

eines Korkringes in den Extractionsapparat hineingesteckt werden.

Der beschriebene Metallkühler wird von dem hiesigen Mechaniker Paul Böhme, Antonsgasse, gefertigt.

Brünn, chemisch-technol. Laboratorium der technischen Hochschule.

## Beitrag zur directen Verarbeitung eisenreicher Phosphate.

Von

L. Schucht.

Im Anschlusse an meine Abhandlung (d. Z. 1891, 667) theile ich nachstehend eine Vervollkommnung des darin beschriebenen Reductionsverfahrens mit.

Gemahler Phosphorit von beliebig hohem Eisengehalt wird mit soviel 60grädiger Schwefelsäure aufgeschlossen, dass nach vollständiger Zersetzung desselben ein flüssiger Brei entsteht. Nach erfolgter Reduction des darin in Lösung befindlichen Eisenoxyds durch Schwefligsäure ist dieser stark saure Superphosphatbrei zwecks weiterer Verarbeitung festzumachen, und gelingt dies durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak, welches sich zum Theil, abhängig von der Menge vorhandener freier Phosphorsäure, hierbei in das saure Salz und in zweifachsaures phosphorsaures Ammoniak umsetzt. Theurer als das schwefelsaure Ammoniak ist die Verwendung des kohlensauren Salzes bez. des kohlensauren Kalis und auch schwieriger, insofern man beim Abstumpfen der freien Phosphorsäure grosse Vorsicht zu gebrauchen hat, da hier ebenfalls das zweifachsaure Salz entstehen muss, welches zur Haltbarkeit des sauren Eisenoxydulphosphats durchaus nötig ist; ferner sind die Kalisulfate und unter diesen hauptsächlich die hochprozentigen als geeignete Beimischungen zu nennen. Auch die Natronsalze, denen nach den neuesten Mittheilungen von P. Wagner eine höhere Bedeutung als Nährstoff zukommt, als man bisher annahm, können angewandt werden; so lange aber noch kein Geldwerth für das Natron eingesetzt ist, vertheuert ein solcher Zusatz das Fabrikat nur unnötig.

Die Aufschlussresultate sind sehr günstige; ein Beispiel: 800 g Phosphorit mit 14,0 Proc.  $Fe_2O_3$ , 2,1 Proc.  $Al_2O_3$  und 30,4 Proc.  $P_2O_5$  wurden mit 712 g 60grädiger Schwefelsäure in der Wärme vollständig aufgeschlossen. Die vorhandenen 112 g  $Fe_2O_3$  bedürfen zur Oxydulbildung 45 g  $SO_2 = 16,5 l$  von 15°,

die dabei 88 g 60grädige Schwefelsäure entstehen lassen; angewandt wurde 0,5 l kaltes Wasser mit 26 l  $SO_2$ . Bei diesem Aufschlusse waren nach erfolgter Reduction 100 g 60grädige Säure im Überschuss bez. war freie Phosphorsäure entstanden, die zur Bildung von  $NH_4HSO_4$  und  $NH_4H_2PO_4$  rund 175 g 24,5 Proc. schwefelsaures Ammoniak beansprucht. Es ist nun aber hier von noch ein weiterer Zusatz erforderlich, wobei man zu berücksichtigen hat, dass bei der Zersetzung des phosphorsauren Eisenoxyds  $\frac{1}{3}$  dieses Eisenoxyds in saures Phosphat und  $\frac{2}{3}$  in Sulfat verwandelt werden und nur letzteres als Oxydul für die Doppelsalzbildung in Betracht kommt; dieser Zusatz beträgt für unser Phosphat rund 129 g. Es sind also im vorliegenden Falle mindestens 304 g schwefelsaures Ammoniak beizumischen und wog, mit 310 g hergestellt, die trockne Mischung 2060 g, in welcher ermittelt wurden: nach 24 Stunden neben 3 Proc. N 11,8 Proc. Ges. u. 11,6 Proc. w. 1.  $P_2O_5$ , nach 10 Wochen 11,5 Proc. Ges. u. 11,1 Proc. w. 1.  $P_2O_5$ .

