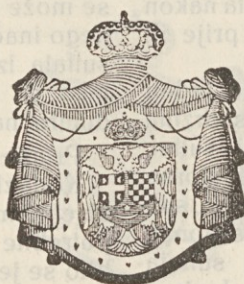


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 16

Izdan 1. Novembra 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6428

Frans Georg Liljenroth, civ. inž., Stockholm, Švedska.

Postupak za proizvodnju rastopivih fosfata ili miješanih gnojiva, koja sadrže rastopive fosfate, izluživanjem sirovog fosfata.

Prijava od 25. juna 1928.

Važi od 1. maja 1929.

Traženo pravo prvenstvo od 12. jula 1927. (Švedska).

Već se je predlagala proizvodnja miješanih gnojiva, koja sadrže amonijski fosfat, odn. koja ne sadrže vapna, a sadrže dušika i eventualno kalija sa sirovim fosfatom kao ishodnim materijalom, pri čem je postupak općenito slijedeći:

Sirovi se fosfat izlužuje prikladnom kiselinom, do potrebe u manjoj izmjeri srazmjerno prema vapnu sirovoga fosfata — primjerice sumpornom ili dušičnom kiselinom —, rastopina amonijskog sulfata dodaje se kiselini, koja se uzima za izluživanje, odn. kod samog izluživanja ili pako izluživanjem dobivenoj tekućini, koja sadrži i fosforu kiselinu sirovoga fosfata, pri čem se eventualno amonijski sulfat sasvim potroši ili samo djelomično, da se odluči u sirovom fosfatu sadržani dio vapna kao kalcijski sulfat, koji možda nije bio izlučen po sumpornoj kiselini, sadržanoj eventualno u lužnoj tekućini.

Predlagalo se je već i to, da se kod postupka oboreni kalcijski sulfat iskoristi za proizvodnju amonijskog sulfata pretvorbom s amonijskom i ugljičnim dioksidom.

Ovi postupci pokazuju kod svoje tehničke provedbe stanovite nedostatke i poteškoće. Kada se kalcijski sulfat razlučuje iz tekućine, koja sadrži fosforu kiselinu, ostaje u njemu jedan dio rastopine, čije ispiranje uvjetuje razvodnjenje dobivene rastopine i povećanje posla oko slijedećeg uparivanja, ili pako, ako se rastopina ne ispere, ondase kod tvorenja amonijskog sul-

fata obara kao netopivi kalcijski fosfat i time izgubi. Dolazi k tomu, da je ovaj fosfat za oboreni kalcijski karbonat škodljiv ako se potonji imade upotrebljavati za tvoridbu cementa, vapna i t. d.

Pronalazak uklanja spomenute nedostatke tim, što se potrebna ispiranja oborenih netopivih produkata zbivaju uporabom tekućina, koje su u samom procesu svakako potrebne, čime se daje gubitcima sasvim izbjeci, a da ne treba nastupiti poskupljujuće razvodnjenje izradjenih rastopina. Prema pronalasku oslobodja se oboreni kalcijski sulfat od fosforne kiseline pranjem sa proizvodjanom rastopinom amonijskog sulfata. To ali ne znači štetu, jer se isprani kalcijski sulfat imade upotrijebiti za proizvodnju amonijskog sulfata. Kod izradbe amonijskog sulfata oboreni kalcijski karbonat pere se čistom vodom radi iskorišćenja u njemu zaostale rastopine amonijskog sulfata i ova se onda ispirna voda upotrebljuje kod daljnijeg provadjanja postupka za naplavljenje daljnjih količina kalcijskog sulfata. Iz kalcijskog sulfata proizvodjana rastopina amonijskog sulfata, može se iza njene uporabe za pranje kalcijskog sulfata ili za sebe ispariti ili upotrijebiti kao dometak kiselini za izluživanje prije ovoga ili za samog izluživanja, pri čem se srazmjerno velika sadržina vode u rastopini iskorišćuje i za razvodnjenje izlužne kiseline odn. kao sredstvo ekstrakcije fosforne kiseline, ili se napokon do-

daje izluženjem dobivenoj rastopini, koja sadrži fosfornu kiselinu sirovog fosfata nakon razlučenja kalcijskog sulfata, i to prije ili iza neutralizacije rastopine.

