

NORGES GEOLOGISKE UNDERSØKELSE Nr. 109

OM TILGODEGJØRELSE
AV KALIFELTSPATENS
KALIINDHOLD

AV
ERLING JOHNSON

WITH SUMMARY

STATENS RAASTOFKOMITE
PUBLIKATION Nr. 9

KRISTIANIA 1922
I KOMMISSION HOS H. ASCHEHOUG & CO.

NORGES STATSBANER
HOVEDSTYRET

Samtidig med de vanskeligheter som krigen har foraarsaket med hensyn til at skaffe sig en række av de nødvendigste raamaterialer, har ogsaa gaat systematiske forsøk over hvorvidt man kan undvære disse, eller erstatte dem med andre materialer, hvorledes man kan utnytte dem bedre end tidligere og hvorledes man kan utvinde dem paa anden maate end før. Av stor betydning blir det da at bedømme de resultater som er naadd og at undersøke om disse har blivende værdi. Paa faa omraader av teknisk-kemisk betydning har virksomheten i den forløpne tid været mere intens end paa at prøve at løse de vanskeligheter som kaliproblemet har voldt. Og ganske spesielt har man søkt at løse den opgave, at fremstille kali av kalifeltspat.

Med henblik paa dettes betydning ogsaa her i landet, skal jeg i foreliggende avhandling, omend med en viss begrænsning som praktiske hensyn tilsier, gi en oversigt over hvad som er opnaadd og hvad som kan vise sig mulig med hensyn til en selvstændig løsning av dette for Norge.

Statistikken viser at vort landbruk har anvendt stadig stigende mængder kali under krigen, og selv om man vil finde en depression under den nuværende nedgangstid, maa antas at forbruket vil øke eller holde sig saa snart stabilere forhold indtræffer. Professor SEBELIENS¹ indgaaende statistiske behandling av landets kaliforbruk har vist, at der er et betydelig underskudd. Med landets totalavling bortfører planterne aarlig 48 958 ton kali, mens der med naturgjødelsen føres 43 219 ton og med kunstig gjødsel 3500, ialt 46 719 ton kali tilbake til jorden. Det beregnede underskudd blir saaledes 2239 ton kali (5 pct.). I

¹ Nordisk Jordbruksforskning, 1919.

virkeligheten maa det anslaaes at være adskillig, ja kanske flere gange større, idet man paa langt nær kan gjøre regning paa at al kali i den faste og særlig i den flytende gjødsel kommer til nytte. Underskuddet maa i alle tilfælder dækkes av jordens kaliforraad. Dette vil da stadig mindske, og hvor man er utsat for særlig avgang av kali i forhold til tilførselen, baade ad naturlig og ad kunstig vei, vil ogsaa jordens hævde i sammenheng hermed gaa nedover.

Ved en saadan beregningsmaate er der imidlertid ikke tatt hensyn til en særdeles viktig faktor, nemlig fornyelsen av jordens tilgjengelige kaliforraad ved frigjørelse av mineralers kalindhold.

SEBELIEN konkluderer med at det ser ut som om det er kalimangelen vi lider mest under og at det er dette stof som er minimumfaktoren blandt plantenæringsstoffene og som derfor vil bli bestemmende for størrelsen av de avlinger vi i fremtiden kan gjøre os haab om at opnaa i de nordiske lande.

Overhodet kan det ikke sies at være betryggende at Norge, som i fremtrædende grad er et jordbruksland, saa at si helt og holdent maa være avhengig av tilførsel av et av landbrukets viktigste produktionsfaktorer utenifra; ogsaa rent økonomiske interesser gjør det ønskelig at vor handelsbalanse om mulig bedres ved mindskning av de beløp paa 6—8 millioner kroner som aarlig gaar ut av landet som betaling for kaligjødning.

Følgende raastoffer, som kan ha betydning for os, er da blit foreslaat til anvendelse for fremstilling av kaligjødninger utenom de tyske kalisalter:

1. Sjøvand.
2. Forskjellige sjø- og landplanters aske.
3. Forskjellige kaliholdige mineraler og bergarter.

SEBELIEN finder at selv om man lægger den samlede aske baade for land- og vandplanter sammen, saa blir der ialt ikke mere end 1000 ton rent kali, altsaa kun $\frac{1}{5}$ av hvad vi hittil har importert fra Tyskland. I virkeligheten er forholdet ikke engang saa gunstig, idet paa langt nær al asken kommer til nytte som kaligjødningsmiddel.

Med hensyn til sjøvand saa inneholder jo dette uuttømmelige mengder kali. Det samlede hav anslaaes saaledes

at holde 510 billioner ton kalium. Imidlertid er kalialterne her tilstede opløst i saa fortyndet stand, kun $\frac{1}{30}$ av natriumkloridmængden, at det i en overskuelig fremtid utover er uelukkert, at virkelig betydelige mængder for tilfredsstillelse av behovet kan fremstilles av sjøvand. Om, som meddelt i pressen, f. eks. de norske saltverker skulde komme igang med en produktion av 5000 ton koksalt pr. aar, vil i bedste fald som bi-produkt erholdes ca. 160 ton kaliumklorid, en forsvindende liten mængde.

Tilbake staar da kun at drøfte de under 3 nævnte raastoffer, og det er da ogsaa idetheletat disse som har git anledning til mest interesse og arbeide og som ogsaa blir at behandle i foreliggende avhandling. Aarsaken hertil er jo nærliggende: Planterne erholder ved naturlig vei sit kali fra de forskjellige kaliholdige bergarter og mineraler ved forvitring, og allerede fra Liebigs dager er det blitt foreslaat at undersøke mulighetene for hvorledes man skulde kunne faa overført kaliindholdet i disse i en for planterne lettere og hurtigere assimilerbar form. Raastofforekomsten er jo saa at si uindskrænket. I alle eruptive bergarter indgaar kalium som bestanddel og er et av de metaller som forekommer i størst mængde i jordskorpen. Efter Clarke¹ faar man for sammensætningen av denne følgende rækker:

Som oksyd:	For metaller faaes følgende række:
1. SiO ₂ 59.83 %	1. Al 7.95 %
2. Al ₂ O ₃ 14.98 »	2. Fe 4.50 »
3. Fe ₂ O ₃ 2.65 »	3. Ca 3.47 »
4. FeO 3.46 »	4. Na 2.50 »
5. MgO 3.81 »	5. K 2.29 »
6. CaO 4.84 »	6. Mg 2.24 »
7. Na ₂ O 2.36 »	7. Ti 0.46 »
8. K ₂ O 2.99 »	
9. TiO ₂ 0.78 »	

Vi ser altsaa at kalium kommer ind som en god nr. 5 av samtlige metaller i jordskorpen, dernæst magnesium; derfra og til næste grundstof titan er det et stort sprang. En væsentlig

¹ Clarke: Geochemistry, 1916.

del av kaliets anrikes i forskjellige mineraler ved utkrystallisation av magmaet. De viktigste kaliholdige silikater er:

Kalifeltspat — KAlSi_3O_8	med teoretisk 16.9 % K_2O .
Leucit — KAlSi_2O_6	» » 21.5 » »
Muskovit — $\text{Al}_3\text{KH}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	» » 13.7 » »
Biotit — $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{KHSi}_3\text{O}_{12}$	» » 13.1 » »
Glaukonit — et jernaluminiumsilikat sandsynligvis av formelen FeKSi_2O_6 aqv.	» op til 15 » »

Som regel forekommer mineralerne dog ikke rene tilsvarende formelen; dertil kommer ogsaa, at de væsentlig sammen med ikke kaliholdige mineraler i krystallinsk tilstand er knyttet til opbygningen av vore almindelige bergarter. For den gjennomsnittlige sammensætning av de eruptive bergarter angis følgende række:

- 12 % kvarts.
- 59.5 » feltspat (K, Na og Ca feltspater).
- 16.8 » hornblender og pyroksener.
- 3.8 » glimmer (biotit).
- 7.9 » ledsagende mineraler.

Gjennemsnittsprøver av vor norske feltspat viser ikke mere end 12 % K_2O (norsk granit som regel 5—6 %). Med hensyn til forsøk over utnyttelse av silikaternes kaliindhold skal vi her holde os i det væsentligste til kalifeltspat. I paafølgende liste over patenterte metoder har jeg dog for analogiens skyld medtatt andre mineraler og bergarter, som har været paa tale.

Følgende inndeling er anvendt:

- I. Behandlingsmetoder i analogi med processer som kan foregaa i naturen.
- II. Behandling med syrer.
- III. Op Slutning med alkalisk virkende oppløsninger.
- IV. Diverse op Slutningsmetoder ad vaat vei.
- V. Op Slutning ad tør vei med salter.
 - 1. Med sulfater.
 - 2. » natriumklorid.

3. Med calciumklorid.
 4. » magnesiumsalter.
 5. » fosfater.
- VI. Op Slutning ad tør vei med alkalier — eller jordalkalier, henholdsvis karbonater, eventuelt med forskjellige tilsætninger.
1. Op Slutning kun med alkalier eller jordalkalier (karbonater).
 2. Op Slutning under tilsætning av klorider.
 3. » » » » sulfater.
 4. » » » » fosfater.
- VII. Diverse andre op Slutningsprocesser ad tør vei.
- VIII. Utvinding av silikaters kaliindhold ved forflygtigelse av dette.
- IX. Utvinding av kali ved forflygtigelse som biprodukt i cementindustrien.
- X. Kaliutvinding i forbindelse med jernfremstilling.
- XI. Behandlings- og anrikningsmetoder for produkter indeholdende forflygtiget kali.
- XII. Særskilt liste over norske patenter.

Processer specielt anført for andre materialer end feltspat er, hvor det har været hensigtsmæssig, henført til en særskilt underavdeling B, idet de generelle feltspatbehandlingsmetoder sættes først, i en afdeling A.

I.

Behandlingsmetoder i analogi med processer, som kan foregaa i naturen.

