

A. Versuche zur Herstellung von Mischdüngern mit Gehälten an  
N,  $K_2O$ ,  $CaO$  und  $P_2O_5$ ; Untersuchung der  $P_2O_5$ -Löslichkeit,  
der Lagerfähigkeit und Wasseraufnahme (Hygroskopizität)  
der Salze:

Es sollte eine Mischdüngerart hergestellt werden mit folgenden Gehalten: 15 bzw. 20 % N, 10 %  $K_2O$  und 10 %  $P_2O_5$ ; sie entsprechen den Verhältnissen von: N :  $K_2O$  :  $P_2O_5$  = 1,5 : 1 : 1 und 2 : 1 : 1.

Als Ausgangsmaterialien sollten benutzt werden:

- 1) Leuna-Montan mit ca. 26 % N,
- 2) Ammoniakgas,
- 3) Salpetersäure 53 %ig,
- 4) Rohphosphat mit ca. 35 %  $P_2O_5$  und
- 5) Kaliumsalze.

- a) Carnallit: 12,6 %  $K_2O$   
20,4 % aq +  $H_2O$ .
- b) kainit : 15,8 %  $K_2O$   
7,6 % aq +  $H_2O$
- c) Sylvinit : 46,4 %  $K_2O$   
10,4 %  $H_2O$
- d) Hartsalz : 31,5 %  $K_2O$   
2,2 %  $H_2O$

Berechnung der erforderlichen Rohstoffmengen für einen Dü-

nger mit 15 % N, 10 %  $K_2O$ , 10 %  $P_2O_5$ .

1000 g Mischdünger enthalten:

150 g N, 100 g  $K_2O$ , 100 g  $P_2O_5$ .

Bei ausschließlicher Verwendung von Montansalpeter als

N-Komponente werden erforderlich:

- 575 g Leuna-Montan,
- 285 g Rohphosphat,
- 140 g Kalisalz.

Zur Erzielung eines Gehaltes vom 10%  $K_2O$  müßte das Kalisalz einen  $K_2O$ -Gehalt von ca. 70% haben. Da eine entsprechende Konzentration der Rohsalze nicht durchzuführen ist, ergibt sich die Forderung, zunächst einmal mit der Stickstoffkomponente möglichst wenig Ballast in den Dünger hineinzutragen. Geeignet erweist sich hier Salpetersäure (53% N); sie zeigt außerdem für den Aufschluß der Rohphosphate günstige Wirkung. - Es wurde festgestellt, daß die im Rohphosphat als unlösliches Calciumtriphosphat vorliegende Phosphorsäure nach dem Aufschluß mit Salpetersäure und ihrer Neutralisation mit Ammoniak völlig citratlöslich bleibt. Um darüber hinaus zum citratlöslichen Produkt zu gelangen, darf die Rückbildung des beim Aufschluß gebildeten Calciummonophosphates bei der Neutralisation nur bis zum Calciumbiphosphat erfolgen. Es müßte also zu mindest soviel Schwefelsäure im Gemisch vorhanden sein, daß ein Drittel des Calciums als Gips vorliegen kann. Ein in diesem Mischungsverhältnis hergestelltes Produkt war citratlöslich und luftbeständig.

Die Berechnung des Materialbedarfs bei Aufschluß des Rohphosphates mit Salpetersäure - es wurde dabei der halbe Mischungsformel  $Ca_3(O_4)_2 + 3HNO_3$  gewählt - ergibt, daß immer noch ein Kaligehalt von 41,4% im Kalirohsalz erforderlich ist, um die geforderten Gehalte zu erreichen.

Es ist notwendig, die vorliegenden Kalirohsalze zunächst aufzubereiten:

1) Es wurden Versuche der Ersetzung des Kristallwassers durch Ammoniak ausgeführt. Die Rohsalze: Carnallit, Kainit

und Bartsalz wurden zur Vertreibung des Kristallwassers 2 Stunden lang auf  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzt und dann im Ammoniakstrom abgekühlt.

Es wurden erzielt:

Beim Carnallit: 6,12 % K-Gehalt,

" Kalinit : 1, ... % K-Gehalt,

" Bartsalz: 0,65 % K-Gehalt.

