkalni nitrat sastoji iz amonium nitrata koji ima vrlo visoku rastvorljivost, to on ostaje rastvoren u kalcium nitratu, koji se topi u sopstvenoj kristalnoj vodi pri 43° i stoga se dobija kao zaostatak isparavanja vakuumom uljasta tečnost, koja se sastoji iz mešavine amonium nitrata i kalcium nitrata, koja pomoću hlađenja po stupnjevima dozvoljava u miru da se prva kristališe jedan od oba sastavna dela, dok ona (mešavina) zatim naglim hlađenjem i istovremenim mešanjem postaje ubrzo čvrsta masa. U slučaju da je dikalcium fosfat taložen sa amonijakom, tada se izvršuje isparavanje filtrata u dve faze. Posle prvog koncentrisanja u vakuumu i višestrukim isparivačima, tečnost se najzad ispari do presanulosti i to u dobošima, koji se obrću, iz kojih se mešavina amonium nitrata i kalcium nitrata dobija u velikim ljustama, koje se zatim lako daju samleti u zrna.

U slučaju da je za taloženje dikalcium fosfata upotrebljen kalijum hidrat, dopušta se u hladnoći vrlo raznolike rastvorljivosti kalium nitrata i kalcium nitrata, da se najveći deo kalium nitrata izdvoji u potpuno čistom stanju. U ovom slučaju koncentriše se tečnost prvo na malu zapreminu i tada se po kristalisanju kalium nitrata osnovna (njegova) lužina dalje isparava do presanulosti, čime se dobiva kalijuma i kalcium nitrata.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnje dikalcium-

fosfata i nitrata iz sirovina, koje sadrže trikalcium-fosfat naznačen time, što se sirovine sa svojom CaO sadržinom, rastavljaju odgovarajućim količinama azotne kiseline, azotno kiseli rastavljeni rastvor meša sa alkalnim bazama za taloženje dikalcium-fosfata i pri ovom taloženju zaostali rastvori alkalnog nitrata i kalcium nitrata bivaju prerađeni na mešavine nitrata i pojedine nitrata.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se azotna kiselina u koncentrisanosti od oko 30—50% sa vodom koja odgovara po zapremini $\frac{4}{5}$ azotne kiseline, radi dejstva nanosi na fino isitnjene sirove fosfate pri običnoj temperaturi a pod snažnim mešanjem.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se na mesto vode upotrebljava azotna kiselina, za čije su proizvođenje upotrebljene lužine od ispiranja čvrstih zaostataka i talog od postupaka rastavljanja.

4. Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se alkalne baze koje služe za taloženje, upotrebljuju kao vodeni rastvori od 12—25%.

5. Postupak po zahtevu 1—4, naznačen time, što se taloženi dikalcium fosfat po prethodnom ispiranju i izlaganju centrifugalnom postupku, suši pri smanjenom pritisku pri toploti oko 50°C.

6. Postupak po zahtevu 1—5, naznačen time, što se iz dikalcium-fosfata izdvojeni nitratni rastvori u vakuumu potpuno ili delimično isparavaju i kod delimičnog isparavanja se prerađuju frakcionisanim kristalisanjem.

