

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Septembra 1930.

## PATENTNI SPIS BR. 7298

**Federal Phosphorus Company, Anniston, U. S. A.**

Postupak za izradu diamoniumfosfata.

Prijava od 1. jula 1929.

Važi od 1. decembra 1929.

Traženo pravo prvenstva od 16. jula 1928. (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za izradu diamonium-fosfata i cilj mu je, da ranije upotrebljavane procese poboljša u ovom pogledu: 1) da svede gubitak u amonijaku na najmanju meru, 2) da se eliminiše strana toplota za isparavanje vode iz rastvora, 3) da se stvore jednoliki i određene veličine kristali slobodni od mono- i tri-amonium-fosfata, 4) najbolje iskorišćenje upotrebljene fosforne kiseline i anhidrita amonijaka, 5) da se što manje utroši vreme, rad i što manje upotrebi aparatura za izvođenje procesa.

Sve ove dobre strane mogu se opisati kao smanjenje troškova i poboljšanje kvaliteta proizvoda u sravnjenju sa dosadanjim.

Poznato je, da se mono-amonium-fosfat razlaže na oko  $150^{\circ}\text{C}$  a di-amonium fosfat na oko  $75^{\circ}\text{C}$  pri normalnim uslovima pritiska pare.

Ekzotermna toplota reakcije kombinacije između  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pri obrazovanju  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ima dovoljnu količinu toplote da ispari velike količine vode iz rastvora. Praktična primena ove toplote reakcije mora se učiniti upotrebom stupnja neutralizacije, na kome je temperatura nešto iznad tačke ključanja rastvora i istovremeno ispod tačke razlaganja soli u rastvoru. Ovo je potrebno za isparenje vode bez gubitka u amonijaku. Uz to je potrebno da se ovo neutralisanje izvede u dobro izolovanim sudovima, da bi se toplota reakcije iskoristila

zagrevanje rastvora sa najmanjim gubicima zračenja i sprovođenja.

Nađeno je, da potrebna stabilnost amonijaka i jedinjenja fosforne kiseline, koja postoji za najbolje uslove isparenja jeste u odnosu 85% mono-amonium-fosfata prema 15% di-amonium-fosfata. Korisno je imati rastvor koncentrisan toliko, da je moguće mešanje radi uvođenja i brže apsorbovanje amonijaka. Ako je rastvor koncentrisan suviše, onda visoki viskozitet sprečava dolaz novih površina u dodir sa dolazećom strujom amonijaka, tako da će deo istog ići kroz rastvor bez jedinjenja i time će biti izgubljen. Ako je pak s druge strane, rastvor suviše razređen, onda će biti mnogo toplote reakcije, koja će biti apsorbovana za povećanje temperature suviše vode, tako da će krajnja temperatura i slobodna ekzotermna toplota biti nedovoljna za izvođenje svakog isparenja.

Zatim kod fabrikacije di-amonium-fosfata iz koncentrisanog amonijaka i fosforne kiseline krajnjim kristalisanjem soli iz rastvora idealan postupak bi bio sa cirkulisanjem osnovne (matične) tečnosti održavane na stalnoj zapremini i koncentraciji. Dakle, voda dovedena u sistemu sa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  predstavlja onu količinu, koja iziskuje isparenje, da bi se održala stalnom matična tečnost.

Vodeći stupanj neutralizacije fosforne kiseline sa amonijakom ka stupnju potrebnom za praktično isparenje suviše vode

pomoću toplote reakcije, u ranijoj praksi je dalja kombinacija amonijaka u stanje di-amonium-fosfata pružala velike teškoće u pogledu otklanjanja gubitaka u amonijaku, u gubljenju vremena za neutralizaciju i pravilnu koncentraciju i hlađenje rastvora, da bi se dobilo maksimalno iskorišćenje jednostavno velikih kristala u krajnjem proizvodu. Po ovom pronalasku dobijaju se najbolji rezultati u svakom pogledu i oni se postižu u prostom aparatu a uz to utvrđeno je, da se može regulisati veličina a i jednostavnost kristala.

Ranije su bilo potrebno mnogo vremena za neutralisanje velike zapremine rastvora mono amonium-fosfata u di-amonium-fosfat dodavanjem amonijačnog gasa, i to zbog toga što je se rastvor iz postupka morao održavati na dovoljno niskoj temperaturi, da odatle ne bi odlazio amonijak. Po ovom postupku moguće je izvoditi neutralizaciju u radovima sa velikim masama za mnogo manje vreme i bez ikakvog gubitka u amonijaku, pri čem se postižu krajnja kristalizacija i temperaturski uslovi rastvora, iz kojih je dobivena kristalisana so jednostavne veličine u kristalu, koja se uz to još može i kontrolisati.