Eine Erhöhung der Temperatur auf  $400^{\circ}\text{C}$  zeigte keine günstigeren Werte. Die Forderungen waren nicht erfüllt.

2) Es wurde dann versucht, mit Hilfe von flüssigem Ammoniak eine Aufbereitung der Kaliumsalze durchzuführen. Carnallit, Kalinit und Bartsalz wurden bei normalem Druck in flüssiges Ammoniak eingetragen und die Lösung nach einiger Zeit filtriert.

Es wurde erhalten:

	Rückstand	Filtrat
1) Carnallit:	60 - 65 %	35 - 40 %
$\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt	8,9	18 %
2) Kalinit:	85 %	15 %
$\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt	12 %	27 %
3) Bartsalz:	80 - 85 %	15 - 20 %
$\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt	33 - 34 %	12

Der Rückstand war nicht einheitlich; er enthielt Sulfate, Silikate und Hydroxyde getrennt nebeneinander liegend. Durch Aufschäumen ließ sich leicht  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dekantieren. Die Filtrate des Carnallit und Kalinit zeigten eine Erhöhung des  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehaltes gegenüber dem Ausgangsprodukt; das Filtrat des Bartsalzes einen verhältnismäßig geringen Gehalt an KCl, der größere Teil war NaCl.

Magnesium war nur in geringen Mengen vorhanden.

Die Lösungsversuche mit flüssigem Ammoniak wurden dann unter Druck bis zu 35 lit. fortgesetzt.

Es gelang weit mehr Salz zu lösen und die Rückstände im  $K_2O$ -Gehalte weiter herabzudrücken.

	Rückstand	Filterat
1) Carnallit:	40 - 45 %	50 %
$K_2O$ -Gehalt:	0,2 %	25,6 % (90 % gesamt.)
2) Carnit:	80 - 85 %	15 - 20 %
$K_2O$ -Gehalt:	13,1 %	35,4 %

Da es nicht gelang eine einwandfreie Aufbereitung der Kalisalzsalze durchzuführen und ein Sperrpatent der I.G.

(I.G. anverw.) Aufbereitung von Rohsalzen mittels flüss.

$NH_3$  zur Hand kam, wurden zunächst Mischdüngersorten mit dem Verhältnis 2,5  $P_2O_5$  : 1  $K_2O$  hergestellt.

- Es wurden
- 210 g Carnit, roh.
- 100 g Rohphosphat,
- 200 g  $HNO_3$ ,
- 55 g  $NH_3$

verwendet. Die Mischung erhielt eine ungefähre Zusammensetzung der Salze von

17,3 %  $N$ , 7,1 %  $P_2O_5$  und 7,1 %  $K_2O$ .

Das Rohphosphat wurde mit  $HNO_3$  aufgeschlossen; in die Lösung wurde rohes Carnit eingefragen und nach längerem Rühren mit  $NH_3$  neutralisiert.

Es wurde ein Salz (I) gewonnen mit:

17,3 %  $N$ , 6,7 %  $K_2O$  und 7,1 %  $P_2O_5$ , davon 0,24 % wasserl., 7,05 % citratl.

Innerhalb 3 Tagen hatte das Salz 18,5 % Wasser aufgenommen, innerhalb 5 Tagen war es bei 36 % Wasseraufnahme vollstän-

ständig zerfließen.

Ein Salz mit Carnallit als Komponente zeigte dieselbe schlechte Luftbeständigkeit.

Nach dem Verhalten der schon früher hergestellten phosphorite war unschwer zu erkennen, daß die hygroskopischen Bestandteile durch die Zugabe von Kalisulphaten in den Mischungen waren.

Es wurde versucht, durch Entfernung der Mg-Salze durch Laugung mit Ammoniakwasser und Fällung des Mg als Hydroxyd das Mg bei zu beseitigen. Gleichzeitig sollte eine weitgehende Aufbereitung des Nohsalzes bewirkt werden. Das gefällte  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wurde abfiltriert und Filtrat eingedampft; es enthielt 23 %  $\text{K}_2\text{O}$  und 7 - 8 %  $\text{P}$ -Gehalt. Das an  $\text{SO}_4$  gebunden gewesene Mg wurde durch  $\text{H}_2$  ersetzt und bei der Mischung konnte so eine Verbesserung des Verhältnisses von  $\text{N} : \text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  auf 2 : 1,5 : 4 bis 1,5 : 1 : 1 erzielt werden.