Die Ausführung der Reduction, welche hier nur berührt werden soll, macht keine Schwierigkeiten. Wie die Absorption der Schwefligsäure durch Schwefelsäure, so ist auch die durch den stark phosphorsauren Superphosphatbrei eine geringe und bei erhöhter Temperatur sogar gleich Null. Obige Mischung nahm bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 g  $SO_2$  auf; setzte man 18 cc Wasser hinzu, so wurden 2,1 g  $SO_2$  absorbiert u. s. w. und war 0,5 l Schwefligsäurewasser erforderlich um die nötigen 55 g  $SO_2$  auf das Eisenoxyd zur Einwirkung zu bringen. Diese grosse unbequeme Wassermenge zur Einführung der Schwefligsäure wird eingeschränkt, wenn man schwefligsäure Salze, deren Verwendung eine Vereinfachung der Fabrikation mit sich bringt, insofern dieselben gleichzeitig zur Reduction des Eisenoxyds und zur Bindung überschüssiger Säure dienen, oder flüssige Schwefligsäure benutzt, die in diesem Zustande mit dem Superphosphatbrei zu mischen ist. Wird die gasförmige Schwefligsäure schon bei 3 At. Druck flüssig, so ist bei 100° Temperatur, die in Folge schneller Compression bei reichlich vorhandener Schwefligsäure entsteht, so dass künstliche Erwärmung des Reductionsapparats fortfallen kann oder nicht wesentlich in Anspruch genommen wird, ein höherer Druck nötig; es tritt, da die kritische Temperatur von 160° nicht erreicht wird bez. vermieden werden muss, in dem flachen Reductionsapparate eine solche Verdichtung der Schwefligsäure ein bez. bleibt angewandte flüssige Schwefligsäure zum grössten Theile flüssig.

Wenn die in der ersten Abhandlung hervorgehobenen, zum Gelingen des Verfahrens nöthigen Vorschriften genau befolgt werden, wenn also als Hauptbedingung die Zersetzung des Phosphats eine vollständige war und vor Allem auf den richtigen Überschuss freier Phosphorsäure sowie auf eine hinreichende Menge schwefelsauren Ammoniaks geachtet wird, so erhält man aus Phosphoriten, wenn sie nicht durch zu viel Silicat und Thonerde verunreinigt sind, sämmtliche Phosphorsäure als wasserlöslich und haltbar. Freilich ist diesem Superphosphate die nachtheilige Eigenschaft nicht abzusprechen, dass durch an der Luft erfolgende Oxydation des Eisenoxyduls ein Unlöslichwerden der Phosphorsäure erfolgen kann; jedoch sind Mittel und Wege bekannt, diese Oxydation auf ein geringstes Maass zu beschränken und auch gar nicht eintreten zu lassen; wir haben ein bestes Mittel in Hinsicht auf das saure Eisenoxydulphosphat in der Mischung selbst in dem auskristallisirenden schwefelsauren Kalk, welcher das Oxydul von der Luft abschliesst und ein weiteres in dem schwefelsauren Ammoniak, das mit dem Eisenoxydulsulfat nach dem Erstarren der Masse ein luftbeständiges Doppelsalz bildet.

Ein künstliches Darren der fertigen Mischung, die in den meisten Fällen von selbst in sich austrocknet, muss ihrer eignethümlichen Zusammensetzung wegen vermieden werden und ist auch entbehrlich, wenn man Holzkohlenpulver oder Holzsägemehl, deren angenehme Eigenschaften in dieser Beziehung bekannt sind, beimengt und hiermit lagern lässt.

