

001096

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
12. AUGUST 1944

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 746 541

KLASSE 16 GRUPPE 5

E 53937 IVb/16



Dr. phil. Felix Engelhardt in Nonnenhorn, Bodensee,
ist als Erfinder genannt worden



Dr. phil. Felix Engelhardt in Nonnenhorn, Bodensee
Verfahren zur Herstellung von citronensäurelöslichen Phosphatdüngemitteln

Patentiert im Deutschen Reich vom 6. September 1940 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 6. Januar 1944

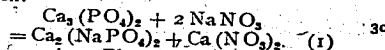
Es ist bekannt, Rohphosphate durch Behandlung mit Schwefelsäure aufzuschließen, ebenso ist bekannt, Rohphosphate durch Glühen mit Alkalisilikaten in citronensäurelösliche Form überzuführen. Weiter ist nicht mehr neu, citronensäurelösliche, kalihaltige Phosphatdüngemittel dadurch zu erzielen, daß man Rohphosphate mit Rohkalisalzen, z. B. Kainit, erhitzt.

Ferner ist der Aufschluß der Rohphosphate durch Schmelzen mit Kalisalpeter, Ammonnitrat, Calciumnitrat auf den verschiedensten Arbeitswegen vorgeschlagen worden.

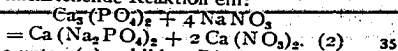
Weiter ist die Herstellung von stickstoff- und kalihaltigen Phosphatdüngemitteln bekannt, die durch Vermischung der einzelnen Komponenten erzielt wird.

Es hat sich nun gezeigt, daß Rohphosphate in citronensäurelösliche Form übergeführt werden, wenn man sie mit Natriumnitrat, besonders Chilesalpeter, erhitzt, und zwar derart, daß man im allgemeinen auf 1 Molekül

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 2 Moleküle NaNO_3 einwirken läßt. Die Erhitzung des Gemisches aus Rohphosphat und Natriumnitrat erfolgt auf Temperaturen von 500 bis 700° in oxydierender Atmosphäre. Es erfolgen dann Umsetzungen offenbar gemäß nachstehenden Gleichungen:



Bei manchen Phosphaten tritt außerdem noch nachstehende Reaktion ein:



Das unter (1) gebildete Dicalciumnatriumphosphat ist citronensäurelöslich. Das unter (2) gebildete Monocalciumnatriumphosphat ist wasserlöslich.

Bei der Durchführung des Prozesses unter analogen Bedingungen hat sich ergeben, daß manche Phosphate nur in citronensäurelösliche Form übergehen, während andere Rohphosphate einen Aufschluß ergeben, der neben

citronensäurelöslicher Phosphorsäure auch bis zu 50% der Gesamtposphorsäure an wasserlöslicher Phosphorsäure aufweist.

Da die Zusammensetzung der Rohphosphate von Natur aus verschieden ist, muß ihr Aufschluß den jeweils vorliegenden Verhältnissen angepaßt werden, dies bezieht sich sowohl auf die Aufschlußzeit als auch auf den NaNO_3 -Zuschlag.

Die Durchführung des Verfahrens der Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Ausführungsbeispiele

1. 100 Teile eines fein gemahlenden Rohphosphates (etwa 8% Rückstand auf dem 4900 M. S.) mit 36,5% P_2O_5 werden mit 150 Teilen Natriumnitrat während 80 Minuten langsam auf 580° erhitzt. Bei 330° beginnt das Gemisch zu schmelzen, geht dann in dickflüssige Form über, um nach Beendigung der Reaktion zu einer festen Masse zu erstarren. Nach dem Erkalten wird das Breinprodukt vermahlen. Das Endprodukt enthält:

Gesamt P_2O_5	23,0%
citronensäurelösliches P_2O_5	21,8%
aufgeschlossen sind demnach ...	95,0%
N-Gehalt	6,0%

2. 100 Teile des fein gemahlenden Rohphosphates mit 26% P_2O_5 werden mit 85 Teilen Natriumnitrat 45 Minuten bei langsam ansteigender Temperatur auf 550 bis 580° erhitzt. Der Schmelzverlauf erfolgt wie unter 1. Das Enderzeugnis enthält:

Gesamt P_2O_5	14,00%
wasserlösliches P_2O_5	7,39%
citronensäurelösliches P_2O_5	5,01%

zusammen ...	12,40%
aufgeschlossen sind demnach ..	88,50%
N-Gehalt	6,20%

Der Aufschluß erfolgt am besten in Drehöfen, die mit Einrichtungen versehen sind, die das Ankleben der erstarrenden Schmelze verhindern.

Wichtig für das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist die Durchführung in oxydierender Atmosphäre, da sonst den Pflanzen schädliche Phosphite oder Nitrite in der Aufschlußmasse entstehen.

Während bei dem Aufschluß von Rohphosphaten mit KNO_3 oder besonders mit $\text{Ca(NO}_3)_2$ größere Mengen Stickoxydgase entstehen, ist bei dem vorliegenden Verfahren der Verlust ganz gering. Es ist aber, je nach der Beschaffenheit der Verunreinigungen des

Rohphosphates, darauf zu achten, daß eine Überhitzung des Materials vermieden wird, da sonst durch Bildung von Natriumsilikat oder Natriumaluminat erhebliche NO_2 -Verluste auftreten können.

Das vorliegende Verfahren hat gegenüber vielen bekannten Verfahren den Vorteil der relativ technischen Einfachheit und ist besonders wertvoll für Länder mit Rohphosphatlagern und Salpeterorkommen.

Es gelingt ferner in einfachen Drehöfen, ohne andere Zuschlagstoffe als Natriumnitrat, bei sehr niedrigen Temperaturen von 500 bis 700° ein hochwertiges Phosphatdüngemittel herzustellen, dessen P_2O_5 -Gehalt fast vollständig in pflanzenaufnehmbare, citronensäurelösliche Form übergeführt ist. Durch die niedrigen Glühtemperaturen wird nicht nur eine erhebliche Ersparnis an Brennstoffen, sondern auch eine Schonung des Ofenmaterials erzielt.

Außerdem enthält das nach dem Verfahren der Erfindung gewonnene Düngemittel neben dem P_2O_5 -Gehalt auch noch solche Mengen an Stickstoff, die eine Berechnung des Stickstoffs beim Verkauf des Düngemittels gestatten und bei der Verwendung des Düngemittels in der Landwirtschaft eine gleichzeitige Stickstoffdüngung der Kulturböden bzw. Pflanzen bewirken. Infolge des hohen Preises des Natriumnitrats bietet das Verfahren in erster Linie für solche Länder große Vorteile, die die große natürliche Salpeterlager besitzen, die infolge von Absatzschwierigkeiten nicht voll ausgebeutet werden können.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von citronensäurelöslichen Phosphatdüngemitteln durch Erhitzen von Rohphosphaten mit Nitraten, dadurch gekennzeichnet, daß Rohphosphate mit Natriumnitrat auf Temperaturen von 500 bis 700° in oxydierender Atmosphäre erhitzt werden, worauf das Glühprodukt nach dem Erkalten vermahlen wird.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften Nr. 641 247, 572 246, 372 065, 228 549, 29 565; schweizerische Patentschrift .. Nr. 68 193.