Von einer weiteren Verwendung des Carnallits wurde abgesehen, da der Vorteil des  $\text{SO}_4$ -Gehaltes im Carnit durch keine anderen Vorteile ersetzt wurde.

Es wurden

215 g. aufbereiteten Carnits,  
125 g. Nohphosphat,  
126 g. Salpetersäure,  
34 g. Ammoniak

nach der oben schon angegebenen Art zusammengegeben.

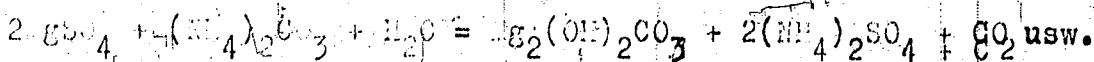
Es wurde ein Salz (II) gewonnen mit:

16,8 %  $\text{N}$ , 9,8 %  $\text{K}_2\text{O}$  und 1,25 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , davon Spuren wasserl., 5,54 % citratl., 7,53 % citronens. lösl.

Die Luftbeständigkeit war gegenüber dem Salz I wesentlich verbessert, aber schon nach 6 Tagen waren 7 %, nach 14 Tagen 12 % Wasser aufgenommen worden und das Salz sehr nat. Es

war mit der Ammoniakwasser-Lösung nicht gelungen, die Mg-Salze völlig auszuscheiden, da die OH-Ionen-Konzentration des  $\text{NH}_4\text{OH}$  nicht groß genug ist, die Mg-Ionen-Konzentration genügend zurückzudrängen. Das aufbereitete Kalisalz enthält noch 3 - 6 % MgO.

Es wurde dann versucht, durch Zusatz von 5 %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zum Mischdünger II, die Reste des Mg-Salzes in das nicht hygroskopische basische Carbonat, bezwe. Carbonat überzuführen, entsprechend der Reaktion:



Der Verlauf der Reaktion war durch Gewichtsverlust, der nach 5 Tagen 3,2 % betrug, bestätigt; es erfolgte dann eine Aufnahme von 9 %  $\text{H}_2\text{O}$  innerhalb der folgenden 14 Tage. Trotz dieses schon recht hohen Wassergehaltes war das Salz noch nicht als nass anzusprechen; es hielt sich auch im Verlaufe eines vierter Jahres verhältnismäßig gut; wahrscheinlich wird bei den offensichtlichen Umbildungen ein Salz, das Kristallwasser aufnimmt, gebildet. ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  usw.). Nach der Umbildung ist das Salz nicht mehr hygroskopisch.

Die Aufbereitung des Kalisalzes wurde dann noch mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  und anschließend mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung durchgeführt, es gelang bis auf 0,6 % MgO-Gehalt zu kommen. Auch dieser geringe Gehalt von MgO wirkte noch hygroskopisch, wenngleich die Wasseraufnahme bei 6 - 8 % Höchstgehalt blieb und das Salz nicht als nass anzusprechen war.

Es wurde versucht, die Löslichkeit des  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Mischdünger zu erhöhen durch Aufschlännen und nachfolgendes Eindampfen. Es wurde eine z.T. wesentliche Erhöhung der Citronensäure- bzw. Citratlöslichkeit erzielt. Die Wasserlöslichkeit blieb

jedoch gering.

Als Salikomponente wurde dann Carnallit, das mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  bis auf 0,3 % von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  befreit war verwendet. Es wurde dabei versucht, das Calcium des Rohphosphates an Kohlensäure zu binden. Rohphosphat wurde zu 2/3 mit  $\text{HNO}_3$  aufgeschlossen.  $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{HNO}_3)$ , zum Aufschluß Ammonkarbonat gegeben und mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert. Zu dem feuchten Brei wurden 40 % aufbereiteten Carnallits gemengt und bei 110 - 120°C getrocknet. Es wurde ein Salz gewonnen mit:

- 15,65 % N
- 5,8 %  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- 8,1 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , davon 2,3 % (28,4 %) citratl.
- 7,3 % (79,0 %) citronens.lösl.