Kako se vidi iz gornjega, ulazi u jednu ruku u proces sirovi fosfat, čija se sadržina vapna najprije pretvara u kalcijski sulfat, koji se najprije očisti od rastopine fosforne kiseline pomoću rastopine amonijskoga sulfata i onda pretvara u kalcijski karbonat, koji se od rastopine amonijskog sulfata oslobadja ispiranjem s čistom vodom. Ispirna voda pako ide protivnim smjerom, pak najpre uzima amonijski sulfat iz kalcijskog karbonata, onda još više amonijskog sulfata pretvorbom kalcijskog sulfata i konačno fosforne kiseline ispiranjem kod izluženja dobivene oborine kalcijskog sulfata, iza čega rastopina može jednim ili drugim putem ući u rastopinu, dobivenu izluženjem. Tok procesa prikazan je na nacrtu, koji će jamačno bilira zumljiv bez daljnjeg tu-mačenja po na njem sadržanom tekstu Brojevi 1—4 naznačuju alternativne postupke za iskorišćenje rastopine amonijskog sulfata iza pranja kalcijskog sulfata.

Iz činjenice, da se oborina kalcijskog sulfata pere rastopinom amonijskog sulfata, proizlazi probitak, da se rastapa manja količina kalcijskog sulfata, nego kada se pere s čistom vodom. Važno je, da se kod te prilike rastopi što manja količina kalcijskog sulfata, jer ovako rastopljeni kalcijski sulfat dolazi u rastopinu, koja sadrži fosfornu kiselinu i prouzrokuje, da se u konačnom produktu dobiva odgovarajuća količina fosforne kiseline, u formi, rastopivoj u citratu, ali ne u vodi. Da se rastapanje kalcijskih sulfata kod ispiranja još više reducira, može se upotrijebiti više koncentrirana rastopina amonijskog sulfata od one, koja se dobiva neposredno kod pretvorbe kalcijskog sulfata. To se može zbiti ili tako da se unaprijed ispari jedan dio vode u rastopini amonijskog sulfata, ili tako, da se u opisanim načinom dobivenoj rastopini amonijskog sulfata rastopi još više amonijskog sulfata ili druga sol, n. pr. kalijev klorid ili kalijev sulfat. Shodno je, da se u rastopini amonijskog sulfata rastopi kalijeva sol, ako se želi, da konačni produkt ne sadrži samo dušika i fosforne kiseline, već i kalija.

Iz ispiranja kalcijskog sulfata s rastopinom amonijskog sulfata dobiva se i probit, da se kod iza pranja slijedeće pretvorbe kalcijskog sulfata s amonijskom i ugljičnim dioksidom u kalcijski karbonat i amonijski sulfat dobiva više koncentrirana rastopina amonijskog sulfata, nego kod pranja kalcijskog sulfata s čistom vodom, jer je u prvom slučaju kalcijski sulfat već prije pretvorbe pomiješan s rastopinom amonijskog sulfata.

Istodobno ili alternativno dobiva se probit, da se može upotrijebiti veća količina čiste vode nego inače za ispiranje rastopine amonijskog sulfata iz oborenog kalcijskog, karbonata, tako da se gubitak amonijskog sulfata reducira na minimum.

Primjer:

Kod izluženja sirovog fosfata sa dušičnom kiselinom u nazočnosti za raslučbu vapna potrebne količine amonijskog sulfata dobilo se je na kg. sirovog fosfata 1519 gr nerastopivih tvari, od kojih je 1298 gr sastojalo iz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Amonijski sulfat unio se je kao ispirna tekućina u formi 40%-ne rastopine. Kalcijski sulfat uz druge netopive sastavine, skupa 1519 gr. dobio se je nakon ispiranja kao mulj, koji je sadržavao 1013 gr 40%-ne rastopine amonijskog sulfata. Na ovaj se je mulj onda postupalo s amonijakom i ugljičnim dioksidom radi stvaranja kalcijskog karbonata i amonijskog sulfata. Ovako dobiveni kalcijski karbonat uz ostale netopive sastavine, skupa 976 gr, razlučio se je i prao s vodom. Voda, koja je poslije pranja sadržala amonijakog sulfata, iskoristila se je za naplavu mulja od kalcijskog sulfata prije njegove pretvorbe sa amonijskom i ugljičnim dioksidom. Kao konačni produkt imala bi se dobiti 40%-na rastopina amonijskog sulfata, radi čega se je moglo unijeti jedno 2046 gr čiste vode za ispiranje pa se je tim mogao amonijski sulfat, mulju kalcijskog karbonata praktično potpuno opet u dobiti.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za izradbu rastopivih fosfata ili mješanog gnojiva, koje sadrži rastopive fosfate, izluženjem sirovog fosfata uz razlučenje vapna iz sirovog fosfata kao kalcijskog sulfata, koji se potom iza razlučenja rastopine pretvara u amonijski sulfat i kalcijski karbonat sa amonijakom i ugljičnim dioksidom, naznačen tim, da se razlučeni kalcijski sulfat pere sa dobivenom rastopinom amonijskog sulfata radi toga, da se natrag dobije u njem sadržana fosforna kiselina u rastopini.

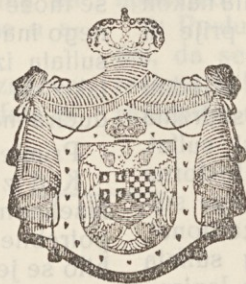
2. Postupak prema zahtjevu 1, raznačen tim, da se rastopina amonijskog sulfata iza ispiranja kalcijskog sulfata upotrebljuje kod izluženja u svrhu ekstrakcije fosforne kiseline i eventualnog oborenja rastopljenog vapna.

3. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se rastopina amonijskog sulfata nakon pranja kalcijskog sulfata ispari skupa s rastopinom, koja rezultira iz izluženja.

4. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se razlučeni kalcijski karbonat radi dobivanja u njemu zaostalog amonijskog

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 16

Izdan 1. Novembra 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6428

Frans Georg Liljenroth, civ. inž., Stockholm, Švedska.

Postupak za proizvodnju rastopivih fosfata ili miješanih gnojiva, koja sadrže rastopive fosfate, izluživanjem sirovog fosfata.

Prijava od 25. juna 1928.

Važi od 1. maja 1929.

Traženo pravo prvenstvo od 12. jula 1927. (Švedska).

Već se je predlagala proizvodnja miješanih gnojiva, koja sadrže amonijski fosfat, odn. koja ne sadrže vapna, a sadrže dušika i eventualno kalija sa sirovim fosfatom kao ishodnim materijalom, pri čem je postupak općenito slijedeći:

Sirovi se fosfat izlužuje prikladnom kiselinom, do potrebe u manjoj izmjeri srazmjerno prema vapnu sirovoga fosfata — primjerice sumpornom ili dušičnom kiselinom —, rastopina amonijskog sulfata dodaje se kiselini, koja se uzima za izluživanje, odn. kod samog izluživanja ili pako izluživanjem dobivenoj tekućini, koja sadrži i fosforu kiselinu sirovoga fosfata, pri čem se eventualno amonijski sulfat sasvim potroši ili samo djelomično, da se odluči u sirovom fosfatu sadržani dio vapna kao kalcijski sulfat, koji možda nije bio izlučen po sumpornoj kiselini, sadržanoj eventualno u lužnoj tekućini.

Predlagalo se je već i to, da se kod postupka oboreni kalcijski sulfat iskoristi za proizvodnju amonijskog sulfata pretvorbom s amonijskom i ugljičnim dioksidom.

Ovi postupci pokazuju kod svoje tehničke provedbe stanovite nedostatke i poteškoće. Kada se kalcijski sulfat razlučuje iz tekućine, koja sadrži fosforu kiselinu, ostaje u njemu jedan dio rastopine, čije ispiranje uvjetuje razvodnjenje dobivene rastopine i povećanje posla oko slijedećeg uparivanja, ili pako, ako se rastopina ne ispere, ondase kod tvorenja amonijskog sul-

fata obara kao netopivi kalcijski fosfat i time izgubi. Dolazi k tomu, da je ovaj fosfat za oboreni kalcijski karbonat škodljiv ako se potonji imade upotrebljavati za tvoridbu cementa, vapna i t. d.