Ove osobine jednostavnosti i regulisanja veličine od velike su važnosti sa tačke gledišta raspodele po zemlji, ako se proizvod upotrebljava kao gnojivo ili ako se upotrebljuje kao so za izradu smeše ma koje vrste.

Po ovom pronalasku se fosforna kiselina od 60% do 80% sadržine upotrebljuje, a procenat zavisi od željene veličine kristala, kao i koncentrisani amonijak u gasu.

Kao primer uzimamo 80%  $H_3PO_4$  kiselinu i anhidri-amonijak kao sirovine. Zatim upotrebljujemo osnovni broj od 450 kgr gotovog suvog di-amonium-fosfata u kristalu.

S obzirom na priloženi nacrt, koji šematično pokazuje raspored oblika izvođenja aparata, prvi stupanj rada izvodi se u primarnom ili stacionarnom sudu A za zasićenje — isparenje. Ovaj je sud vertikalni i ima od kiseline nenapadne izolacione zidove i dno 1 sa zatvorenim poklopcem 2, na kome se nalazi mešalica 3, čije vratilo ide kroz poklopac 2 i dobija pogon ma od kog podesnog sredstva. Sud ima višestruki cevni sistem 4 za amonijak sa izvora pod potrebnim pritiskom, kao i ulaz 5 za rastvor i izlaz 6 za paru, i ima ventil 7.

Drugi stupanj izvodi se u sekundarnom ili obrtnom sudu B za isparenje — zasićenje. Ovaj sud je zatvoren cilindar 8 montiran na prstenastim valjcima 9. Cilindar 8 ima centralne otvore 10 i 11 predviđene sa zaptivačima 12 i 13. Dovodna cev 14 za

amonijak sa ventilom 15 vezana je za olvor 10. Suprotni otvor vezan je sa aparatom za sisanje. Cev 17 za rasprašivanje vode raspoređena je iznad cilindra 8 i služi za hlađenje rastvora. Na kraju cilindra nalaze se otvori 18 za pražnjenje i punjenje.

Za bazu od 450 kg proizvoda dobijaju se 425 kg između kojih ima 180 kg di-amonium-fosfata u rastvoru sa oko 245 kg vode.

Prvo se dodaju u sud A kroz otvor 5 oko 157 kg matičnog rastvora di-amonium-fosfata i tome dodaju oko 410 kg 80% fosforne kiseline ( $H_3PO_4$ ). Mešalica 3 se onda pusli u rad i postepeno dovodi amonijačni gas kroz cevi 4. Na ovaj način kiselina lako apsorbuje amonijačni gas i toplota reakcije brzo penje temperaturu. Dodavanje di-amonium-fosfata u tečnost ima dve svrhe t. j. da da tečnost potrebnog viskoziteta za lako mešanje i obezbeđenje brzog i potpunog jedinjenja amonijaka i da ograniči količinu prisutnog rastvora za apsorbovanje toplote reakcije, čime se čuva sva toplota za isparenje. Usled ovog se temperatura rastvara povećava i ubrzava menjanjem isparenja suvišne vode, koja kao para izlazi kroz izlaz 6.

Pošto se uvede oko 57 kg  $NH_3$  u rastvor, što se meri aparatima i titrisanjem rastvora, struje amonijaka se prekida i nastavlja mešanje, dok ne ispari željena količina vode, što se opaža određivanjem specifične težine rastvora ili kojim drugim podesnim načinom. Ova željena količina vode koja se uklanja iznosi oko 60 kg.

I ako je količina unete vode oko 85 kg sa oko 410 kg 80% fosforne kiseline, potrebno je da u ovom stupnju ispari samo oko 60 kg. Ostalih 25 kg vode ispariće pri sušenju krajnjih kristala, pošto prethodno isparenje ostavlja oko 5% vlage na površini kristala.

Posle ovog isparenja rastvor sadrži sledeće:

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 385 kg mono-amonium-fosfata | = 68% |
| 65 „ di-amonium-fosfata     | = 12% |
| 114 „ vode                  | = 20% |
| 564 kg                      | 100%  |

Drugo dodavanje matičnog rastvora di-amonium-fosfata u količini od oko 270 kg vrši se ovom rastvoru.