Die Wasseraufnahme an der Luft war von der des Kainit-Volldüngers nicht wesentlich verschieden; sie erreichte nach 30 Tagen 8,5 % und stieg nach 2 Monaten auf 12 %. Das Salz war sehr naß.

Es wurde dann noch ein Mischdünger hergestellt mit reinem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Salikomponente. Zum vollen Aufschluß von Rohphosphat  $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{HNO}_3)$  wurden 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben und mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert. Es wurde bis auf 160°C erhitzt, aber keine Schwefel-erzielt.

Das gewonnene Salz enthält:

- 15,3 % N
- 10,40 %  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- 11,70 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , davon:
- 11,0 % citronensäurel.
- 5,60 % citratlösl.

Die geringe Citratlöslichkeit ist auf zu geringem Schwefelsäuregehalt zurückzuführen; die Rückbildung zu Triphosphat





wird nicht genügend verhindert. Luftbeständigkeit und Lagerfähigkeit des Salzes waren sehr gut.

Im Anschluß hieran wurden Untersuchungen über das Verhalten wasserlöslicher Phosphate in 4 verschiedenen Bodenarten gemacht.

Angewandt wurden:

- 1) je 2 kg Erde, Humus, Lehm, Sand- und Sandboden mit 1 %  $\text{CaCO}_3$  Zusatz.  
1 g Nitrophoska II

Lösungen: a) 3 000 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  destilliert.

b) 3 000 " Citratlösung mit 25,7 g Ammonicitrat.

c) 3 000 " Citronensäurelösung mit 20 g Citronensäure.

d) 3 000 " Salzsäure 25 %ig.

- 2) je 2 kg Erde, Humus- und Sandboden und Kalk

2 g Nitrophoska II

Die Lösungen von 1)

Die Mischungen wurden 8 Stunden lang in 5 l-Flaschen geschüttelt, absetzen lassen und im klaren Filtrat  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und N bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt. Sie lassen erkennen, daß allenthalben eine Rückbildung des wasserlöslichen zum citratlöslichen und darüber hinaus zum säurelöslichen Phosphat erfolgt. Das Maß der Umbildung wird einmal vom Kalkgehalt des Bodens bestimmt, zum anderen ist aber auch die Bodenart selbst maßgebend. Gering ist die Umbildung im Humusboden, stärker im Sandboden von fast gleichem  $\text{CaO}$ -Gehalt; eine starke Rückbildung, fast über die Citratlöslichkeit hinaus ist bei Leimboden festzustellen. Gleiche Werte und noch vermehrten Verlust der Citronensäure-

löslichkeit gibt die Einwirkung von 1 %  $\text{CaCO}_3$ -Zusatz zum Sandboden. Hierin Boden selbst vorhandene Phosphorsäure war nur zum kleineren Teil citronensäurelöslich.