1. Dietrich, 1858 (J. für prakt. Chemie 74, s. 129): Kaliholdige silikater utsættes for virkningen av vand, kulsyre, ammoniak etc. Kun ubetydelig indvirkning paavistes.
2. Metschtersky, Ber., 1883: Der undersøktes indvirkningen av syrer. En dekomposition fandtes at foregaa meget langsomt, proportionalt med tiden.
3. U. S. P. 772 206, okt. 11, 1904, Blackmore: Feltspat ophætes, avkjøles, blandes med vand og utsættes for virkningen av kulsyre under et tryk av ca. 35 atm.
4. U. S. P. 851 922, apr. 30, 1907, Cushmann, A. S.: Kaliumforbindelser erholdes ved behandling av kaliholdige silikater med vand, eventuelt under tryk, og paafølgende mekanisk behandling av reaktionsprodukt for at fjerne dette fra ureageret masse. En elektrolytisk behandling kan ogsaa foretas. Optil 27 % av alkaliet erholdes i opløselig form. Reaktionen sker kun paa overflaten av de enkelte reagerende partikler og likevegt indtræffer hurtig uten nævnte forholdsregler.
5. Øst. P. 33 529, 1908, Ferd. Schäfer: Blanding med ætskalk, analog Schäckes patent (nr. 7).
6. Schweiz P. 40 470, H. Sk. Gerdes: Analog Coates patent (nr. 4).
7. U. S. P. 947 795, febr. 1, 1910, Coates, L. R.: Kaliholdige silikater dekomponeres ved hjælp av bakteriekultur.
8. U. S. P. 959 841, mai 31, 1910, Carpenter, F. R.: I kaliholdige naturlige silikater og bergarter overføres kaliet i mere opløselig, virksom form ved sterk ophætning og paafølgende pludselig avkjøling, f. eks. med vand. Reaktionsproduktet kan om ønskes dekomponeres yderligere med syre.
9. U. S. P. 993 463, mai 30, 1911, Schäcke, F.: Eruptive bergarter med et indhold av mindst 4 % kali finmales og blandes

med kalk eller et andet materiale i den hensigt at erholde en gjødning.

10. U. S. P. 1 029 378, juni 11, 1912, Lawton, C. F.: Knust feltspat o. l. materiale blandes med organiske produkter og overlates til gjæring i den hensigt at faa frigjort planteføde (kali).
 11. Fr. P. 430 997, 1911, Barret og Newberry samt
 12. Øst. P. 65 035, 1914, V. Ordony: Begge patenter viser samme træk. Den pulveriserede bergart fugtes med vand tilsat smaa mængder mineralsyre og blandes med kulpulver i mængder tilstrækkelige til at forbrænding kan foregaa uden ydre midler.
-

II.

Behandling med syrer.

A

13. 1882, Spiller: Behandling med svovlsyre i den hensigt at fremstille alun. Pemberton paaviste, at processen er for kostbar (Chem. News 47, s. 1206).
14. E. P. 14 953, 1901, K. Dermentjeff og J. Onsihkovff: Syreopløselige silikater opsluttes med svovlsyre av 10° Be, ved 40° C. i løpet av 6—8 timer. Kiselsyren av opløsningen utskilles ved kokning. Bundfaldet overføres med soda i vandglas. Filtratet fra kiselsyrebundfaldet forarbeides paa alun.
15. E. P. 5559, 1902, J. O. O'Brien: Silikater opsluttes og forarbeides ved hjælp av svovlsyre, saltsyre, fosforsyre, flussyre etc.
16. U. S. P. 772 612, okt. 18, 1904, Gibbs, W. T.: Pulverisert feltspat kokes med svovlsyre og siliciumfluorvandstofsyre.
17. U. S. P. 772 657, okt. 18, 1904, Gibbs, W. T.: Pulverisert feltspat behandles med siliciumfluorvandstofsyre (Journ. of Ind. & Eng. Chem. vol. 4, p. 377, 1912).
18. U. S. P. 851 922, april 30, 1904, Cushmann, A. S.: Kali erholdes ved elektrolyse med svak flussyre.
19. It. P. 94 339, 1908, A. Pezzolato: Silikater opsluttes med svovlsyre av 40° Be, som er mættet med svovldioksyd.
20. E. P. 18 923, 1909, E. Ladd: Silikater opsluttes med saltsyre tilsat siliciumfluorvandstofsyre.
21. D. R. P. 252 278, 1911, Messerschmidt, A.: Feltspat opsluttes med salpetersyre eller nitrosegaser.
22. E. P. 16 129, 1911, H. Grube: En opslutning med svovlsyre i likhet med foregaaende.
23. U. S. P. 1 054 518, febr. 25, 1913, Doremus, C. A.: Feltspat behandles med flussyre i den hensigt at erholde siliciumfluorvandstofsurt kalium og en opløselig aluminiumforbindelse, residuet behandles med svovlsyre.

24. U. S. P. 1 148 850, aug. 3, 1915, Melkmann, S. E.: Silikater ophætes med koncentreret svovlsyre og røstes efterpaa.
25. U. S. P. 1 174 795, mars 7, 1916, Anderson, E. L.: Feltspat dekomponeres med smaa mængder flussyre i nærvær av svovlsyre.
26. Eng. P. 116 118, mai 9, 1917, Hone, A. D.: Kaliholdige silikater behandles med svovlsyre og flusspat eller andre fluorider i tilstrækkelige mængder til at frigjøre fluorvandstof i saadant forhold at silicium fjernes som tetrafluorid.
27. U. S. P. 1 232 452, juli 3, 1917, Richardson, W. D., tilknyttet Swift & Co.: Malte kaliholdige bergarter, raafosfater o.s.v., som indeholder fluorider, og svovlsyre blandes og hensættes en tid for reaktion i en beholder.
28. U. S. P. 1 237 488, aug. 1917, Doremus, C. A., tilknyttet J. S. Hoyot: Proces for fremstilling av aluminiumfluorid av feltspat ved at det dekomponeres med flussyre ved en temperatur av omkring 50° C., idet alkalimetallerne faaes som tungt opløselige siliciumfluorforbindelser.
29. Canad. P. 179 629, okt. 9, 1917, Hone, A. D.: Silikater dekomponeres ved hjælp av et fluorid og en syre, og kaliet utskilles tilslut i form av kaliumsulfat.
30. U. S. P. 1 253 560, jan. 15, 1918, Anderson, E. L.: Feltspat blandes med kulstof og elektrolyseres i en opløsning av siliciumfluorvandstofsyre i den hensigt at erholde kaliumhydroksyd.
31. U. S. P. 1 270 515, juni 25, 1918, Haslup, E. W., og Peacock, B. A.: Kaliholdige silikater eller silikatbergarter og raafosfat behandles i en lukket beholder med svovlsyre, ved en temperatur av 200 til 300° C. Reaktionsproduktet uttrækkes med vand, opløsningen neutraliseres med et alkalihydroksyd — eller karbonat — og kaliumsalter og fosfater erholdes ved krystallisation.
32. U. S. P. 1 295 601, febr. 2, 1919, Richardson, W. D.: Feltspat, glimmer, leucit o. l. materiale blandes med flusspat eller et andet fluorid og svovlsyre. Man lar blandingen reagere og tilslut tørres, saa man faar et produkt egnet for bruk som gjødning.

33. U. S. P. 1 296 141, mars 4, 1919, von Kolwitz, S. F.: Kaliholdige mineraler som feltspat og glaukonit ophetes til omkring 350° C. og utsættes derpaa for virkningen av saltsyregas for at faa dannet kaliumklorid, som uttrækkes med vand.
34. U. S. P. 1 296 459, mars 4, 1919, Blumenberg, H.: Finmalt feltspat smeltes i en lukket retort, smelten pulveriseres, blandes med vand og behandles med svovlsyrlinggas for at faa dannet natrium- og kaliumsulfiter, som uttrækkes med vand.
35. U. S. P. 1 310 413, juli 22, 1919, Eberhardt, L. A.: Sericit, feltspat o. l. kaliholdige silikater males til 100 masker finhet, blandes med flusspat og gips, og blandingen kalcineres ved rødglød i en roterovn. Det kalcineret produkt opsluttes med svovlsyre ved en temperatur av 150—300° C.; kalialun og aluminiumsulfat erholdes av residuet ved utlutning, indampning og fraktionert krystallisation. Siliciumfluorider erholdes som biprodukt.
36. U. S. P. 1 310 770, juli 22, 1919, Peacock, A. B.: Kaliholdige silikater som feltspat, leucit etc. blandes med serpentin eller andre magnesiumsilikater og svovlsyre, og temperaturen hæves til 200° C. Efter at ha staat fra 24—48 timer opsluttes massen med vand og et dobbeltsulfat av kalium og magnesium erholdes ved krystallisation.
37. U. S. P. 1 317 524, sept. 30, 1919, Robertson, F. D. S.: Malet feltspat, glimmer, leucit o. l. ophetes med en opløsning av fosforsyre; de opløselige bestanddeler ekstraheres og overføres i sulfat eller andre salter, idet fosforsyre regenereres.

B

38. U. S. P. 1 148 156, juli 27, 1915, Dougherty, E. E.: Leucit behandles med svovlsyre og saltsyre.
39. U. S. P. 1 182 668, mai 9, 1916, Firebough, F. L.: Nefelin, leucit o. l. mineraler utlutes med svovlsyre.
40. U. S. P. 1 234 905, juli 31, 1917, Kalmus, H. T., tilknyttet Exolon Co.: Nefelinsyenit opsluttes med en 2 % opløsning av svovldioksyd, og kaliet m. m. erholdes i opløsning.

41. U. S. P. 1 279 107, sept. 17, 1918, Haslup, E. W., og Peacock, B. A.: Pulverisert greensand og bauxit blandes med svovlsyre og henstaar med denne fra 24—48 timer i en lukket beholder. Sulfaterne, som saaledes dannes, ekstraheres med vand, og alun utkrystalliseres av opløsningen.
 42. U. S. P. 1 322 900, nov. 25, 1919, Hart, E.: Greensand renses og pulveriseres, derpaa blandes med svovlsyre og man lar blandingen staa nogen timer; derpaa ophetes til omkring 600° C. Det ophetede materiale besprøites med vand og man lagrer det fugtig nogen uker. Derpaa uttrækkes med vand de opløselige tilstedeværende salter (sulfater) av aluminium, kalium og i tilfælde magnesium.
-

III.

Opslutning med alkalisk virkende opløsninger.