Cilj je ovom dvostrukom dodavanju matičnog rastvora da kontroliše rastvor i time viskozitet i temperaturu. Drugo dodavanje može se vršiti u priključeni sud ili pak docnije u sud B. Bolje je pak dodavati pre prevođenja rastvora u sud B iz razloga što je rastvor mono-amonium-fosfata korozivniji nego rastvor, dobiven posle drugog dodavanja. Bolje je zadržati što više reakcijske

toplote u primarnom sudu A, da bi se sačuvala za docnija isparavanja. Sad rastvor sadrži:

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 385 kg mono-amonium-fosfata | 46,3% |
| 180 „ Di- „ „               | 21,5% |
| 280 „ vode                  | 32,2% |
| 845 kg                      | 100%  |

U drugom stupnju rada rastvor se prenosi u drugi sud B kroz otvor 7 i creva. Cilindar 8 pošto je primio topli rastvor iz prvog stupnja, zatvara se kod 18 i ventila 15. Vazduh u cilindru se izvlači crpljenjem kroz ventil 16 ili punjenjem cilindra vodenom parom. Ovaj se vazduh isto tako može ukloniti razređivanjem sa amonijakom kroz ventil 15, našta se jedan deo amonijaka kroz ventil 15, našta se jedan deo amonijaka ispušta kroz 16 u apsorpcioni aparat.

Ova činjenica je od važnosti za uspešnu primenu pronalaska. Nađeno je, da se odnos amonijaka znatno povećava stvaranjem atmosfere zasićenog amonijaka iznad rastvora, ali i da se može vršiti apsorpcija do stupnja  $(\text{NH}_3) \cdot 2\text{HPO}_4$  na temperaturama iznad  $80^\circ\text{C}$ . Sa vazduhom iznad rastvora proćiće znatna količina amonijaka kroz zasićivač bez jedinjenja.

Rastvor u cilindru mora po nivou biti ispod sredine iz razloga, što bi se, ako bi se amonijak dovodio u rastvor, kad se približi stupnju di-amonium-fosfata, petopljena cev ispunila kristalima amonium-fosfata, usled čega bi se rad prekinuo u kritičnom trenutku. Zbog toga je bolje uneti amonijak preko rastvora i neprekidno spremati nove površine za reakciju  $\text{NH}_3$  i to obrtanjem cilindra.

Rastvor se zagreva za oko  $100^\circ$  te se mora postepeno hladiti do oko  $80^\circ$ , kad se približi stupanj di-amonium-fosfata. Kad se oko 95% potrebne količine amonijaka uvedu o obrtni cilindar, što se određuje meranjem ili titriranjem vođenjem smeše kroz 19, dovod amonijaka se prekida i nastavlja obrtanje cilindra. Cilindar se potom malo otvara kroz ventil 16, da bi ušao vazduh na mesto apsorbovanog amonijaka.

Nađeno je, da je od važnosti kontrolisati dodavanje amonijaka, tako da ovaj ne uđe u stupanj di-amoniuma, u ma kojoj srazmeri. Ako se obrazuje tri-amonium-fosfat, onda će on uticati da kristali di-amonium-fosfata budu nepravilni. Naročito se podvlači, da se rastvor drži na oko  $80^\circ\text{C}$  pri završetku neutralizacije u stanje di-amonium-fosfata, da bi se dobio potpun rastvor i sprečilo obrazovanje tri-amonium-fosfata. Svi kristali precipitirani pre postepenog hlađenja, utićaće jako na fizičko polje kristala i uništiće njihovu jednakost i veličinu,

Kad se prekine dovod amonijaka i otvori cilindar i dalje se nastavlja obrtanje cilindra uz postepeno hlađenje sa odnosom od oko  $10^\circ\text{C}$  na čas, dok se rastvor ne ohladi do okolne temperature.

I ovo je važna činjenica, jer da bi se dobili kristali jednolike veličine, rastvor mora biti dobro izmešan za vreme hlađenja, koje mora biti praćeno obrtanjem cilindra. Ako se smeša isprazni i hladi docnije u miru, nastupiće sekundarno stvaranje kristala u nepravilnim agregatima i iglicama, što kvari jednolikost kristala.

Posle hlađenja sadržina cilindra se prazni kroz otvor 18 u sud.

Rastvor posle dodavanja oko 49 kg amonijaka u drugom stupnju sadrži oko:

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 620 kg di-amonium-fosfata | = 70% |
| 266 „ vode                | 30%   |
| 886 kg                    | 100%  |

Posle hlađenja do  $30^\circ\text{C}$  ovaj je sastav:

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| 427 kg kristala di-amonium-fosfata   | 48%  |
| 193 kg di-amonium-fosfata u rastvoru | 22%  |
| 266 kg vode                          | 30%  |
| 886 kg                               | 100% |

Posle uklanjanja vode iz kristala ostavlja se oko 5% vlage. Ova voda kao zasićeni rastvor di-amonium-fosfata nosi oko 17,4 kg  $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$  sa oko 25 kg vode.