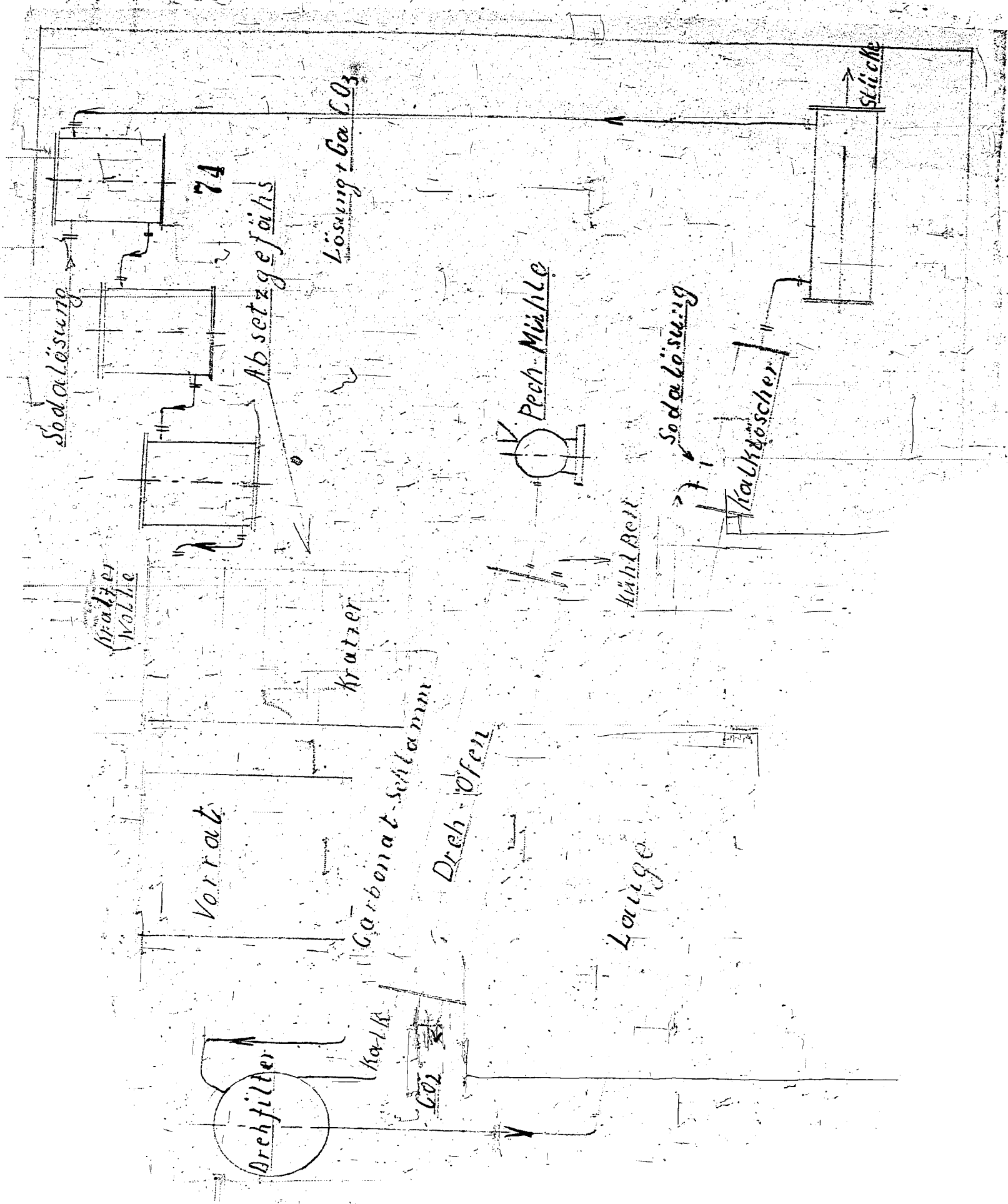
Dieselbe Beobachtung wurde bei  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{N}$  festgestellt. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden dann ein Mischdünger mit den Komponenten  $\text{N}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaO}$  hergestellt und dabei

auf die Erreichung der Citratlöslichkeitsstufe Wert gelegt.

150 g Rohphosphat (mit 51 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) wurden mit 183,3 g  $\text{NH}_3$  (53 %) in Lösung gebracht und diese Lösung in eine Schmelze von 500 g Montanalerter bei  $120^\circ\text{C}$  eingeführt. Bei der Reaktion trat starke Schmelzbildung auf. Die Schmelze wurde mit  $\text{NH}_3$ -Gas neutralisiert und auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wurde ein Salz mit

34,3 %  $\text{N}$ , 6 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 8,5 %  $\text{CaO}$  ausgetragen; es zeigte gute Löslichkeits- und Lagerfähigkeitseigenschaften und enthielt die  $\text{P}_2\text{O}_5$  in vollkommener Citratlöslicher Form.

Über die wurde festgestellt, daß sich bei der Umsetzung nicht  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  sondern groenteils ein wasserlösliches Doppelsalz bildet, so daß neben der Citratlöslichen und z.T. sogar wasserlöslichen Phosphorsäure auch das Calcium der Phosphorsäure, sowie der als  $\text{CaCO}_3$  im Rohphosphat vorliegende Kalk als wertvolle Düngekomponenten angesehen werden müssen. Bei einer Konzentration 1 : 50 waren 34 % des  $\text{CaO}$  wasserlöslich, 1,0 % Citratlöslich.



74

Sodalösung

Kratzer  
Wolle

Absetzgefäß

Lösung + CaCO<sub>3</sub>

Kratzer

Carbonat-schlamm

Dreh-Ofen

Pech-Mühle

Kühler

Sodalösung

Kalklöser

Stücker