A

43. U. S. P. 862 676, 1907, Swayze, A. J.: Feltspat opsluttes med kalilut under tryk.
44. D. R. P. 198 481, 1908, Schäcke, F.: Feltspat kokes med overskud av ætskalk og vand med eller uten overtryk.
45. D. R. P. 195 133, 1908, Pohl: Feltspat behandles med fugtig kalk under samtidig indvirkning av høispændt vanddamp.
46. N. P. 20 306, 1908, Witt og Jepsen: Feltspat behandles med like deler ætskalk i form av kalkmelk 8—10 timer ved 200° C.
47. U. S. P. 910 662, jan. 26, 1909, Gibbs, W. T.: Silikater opsluttes med kalkmelk under 10 atm. damptryk i den hensigt at erholde kaliumhydroksyd.
48. U. S. P. 1 030 122, juni 18, 1912, Peacock, Samuel: Feltspat finmales og efter at ha blit sterkt ophetet behandles det med koncentrerte opløsninger av kalium- eller natriumkarbonat ved lavt overtryk.
49. U. S. P. 1 036 789, aug. 27, 1912, Peacock, Samuel: Alkali-aluminat erholdt av feltspat behandles med kulsyre, og kaliumkarbonat erholdes ved paafølgende utlutning.
50. U. S. P. 1 083 691, jan. 6, 1914, Mc. Illiney, P. C.: Aluminiumhydroksyd utvindes av feltspat, idet kaliumkarbonat erholdes som biprodukt.
51. U. S. P. 1 215 517, febr. 13, 1917, Gillen, F. C.: Malte kaliholdige mineraler og bergarter ophetes under tryk med vand og et alkalihydroksyd. Et alkaliborat tilsættes og kulsyre ledes gjennom opløsningen for at utfælde kiselsyren.
52. U. S. P. 1 215 518, febr. 13, 1917, Gillen, F. C.: Malte kaliholdige mineraler og bergarter ophetes under tryk med vand, et alkaliborat og et alkalihydroksyd, og kulsyre ledes gennem den erholdte opløsning for utfældning av kiselsyren.

53. U. S. P. 1 233 273, juli 10, 1917, Jackson, L. L.: Silikater ophetes med kalciumoksyd og vand under tryk.
54. Eng. P. 114 743, juli 20, 1917, Aschcroft, E. A.: Kalifeltspat behandles ved passende temperatur og tryk med kalk eller magnesia og vand eller damp i den hensigt at fremstille kaliumhydroksyd og et residuum egnet for fremstilling av cement.
55. U. S. P. 1 256 295, febr. 12, 1918, Charlton, H. W.: Feltspat blandes med kalciumkarbonat og vand i passende forhold og ophetes under et tryk av over 200 pund pr. kvadrattomme for at omdanne kaliet i opløselig form og at faa dannet et uopløselig residuum som egner sig for fremstilling av damphærdende cement.
56. U. S. P. 1 260 944, mars 26, 1918, Rody, F. A.: Silikater som feltspat og leucit smeltes og overføres i et fint pulver, der opsluttes ca. 1 times tid med kalkmelk for at bringe kaliet over i opløselig form.
57. Can. P. 186 422, sept. 3, 1918, Halvorsen, F. B.: Kaliholdige silikater ophetes med kalciumcyanamid i nærvær av overophetet vanddamp; der erholdes avdrevet ammoniak, samtidig som kaliet i silikaterne overføres i opløselig form.
58. U. S. P. 1 289 789, decbr. 31, 1918, Jackson, L. L.: Feltspat behandles med kalkmelk i 10 timer ved 95° C.; den erholdte opløsning behandles med CO₂ og inddampes til tørhet.
59. U. S. P. 1 296 035, mars 4, 1919, Andrews, A. B.: Feltspat og læsket kalk indføres i en autoklav ved den ene ende av en serie av disse og behandles efter motstrømsprincippet med væske fra autoklaver tidligere i systemet.
60. U. S. P. 1 326 412, decbr. 23, 1919, Meadows, T. C., og Sample, F. L.: Ved opslutningen av feltspat o. l. materiale med kalkmelk under tryk presses blandingen kontinuerlig gjennom en spiral, hvor den bestemte temperatur og trykket opret holdes.

B

61. Fr. P. 344 246, eng. P. 13 875, 1904, Levi: Leucit opsluttes med alkalihydroksyder eller kalkmelk under et tryk av 16 atm.

62. Fr. P. 351 338, 1905, Piva: Som foregaaende, men det anvendte tryk er 25 atm.
 63. Eng. P. 156 547, jan. 5, 1921, F. Jourdan, S. A.: Kali ekstraheres av leucit eller leucitholdige bergarter ved anvendelse av kalkmelk, magnesiumoksyd (hydroksyd) eller en anden sterk base ved ophetning ved høiere temperatur og tryk i autoklav.
 64. U. S. P. 1 076 508, okt. 21, 1913 (D. R. P. 261 099, 1911), A. Messerschmidt: Pulverisert feltspat, fortrinsvis fonolit o. l. materiale, oppluttes med en blanding av kalciumnitrat, vand og kalk under tryk i den hensigt at erholde kaliumnitrat. 1000 deler fonolit skal f. eks. gi ca. 180 ton kaliumnitrat og 220 ton natriumnitrat.
 65. U. S. P. 1 234 626, juli 24, 1917, Charlton, H. W., tilknyttet Kaolin Products Corporation: »Greensand« (glaukonit) ophetes med kalkmelk og en opløsning av CaCl_2 under et tryk av omkring 150 pund pr. kvadrattomme.
-

IV.

**Diverse andre opslutningsmetoder
ad vaat vei.**

66. U. S. P. 376 409, jan. 10, 1888, Kayser, A.: Lerjord fremstilles av lere, og kaliforbindelser erholdes samtidig som biprodukt.
67. U. S. P. 847 856, mars 9, 1907, Wadman, E.: Opløselige litium-salter fremstilles av lepidolit, idet kaliumalun faaes som biprodukt.
68. U. S. P. 1 197 556, sept. 5, 1916, Slater, H. B.: Alkali, særlig kaliumhydroksyd erholdes av mineraler eller mineralresiduer ved elektrolyse i en høiprocentig kloridopløsning.
69. U. S. P. 1 325 881, decbr. 23, 1919, Rody, F. A.: Leucit smeltes først, derpaa erstattes kaliindholdet i dette med natrium og fjernes ved opslutning av det smeltede produkt med en oppløsning av natriumsaltet under tryk.
70. U. S. P. 1 325 882, decbr. 23, 1919, Rody, F. A.: Leucit eller et lignende materiale smeltes og det smeltede produkt opsluttes med en oppløsning av kalium og natriumsalter for at bevirke erstatning av kalium med natrium i det smeltede leucit og en tilsvarende anrikning av oppløsningen med kalialter.
71. U. S. P. 1 355 581, okt. 10, 1920, Blackmore, H. S.: Metode til fremstilling av vandopløselige kaliforbindelser av silikater. Pulverisert feltspat eller lignende material blir i den hensigt at fremstille kaliumfluorsilikat under tryk ophetet med en oppløsning av aluminiumfluorsilikat, $Al_2(SiF_6)_3$, i 3—5 timer. Man skiller fra uopløselig residuum og avkjøler, K_2SiF_6 utkrystalliserer. Den aluminiumholdige rest kan finde anvendelse som lere i pottemakeriet. Ogsaa Na_2SiF_6 eller $(NH_4)_2SiF_6$ kan finde anvendelse istedetfor aluminium-

forbindelsen. Kaliumfluorsilikatet omdannes til andre kaliumforbindelser under regeneration av fluorsilikater.

72. U. S. P. 1 355 588, okt. 12, 1920, Blackmore, H. S., overdraget Kali Co. of America: Som foregaaende. Feltspat, leucit, glaukonit o. l. materiale ophetes med ferrofluorsilikat, FeSiF_6 , eventuelt i blanding med $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, bedst ved 175°C . og under et tryk av 200 lb. pr. kvadrattomme.
 73. Fr. P. 518 368, mai 5, 1921, Messerschmidt, A.: Kaliholdige silikater, særlig leucit ophetes i finpulverisert tilstand med en høit koncentrert natriumsaltopløsning, f. eks. av natriumnitrat, under et tryk av 100—125 atm. og ved en temperatur av 170 — 220°C . I stedet for malet raasten kan ogsaa anvendes de produkter som fremkommer ved ophetning av fosfatet med kalk eller kalciumkarbonat. Det erholdte produkt kan da enten anvendes direkte som $\text{K}_1\text{N}_1\text{P}_2\text{O}_5$ -holdig gjødning eller forarbeides paa mere koncentrerte salter.
-

V.

Opslutning ad tør vei med salter, klorider, sulfater, fosfater etc., eventuelt med paafølgende utlutning.

1. Med sulfater.

A

74. U. S. P. 5381, decbr. 4, 1847, Tilghman, R. A.: Feltspat ophetes med sulfater eller klorider av forskjellige baser.
75. E. P. 22 285, 1898, Raynod, E.: Kaliholdige silikater opsluttes med alkalisulfat og kul eller kun med alkalisulfid. Lerjord og alkali bringes i opløsning med vand under indvirkning av svovldioksyd. Ogsaa ved røstning med pyrit overføres alkaliet og lerjorden i opløselig form.
76. U. S. P. 995 105, juni 13, 1911, Thompson, Firmin: Malet feltspat ophetes med natriumbisulfat og natriumklorid
77. U. S. P. 997 671, juli 13, 1911, Hart, E.: Feltspat glødes med bariumsulfat og kul.
78. U. S. P. 1 034 281, juli 30, 1912, Neil, J. M.: Malet feltspat tilføies smeltet sulfat eller bisulfat av et alkalimetal og massen smeltes sammen.
79. U. S. P. 1 040 894, okt. 8, 1912, Cowles, A. H.: Malet feltspat tilføies en smelte av sulfat eller bisulfat av alkalimetaller og opsluttes i dette.
80. U. S. P. 1 040 977, okt. 8, 1912, Cowles, A. H.: En lignende proces som foregaaende.
81. U. S. P. 1 041 327, okt. 15, 1912, Morse og Sargent: Feltspat ophetes med gips til 900° C. og i en særskilt paafølgende operation med natriumklorid eller kalciumklorid til 600° C. Der utlutes og residuet anvendes til cementfremstilling.
82. U. S. P. 1 062 278, mai 20, 1913, Hart, Edward: Feltspat ophetes med kalium- eller natriumsulfat og kul; derpaa behandles med syre. Man erholder kaliumalun.

