

Warszawa, 1 grudnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C 056 9/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20628.

Société Vilain Frères
(Bourbourg, Francja).

Kl. 16, 6.

16 a 9/00

Sposób wytwarzania nawozów magnezowych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 19740.

Zgłoszono 30 maja 1931 r.

Udzielono 16 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 3 czerwca 1930 r. (Francja).

Najdłuższy czas trwania patentu do 22 lutego 1949 r.

W patencie Nr 19740 wspomniano, że można połączyć wytwarzanie fosforanów magnezowych z wytwarzaniem superfosfatu. Okazało się, że można, w celu wytworzenia fosforanu magnezowego, wyzyskać kwas fosforowy, uwalniany przy rozkładaniu fosforytów kwasami mineralnymi. Związek magnezowy wprowadza się do mieszaniny bądź po reakcji kwasu z fosforytem, bądź też miesza się go z kwasem lub fosforytem przed reakcją. Jednocześnie można wprowadzać amonjak lub sole amonowe, w celu wytworzenia fosforanu amonowo-magnezowego. Można na przykład rozkładać fosforyt zapomocą odpowiedniej ilo-

ści kwasu siarkowego, w którym rozpuszczono pewną określoną ilość siarczanu amonowo-magnezowego. Kwas fosforowy, uwolniony przez kwas siarkowy, przechodzi częściowo w postać fosforanu amonowo-magnezowego $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 7H_2O$, a częściowo w postać fosforanu dwuwapniowego $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Fosforan trójmagnezowy $Mg_3(PO_4)_2$ przewyższa bardzo pod względem nawozowym fosforan trójwapniowy $Ca_3(PO_4)_2$, dzięki swej rozpuszczalności w kwasach organicznych. Można przygotować superfosfat, zawierający większą lub mniejszą ilość fosforanu trójmagnezowego. Wystar-

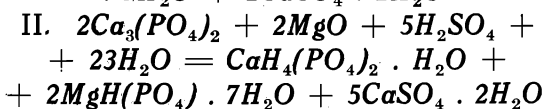
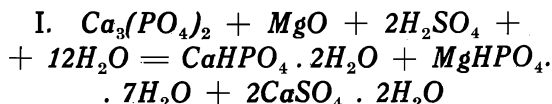
cza w tym celu np. rozkładać fosforyt nadmiarem kwasu siarkowego, zawierającego siarczan magnezowy, lub zmieszać na początku fosforyt z magnezją i działać następnie kwasem siarkowym.

Siarczan magnezowy może być otrzymany w prosty sposób, np. przez rozpuszczenie w kwasie siarkowym prażonego lub surowego giobertytu albo też dołomitu.

Superfosfaty magnezowe lub amonowo-magnezowe, przygotowane w ten sposób, nie wykazują żadnej skłonności do cofania się, przez co ich własności użyźniające zostają znacznie zwiększone. Do zobojętniania wolnego kwasu fosforowego w masie superfosfatu, w celu wytworzenia fosforanów magnezowych (fosforanu dwumagnezowego $MgH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, fosforanu trójmagnezowego lub mieszaniny obydwóch), rozpuszczalnych w kwasie cytrynowym, można użyć naturalnych minerałów magnezowych, np. giobertytu ($80 \div 90\% MgCO_3$), najlepiej prażonego. Przedwstępne wypalenie minerału, mniej lub więcej zupełne, wystarcza do nadania mu dostatecznej aktywności.

Zanieczyszczenia minerału pozostają w masie w postaci rozmaitych połączeń, które nie są szkodliwe, lecz raczej pożądane z punktu widzenia rolniczego.

Zależnie od ilości użytych materiałów wyjściowych oraz warunków pracy może zająć przy procesie otrzymywania superfosfatów magnezowych szereg niżej przytoczonych reakcji.

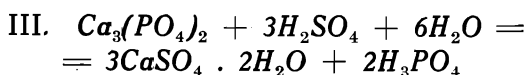


W reakcji I tworzą się dwie cząsteczki siarczanu wapnia i jedna fosforanu dwuwapniowego rozpuszczalnego, towarzyszą-

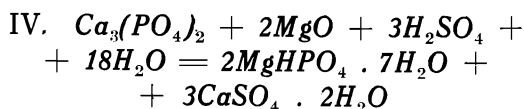
ca jednej cząsteczce fosforanu dwumagnezowego.

W reakcji II $\frac{5}{6}$ wapnia przechodzi w postać siarczanu, a $\frac{1}{6}$ w postać fosforanu jednowapniowego, magnez zaś tworzy dwie cząsteczki fosforanu dwumagnezowego.

Można również użyć taką ilość kwasu siarkowego, że cały wapń fosforytu przejdzie w postać siarczanu wapnia.

