

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

RAZRED 16.



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1. MAJA 1924.

PATENTNI SPIS ŠTEV. 1914.

Otto Reitmair, kemik, Dunaj.

Postopek za izdelovanje močno učinkovitih gnojil iz rudinskih fosfatov.

Prijava z dne 29. maja 1922.

Velja od 1. maja 1923.

Prvenstvena pravica z dne 31. maja 1921. (Avstrija).

Pri poznanih postopkih za odkrivanje surovih fosfatov se hoče fosfate, ki se dajo prvotno v majhni meri raztopiti v citronski kislini, izpremeniti v bolj raztopljive v citronski kislini po vzgledu Tomaževe žindre, ki se na trgu gnojil izza dolgega časa prodaja z raztopljivostjo fosforjeve kisline v 2% ni raztopini citronske kisline od 80 do 90%, dočim imajo surovo zmleti rudninski surovi fosfati izvečine samo rastopljivost od 20 do 30%. Sodi se, da je večja raztopljivost v citronski kislini merilo za večjo gnojilno učinkovitost, vendar se o tem mnenju v vodilnih agrikulturnokemičnih krogih še močno razpravlja. Drugi postopki kakor n. pr. Hoyermannov, ki se je pojavil pred nekako 20 leti, ko je bilo ocenjanje Tomaževe fosforne kisline po raztopljivosti v citronski kislini še precej novo, so hoteli narediti fosforno kislino z odkrivanjem surovih fosfatov z množino kisline, umerjeno po vsebnosti nečistoč, močno raztopljivo v citronski kislini. Jasno je, da se more to samo posrečiti, ako se uporablja najmanj polovico za popolno odkritje povprečno potrebne množine kisline, torej najmanj 50% žveplene kisline od 52° B^e. Le tedaj se posreči, spremeniti prvotno se nahajajoči trikalcijev fosfat v bikalcijev fosfat, t. j. narediti material raztopljiv v citronski kislini, ampak tudi samo teoretski, kajti praktično so vsled vedno nahajajočih se množin železnega oksida in ilovičastih spojih kakor tudi silikatov in fluoridov potrebne znatno večje množine.

Predmet iznajdbe tvoreči postopek pa izhaja iz novega spoznanja, da se more brez

globoko segajoče izpremembe temeljne snovi, namreč trikalcijevega fosfata daleko idoča mehaničaa razdelitev istega kemičnim potom doseči, ako se dela z zelo majhnimi kislinskimi množinami, ki ne presegajo za razkroj karbonatov potrebno množino, ter z močnimi razredčenji. Poraba (50° B^e) žveplene kisline se potem n. pr. (povprečno samo kakih 5%, ampak ta kislina se) tako zmanjša, da se jo uporablja samo s koncentracijo 20 do 30° B^e. Ob primernem natančnem prilagodenju postopka vsakokratnim surovinam se posreči, da se v eni poteri dobi suh, uzrjen produkt, ki kaže pri primerno finem zmletju surovine na najmanj 0,2 mm. rasdeljivost v vodi, ki je videti povečana na najmanj deset do štiridesetkratno. Za dokaz zvršenega povečanja disperzitete do gotove stopnje zagotovljenja služi preprosta sedimentirna metoda.

Z daleko idočo disperzacijo trikalcijevega fosfata pa je zagotovljeno znatno povečanje gnojilne učinkovitosti, koja se je dokazala z deli iznajditelja.

Mogoče je bilo dognati da v superfosfatih v vodorastopljivi obliki se nahajajoča fosforova kislina preide v vsakih kulturnih tleh — in najti so ista še tako revna na apnu — v izredno kratkem času ponajveč malo ur, predno se je moglo razviti kako učinkovanje na rastlino, v spojine, ki so silno podobne zvezam surovih fosfatov, iz kojih se superfosfat nastal. Te spojine niso nikakor vodotopljive v običajnem smislu, pa tudi ne raztopljive v citratu ali citronski kislini.

Pokazalo pa se je, da se more pod gotovimi predpogoji stopnja disperzitete surovega fosfata s kemičnimi sredstvi prav znatno zvišati, ne da bi bilo treba, da bi se v glavni množini prvotno se nahajajočega trikalcijskega fosfata zvršile daleko segajoče izpremembe spojine fosforjeve kisline

Odgovarjajoč tem poizkusnim ugotovitvam se v svrhu praktične izvedbe iznajdbin predmet tvorečega postopka kot ishodna tvarina služeci surovi produkti z najmanjšo vsebnostjo od kakih 3% CO_2 v prav fino zmletem stanju pomešajo v primerni mešalni pripravi z n. pr. kislinsko množino primerne koncentracije, koja (kislina) je ekvivalentna polovični vsebnosti karbonata. Pri tem se dočela razdene struktura kameninskega delca, in sicer stem, da sega učinkovanje kisline najprvo poglavitno na karbonat. Po ispremembeni enačbi $2 \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaH}_2 2 (\text{CO}_3) + \text{CaSO}_4$ bi zadoščala samo polovica obstoječemu karbonatu ekvivalentne kislinske množine, da prevede ves nahajajoči se karbonat v hidrokarbonat. Ta polovična množina bo dodobra zadoščala v največ slučajnih, kjer se ne skuša doseči optimum dispergacije, ter jo bo treba samo v posebnih slučajih prekoračiti. Vsekakor pa se je treba izogibati prevelikemu prebitku na kislini.

