

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 16

IZDAN 1 OKTOBRA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13569

Kaiser — Wilhelm — Institut für Eisenforschung e. V., Düsseldorf, Nemačka.

Postupak za odstranjivanje sastojaka, koji smanjuju rastvorljivost, iz sirovih fosfata.

Prijava od 31. januara 1935.

Važi od 1. marta 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 9. februara 1934 (Nemačka).

U sirovim fosfatima, fosforitima, fosfatnim kredama, ili tome sličnim nalazi se fosforna kiselina u obliku jedinjenja apatit-grupe. Pri tome se pod apatit-grupom podrazumeva jedna grupa kalcium-fosfatnih jedinjenja, koje prema njihovom bazicitetu leže između tro- i četvoro-baznog kalcium fosfata i čije je postajanje uslovljeno malim sadržinama fluora, hlora, hidroksila, karbonata i t. d. Ova su jedinjenja vrlo malo rastvorna i zbog tog su uzroci rdavih osobina sirovih fosfata kao sredstva za dubrenje.

Novija ispitivanja pokazala su, da prisustvo fluora, hidroksila i t. d. verovatno ne potiče od nečistoća prirodnih minerala, mnogo je više verovatno da naročito fluor čini jedan bitni sastojak prirodnih apatita, kome se šta više, u duhu Wernerove strukturne formule može prepisati uloga jednog centralnog atoma. Na osnovu shvatanja strukture formule apatita, postaje razumljivo, da odstranjivanje fluora iz osnova menja rastvorljivost produkata, name mora je poboljšati, ali da sa druge strane odstranjivanje mora da ide sa naročitim teškoćama.

Transformovanje prirodnih fosfatnih stena u takva fosforna jedinjenja, čija se sadržina fosfora u takvom obliku nalazi, u kakvom ga biljke mogu primati kao sredstvo za dubrenje, pokušano je na dva iz osnova različita načina, pri čemu se delimično fluor dobija kao sporedni proizvod. S jedne strane rastavljala se sirovina stena sa kiselinama, s druge strane pokušano je da se žarenjem ili topljenjem uz podesne dodatke prevede u lakše ras-

tvorna jedinjenja. Od pokušaja da se mineral sa toplotom rastavi, do sada je samo jedan postupak imao tehničkog uspeha. To je poznata fabrikacija Rhenania fosfata, gde se sirova fosfatna stena rastavlja sa vrlo znatnim dodatcima alkalnih ili magnezijumovih jedinjenja.

Pronalazak polazi od saznanja, da se pri rastavljanju žarenjem radi o ravnotežnim procesima. U početku žarenja fosfatne stene uspostavlja se ravnoteža između fluora, koji se nalazi u čvrstoj ili tečnoj fazi i fluora, koji se nalazi u gasnoj fazi. Žarenje sirovih fosfata u prisustvu silicijumove kiseline u zatvorenom prostoru nije u stanju, kao što se ogledima još jednom dokazalo, da izvrši ikakve izmene apatita. Pomeranje ravnoteže u željenom smeru polazi za rukom tek tada, kada se gasovita faza, koja stoji u ravnoteži sa čvrstom ili tečnom fazom trajno odstranjuje. Kada se jedna struja nekog gasa provodi preko smeše za vreme zagrevanja, prelazi trajno novi fluor u gasnu fazu, dok posle jednog izvesnog vremena, koje prirodno zavisi od jačine ispiranja, smeša praktično ne sadrži više fluora. Ovaj se fluor može da dobija iz gasova, koji odlaze na već poznat način na pr. uvođenjem u H_2O .

Kao gasovi za ispiranje dolaze u obzir kao najjeftiniji vazduh, koji je korisno prethodno odgovarajući zagrejavati, ili odgovarajući gasovi, koji se odvoje iz peći. Celishodno je pri tome upotrebiti takve gasove, koji ne mogu da prouzrokuju redukciju fosfata. Celishodno je gasovima za ispiranje dodati više ili manje velike

količine vodene pare, pošto se pokazalo, da vodena para ne ubrzava neznatno reakciju.