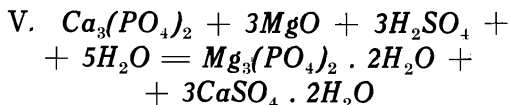


Wydzielony w ten sposób wolny stężony kwas fosforowy przesycą zupełnie masę siarczanu wapnia. Zamiast wydzielania tego kwasu można według wynalazku użyć go bezpośrednio do rozpuszczenia giobertytu, miałko sproszkowanego. Dodaje się jedną część magnezji (MgO), np. w postaci prażonego giobertytu, na jedną część kwasu fosforowego i miesza energicznie masę, która się silnie zagrzewa. Otrzymuje się fosforan dwumagnezowy, rozproszony w masie siarczanu wapnia, z nadmiarem lub bez nadmiaru magnezji, oraz niewielkie ilości związków złożonych, powstałych z powodu obecności zanieczyszczeń w giobertycie. Jeżeli nie brać pod uwagę tych zanieczyszczeń, reakcja może być wyrażona w następujący sposób:



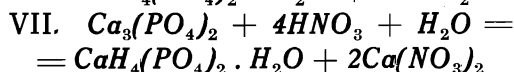
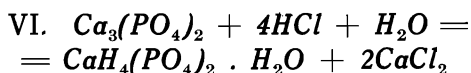
Nadmiar magnezji, wprowadzony do reakcji, powoduje mniej lub więcej szybkie tworzenie się fosforanu trójmagnezowego, który jest zresztą również pożądany, jako rozpuszczalny w słabych kwasach organicznych.

Można wprost wytwarzać fosforan trójmagnezowy w myśl reakcji:

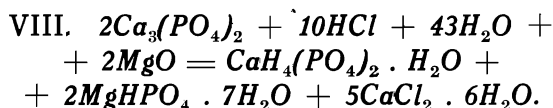


Masę reakcyjną trzyma się nieco dłużej w komorach reakcyjnych, następnie wprost poddaje zmieleniu i używa jako nawóz.

Do rozkładania fosforytów można również, jak wiadomo, użyć innych kwasów, niż kwas siarkowy. Przy użyciu np. kwasu solnego lub azotowego reakcje przebiegają następująco:



I te sposoby można zastosować do otrzymywania superfosfatów magnezowych. Przy użyciu kwasu solnego reakcja przebiega następująco:



Chlorek wapnia, który się otrzymuje w masie końcowego produktu, sprawia, że produkt łatwo się rozpuszcza i jest trochę żrący dla pewnych gleb; przez dodanie, przy reakcji, nadmiaru giobertytu lub jakiegokolwiek środka odwadniającego, np. krzemionki, krzemianów, krzemianu magnezu, krzemianu wapnia i t. d., można usunąć te właściwości i otrzymać odpowiedni nawóz.

Jak widać z przytoczonych powyżej rozmaitych reakcji, można proces wytwarzania superfosfatów magnezowych prowadzić różnie i końcowy produkt dostosowywać do wszelkich wymogów rolniczych i handlowych. Można również, jak to zaznaczono w patencie Nr 19740, wprowadzać do masy w trakcie procesu amonjak lub sole amonowe i wytwarzać superfosfaty amonowo-magnezowe.

Przykład I. Jeżeli działać, zgodnie z reakcją IV, na 100 kg fosforytu (około 70%-owego) 60 kilogramami kwasu siarkowego (53 ÷ 54°Bé) i do otrzymanej masy dodać 25 ÷ 28 kg mialko sproszkowanego

palonego giobertytu, otrzymuje się po skończonej reakcji superfosfat magnezowy, zawierający około 125 kg fosforanu dwumagnezowego siedmiowodnego i 150 ÷ 160 kg siarczanu wapnia. Po odpowiednim dojrzeniu wytworzony w ten sposób nawóz wykazuje 7 ÷ 7,5% MgO i 12 ÷ 13% P₂O₅, rozpuszczalnego w 2%-owym kwasie cytrynowym i częściowo w wodzie.

Przykład II. Jeżeli traktować, zgodnie z reakcją V, 100 kg 70%-owego fosforytu 100 kilogramami kwasu siarkowego o stężeniu mniej więcej 58°Bé i do otrzymanej masy dodać 40 kg mialko sproszkowanego palonego giobertytu, otrzymuje się po odpowiedniej obróbce w malakserze, a następnie w komorze superfosfatowej fosforan trójmagnezowy dwuwodny i około 150 kg gipsu. Po odpowiednim zmieleniu tak przygotowany nawóz wykazuje 14 ÷ 15% P₂O₅ i 12 ÷ 13% MgO.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozów magnezowych przez działanie kwasem fosforowym na surowy lub palony giobertyt, według patentu Nr 19740, znamienny tem, że palony lub surowy giobertyt dodaje się do masy reakcyjnej, otrzymywanej przy rozkładaniu fosforytów kwasami mineralnymi, przyczem ilości fosforytu, kwasu i giobertytu tak się dobiera, aby, zależnie od potrzeby, otrzymać w produkcie końcowym obok gipsu bądź fosforany wapnia i magnezu, bądź też tylko fosforan magnezu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że podczas reakcji doprowadza się dodatkowo amonjak lub wprowadza do masy reakcyjnej sole amonowe, w celu wytworzenia superfosfatów amonowo-magnezowych.

Société Vilain Frères.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.