Mit obigem directen Verfahren ist das Eisenoxyd der löslich gemachten Phosphorsäure gegenüber unschädlich gemacht und der Verarbeitung eisenreicher Phosphate zu Superphosphat steht trotz der Empfindlichkeit der Eisenoxydulsalze nichts entgegen. Zur weiteren Beurtheilung des Verfahrens soll noch die Kostenrechnung kurz ausgeführt werden.

65 bis 70 Proc. Phosphat mit bis 2 Proc. Eisenoxyd + Thonerde ist ab Antwerpen zu 0,75 Fr. f. Tonne und Einheit verkäuflich. Für unser Phosphat mit 16,1 Proc. Eisenoxyd + Thonerde tritt demnach eine Vergütung für 14,1 Proc. = 28,2 Proc. phosphorsauren Kalk ein und stellen sich somit 100 k Phosphat auf 2,32 M. Für hiesige Verhältnisse betragen Fracht und die Unkosten für Abladen 1,28 M., die für Brechen und Mahlen 0,40 M., zus. 4 M. für 100 k verarbeitungsfertiges Phosphat.

Ein Aufschluss im Grossen benötigt folgende Mengen:

500 k Phosphat	20,00 M.
500 k 60grädiger Säure	19,00 -
975 l Schweflgsäure	2,80 -
	41,80 M.

hier von gehen ab 2,09 - für gebildete 55 k 60grädiger Schwefelsäure, bleiben 39,71 M.

100 k Superphosphat mit mindestens 15 Proc. w. l.  $P_2O_5$  kosten also 4,10 M.; hierzu kommen noch die Unkosten für Aufschliessen und Reduzieren mit 0,25 M. und die Gesamtkosten (bei einer jährlichen Produktion von 5000 t Superphosphat) mit 1,65 M., zusammen 6 M., so dass sich der Fabrikationspreis für 1 k w. l.  $P_2O_5$  auf 40 Pf. stellt.

Im obigen Aufschluss ist der Säureüberschuss sehr hoch, mit 20 Proc. bemessen; da aber meistens ein solcher von 10 Proc. genügt, so ermässigen sich die 40 Pf. auf 37½ Pf. Mit dem Sinken des Eisengehalts steigt natürlich der Fabrikationspreis, z. B. bei einem Gehalt des Phosphats von nur 10 Proc.  $Fe_2O_3$  um rund 3 Pf. und hat bei 8 Proc.  $Fe_2O_3$  der Rentabilität wegen die Verarbeitung nach dem ersten Verfahren (s. erste Abhandlung) zu erfolgen.

Wie schon früher mitgetheilt, wird Eisenvitriol als Düngemittel verwandt und zwar in Frankreich seit etwa einem Jahre in steter Zunahme. Neuerdings mischt man Superphosphate hiermit und hatte ich Gelegenheit, aus der Nähe von Metz eine Probe solcher Mischung zu bekommen; sie enthielt 13,0 Proc. Ges. -  $P_2O_5$ ; 9,3 Proc. w. l.  $P_2O_5$ ; 2,6 Proc. zurückgeg.  $P_2O_5$ ; 1,8 Proc.  $Fe_2O_3$  und 2,0 Proc. FeO. Der zur Anwendung gelangende, vom Lager bezogene rohe Eisenvitriol, der mit 60grädiger Schwefelsäure im gleichen Preise steht, ist ausnahmslos stark oxydhaltig, so dass er sich zum Vermischen mit Superphosphat nicht eignet, wenn nach dessen w. l. Phosphorsäure bezahlt wird wie bei uns. Im Gegensatz hierzu haben wir in unserem Ammoniak- und Kali-Eisenoxydul-Superphosphat ein für die meisten Culturen passendes Düngemittel.

Das Eisen, welches bisher nur Übelstände in der Fabrikation hervorrief und in der Oxydulform als ein Feind der Vegetation betrachtet wurde, ist nunmehr als ein Nährstoff erkannt und somit ein geschätzter Bestandtheil des Superphosphats geworden.

St. Ingbert (Pfalz), 15. Mai 1892.