



PATENTNI SPIS BR. 6683.

**Kunstdünger — Patent — Verwertungs — Aktiengesellschaft,
Glarus, Svajcarska.**

Postupak za luženje sirovog fosfata.

Prijava od 6. aprila 1929.

Važi od 1. avgusta 1929.

Pravo prvenstva od 5 juna 1928. (Švedska).

Kod luženja sirovog fosfata sa sumpornom kiselinom ili kiselim rastopinama, koje sadrže alkaliskog sulfata, u svrhu tvorenja fosforne kiseline ili rastopivih fosfata, prevodi se vapno sirovog fosfata u nerastvorivi kalcijski sulfat, dok se fosforna kiselina rastopi. Pokazalo se je tegotnim, da se kod ovakovih procesa luženja dobije kvantitativno zadovoljujući probitak, što se u glavnome ima svesti na to, da se kalciski sulfat staloži kao gusti oblog okolo većih zrna sirovog fosfata i tako sprječava njihovo potpuno rastapanje po lužnoj kiselini. Da se postigne dobar probitak pokazalo se je kod takovih procesa luženja potrebnim, raditi sa fino smljevenim i klasificiranim sirovim fosfatom.

Druga činjenica, koja pridonaša k sniženju probitka, jeste u tom, da se kalciski sulfat kod luženja stanovitih sirovih fosfata, osobito kod fosfata s velikom sadržinom vapna, odlučuje u takovoj kristaliničnoj formi, da se samo teško daje rastaviti od dobivene rastopine, pa je stoga bilo potrebno, da se, primjerice kod tvoridbe fosforne kiseline, radi samo sa naročitim vrstima sirovog fosfata i da se za luženje uzimlje srazmjerno razrijeđena kiselina.

Svrha je nazočnom pronalasku, da ove nedostatke ukloni i omogući dobar probitak, a da nije potrebno naročito fino meljenje sirovog fosfata, pri čem se uz to mogu kod luženja upotrijebiti sve vrsti sirovog fosfata i dadu neposredno tvoriti razmjerno jake rastopine.

Postupak se sastoji u tom, da se kalciski sulfat kod luženja ili neposredno odluči kao semihidrat ($2 \text{ CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ili iza odlučivanja shodnim načinom prevede u semihidrat, iza čega se taj semihidrat prekrystalizira u sadru ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), (gips), koja se onda poznatim ili shodnim načinom rastavi od rastopine. Semihidrat od kalcijskog sulfata dobiva se ili tako, da se luženje sirovog fosfata provada kod visoke temperature (obično 90 stupanja ili više) i sa srazmjerno jako koncentriranom rastopinom, ili tako, da se sirovi fosfat najprije luži kod niske temperature sa srazmjerno jakom rastopinom, pri čem se kalcijski sulfat razlučuje kao sadra i da se onda temperatura rastopine primjerno povisi. Kada se zatim lužna tekućina sa u njoj sadržinim semihidratom rashladi i razvodniji, prekrystalizira se semihidrat u sadru, pri čem se nedostatno rastvorena zrna sirovog fosfata, koja su bila pokrita kristalima semihidrata, oslobode i podvrgnu novom djelovanju lužne kiseline, čime se praktično posvema rastope.

Da se olakša prekrystaliziranje, mogu se kod rashlađivanja lužne kiseline shodno davati kristali sadre, jer se onda kalcijski sulfat u glavnom staloži na ove kristale, već prema rastapanju semihidrata. Promjenom veličine i količine, dodavanih sadrenih kristala dadu se konačni kristali sadre praktično uzeto izraditi u svakoj željenoj količini. Važno je, da dodavani kristali budu kratki i kompaktni, jer se onda kod prekrystaliziranja dobiva sadra, koja se daje vrlo lako

efektivno rastaviti od tekućine, jer kod filtracije daje vrlo kompaktni trop, koji se dađe lahko isprati ili se kod dekantacije brzo staloži u srazmjeno maleni volumen mulja.

Za izradbu sadrenih kristala, koji su prikladni kao dometak kod prekristaliziranja kalcijuskog sulfata iz semihidrata u sadru i da se istodobno dobije sadra, koja izlazi iz sistema u kristalima željene količine, može se shodno raditi na slijedeći način. Lužna tekućina sa u njoj napravljenim sadrenim kristalima razne veličine prevode se po dovršenom prekristaliziranju, koje se shodno izvađa u posudi, odijeljenoj od bačve sa luženom, u aparat, n.pr. u aparat za klasificiranje poznate izvedbe, u kojem se veći kristali rastave od glavnoga dijela rastopine, koja onda još sadrži manje kristale u naplavljenom stanju. Razlučeni veliki kristali mogu se onda na filteru iscrpsti i oprati ili se može na njih postupati kojimgod poznatim načinom, da se dobije natrag zaostala rastopina sa fosfornom kiselinom, iza čega se ispirna tekućina metne u bačvu za luženje. Od velikih sadrenih kristala rastavljena tekućina skupa sa u njoj napravljenim manjim sadrenim kristalima prevodi se shodno u bačvu za dekantiranje, gdje sadra imade prilike, da se staloži, tako da se tekućina dađe dekantirati. Mulj na dnu, koji se sastoji iz manjih sadrenih kristala pomiješanih s malom količinom rastopine, donese se onda natrag u posudu za prekristaliziranje, u kojoj maleni kristali imadu prilike, da se povećaju i time postignu željenu veličinu. Obično se pri tom dobivaju i maleni i veliki kristali sidre, pa se stoga dađe proces neprekidno nastavljati opisanim načinom.