Pronalazak uklanja spomenute nedostatke tim, što se potrebna ispiranja oborenih netopivih produkata zbivaju uporabom tekućina, koje su u samom procesu svakako potrebne, čime se daje gubitcima sasvim izbjeći, a da ne treba nastupiti poskupljujuće razvodnjenje izradjenih rastopina. Prema pronalasku oslobodja se oboreni kalcijski sulfat od fosforne kiseline pranjem sa proizvodjanom rastopinom amonijskog sulfata. To ali ne znači štetu, jer se isprani kalcijski sulfat imade upotrijebiti za proizvodnju amonijskog sulfata. Kod izradbe amonijskog sulfata oboreni kalcijski karbonat pere se čistom vodom radi iskorišćenja u njemu zaostale rastopine amonijskog sulfata i ova se onda ispirna voda upotrebljuje kod daljnijeg provadjanja postupka za naplavljenje daljnjih količina kalcijskog sulfata. Iz kalcijskog sulfata proizvodjana rastopina amonijskog sulfata, može se iza njene uporabe za pranje kalcijskog sulfata ili za sebe ispariti ili upotrijebiti kao dometak kiselini za izluživanje prije ovoga ili za samog izluživanja, pri čem se razmjerno velika sadržina vode u rastopini iskorišćuje i za razvodnjenje izlužne kiseline odn. kao sredstvo ekstrakcije fosforne kiseline, ili se napokon do-

daje izluženjem dobivenoj rastopini, koja sadrži fosforu kiselinu sirovog fosfata nakon razlučenja kalcijskog sulfata, i to prije ili iza neutralizacije rastopine.

Kako se vidi iz gornjega, ulazi u jednu ruku u proces sirovi fosfat, čija se sadržina vapna najprije pretvara u kalcijski sulfat, koji se najprije očisti od rastopine fosforne kiseline pomoću rastopine amonijskoga sulfata i onda pretvara u kalcijski karbonat, koji se od rastopine amonijskog sulfata oslobadja ispiranjem s čistom vodom. Ispirna voda pako ide protivnim smjerom, pak najpre uzima amonijski sulfat iz kalcijskog karbonata, onda još više amonijskog sulfata pretvorbom kalcijskog sulfata i konačno fosforne kiseline ispiranjem kod izluženja dobivene oborine kalcijskog sulfata, iza čega rastopina može jednim ili drugim putem ući u rastopinu, dobivenu izluženjem. Tok procesa prikazan je na nacrtu, koji će jamačno biti zamljiv bez daljnjeg tumačenja po na njem sadržanom tekstu Brojevi 1—4 naznačuju alternativne postupke za iskorišćenje rastopine amonijskog sulfata iza pranja kalcijskog sulfata.

Iz činjenice, da se oborina kalcijskog sulfata pere rastopinom amonijskog sulfata, proizlazi probitak, da se rastapa manja količina kalcijskog sulfata, nego kada se pere s čistom vodom. Važno je, da se kod te prilike rastopi što manja količina kalcijskog sulfata, jer ovako rastopljeni kalcijski sulfat dolazi u rastopinu, koja sadrži fosforu kiselinu i prouzrokuje, da se u konačnom produktu dobiva odgovarajuća količina fosforne kiseline, u formi, rastopivoj u citratu, ali ne u vodi. Da se rastapanje kalcijskih sulfata kod ispiranja još više reducira, može se upotrijebiti više koncentrirana rastopina amonijskog sulfata od one, koja se dobiva neposredno kod pretvorbe kalcijskog sulfata. To se može zbiti ili tako da se unaprijed ispari jedan dio vode u rastopini amonijskog sulfata, ili tako, da se u opisanom načinom dobivenoj rastopini amonijskog sulfata rastopi još više amonijskog sulfata ili druga sol, n. pr. kalijev klorid ili kalijski sulfat. Shodno je, da se u rastopini amonijskog sulfata rastopi kalijaska sol, ako se želi, da konačni produkt ne sadrži samo dušika i fosforne kiseline, već i kalija.