Smeša kristala i matična tečnost drži se u kretanju dok ne dođe do filtra ili centrifuge, koja radi neprekidno ili povremeno. Ovo se vrši za uklanjanje vode i sprečavanje agregacije kristala. Posle uklanjanja vode do oko 5%, kristali se vode u sušnicu gde i ostatak vode ispari. Sušnica je obrtna i njena je temperatura oko  $65^\circ$ .

Kristali su onda jednostavni, željenog i pravilnog oblika, podesni za tačna mešanja ili raspodelu.

Napominjemo, da krajnji rastvor sekundarnog suda pre hlađenja sadrži oko 70% di-amonium-fosfata sa 30% vode. Ova može varirati nešto malo, ali nađeno je, da ova koncentracija daje rastvor podešen za najbolje uslove kristalisanja sa minimalnom količinom matične tečnosti, koja rezultuje iz ciklusa radova.

U gore opisanom primeru izložena je fabrikacija di-amonium-fosfata upotrebom  $80\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  i anhidrog koncentrisanog amonijaka. Nađeno je pak, da veličina proizvedenih kristala može varirati menjanjem jačine  $\text{H}_3\text{PO}_4$  uzete u procesu; što je slabija fosforna kiselina — u datim granicama — u toliko je manja veličina proizvedenih kristala.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu di-amonium fosfata naznačen time, što se amonijak u gasnom

stanju vodi preko rastvora iz mono-amonium-fosfata i di-amonium-fosfata, pri čem se rastvor meša.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što rastvor sadrži više mono-amonium-fosfata, pri čem se mešanjem postiže veća površina za dejstvo zasićenog amonijaka.

3. Postupak po zahtevu 1 ili 2 naznačen time, što rastvor sadrži oko 68% mono-amonium-fosfata i oko 12% di-amonium-fosfata, pri čem se ovaj rastvor uvodi u zatvorenu reakcionu kameru sa atmosferom zasićenog amonijaka iznad rastvora.

4. Postupak po zahtevu 3 naznačen time, što se amoniak uvodi u kameru dok ne nastupi apsorpcija do oko 95% od količine potrebne za di-amonium-fosfat, našta se dovod amoniaka prekida i mešanje nastavlja, dok se i ostatak amoniaka u kameri ne apsorbuje.

5. Postupak po zahtevu 4 naznačen time, što se zatvoreni cilindar otvara da bi ušao vazduh i zamenio potpuno absorbovani amonijak.

6. Postupak po zahtevu 4 ili 5 naznačen time, što se obrtanje cilindra nastavlja dotle dok se ne ohladi sadržina istog do atmosfere temperature, obično za 10° C na jedan sat.

7. Postupak po zahtevu 3—6 naznačen

time, što se cilindar prazni i nastavlja mešanje dok ne ispari sva voda.

8. Postupak po zahtevu 3—7 naznačen time, što se rastvor di-amonium fosfata dodaje koncentrisanoj fosfornoj kiselini u dovoljnoj količini, da bi se održao viskozitet potreban za potpunu apsorpciju amonijaka, i amonijski gas uvodi u rastvor sa najvećom dozvoljenom količinom bez gubitka u amonijaku, dok se ovaj ne sjedini u srazmeri 5,5 delova mono-amonium-fosfata prema 1 delu di-amonium-fosfata, čime se toplotom reakcije isparava sva voda u fosfornoj kiselini.

9. Postupak po zahtevu 8 naznačen time, što se proces izvodi u sudu od rđavog toplonose, a amonijak dovodi kroz sistem cevi, čija su ušća potopljena u rastvoru.

10. Postupak po zahtevu 8 ili 9 naznačen time, što su toplotni rastvori u odnosu od oko 155 kg iz 42% vodenog rastvora di-amonium-fosfata prema 330 kg  $H_3PO_4$  u rastvoru koncentracije veće od 60%.

11. Postupak po zahtevu 8, 9 ili 10 naznačen time, što se 42% di-amonium-fosfata rastvara dodaju kombinovanim rastvorima u dovoljnoj količini, da se kombinovani rastvori svedu u srazmere od oko 46% mono-amonium-fosfata prema 22% di-amonium-fosfata.