Od v produktu preostale ogljene kisline se pri optimalni dispergaciji ne najde nikak ostane v obliki navadnega kalcijevega karbonata, tako da produkt ne kaže nikakega bazičnega značaja več ter se more n. pr. mešati s sečnino ali amonovim sulfatom ali klorovim amonom ali podobnimi amonovimi ali amidovimi spojinami, ne da bi se bilo bati izgub na dušiku. Ta produkt vsebuje trajno, torej tudi po večmesečnem ležanju v skladišču, majhne množine vodoraztopljive fosforove kisline in reagira temu odgovarjajoče šibko kislo.

Relativno majhna v procesu tvorjena množina mavca, ki se tvori ali z uporabo žveplene kisline ali s pridodatkom sulfatov pri parcijelnem odkritju, zadostuje pri izbranih razmerah popolnoma, da se v procesu s kislino dovajana vodna množina toliko odveže, da se dobi malo ur po dovršenem mešanju brez posebnega sušenja uzrnen, presejliv in posipljiv produkt. Uzrneni produkt pa izpusti zopet najfineše delce tako v svežetvorjenem stanju kakor tudi po daljšem ležanju v skladišču ob poplakovanju z vodo. Gnojilno učinkovanje produkta je dokazano jako veliko ter bo ob optimalni dispergaciji znašalo med 80 in 90% superfosforove kisline. Za sušenje konečnega produkta kemičnim potom potrebna tvoritev mavca naredi, da se prednostno uporablja izhodni material, ki ima

večjo vsebnost na apnu napram magneziji. Čim finejša je bil zmlet izhodni material, toliko dalje idoča se posreči zvišanje disperzitetne stopnje. Koncentracija uporabljene kisline je pri tem velike važnosti zbok uravnavanja izločivanja mavca in najugodnejša koncentracija za vsaki material se mora empirično s pokusnim odkritjem določiti. Ponajveč bo n. pr. ob vsebnosti izhodnega materiala od 3—4% na ogljeni kislini odgovarjala žveplena kislina od 20—30% B²

Mešalna aparatura je kar se da najpreprostejša misliti in produkt se lahko ob pravi vstavitvi kislinske množine pri optimalni disperziteti in pri tehnično zaželjivi vsebnosti na ogljeni kislini od 3—4% (ter pravi vstavitvi kislinske koncentracije od kakih 20—30% B² dodatka žveplene kisline odgovarjala) čez malo ur uležanja kot presejliv nadalje obdeluje. Disperzitetna stopnja je pri tem povečana na 40—50% odplakljivega (določeno po Kühnovi metodi ali kaki inačici iste) Finost odplaknjenih delov znaša 5 do 30 M (mikra). Fino zmleti surovi fosfati vsebujejo ponajveč le prav majhne množine delcev navedene finostne stopnje.

S tem postopkom se gnojilna učinkovitost surovine pod vsemi okolnostmi poveča, pri gotovih vrstah surovin, ki so direktno povsem neuporabljive, pa se povzroči sprememba v produkt, ki se da uporabljati za gnojilne namene.

Samo po sebi se razume, da se na bistvu predležečega izuma nič ne izpremeni, ako se namesto žveplene kisline za parcijelno odkritje surovih fosfatov v ekvivalentnih množinah uporabljajo druge kisline ali raztopine kislinskih soli (prednostno mrzlo nasičena raztopina natrijevega bisulfata) ali pa mešavine kislinskih raztopin. Bistveno pri postopku obstoji vedno v tem, da je potrošek kisline pri novem postopku jako majhen, da ima produkt veliko uporabnost, ne da bi se bistveno povečala citratna raztopljalnost ali citraskokislinska raztopljalnost, da vzame izvedba postopka le prav malo časa ter potrebuje samo prav preprosto in ceno aparaturo.

Obdelovanje kamenine se vrši ob pridodatku sulfatov, ako se za razkrojenje karbonatov ne uporablja žveplena kislina, marveč kaka druga kislina oziroma kislina sol take kisline, da se v vseh slučajih tvori množina mavca, kakor je potrebna za sušenje konečnega produkta kemičnim potom.

IZVEDBENI PRIMER:

K 500 gr. gafsafosfata od kakih 3% ogljene kisline in mlevske finosti 80% pod 0.2 mm zrnске velikosti se pusti dotekati 20 kg. žveplene kisline od 20% B² v mešalnem apa-

ratu, mejtem ko se mešalna krila gibljejo. Čez dve minuti se spusti masa v kimpež ter pelje na ležajni kup. Čez tri ure ali — po rasdelitvi partij v obratu — tudi drugi ali naslednji dan se lahko prične s presejanjem in nakladanjem. Plako valni poizkus s produktom da najmanj 50% najfinejših delcev pod 0 02 mm zrske velikosti.

PATENTNE LASTITVE:

1.) Postopek za izdelovanje močno učinkovitih gnojil iz rudninskih fosfatov, označen s tem, da se podvržejo karbonat vsebujoči surovi produkti (v svrhu daleko idočega povečanja njihove dispersitetne stopnje oziroma mehanične razdeljivosti) po predidčem finem

zmletju obdelovanju s razredčenimi kislina, najboljše žvepleno kislino ali z raztopinami kislj soli ali mešavin kislj in solnj rastopj v takj zmesnj razmerjaj, da množjina ravno samo zadošča, da razkrojj nahajajoče se karbonate ter se ob uporabi žveplene kisljine vrši izločevanje mavca, da se dobi brez nadaljnega sušenja uzrnjen in presejljiv produkt

2.) Izvedbena oblika postopka po lastitvi 1), označena s tem, da se izvede parcijelno odkritje surovega fosfata ob pridodatku sulfatov, ako se vrši mesto z žvepleno kislino z drugimi kislina ali mešavinami istih, s solnimi rastopinami, tako da se vedno mavec tvori.