83. U. S. P. 1 091 033, mars 24, 1914, Basset, H. P.: Malet feltspat blandes med natriumbisulfat, natriumklorid og kul og ophetes. Reaktionsproduktet utlutes med vand.
84. U. S. P. 1 091 034, mai 24, 1914, Basset, H. P.: En proces i likhet med foregaaende.
85. U. S. P. 1 165 154, decbr. 21, 1915, Coolbough og Quinney: Feltspat og gips ophetes og utlutes derpaa med fortyndet svovlsyre.
86. U. S. P. 1 194 464, aug. 15, 1916, Basset, H. P.: Et silikat ophetes med natriumbisulfat og natriumfluorid eller kalciumfluorid.
87. U. S. P. 1 217 388, febr. 27, 1917, Basset, H. P.: Kaliholdige silikater ophetes med $\frac{3}{4}$ del natriumbisulfat og $\frac{1}{4}$ del vand til omkring 480—540° C. i en avlang, cylindrisk ovn med reducerende flamme. Det svovldioksyd, som erholdes ved processens sidste trin, sendes tilbake for at paaskynde dekompositionen under den første del av ophetningsprocessen.
88. U. S. P. 1 232 997, juli 10, 1917, Rhodin, J.: En blanding av svovldioksyd, damp og luft ledes over en ophetet blanding av malet feltspat og et natriumsalt.
89. U. S. P. 1 296 457, mars 4, 1919, Blumenberg, H.: Finmalet feltspat, gips og surt slam fra petroleumsraffinerier blandes og ophetes i nogen timer ved 700—800° C. for at faa dannet aluminiumsulfat og kalialun.

B

90. U. S. P. 521 712, juni 19, 1894, Heibling, J.: Lere, ammoniumsulfat og kaliumsulfat ophetes sammen.
91. U. S. P. 1 159 464, nov. 9, 1915, Basset, H. P.: Greensand (glaukonit) ophetes med natriumbisulfat og natriumklorid.
92. U. S. P. 1 279 145, sept. 17, 1918, Peacock, B. A.: Pulverisert glaukonit ophetes med et litet overskud av aluminiumsulfat til en temperatur av 200—250° C. for at faa dannet kaliumsulfat, som fjernes ved ekstraksjon med vand.
93. U. S. P. 1 323 764, decbr. 2, 1919, Hauber, M.: Greensand blandes grundig med ca. 30 % av dets vegt av jernsulfat

i opløsning og blandingen ophetes til en temperatur tilstrækkelig til at dekomponere ferrosulfatet og at omdanne den største del av kalium og aluminium i »greensandet« til sulfater.

2. Med natriumklorid.

A

94. U. S. P. 1 072 686, sept. 9, 1913, Basset, H. P.: En blanding av feltspat og salt (koksalt) ophetes og utlutes derpaa med vand.
95. U. S. P. 1 095 306, mai 15, 1914, Basset, H. P.: Aluminiumsilikater smeltes med natriumkarbonat og -klorid og den erholdte klinker utlutes med vand. Aluminat og kaliumklorid gaar i opløsning.
96. U. S. P. 1 111 881, sept. 29, 1914, Cowles, A. H.: Feltspat og lere ophetes i dampe av koksalt og vand.
97. U. S. P. 1 123 693, jan. 5, 1915, Cowles, A. H.: Feltspat og lere ophetes i nærvær av koksalt og vand.
98. E. P. 109 105, juni 1917, Ashcroff, E. A.: Silikater som feltspat, leucit o.s.v. males, smeltes med natriumklorid eller andet alkaliklorid under utelukkelse av luft og fugtighet; den avkjølede reaktionsmasse uttrækkes med vand, og kaliumklorid erholdes av opløsningen ved inddampning og krystallisation.

B

99. U. S. P. 1 323 228, nov. 25, 1919, Hart, E.: Metalforbindelserne i greensand, glaukonit o. l. materiale behandles saaledes, at man faar en jernfri opløsning av klorider, calcium og aluminium utfældes og fjernes særskilt; den resterende opløsning inddampes paa kaliumforbindelser.

3. Med calciumklorid.

A

100. U. S. P. 1 151 533, aug. 24, 1915, Rody, F. A.: Silikater behandles med et jordalkaliklorid uten tilsætning av kalk.
101. U. S. P. 1 239 787, sept. 11, 1917, Glaeser, W.: Feltspat ophetes til rødglød, avkjøles pludselig, blandes med CaCl_2 og smeltes ved $1200\text{--}1800^\circ\text{C}$.

102. U. S. P. 1 254 677, jan. 29, 1918, Glaeser, W.: Feltspat eller lignende kaliholdige silikater blandes med like deler av kalciumklorid og ca. 5 % av jernoksydul, FeO. Derpaa tørres og ophetes til ca. 900° C. i en ikke oksyderende atmosfære for at erholde kaliumklorid.

B

103. U. S. P. 1 201 396, okt. 17, 1916, Kolnitz, S. F.: Greensand ophetes med kalciumklorid i den hensigt at erholde kaliumklorid.
104. U. S. P. 1 254 676, jan. 29, 1918, Glaeser, W.: Glaukonit, kalciumklorid og koks eller lignende materiale ophetes for at drive bort bundet vand (ca. 270°) og den tørre blanding ophetes derpaa til ca. 800° C. i en ikke oksyderende atmosfære i den hensigt at erholde kaliumklorid og silikater av jern og kalcium.

4. Med magnesiumklorid.

105. D. R. P. 284 162, 1913, Bambach & Co.: Feltspat eller fonolit o. l. materiale ophetes i roterovn med moderlut fra kaliindustrien, o: magnesiumklorid. Der kan ogsaa være tilsat kalkforbindelser som oksyd, karbonat og nitrat.
106. U. S. P. 1 111 490, sept. 22, 1914, Perino, Josef: Finmalet feltspat blandes med magnesiumklorid og ophetes i damp.
107. U. S. P. 1 125 318, jan. 19, 1915, Herzefeld & Hauser: Pulverisert feltspat ophetes med moderluten fra kaliumklorid-fremstillingen av carnallit.
108. D. R. P. 286 187, 1916, Kaliwerke Grossherzog von Sachsen og K. Hepke: En blanding av finmalet feltspat og tørt magnesiumoksyklorid ophetes til middels rødglød i en roterende rørovn. Reaktionsproduktet skal ikke smeltes. Det kan umiddelbart anvendes som strøbar gjødning. Magnesiumoksykloridet avgir allerede ved 180—200° C. saltsyre som virker opsluttende.

5. Med fosfater.

109. U. S. P. 1 040 893, okt. 8, 1912, Cowles, A. H.: En blanding av feltspat og raafosfatsten finmales og ophetes til sintring; derpaa utlutes med syre.

110. U. S. P. 1 041 598, okt. 15, 1912, Cowles, A. H.: En blanding av feltspat og raafosfatsten ophetes til sintring og reaktionsproduktet behandles med syre.
 111. U. S. P. 1 041 599, okt. 15, 1912, Cowles og Kayser: En lignende proces som foregaaende.
 112. U. S. P. 1 046 237, decbr. 13, 1912, Peacock, Benjamin: Kaliholdige silikater ophetes med raafosfatsten og behandles derpaa med damp.
 113. U. S. P. 1 103 910, juli 14, 1914, Willson og Haft: En blanding av feltspat og raafosfatsten smeltes, males og behandles med svovldioksyd.
 114. U. S. P. 1 144 405, juni 29, 1915, Willson og Haft: Et kaliholdig mineral og kalciumfosfat ophetes sammen.
 115. U. S. P. 1 172 420, febr. 22, 1916, Basset, H. P.: Feltspat og fosfatsten ophetes sammen.
 116. U. S. P. 1 271 390, febr. 27, 1917, Basset, H. P.: Kaliholdige bergarter ophetes med raafosfat, svovlsyre, vand og kulstof eller svovl til omkring 550—650° C.
-

VI.

Opslutning ad tør vei med alkalier — eller jordalkalier, henholdsvis karbonater, eventuelt under tilsætning av forskjellige salter og andre stoffer.

1. Væsentlig kun med alkalier eller jordalkalier.

A

117. 1856, Newton: Feltspat opsluttes med kalk eller soda, henholdsvis begge samtidig.
118. 1863, Jahresberichte der Chemie s. 742, Ward og Wynant: 100 deler feltspat, 264 deler kalciumkarbonat, kalciumhydroksyd og flusspat ophetes til 900° C.; 88 % av kaliet skal da kunne uttrækkes i oppløselig form.
119. U. S. P. 43 534, juli 12, 1864, Vanderburgh, G. E.: Malet feltspat og natriumkarbonat (soda ash) smeltes til en glassagtig masse og opsluttes derpaa med damp.
120. 1858, Jahresberichte der Chemie s. 647, Ward: Feltspat, flusspat og kalciumkarbonat ophetes i flammeovn.
121. 1865, Gindre: Glødning med kalk.
122. 1865, Gewerbezeitung, Dullio: For at faa kali i oppløselig form efter Ward og Wynant er ikke ophetning til sintring tilstrækkelig; fuldstændig smeltning viser sig nødvendig.
123. U. S. P. 862 676, aug. 6, 1907, Swayze, A. J.: Feltspat ophetes først og behandles derpaa med kaliumhydroksyd under tryk.
124. 1908, J. Am. Chem. Soc. 30, s. 779, Cushman og Hubbard: Feltspat smeltes med soda; ved utlutning blir natriumaluminiumortosilikat (natrolit) tilbake.
125. U. S. P. 1 035 812, aug. 13, 1912, Peacock, Samuel: Malet feltspat og kalciumkarbonat kalcineres og kokes derpaa med natrium- eller kaliumkarbonatopløsning.