Radi odstranjivanja ovih nezgoda i postizavanja potpunog rastavljanja fosfata, predlaže se, shodno pronalasku, da se spreči ponovno vezivanje fluora iz gasova postalih pri rastavljanju a koji sadrži fluora, pri kontinualnom radu i to na pr. na taj način, što se žarenje izvodi na temperaturama preko 1000° uz ispiranje gasovima, koji sadrže vodene pare.

Reakciona brzina prvo raste brzo sa porastom temperature. Prema tome je korisno žarenje, shodno pronalasku, izvoditi na temperaturama iznad 1000° . Pri povećavanju temperature na oko 1400° opet opada reakciona brzina i izgleda da ovo potiče od procesa (stapanja) sinterovanja, koje počinje pri ovoj temperaturi a koje smanjuje površinu reakcionih sastojaka i time i poroznost materijala. Izmena ne prestaje potpuno ni na ovim temperaturama i njena brzina postaje ponova vrlo znatna na višim temperaturama, pošto se potpuno stopi smeša, dakle na oko 1600° i iznad tog. Prema tome kakav je polazni materijal može se preporučiti da se reakcija izvodi na temperaturama usijanja ili da se reakciona temperatura povisi preko tačke topljenja smeše. U praksi se pokazalo, da je korisno postupak razložiti na jedno prethodno usijanje na temperaturama između 1000° i 1200° i jedno završno zagrevanje na 1300° do 1450° . Pod ovim uslovima dovoljno je bilo, kod jedne smeše, koja ne ostavlja ostatak na situ od 2500 otvora već jedno reakciono vreme od jednog sata za prethodno žarenje i jedno pola sata za naknadno usijanje da se sadržina fluora jednog materijala, koji je imao 4% fluora svede na tako malu meru, da ne može više da nastane gradjenje apatita. Zato je potrebno da sadržina fluora bude ispod 0.1%. U mesto naknadnog zagrevanja na temperature 1300° do 1450° može da se primeni i jedno topljenje pri temperaturama od 1600 do 1650° .

Brzina transformovanja zavisi dalje u velikoj meri od veličine površina, koje stoje u dodiru i brzini difuzije reakcionih sastojaka jednih i druge. Za povećavanje površine celishodno je upotrebiti polazne materije, sa što manjom veličinom zrna. Fosfatna stena može korisno da se melje sa dodatkom zajedno, što je veća finoća mliva, time je bolji rezultat. Kao vrlo celishodne pokazale su se smeše sa takvom finoćom da na situ od 2500 otvora ne ostaje znatan ostatak. Prema prilikama može finoća da se u takvoj meri poveća,

da na situ od 10.000 otvora ostaje samo jedan ostatak od oko 10%. Prema prilikama mogu da se upotrebe i znatno grublje smeše sa veličinama zrna od 0.3 mm ili i iznad tog. Ali je pri tome potrebno prema prilikama i reakciono vreme ne neznatno produžiti.

Umesto suvog mlevenja može da se primeni postupak šlemovanja ili jedan drugi pripremni proces na mokrom putu. Ovaj postupak je naročito tada podesan, kada se kao silikat upotrebljava ne sitno samleveni pesak ili kvarc, nego sveže taložena silicijumova kiselina, ili materije kao glina, kaolin šljaka iz visokih peći ili tome slično. Istina u glini se ne nalazi silicijumova kiselina kao takva nego u glavnom u obliku aluminijum-silikata. Ali kako je poznato iz ispitivanja pri fabricaciji porcelana i cementa, glina se već na 700° tako menja da se verovatno (nalaz slobodna silicijumova kiselina pored aluminijumoksida, pri čemu je veličina pojedinih kristalita silicijumove kiseline naročito mala. Ova mala veličina delića čini pomenute materije naročito podesnim za izvođenje predstojeće reakcije.

Pri upotrebi silicijumove kiseline kao dodatak mogu potrebne količine varirati u širokim granicama. Pri jednoj fosfatnoj steni, čija je prirodna sadržina silicijumove kiseline 7—8% dovoljna je jedna količina od 15% peska kao dodatak, da bi se postigli zadovoljavajući rezultati. Ali se prirodno može izaći na kraj i sa manjim količinama silicijumove kiseline. Ipak je celishodno da ukupna količina silicijumove kiseline bude najmanje 15% od prisutnog fosfata. S druge strane količina silicijumove kiseline može znatno da se poveća i to od oko jedne trećine upotrebljene fosfatne stene. Koja će se količina silicijumove kiseline upotrebiti ravna se prema željenoj sadržini fosforne kiseline u krajnjem proizvodu.

