

Warszawa, 27 kwietnia 1934 r.

C056 9/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19740.

Kl. 16, 6.

Société Vilain Frères
(Bourbourg, Francja).

Sposób przeróbki naturalnych węglanów magnezowych na przyswajalne nawozy.

Zgłoszono 26 lutego 1931 r.

Udzielono 22 lutego 1934 r.

Pierwszeństwo: 28 lutego 1930 r. (Francja).

W ziemi ornej znajdują się związki magnezowe w mniejszych lub większych ilościach, lecz przeważnie w postaci prawie nierozpuszczalnej, przez co asymilacja magnezu przez rośliny jest nadzwyczaj utrudniona. Dolomit, stosowany jako nawóz magnezowy, również nie daje pożądaných wyników z powodu bardzo małej rozpuszczalności.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób przeróbki naturalnych węglanów magnezowych na przyswajalne nawozy magnezowe. Z minerałów, zawierających węglan magnezowy najodpowiedniejszym okazał się giobertyt. Giobertyt występuje dość obficie w skorupie ziemskiej i zawiera $85 \div 90\%$ węglanu magnezowego w postaci mało reaktywnej. Mineral ten z powodu

swej twardości, nierozpuszczalności w glebie oraz ze względu na zawarte w nim zanieczyszczenia nie nadaje się wprost jako nawóz. Również reakcje chemiczne, wypróbowane na strąconym węglanie magnezowym nie zachodzą w tych samych warunkach z giobertytem. Kwas azotowy działa nań bardzo powoli na zimno, a działanie na gorąco nie daje się zastosować w praktyce.

Przeróbka giobertytu na rozpuszczalne w glebie sole, zdadne do nawożenia magnezowego, może być uskuteczniata różnemi sposobami, lecz wszystkie te sposoby prowadzą się do poniższego ogólnego procesu.

Skalę, zależnie od jej własności, kruszy się, sortuje, wypłókuje i praży, a następnie dopiero poddaje działaniu kwasów, jak na-

przykład solnego, azotowego, azotawego, siarkowego i fosforowego. Można tu stosować bądź to czyste kwasy stężone, bądź też kwasy odpadkowe z różnych fabryk, względnie mieszaniny takich kwasów. Otrzymuje się sole albo mieszaniny rozpuszczalnych soli nadające się wprost lub po dalszej jeszcze przeróbce, jako nawóz magnezowy. Stosując pewne kwasy, jak na przykład fosforowy, można również wytworzyć sole złożone, np. fosforan amonowo-magnezowy. Wiadomo, że sole magnezowe z kwasem fosforowym i amonjakiem dają nierozpuszczalny osad, łatwy do odsączenia, mianowicie fosforan amonowo-magnezowy. Ten złożony fosforan stanowi doskonały nawóz, dostatecznie szybko przyswajalny, zawierający w postaci stężonej kwas fosforowy, magnez i azot amonjakalny.

Fosforan amonowo-magnezowy można łatwo wytworzyć, rozpuszczając na gorąco giobertyt surowy, albo też na zimno giobertyt prażony, w kwasie fosforowym przy jednoczesnym traktowaniu amonjakiem. Zamiast amonjaku wolnego można stosować odpowiednie sole amonowe, wprowadzając, na przykład, porcjami prażony giobertyt do mieszaniny fosforanu amonowego i kwasu fosforowego mniej lub więcej rozcieńczonego. Przy użyciu rozcieńczonego kwasu należy produkt po reakcji odsączyć i wysuszyć. Produkt suchy otrzymuje się bezpośrednio, jeśli giobertyt wyprażony i fosforan amonowy wprowadzić w zetknięcie ze stężonym kwasem fosforowym. Jak widać można w prosty sposób wytwarzać stężony nawóz fosforowo-amonowo-magnezowy, gdyż albo otrzymuje go się wprost w postaci zdatnej dla celów rolniczych, albo też wymaga on tylko zwykłego wysuszenia.

Różne wyżej wymienione reakcje można również prowadzić jednocześnie, chcąc bezpośrednio otrzymywać nawóz złożony. Można więc, na przykład, połączyć otrzymywanie fosforanu amonowo-magnezowego oraz superfosfatu i uniknąć w ten

sposób wytwarzania się produktów ubocznych podczas fabrykacji. Można również w analogicznych warunkach otrzymywać siarczano-fosforan amonowo-magnezowy.