126. D.R.P. 272916, 1912, Messerschmidt, A., og fabrik Rhenania: 50 deler feltspat, 50 deler fonolit og 370 deler kalksten glødes, utlutes og den uopløselige rest forarbeides paa cement. Tilsvarende U. S. P. 1 089 716, 1914.
127. D.R.P. 272133, 1912, Messerschmidt, A., og fabrik Rhenania: Feltspat glødes med kalk eller kalksten og det erholdte produkt fugtes med calciumnitratopløsning. Anvendes som gjødning.
128. D. R. P. 264 900, Messerschmidt, A., og fabrik Rhenania: Feltspat o. l. materiale glødes med kalk, derpaa utlutes under paavirkning av damp, eventuelt i autoklav.
129. U. S. P. 1 058 688, april 8, 1913, Gelleri, G.: Silikater behandles med kalk og derpaa med dampe av ammoniumkarbonat under tryk (ca. 12 atm.).
130. U. S. P. 1 078 495, nov. 11, 1913, Gelleri, G.: Silikater behandles med ammoniumkarbonatdampe under tryk, idet forskjellige tilsætninger anvendes.
131. U. S. P. 1 078 496, nov. 11, 1913, Gelleri, G.: En lignende proces som den foregaaende.
132. D. R. P. 262 865, 1913, Eyer: Feltspat opsluttes med kalk, derpaa utlutes kaliforbindelser, mens residuet finder anvendelse til rensning av vand.
133. U. S. P. 1 089 716, febr. 17, 1914, Messerschmidt, A.: Alkali-metalnitrater fremstilles av reaktionsproduktet, som erholdes ved glødning av silikater med kalk.
134. U. S. P. 1 091 230, mars 24, 1914, Messerschmidt, A.: Feltspat opsluttes med calciumkarbonat, der er erholdt som avfaldsprodukt ved forskjellige processer; derpaa utlutes.
135. U. S. P. 1 106 984, aug. 11, 1914, Stillmann, T. B.: Kaliholdige silikater males, blandes og smeltes med alkali-karbonater, derpaa pulveriseres og behandles med vand.
136. U. S. P. 1 151 148, aug. 24, 1915, Rody og Burkey: Silikater ophetes med kalk og natriumkarbonat.
137. U. S. P. 1 160 171, nov. 16, 1915, Heymann, A. W.: Silikater behandles i en ovn med kalk og utlutes; den efterlatte rest anvendes til cementfremstilling.
138. U. S. P. 1 160 172, nov. 16, 1915, Heymann, A. W.: En proces i likhet med foregaaende.

139. Can. P. 170 834, juli 18, 1916, Peacock, S.: Et silikat smeltes i en lukket ovn og alkali tilsættes i mængder tilstrækkelige til at reagere med alt silikatet og gi opløselig alkalisilikat.
140. U. S. P. 1 196 734, aug. 29, 1916, Frazer J. C. W., og andre: Silikater ophetes med tørt kaustisk alkali ved en forholdsvis lav temperatur, og det erholdte produkt utlutes.
141. Can. P. 174 119, decbr. 1916, Heymann, A. W.: Alkalisilikater ophetes med kalkholdige materialer indtil praktisk talt fri for klorider og utlutes derpaa med vand, gennem hvilket der ledes kuldioksyd.
142. Can. P. 174 704, jan. 30, 1917, Frazer, J. C. W., og Mitler, E.: Silikater behandles med alkalihydroksyder saaledes at en del av kiselsyren fjernes som alkalisilikat, idet der efterlates en rest som let dekomponeres med syre.
143. Can. P. 176 939, mai 8, 1917, Blumenberg, H.: En proces for utvinding av opløselig kali av mineraler kjendetegnet ved ophetning av pulverisert feltspat blandet med like deler natriumnitrat til temperaturer av 1200—1500° C. i en lukket reaktionsbeholder indtil frigjørelse av salpetersyre ophører; derpaa behandles den kjølede masse med mineralsyrer.
144. U. S. P., aug. 14, 1917, Glaeser, W., tilknyttet G. T. Bishop: Feltspat ophetes til rødglød, avkjøles pludselig, smeltes ved 1600° C. med kalk og behandles med svovlsyre for at faa kalialun.
145. Eng. P. 117 755, nov. 5, 1917, Scholes, S. R.: Feltspat eller andre kaliholdige mineraler smeltes med natrium eller kaliumkarbonat; den malte smelte kokes med vand og behandles med kulsyre eller cementovnsavgaser, og opløsningen frafiltreres og inddampes for fremstilling av kaliumkarbonat.
146. U. S. P. 1 260 944, mars 26, 1918, Rody, F. A.: Feltspat, leucit eller lignende silikater ophetes til sintringstemperatur med kalk og natriumkarbonat og det erholdte produkt kokes med vand for at oppløse alkaliet.
147. Can. P. 183 238, mars 26, 1918, Swenarton, W. H.: Finmalet feltspat smeltes med kaliumkarbonat ved 800—1200° C. og

- den avkjølede masse kjøles, knuses og opsluttes med vand, som opløser kaliet.
148. U. S. P. 1 277 773, sept. 3, 1918, Swenarton, W. H.: Pulverisert feltspat smeltes med kaliumkarbonat ved 800—1200° C. en times tid og den pulveriserte smelte uttrækkes med varmt vand, og efter utskillelse av lerjord erholdes kalialter ved krystallisation.
 149. Can. P. 186 421, sept. 3, 1918, Halvorsen, B. F.: Kaliholdige silikater ophetes med kalk, kul og kvælstof, eller med kalciumkarbid og kvælstof eller med kalciumcyanamid til temperaturen over 700° C.; der dannes en kvælstofkalkgjødning som videre kan behandles (med vand) for at frigjøre kvælstof som ammoniak.
 150. U. S. P. 128 951, nov. 5, 1918, Stover, J. H.: Feltspat eller lignende kaliholdige mineraler finmales og blandes med et alkalikarbonat, -hydroksyd eller oksyd og smeltes ved rødglødhete. Det erholdte opløselige kali utlutes med vand. Residuet behandles derpaa med syre for yderligere at uttrække resterende kaligehalt.
 151. U. S. P. 1 312 053, aug. 5, 1919, Scholes, S. R.: Malet feltspat, nefelin, syenit og kalksten eller lignende blandinger og natrium- eller kaliumkarbonat smeltes sammen. Smelten holdes i vand, pulveriseres og ophetes med vand under tryk ved omkring 160° C.; alkaliet overføres derved i opløselig form. Man erholder en opløsning av et vandglas, som kan omdannes til karbonat ved behandling med kulsyre.

B

152. Eng. P. 17 985, 1904, Lake: Leucit ophetes med ætsnatron eller soda og kalk.
153. Fr. P. 352 275, 1905, Soc. Romana Solfati: Leucit ophetes med ætsnatron eller soda og kalk, derpaa behandles og utlutes med damp.
154. U. S. P. 1 202 215, okt. 24, 1916, Peacock, Samuel: Greensand smeltes i en lukket ovn under tryk; kaliet ekstraheres derpaa ved hjelp av en alkaliopløsning og ekstraktet behandles med kalkmelk for at erholde alkalihydroksyd.

155. U. S. P. 1 309 744, juli 15, 1919, Peacock, B. A.: Greensand ophetes med kaliumhydroksyd eller kaliumkarbonat for at faa dannet kaliumzeoliter, som derpaa behandles med læsket kalk og vand og kokes. Kalium faaes da i form av kaliumhydroksyd.
156. U. S. P. 1 325 713, decbr. 23, 1919, Chaplin, E. D.: Glimmer, fra hvilken kalium skal utvindes, smeltes med kaliumhydroksyd i overskud av hvad der svarer til kaliindholdet i mineralet. Den erholdte smelte kjøles og behandles med vand og den erholdte opløsning behandles med kulsyre for at erholde kaliumkarbonat.

2. Tilsætning av klorider.

A

157. U. S. P. 513 001, jan. 16, 1894, Blackmore, H. S.: Pulverisert feltspat, kalciumklorid, kalk og vand ophetes sammen under tryk og en temperatur av op til 1100° C.
158. U. S. P. 641 406, jan. 16, 1900, Rhodin, J. G. A.: Feltspat, kalk og natriumklorid ophetes sammen og reaktionsproduktet utlutes med syre.
159. D. R. P. 125 490, 1900, Rhodin, J. G. A.: 10 deler feltspat, 4 deler kalk eller derved ækvivalent mængde kalksten og 4 deler koksalt glødes 2—4 timer ved 750—950° C. Massen maa ikke smeltes.
160. 1901, Newton, J. Soc. Chem. Ind.: 100 deler feltspat, 35 deler brændt kalk og 400 deler koksalt ophetes 1 time ved 900° C. 80—90 % av kaliet skal erholdes i opløselig form.
161. U. S. P. 987 436, mars 21, 1911, Cushman, A. S.: Feltspat dekomponeres ved ophetning med kalk, koksalt og kalciumklorid.
162. D. R. P. 281 006, 1913, R. van der Leeden: Op Slutning av kaliholdige silikater ved glødning med kalk og kalciumklorid, idet den nødvendige mængde av det sidste middel formindskes ved tilsætning av et reduktionsmiddel, som kul, til reaktionsblandingen.
163. U. S. P. 1 320 211, okt. 28, 1919, Edwards, R. D.: Finmalet feltspat eller et lignende materiale blandes med mindst

0.6 deler natriumklorid. Læsket kalk eller magnesiumhydroksyd tilføies og blandingen smeltes. Der dannes og dissocierer sig vanddamp, og det vandstof som saaledes fremkommer forbinder sig med klor fra saltet saa der erholdes klorvandstof og kaliumklorid.

164. U. S. P. 1 320 212, okt. 28, 1919, Edwards, R. D.: En forbedring av foregaaende proces. De varme ovnsprodukter kastes i vand som saaledes holdes kokende.