Iz ispiranja kalcijskog sulfata s rastopinom amonijskog sulfata dobiva se i probit, da se kod iza pranja slijedeće pretvorbe kalcijskog sulfata s amonijskom i ugljičnim dioksidom u kalcijski karbonat i amonijski sulfat dobiva više koncentrirana rastopina amonijskog sulfata, nego kod pranja kalcijskog sulfata s čistom vodom, jer je u prvom slučaju kalcijski sulfat već prije pretvorbe pomiješan s rastopinom amonijskog sulfata.

Istodobno ili alternativno dobiva se probit, da se može upotrijebiti veća količina čiste vode nego inače za ispiranje rastopine amonijskog sulfata iz oborenog kalcijskog, karbonata, tako da se gubitak amonijskog sulfata reducira na minimum.

Primjer:

Kod izluženja sirovog fosfata sa dušičnom kiselinom u nazočnosti za raslučbu vapna potrebne količine amonijskog sulfata dobilo se je na kg. sirovog fosfata 1519 gr nerastopivih tvari, od kojih je 1298 gr sastojalo iz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Amonijski sulfat unio se je kao ispirna tekućina u formi 40%-ne rastopine. Kalcijski sulfat uz druge netopive sastavine, skupa 1519 gr. dobio se je nakon ispiranja kao mulj, koji je sadržavao 1015 gr 40%-ne rastopine amonijskog sulfata. Na ovaj se je mulj onda postupalo s amonijakom i ugljičnim dioksidom radi stvaranja kalcijskog karbonata i amonijskog sulfata. Ovako dobiveni kalcijski karbonat uz ostale netopive sastavine, skupa 976 gr, razlučio se je i prao s vodom. Voda, koja je poslije pranja sadržala amonijakog sulfata, iskoristila se je za naplavu mulja od kalcijskog sulfata prije njegove pretvorbe sa amonijskom i ugljičnim dioksidom. Kao konačni produkt imala bi se dobiti 40%-na rastopina amonijskog sulfata, radi čega se je moglo unijeti jedno 2046 gr čiste vode za ispiranje pa se je tim mogao amonijski sulfat, mulju kalcijskog karbonata praktično potpuno opet u dobiti.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za izradbu rastopivih fosfata ili mješanog gnojiva, koje sadrži rastopive fosfate, izluženjem sirovog fosfata uz razlučenje vapna iz sirovog fosfata kao kalcijskog sulfata, koji se potom iza razlučenja rastopine pretvara u amonijski sulfat i kalcijski karbonat sa amonijakom i ugljičnim dioksidom, naznačen tim, da se razlučeni kalcijski sulfat pere sa dobivenom rastopinom amonijskog sulfata radi toga, da se natrag dobije u njem sadržana fosforna kiselina u rastopini.

2. Postupak prema zahtjevu 1, raznačen tim, da se rastopina amonijskog sulfata iza ispiranja kalcijskog sulfata upotrebljuje kod izluženja u svrhu ekstrakcije fosforne kiseline i eventualnog oborenja rastopljenog vapna.

3. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se rastopina amonijskog sulfata nakon pranja kalcijskog sulfata ispari skupa s rastopinom, koja rezultira iz izluženja.

4. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se razlučeni kalcijski karbonat radi dobivanja u njemu zaostalog amonijskog

sulfata pere s vodom, a iza toga ta ispirna voda upotrijebi kao rastopna tekućina za kalcijski sulfat kod njegove pretvorbe u amonijski sulfat.

5. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se rastopina amonijskog sulfata is-

parivanjem koncentrira prije, nego što se upotrijebi za pranje.

6. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se u rastopini amonijskog sulfata rastopi kalijeva sol, prije nego što se ta rastopina upotrijebi za pranje.

parivanjem koncentrira prije, nego što se upotrijebi za pranje.

6. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se u rastopini amonijskog sulfata rastopi kalijeva sol, prije nego što se ta rastopina upotrijebi za pranje.