Primjer 1. 340 gr. 78%ne sumporne kiseline razvodnjeno je sa 309 gr. rastopine fosforne kiseline, koja je sadržavala 15.5 % H_3PO_4 i ugrijano do temperature između 90 stupanja C i vrelišta rastopine. 300 gr. pulveriziranog sirovog fosfata pomiješalo se je sa 309 gr. fosforne kiseline iste jakosti, iza čega se je smješa u malim porcijama dodavala vreloj rastopini sumporne kiseline. Iza luženja od po prilici jednoga sata dodala se je mješavina od 100 cm^3 rastopine fosforne kiseline od ranijeg pokusa luženja sa sadržinom od 30% H_3PO_4 i jedno 50 gr. sadre i 309 gr. razrijeđene fosforne kiseline sa sadržinom od 15.5% H_3PO_4 . Temperatura je pri tom pala sa jedno 100 na 80 stupnja C, pa se je onda kroz jedno četiri do pet sati uz miješanje podržavala kod 70 do 80 stupanja C, dok prekristaliziranje nije bilo dovršeno. Za zadnjeg odsjeka prekristaliziranja nastupilo je razvijanje plina uz stvaranje pjene, što je jasno pokazivalo, da se je kod prekristaliziranja otkrivalo zrnja fosfata, koje se je stoga moglo provući novom dje-

lovanju kisele lužne tekućine. Prije prekristaliziranja bila je lužna tekućina vrlo viskozna i gusta, ali kasnije je bila tanka i srazmjerno lahko tekuća. Izkristalizirana sadra taložila se je brzinom od jedno 40 cm na sat i davala 55 do 60% cijeloga volumena kao jasnu rastopinu. Kod pokusa uzeta količina od 927 gr. razrijeđene fosforne kiseline sa 15.5% H_3PO_4 odgovara ispirnoj tekućini, koja se dobiva kod sistematskog ispiranja količine sadre, koja odgovara količini sirovoga fosfata.

Primjer 2. 600 gr. rastopine, koja je sadržavala 150 gr. amonijskog sulfata, 63 gr. amonijskog nitrata, 15 gr. amonijskog fosfata i 7 gr. fosforne kiseline, koja dakle svojim sastavom odgovara sastavu ispirne tekućine, koja se dobiva kod sistematskog ispiranja razlučenog mulja kalcijuskog sulfata sa rastopinom amonijskog sulfata, ugrijalo se je na temperaturi između 90 stupanja C i vrelišta rastopine, iza čega se je uz miješanje dodavalo 150 gr. suhog sirovog fosfata i onda u malim porcijama 250 gr. 50%ne dušične kiseline. Luženje se je kod gore navedene temperature nastavljalo kroz četiri sata, iza čega se je rastopina rashladnjila na 60 do 70 stupnja C i istodobno dodalo 75 cm^3 rastopine sa sadržinom od jedno 20 gr. sadre iz ranijeg pokusa luženja. Iza pet- do šest-satnog miješanja pri najzad spomenutoj temperaturi bilo je prekristaliziranje dovršeno. Izkristalizirana sadra taložila se je brzinom od jedno 50 cm^3 na sat i dao jedno 75% rastopine kao jasnu tekućinu. I u ovom je slučaju za zadnjega stepena prekristaliziranja nastalo razvijanje plina uz stvaranje pjene.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za luženje sirovog fosfata uz odlučivanje vapna sirovog fosfata kao kalcijuski sulfat, naznačen tim, da se kalcijuski sulfat proizvodi najprije kao semihidrat, koji se onda prekristalizira u sadru (gips), koja se potonja razlučuje od fosfornokisele rastopine.

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se semihidrat proizvodi uporabom visoke temperature i primjerno jake koncentracije lužne tekućine.

3. Postupak prema zahtjevu 1 i 2, naznačen tim, da se prekristaliziranje postizava razvodnjenjem rastopine, koja sadrži semihidrat ili snižavanjem njene temperature ili ovim obim postupcima zajedno.

4. Postupak prema zahtjevu 1 do 3, naznačen tim, da se lužnoj tekućini dodavaju kratki sadreni kristali ili fragmenti sadrenih kristala, da se time olahko prekristaliziranje semihidrata u sadru.

5. Postupak prema zahtjevu 1 do 4, naznačen tim, da se po dovršenju prekrystaliziranja semihidrata u sadru odluče mali kristali

sadre od većih i od glavnog dijela rastopine i onda upotrebljuju kao dometak kod daljnjeg provođanja potsupka.