B

165. U. S. P. 869 011, okt. 22, 1907, Mc. Kee: Kaliholdige bergarter, indeholdende glimmer, ophetes med kalk og salt (koksalt).
166. U. S. P. 1 222 960, april 17, 1917, Mc. Kee: Et silikat av sericittypen ophetes i en ovn med kalk eller kalksten og et klorid.
167. U. S. P. 1 254 451, jan. 22, 1918, Tschirner, F.: Greensand, kalkmergel og kalciumklorid røstes ved en temperatur av omkring 800° C. for at overføre kaliet i opløselig form.
168. U. S. P. 1 292 929, jan. 28, 1919, Tschirner, F.: Glaukonit blandes med kalk o. l. materiale og koksalt; blandingen finmales og ophetes til 800° C. i en roterovn. Blandingens ophetes videre i en muffel og falder herfra i en beholder, hvor det fugtes og overlates til fuldstændiggjørelse av reaktionen. Produktet utlutes med vand, og kaliumklorid erholdes ved krystallisation.
169. U. S. P. 1 297 078, mars 11, 1919, Brookby, H. E.: Kaliholdig lere, skifer etc. eller andre hydratiske silikater blandes med koksalt og kalksten, og blandingen ophetes til 800—1000° C. i en times tid; sintringsproduktet utlutes og kaliet erholdes som klorid ved inddampning og krystallisation.

3. Tilsætning av sulfater.

170. D. R. P. 12 967, 1880, Müller, H.: Kaliholdige silikater ophetes til lys rødglød med kalk og alkalisulfater, karbonater eller hydroksyder. Med sulfater fordelagtigst under tilsætning av kul. Ved utlutning av den svakt sintrede masse

- skal erholdes en næsten kiselsyrefri alkali-aluminiumopløsning.
171. D. R. P. 258 702, 1912, Hambloch og Gelleri: Feltspat, kalksten og et sulfat ophetes, derpaa behandles med kulsyre under tryk.
 172. U. S. P. 1 125 007, jan. 12, 1915, Coolbaugh og Quinney: Silikatbergarter ophetes med gips eller kalk og utlutes derpaa med fortyndet svovlsyre.
 173. D. R. P. 287 600, 1915, P. og M. Radmann (U. S. P. 1 209 201, decbr. 19, 1916 etc.): 1 del feltspat blandes med $\frac{1}{4}$ til 1 del gips og 3 deler kalksten, og blandingen glødes ved 1100—1250° C.
 174. U. S. P. 1 286 513, decbr. 3, 1918, Blumenberg, H.: Feltspat blandes med pulverisert kalksten og det sure afvoldsslam fra petroleumsraffineringen (væsentlig svovlsyre), og blandingen ophetes til 700—1000° C. for at faa dannet kalium-sulfat.
 175. U. S. P. 1 286 718, decbr. 3, 1918, Morse, H. N.: Feltspat eller lignende kaliholdige silikater behandles først med ætskalier, ophetes derpaa i en strøm av SO_2 ved 250° C.; der dannes kaliumsulfid, K_2SO_3 , som oksyderes samtidig med luft til sulfat, K_2SO_4 .

4. Tilsætning av fosfater.

176. U. S. P. 16 111, nov. 25, 1856, Bickel, C.: Feltspat, kalciumfosfat og kalk ophetes i en ovn og utlutes eller anvendes direkte som gjødning.
177. U. S. P. 49 891, sept. 12, 1865, Klett, Fr.: Feltspat, kalk, kalciumfluorid og kalciumfosfat ophetes i det øiemed at erholde en gjødning.

VII.

Diverse andre opslutningsprocesser.

178. D. R. P. 87 562, 1896, Perniokoff, D. A.: Feltspat ophetes med gips og svovlkalcium eller alkalisulfider. De erhholdte reaktionsprodukter kan finde anvendelse i glasindustrien.
179. D. R. P. 267 867, 1913, R. van der Leeden: Kaliholdige silikater ophetes med eller uten tilsætning av et reduktionsmiddel i en atmosfære av klor. De dannede klorider av alkaliet og lerjord avdrives reaktionsblandingen ved sublimation, mens siliciumtetraklorid avdestilleres. Dannelse av dette kan undgaaes saafremt der kun tilføres saa meget klor som svarer til dannelse av alkaliklorid og ved ophetning under tryk.
180. D. R. P. 278 259, 1914, R. van der Leeden: I likhet med foregaaende.
181. U. S. P. 1 083 287, jan. 6, 1914, Lindblad, A. R. (D. R. P. 266 787, 1912; Eng. P. 23 898, 1912 etc.): Feltspat, jern eller jernerts og kul ophetes i en elektrisk ovn. Utreduceres $\frac{1}{3}$ del av kiselsyren, saa danner sig ved siden av ferrosilicium en leucitagtig kaliumsilikatforbindelse av slaggen, som let forvitrer og kan finde anvendelse som kaligjødning med ca. 11 % kali.
182. U. S. P. 1 129 224, febr. 23, 1915, Peacock, Samuel: Feltspat eller et andet silikatmineral ophetes med knust koks eller kul i en reducerende atmosfære; der erhholdes et kaliumkarbid, som med kvælstof overføres i carbonitrider.
183. U. S. P. 1 129 505: En proces i likhet med foregaaende.
184. U. S. P. 1 129 721: En proces i likhet med foregaaende.
185. U. S. P. 1 134 413, april 6, 1915: En proces i likhet med foregaaende.
186. U. S. P. 1 150 815, aug. 17, 1915, Drury, C. W.: Feltspat behandles med kalk og jernerts i en blæstovn, og man erhholder kaliet i den kiselsure slagg som kan anvendes som gjødning.

187. U. S. P. 1 214 003, jan. 30, 1917, Blumenberg, H.: Finmalet kalifeltspat smeltes med like deler av natriumnitrat i en lukket digel ved 1200—1500° F.
 188. E. P. 116 438, okt. 16, 1917, Dutt, B. E., og Dutt, P. C.: Pulverisert feltspat ophetes til 700—900° C. i en retort, i hvilken indledes dampe av en arsen triklorid. Arsen trioksyd, arsenik, sublimerer av, og kaliumklorid erholdes ved utlutning av gløderesten.
 189. U. S. P. 1 254 450, jan. 22, 1918, Tschirner, F.: Glaukonit utsættes for en oksyderende røstning i nærvær av kalk og klorkalk; reaktionsproduktet utlutes og gir kalium i oppløselig form.
 190. U. S. P. 1 296 458, mars 4, 1919, Blumenberg, H.: Finmalet feltspat blandes med blynitrat og smeltes. Der faaes et kompleks bly-kali-aluminiumsilikat. Produktet behandles med salpetersyre, tørres ved ophetning, og kaliumnitrat utlutes med vand og utskilles ved krystallisation.
 191. U. S. P. 1 297 640, mars 18, 1919, Blumenberg, H.: Feltspat, cementstøv, fonolit, lepidolit o. l. materiale kalcineres ved en temperatur av ca. 815° C., kastes derpaa i vand, males til 100—200 maskers finhet og ophetes til omkring 535° C. med natriumnitrat. Kaliumnitrat ekstraheres av produktet ved kokning med vand under et tryk av 4—5 atm.
 192. U. S. P. 1 320 193, okt. 28, 1919, Ashcroft, A. E.: Feltspat eller et lignende kaliholdig materiale behandles, suspendert i et smeltet medium, med klorgas i nærvær av en katalysator; derpaa utlutes med vand for at erholde kaliumsølt.
 193. U. S. P. 1 323 464, decbr. 2, 1919, Glaeser, W.: Kaliholdige silikater ophetes til rødglødhet, avkjøles pludselig, pulveriseres, blandes med pulverisert pyrit og brændes derpaa i nærvær av luft og vand ved en temperatur av over 900° C. i den hensigt at erholde kaliumsulfat.
-

VIII.

**Utvinning av silikaters kaliindhold
ved forflygtigelser av dette.**

194. U. S. P. 789 074, mai 2, 1905, Swayze, A. J.: Feltspat, gips og kul ophetes saa fordampning indtrær tilslut, og de forflygtigede kalidampe (sulfat) samles ved ovnspipens utløp i en vanddusj.
195. U. S. P. 1 011 172, decbr. 12, 1911, Eckel, E. C.: Glaukonit ophetes og kaliet fordampes og kondenseres av dampene.
196. U. S. P. 1 018 186, febr. 20, 1912, Haft, M. M.: Feltspat og kalciumfosfat smeltes sammen for at forflygtige fosforsyre og kali, som opsamles med en vanddusj.
197. U. S. P. 1 035 812, aug. 13, 1912, Peacock, Samuel: Feltspat og kalk ophetes for at forflygtige kaliet som kondenseres, og residuet forarbeides paa andre produkter.
198. U. S. P. 1 036 897, aug. 27, 1912: En proces i likhet med foregaaende.
199. E. P. 4403, 1913, Schneider: Smeltning av silikater med koks ved hvitglødhete, og kaliet utdrives av disse ved gjennemblæsning med gaser.
200. U. S. P. 1 146 532, juli 13, 1913, Spencer, A. C.: Et kaliholdig naturlig magnesiacementmateriale behandles saaledes at der erholdes kali, henholdsvis kalisalter og biprodukter (cement).
201. U. S. P. 1 156 108, okt. 12, 1915, Spencer og Mc. Elroy: Kaliumcyanid erholdes av silikater i en blæstovn.
202. U. S. P. 1 157 437, okt. 19, 1915, Spencer, A. C.: Silikater behandles med kalk i mengder mindre end nødvendig for dannelse av portlandcement.
203. Eng. P. 109 105, sept. 5, 1916, Schmidt, W. A.: Mineral-silikater som feltspat ophetes i nærvær av kalk eller andre jordalkalier og hensigtsmæssigst ogsaa i nærvær av svovldioksyd og surstoff; kaliet fordampes, kondenseres og opsamles.