Niektóre z wyszczególnionych reakcji pozwalają osiągnąć doskonałą wydajność, prawie ilościową nawet w roztworach bardzo rozcieńczonych. Te metody obróbki są szczególnie odpowiednie dla fabryk przetwarzających saletrę chilijską, w których powinny być wytwarzane nawozy magnezowe i amonowo-magnezowe, i gdzie można do tego celu zużytkować wszystkie materiały trudne do regeneracji, jak na przykład chlor gazowy, tlenki azotu, kwas solny pozostałościowy, mieszaniny wód kwaśnych i wód amonjakalnych.

Przykład I. Na 50 kg prażonego giobertytu, zawierającego $10 \div 15\%$ zanieczyszczeń, działa się 250 kg kwasu azotowego 50%-ego. Otrzymany roztwór azotanu magnezowego odparowuje się i wywołuje w nim krystalizację. Kryształy suszy się w bębnach suszarnianych tak, aby produkt końcowy zawierał około 2 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Otrzymuje się w przybliżeniu 160 kg azotanu magnezowego zdadnego do celów rolniczych i stosunkowo mało rozpuływającego się od wilgoci.

Przykład II. Na 50 kg prażonego giobertytu, zawierającego $10 \div 15\%$ zanieczyszczeń, działa się rozcieńczonym kwasem fosforowym, w ilości odpowiadającej około 70 kg P_2O_5 . Przed ukończeniem reakcji, gdy wytworzony fosforan magnezowy jest jeszcze przeważnie rozpuszczony w nadmiarze kwasu fosforowego, wprowadza się około 20 kg NH_3 w postaci wody amonjakalnej. Wodę amonjakalną wprowadza się porcjami, oziębiając w razie potrzeby roztwór, ponieważ reakcja jest egzotermiczna. Fosforan amonowo-magnezowy strąca się natychmiast, poczem należy go odsączyć na gorąco i wysuszyć w temperaturze około $90^\circ C$.

Przykład III. Na 50 kg mialko spro-

szkowanego prażonego giobertytu, zawierającego $10 \div 15\%$ zanieczyszczeń, działa się mieszaniną kwasu fosforowego i fosforanu amonowego, zawierającą około 65 kg P_2O_5 i 16 kg NH_3 . Po odpowiednim wymieszaniu dodaje się do otrzymanej mieszaniny pewną ilość krzemianu wapnia, krzemianu magnezu albo podobnych związków tak, żeby otrzymać nawóz, zawierający maximum $18 \div 20\%$ kwasu fosforowego.

Przykład IV. Podczas normalnego otrzymywania superfosfatu wprowadza się do masy reakcyjnej stężony kwas fosforowy, miało sproszkowany, prażony giobertyt, oraz fosforan amonowy w takich ilościach, żeby na 50 kg giobertytu przypadało 65 kg P_2O_5 i 16 kg NH_3 . Otrzymuje się wprost suchy nawóz fosforo-amonowo-magnezowy, zawierający siarczan i ewentualnie fosforan wapnia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki na przyswajalne nawozy naturalnych węglanów magnezowych drogą działania na nie kwasem azotowym lub fosforowym, znamienny tem,

że naturalny węglan magnezu, najkorzystniej giobertyt, poddaje się, w celu nadania mu rozpuszczalności w kwasach, wstępnej obróbce, polegającej na kruszeniu, sortowaniu i prażeniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w przypadku użycia kwasu azotowego stosuje się kwas o stężeniu $50 \div 80\%$ a wytworzony w wyniku reakcji roztwór azotanu magnezowego stężą znanymi sposobami i doprowadza do krystalizacji.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w przypadku użycia kwasu fosforowego stosuje się kwas o stężeniu $30 \div 70\%$ w takiej ilości, aby po reakcji otrzymać suchą mieszaninę fosforanów magnezowych, zdatną wprost do użycia jako nawóz.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że w celu otrzymania fosforanu amonowo-magnezowego doprowadza się do masy reakcyjnej amoniak wolny lub w postaci soli amonowej, np. fosforanu amonu.

Société Vilain Frères.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.