Jedna dalja mogućnost za ubrzavanjem reakcije sastoji se u tome, da se smeši pre žarenja ili topljenja dodaju male količine kiselina, kao sumporna kiselina, azotna kiselina ili hlorovodonična kiselina. Upotrebljene količine mogu ići do oko 15% na svaki način mnogo manje no što je potrebno za rastavljanje kiselinom na način superfosfatnog rastavljanja. Za ovaj dodatak može da se upotrebi i fosforna kiselina ili jedan kiseli kalcium fosfat. Prirodno da se za naročite svrhe kada na pr. krajnji proizvod po svome sastavu treba da odgovara jedinjenju $5 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ mogu upotrebiti i drugi poznati dodatci naročito kreč.

Preporučljivo je da se u praksi reak-

čija izvodi u rotirajućoj peći u kojoj se zone za usijavanje sa odgovarajućom temperaturom lako udešavaju. Kao u vatri postoje obloge za ovakve peći upotrebljava se prema prilikama vrlo celishodno sirovi fosfat, koji će se i upotrebiti za reakciju ili jedan sličan fosfat, koji je najbolje prethodno zagrevati do temperature stapanja (sinterovanja) radi postizavanja što je moguće manjeg poroziteta.

Ako se želi pretežno da radi u stopljenom stanju onda se može stapanje celishodno tako izvoditi, da se reakciona smeša zagreva u jednom gasnom plamenu a stopljenje kapljice hvataju u jednoj naročitoj čeliji. Usled jakog vazdušnog hlađenja, kome su kapljice pri padu izložene, materijal čelija ostaje uopšte ne napadnut. Prema prilikama može se upotrebiti jedna proizvoljna čelija od gvozdene lima. Pri upotrebi jednog ovakvog gasnog plamena sam gorući gas deluje kao ispiranje u smislu pronalaska. Plamen se može spraviti loženjem sa ugljenim prahom, praskavim gasom acetilenskom duvaljkom ili sličnim. Pri upotrebi plamena od ugljenog praha preporučljivo je već samu reakcionu smešu pomešati sa ugljenim prahom i u ovom obliku duvati kroz plamen. Plamen treba pri tome tako podešavati, da ne bude moguća redukcija fosfata.

Naročiti napredak predstojećeg pronalaska prema poznatim postupcima sastoji se u tome, što se prviput uspelo ne upotrebljavajući vrlo skupe alkalijske, isključivo žarenjem fosfatnih stena sa pe-

skom ili materijama sa sličnim dejstvom u gasnoj struji, da se postigne jedan fosfat u kome je fosforna kiselina potpuno prevedena u takav oblik, u kakvom je biljke mogu iskoristiti. Fosforna kiselina po novom postupku dobivenog proizvoda skoro potpuno se rastvara kako u limunskoj kiselini tako i u rastvoru — amonijevog citrata. Sadržina fluora i sličnih materija može da se svede na tako male količine, da ne može da nastane nikakvo postajanje aparata. Pri tom nije potrebno neko neuobičajeno dugo vreme za izvođenje postupka. Po ovom postupku moguće je preraditi upravo i takve fosfate, koji su naročito bogati u silicijumovoj kiselini i fluoru i prema tome do sada važili kao naročito loši. Upotrebom ovih loših materija polaznih, shodno pronalasku, postizava se sa jeftinijim sredstvima za najkraće vreme jedan materijal za dubrenje od velike vrednosti.

Patentni zahtev:

Postupak za odstranjivanje sastojaka, koji smanjuju rastvorljivost, iz sirovih fosfata, naznačen time, što se sprečavaju materije koje treba rastvoriti ili koje se već rastavljaju, da ponova vezuju fluor iz gasova postalih pri rastavljanju, a koji sadrže fluora, žarenjem na temperaturama iznad 1000° u prisustvu silicijumove kiseline uz ispiranje gasovima, koji sadrže vodene pare, u kontinualnom radu.