204. U. S. P. 1 226 811, mai 22, 1917, Reid, J. H.: Feltspat ophetes med kalciumkarbid og kvælstof ved hjælp av en elektrisk strøm til temperaturer høie nok til at fordampe kaliumcyanid som dannes.
 205. U. S. P. 1 226 812, mai 22, 1917, Reid, J. H.: Feltspat og kalciumklorid ophetes i en elektrisk ovn til temperaturer tilstrækkelige til at forflygtige kaliumklorid som dannes.
 206. U. S. P. 1 236 903, aug. 14, 1917, Breyer, F. G.: Skifer og skiferlere etc. ophetes med kalksten og kaliindholdet fordampes.
 207. U. S. P. 1 250 291, decbr. 18, 1917, Ellis, C.: Malte kaliholdige bergarter ophetes med et jordalkaliklorid saaledes at kaliindholdet fordampes som kaliumklorid.
 208. U. S. P. 1 264 572, april 30, 1918, Sterling, G.: Kaliholdige silikater ophetes til omkring 1400° C. med kalk og moderlutsalter fra koksaltfremstillingen; kalialter sublimerer og kondenseres.
 209. U. S. P. 1 264 949, mai 7, 1918, Lindblad, A. R. (forøvrig Eng., Sv., N. etc. pat.): Pulverisert feltspat eller andre kaliholdige silikater blandes med kalk og kul og smeltes i en elektrisk ovn. Der dannes kaliumcyanid og kaliet forflygtiger sig for den største del som saadan og opsamles.
 210. U. S. P. 1 268 508, juni 4, 1918, Sterling, G.: Feltspat eller andre kaliholdige silikater blandes med kalciumkarbonat og natriumsulfat og ophetes til en passende temperatur netop før glassdannelse, saaledes at kaliumsulfat sublimerer og kondenseres.
 211. U. S. P. 1 289 736, decbr. 31, 1918, Gravel, A.: Feltspat eller lignende materiale ophetes med kalciumklorid eller sulfat og dampene absorberes i en paa forhaand ophetet opløsning holdt under tryk.
 212. U. S. P. 1 388 276, aug. 23, 1921, Mc. Kirahan, S.: Finmalet flusspat blandes med kalciumfattige silikatbergarter indeholdende kaliumforbindelser og ophetes til fordampning av kaliet som fluorid. Kalialter fremstilles av det forflygtigede produkt.
-

IX.

Utvinding av kali ved forflygtigelse som biprodukt i cementindustrien.

213. U. S. P. 912 266, febr. 9, 1909, Spencer, A. C.: Kali forflygtiges ved fremstilling av hydraulisk cement av raastofblandinger holdende glaukonit.
214. U. S. P. 999 494, aug. 1, 1911, Ellis, C.: Cementraamaterialer ophetes i en elektrisk ovn for at utvinde kaliet i disse ved forflygtigelse.
215. U. S. P. 1 064 550, juni 1913, Schott, E.: Et system for opfangning av cementstøv. Ogsaa D. R. P. 291 040, 1916, etc.
216. U. S. P. 1 121 532, decbr. 5, 1914, Newberry, S. B.: Kali forflygtiges med ovnsgaser, samles og utlutes.
217. D. R. P. 283 955, 1912, Jungner: Feltspat og kalk eller kalksten ophetes under utvikling og tilstedeværelse av vanddamp eller kulsyre ved 1200—1300° C. Der dannes hydraulisk cement mens kaliet forflygtiger sig og opfanges og utvindes som hydroksyd eller karbonat. For at faa god cement brændes ved 1350—1400° C. Lignende patenter: Sv. P. (original) 25 427, 1912; Eng. P. 26 497, 1912; Fr. P. 483 912, aug. 21, 1917; Jap. P. 32 516, april 15, 1918; etc.
218. U. S. P. 1 123 841, jan. 5, 1915, Brown, H. E.: Kalciumklorid i mængder svarende til dannelse av kaliumklorid og kalciumkarbonat svarende til 40—55 % Ca i blandingen, f. eks. 100 deler kalk, og 170 deler feltspat smeltes sammen. Der erholdes cement mens kaliet forflygtiger sig som kaliumklorid.
219. U. S. P. 1 124 789, jan. 5, 1915: En proces i likhet med foregaaende.
220. U. S. P. 1 186 522, juni 6, 1916, Ellis, C.: Hydraulisk cement fremstilles ved smeltning av kalk og kalciumklorid med kaliholdige silikater, og kaliumklorid utskilles av ovnsdampene ved behandling med en vanddusj.

221. U. S. P. 1 194 344, aug. 8, 1916, Huber & Reath: Silikater ophætes med kalciumfluorid og kalciumkarbonat. Kaliet forflygtiges og portlandcement erholdes av residuet.
222. U. S. P. 1 200 887, okt. 10, 1916, Schmidt, W. A.: Feltspat eller lign. mineraler ophætes og behandles som ved cementfremstillingen; som nyt træk indføres nærvær av gaser med indhold av svovldioksyd, som øker mængden av kali, erholdt ved avkjøling og nedslagning av ovnsdampene.
223. U. S. P. 1 202 327, okt. 24, 1916, Spackmann og Conwell: Ved fremstillingen av kaliforbindelser ved cementfabrikationen erholdes disse i større mængder i opløselig form ved regulering av temperaturen og ved tilførelse av vand-damp i ovnen.
224. U. S. P. 1 209 135, decbr. 19, 1916, Eckell & Spencer: Cementklinker og kaliumforbindelser fremstilles av raablandinger indeholdende feltspat.
225. U. S. P. 1 209 219, decbr. 19, 1916, Eckell & Spencer: Ved fremstilling av cement av »greensand« og andre lignende raamaterialer lettes utvindingen av kali ved tilblending med forholdsvis smaa mængder kalciumklorid.
226. U. S. P. 1 209 220, decbr. 20, 1916, Spencer, A. C.: Feltspat-lignende mineraler og bergarter, leucit, nefelin etc. anvendes for cementblandinger og kaliet i disse fordampes og opsamles.
227. D. R. P. 291 040, 1916, Schott: Av avgasene ved portlandcementfabrikationen blir efter avkjøling og befrielse for grovere partikler og støv ved filtration utvundet kali- og ammoniumsalter, der anvendes som gjødning.
228. U. S. P. 1 224 454, mai 1917, Ellis, C.: Feltspat og kalksten ophætes til temperaturer under forflygtigelsespunktet for kaliet, derpaa besprøites produktet med kalciumklorid-opløsning og ophætes saa til temperaturer hvorved kaliet fordampes.
229. U. S. P. 1 247 618, nov. 27, 1917, Beckett, J. S.: Feltspat ophætes med kalksten og kalciumklorid, saaledes at kaliumklorid fordampes.
220. D. R. P. 304 080, febr. 19, 1918, Friedr. Krupp, Akt.-Ges. Grusonwerk: Alkaliholdige bergarter, som paa forhaand

indeholder jernoksyd, opluttes paa i og for sig kjendt maate under tilsætning av visse kalksalter ved siden av kalciumkarbonat i mængder svarende til den teoretiske avbinding av alkalierne. Idet jernoksydindholdet er den virksomme bestanddel ved cementdannelsen, erholdes ikke bare alkalierne avdrevet, men ogsaa en normert portland-cement, eventuelt korrigeret under f. eks. SiO_2 -tilsætning

231. U. S. P. 1 354 727, okt. 5, 1920, Charles Catlett: Portland-cementblandingen med et indhold av kalifeltspat tilsættes for kaliumutvinding 1—5 % (av satsen) kalciumoksyklorid av typen sorel-cement. I flyvestøvet faaes da kaliumklorid og dette slaaes ned ved hjælp av tørre eller vaate filtre eller efter den elektrostatiske proces. Istedetfor kalciumoksyklorid kan anvendes tilsvarende magnesium- eller sinkforbindelser. Likeledes kan CaCO_3 , CaSO_4 eller andre hjælpemidler tilsættes.
232. U. S. P. 1 357 873, nov. 11, 1920, Jungner, E. W.: Fremgangsmaate for fremstilling av alkalikarbonat og hydraulisk cement av alkaliholdige silikater kjendetegnet ved at en blanding av et alkaliholdig vulkansk mineral eller bergart med en basisk kalciumforbindelse ophetes i tilstedeværelse av kuldioksyd og i fravær av kalciumforbindelser med mineralsyrer, til temperaturer ved hvilke alkaliet undviker i dampform og residuet sintrer.
-

X.

**Kaliutvinding i forbindelse med jern-
fremstilling.**

233. U. S. P. 1 011 173, decbr. 12, 1911, Eckell, E. C.: Glaukonit og kalksten ophetes i blæstovn i det øiemed at fremstille kali og rujern.
234. D. R. P. 268 865, 1912, Schneider: Ved masovnsprocessen anvendes kalirike tilsætninger og ertser, hvis kaligehalt medrives giftgasen.
235. E. P. 4403, 1913, Schneider, P.: Feltspat o. l. kaliholdige mineraler tilsættes masovnschargen og den udviklede giftgas uttas paa et sted, hvor denne endnu ikke er saavidt avkjølet at en kondensation av alkalidampe har fundet sted. Der erholdes saaledes et alkalirikt giftstøv ved paafølgende rensning av gasen. Analog foregaaende proces.
236. D. R. P. 329 064, nov. 12, 1920, The British Potash Company Lt.: Fremgangsmaate for utvinding av klorkalium ved masovnsprocessen kjendetegnet ved at beskikningsmaterialet tilsættes koksalt eller jordalkaliklorider, og at røken eller støvet i avgasene nedslaaes og samles paa egnet maate.
-

XI.

Behandlings- og anrikningsmetoder for produkter indeholdende forflygtiget kali.

237. U. S. P. 1 124 798, jan. 1913, Peacock, Samuel: Det uopløselige kali som er tilstede i cementflyvestøv opløstes ved behandling med en opløsning av monokalciumfosfat.
238. U. S. P. 1 150 295, aug. 17, 1915, Newberry, S. B.: Alkalier utvindes fra cementovnene ved behandling av avgasene med en vanddusj eller ved nedslagning paa en fugtig, porøs overflate.
239. U. S. P. 1 219 315, mars 13, 1917, Huber, F. W., og Reath, F. F.: Flyvestøv ophetes i en ovn med flusspat og derpaa samles og behandles forflygtigelsesproduktet med vand og kalk eller kalciumsulfat for at erholde fluor- og kaliumforbindelserne.
240. U. S. P. 1 220 989, mars 27, 1917, Huber, F. W., og Reath, F. F.: Flyvestøv utlutes med vand ved en temperatur av 90—100° C.
241. U. S. P. 1 229 616, sept. 11, 1917, Newberry, S. B.: Kaliholdig flyvestøv underkastes en ovnsbehandling under paavirkning av en sterk blæst av høitryksluft og de fordampede alkalier kondenseres.
242. U. S. P. 1 249 708, decbr. 11, 1917, Anderson, E., og International Precipitation Co.: Flyvestøv (fra cementrørvner etc.) utsættes for indvirkningen av damp ved en temperatur av 100° C. i den hensigt at erholde en større del av kaliet i opløselig form.
243. U. S. P. 1 298 154, mars 25, 1919, Anderson, E.: I cementovner fyret med pulverisert kul vil askebestanddelene i dette være tilbøielig til at forbinde sig med de forflygtigede alkalioksyder under dannelse av forbindelser som er tungt opløselig i vand. Kaliet overføres med over 90 % i opløselig form ved behandling av flyvestøvet under høit tryk

og ved høi temperatur med vand i ca. en times tid. Kalk begunstiger processen.

244. U. S. P. 1 382 037, 1921, Welch, H. W., tilknyttet International Precipitation Co.: De faste stoffer fra cementovnsavgaserne behandles med vand for at erholde en koncentreret kalisaltopløsning som frafiltreres. Det resterende slam ophetes for at overføre uopløselig kali heri i opløselig form og der filtreres atter fra uopløselig materiale.
-

XII.

Særskilt liste over norske patenter.

Nedenfor følger en særskilt fortegnelse over norske patenter angaaende kaliutvinding av feltspat o. l. Hensigtsmæssigst anføres disse efter aarstal, idet der for hver enkelt patent anføres indeks som viser, hvor det passende kan henføres inden den tidligere anvendte inndeling.

245. N. P. 9787, sept. 4, 1899, Rhodin, J. S. A. (VI, 2): Metode til fremstilling av opløselige kalisalter av feltspat karakterisert ved at en passende blanding av kalk og koksalt ophetes til en temperatur av 900—1000° C. sammen med pulverisert feltspat (40 — 40 — 100 deler), hvorved opnaaes større utbytte av opløselig kali end naar feltspat dekomponeres med kalk og koksalt alene ved samme temperatur. Kalisaltene kan utskilles fra massens øvrige bestanddeler ved behandling med en passende syre eller andre reagenser. (Patentet er analog Rhodins U. S. P. 125 490, her nr. 159.)
246. N. P. 17 401, mars 8, 1907, Collet, E. C.: Fremgangsmaate til nyttiggjørelse av feltspat for fremstilling av alkali- og aluminiumforbindelser, samt silicium- og jordalkaliforbindelser, særlig karakterisert ved følgende suksessive operationer: Op Slutning av feltspat med alkali eller alkali-karbonat. Utfældning av de derved erholdte opløselige aluminium- og siliciumforbindelser som uopløselige jordalkaliforbindelser. Behandling av disse forbindelser med en syre (hensigtsmæssigst salpetersyre) i det øiemed at overføre dem til opløselige salter (nitrater) under utskillelse av kiselsyren. Utfældning av aluminium av denne opløsning ved hjelp av jordalkalikarbonat (kalciumnitrat erholdes som biprodukt).
247. N. P. 19931, mars 23, 1909, Jebsen, G., og Witt, N. C. (VI, 1): Fremgangsmaate til samtidig utvinding av kali- og lerjordgehalten av silikatholdige bergarter og mineraler, karakteri-

sert ved at raamaterialet blir malet intimt sammen med en til fullstendig utvinding av dets hele indhold av kiselsyre tilstrækkelig mengde kalk i form av karbonat (kalksten), hensigtsmæssigst under anvendelse av litt overskud og glødet under tilsætning av kaliumkarbonat som flussmiddel i en flammeovn, hvorpaa en ved ekstraktion av den glødede masse med vand erholdt opløsning av kaliumaluminat forarbeides videre paa kjendt maate paa lerjord- og kaliforbindelser.

248. N. P. 20 090, decbr. 11, 1908, Riiber, C. N. (VI, 1): Fremgangsmaate for opslutning av kaliholdige silikater med kalk med henblik paa at erholde et kaligjødningsmiddel karakterisert ved at brændingen foretas ved saa lav temperatur at hel eller delvis smeltning ikke indtrær. Utførelsesform beskyttende tilsætning av vand og fremstilling av brikker før brændingen.
249. N. P. 20 306, juli 28, 1908, Jebsen, G., og Witt, N. C. (III): Feltspat opsluttes med kalkmelk i autoklav ved en temperatur av 150—200° C. (Anført ogsaa som nr. 46.)
250. N. P. 21 618, aug. 7, 1911, Sinding-Larsen, A., og Storm, O. J. (VII): Ophetning av mineraler og bergarter til fordampning i elektrisk ovn under indvirkning av reducerende gaser eller dampe under tilstedeværelse av kvælstof. Der dannes nitrider, cyanider, cyanamider o.s.v. I tilfælde kaliholdige silikater som feltspat anvendes, faaes bl. a. kaliumcyanid. Der kan forarbeides paa gjødningsstoffer, kvælstof- og kaliforbindelser.
251. N. P. 23 132, mars 17, 1913, Chemische Fabrik Rhenania og Messerschmidt, A. (VI, 1): Opslutning av kaliholdige silikatbergarter ved glødning med kalk i form av kalkslam som faaes som biprodukt ved forskjellige storindustrielle processer. (Analog U. S. P. 1 091 230, her nr. 134.)
252. N. P. 23 133, mars 17, 1913, Chemische Fabrik Rhenania og Messerschmidt, A. (VI, 1): Alkalierne i opslutningsproduktet av feltspat o. l. produkter med kalk overføres i nitrater ved behandling med jordalkalinitrater, henholdsvis salpetersyre eller nitrose gaser. (Analog U. S. P. 1 089 716, her nr. 133.)

253. N. P. 23 336, mai 19, 1913, Hambloch, A., og Gelleri, S. (VI, 1): Opplutning av silikater som feltspat med høispændte ammoniumkarbonatdampe i lukket rum, eventuel efter at silikatet først er underkastet en ophetning med kalk o. l. forbindelser. Residuet fra utlutning av dannede alkalikarbonater kan finde anvendelse til cementfremstilling. (Analog U. S. P. 1 078 495—96, her nr. 130—131.)
254. N. P. 23 474, juni 23, 1913, Chemische Fabrik Rhenania og Messerschmidt, A. (VI, 1): Efter opplutning av feltspat o. l. mineraler med kalk eller kalkforbindelser behandles den med vand erholdte kaliholdige uopløselige utlutningsrest med salpetersyre eller nitrose gaser. Derved vil det ellers værdiløse slam kunne tilgodegjøres samtidig som ikke fuldstændig oppluttet uopløselig kalk overføres i oppløselig form.
255. N. P. 23 576, juli 21, 1913, Chemische Fabrik Rhenania og Messerschmidt, A. (IV, B): Opplutning av fortrinsvis nyvulkanske bergarter og mineraler som leucit ved ophetning, i finmalet tilstand med alkali- eller jordalkalinitratopløsninger i autoklav, 10—20 timer ved et tryk av 4—10 atm.; hensigtsmæssigst er tilsat kalk. (Analog U. S. P. 1 076 508, her nr. 64.)
256. N. P. 23 793, okt. 13, 1913, Hambloch, H., og Gelleri, S. (VI, 1): Fremgangsmaate som i hovedpatent 23 336, dog er den forutgaaende opplutning med kalk foretatt under tilsætning av sulfater, bl. a. naturlig alunitt; derved overføres kaliet til sulfat istedetfor karbonat. Istedetfor ammoniumkarbonatdampe kan reaktionsblandingen ogsaa utsettes for virkningen av høispændt kulsyre. Utlutningsresten kan finde anvendelse til cementfabrikation.
257. N. P. 23 964, nov. 3, 1913, Lindblad, A. R. (VII): Feltspat o. l. mineraler underkastes en ophetning i elektrisk ovn under tilsætning av et reduktionsmiddel og hensigtsmæssigst jern eller jernoksyd. Kiselsyren i silikatet utreduces helt eller delvis. Der dannes ferrosilicium og mere eller mindre kiselsyreholdige produkter, hvis kalindhold er oppløselig i fortyndede syrer og som saaledes

- finmaling kan finde anvendelse som kaligjødningmiddel (»Elektrokali«). (Analog U. S. P. 1 083 287, her nr. 181.)
258. N. P. 24 217, febr. 2, 1914, The Chemical Process Co. (V, 1): Kaliholdige silikater som feltspat smeltes med alkalisulfat eller bisulfat, hensigtsmæssigst paa den maate at mineralet tilsættes det smeltede sulfat og at smelten utsættes for virkningen av svovldioksyd i nærvær av damp eller svovltrioksyd. Opløselige bestanddele utlutes med ammoniak og opløsningen forarbeides.
259. N. P. 24 239, febr. 9, 1914, Jungner, E. W. (IX): Hydraulisk cement fremstilles samtidig med at alkalier overføres i dampform og beholdes herav ved kondensation o. l. ved ophetning av silikater som feltspat ved kalk i passende mængder. Utdrivningen av alkaliet lettes ved tilførsel av vanddamp eller kulsyre. Man faar henholdsvis alkali-hydroksyder eller -karbonater. (Analog D. R. P. 283 955, her nr. 217.)
260. N. P. 25 759, april 12, 1915, Chemische Fabrik Rhenania og Messerschmidt, A. (VI, 4): Raafosfater (trikalciumfosfater) og kaliholdige silikater ophetes sammen med kalk eller kalksten i overskud til en temperatur av over 1100° C. Kalkmængden kan delvis erstattes med soda.
261. N. P. 25 499, febr. 8, 1915, The Electric Smelting and Aluminum Co. (V, 5): Fremstilling av fosforsyre- og kaligjødning karakterisert ved ophetning av kalciumraafosfater og silikater som feltspat i saadant forhold, at der til et molekyl kalciumoksyd kommer mellem et og to molekyler siliciumdioksyd. Utlutning av de værdifulde gjødningbestanddele med svovlsyre beskrives, samt anvendelsen av den uopløselige rest til cement. (Analog U. S. P. 1041 598, her nr. 110.)
262. N. P. 26 762, mars 13, 1916, Radmann, R. og M. (VI, 2): Op Slutning av kaliholdige silikater som feltspat ved glødning med kalk eller kalksten og gips til en temperatur som ligger under blandingens smeltepunkt (1150° C.). Efter eventuel utlutning av opløselige alkalisalter kan residuet anvendes til cementfremstilling. (Analog U. S. P. 1 209 201, her nr. 173.)

263. N. P. 27 453, nov. 27, 1916, Halvorsen, B. F. (VI, 1): Fremstilling av opløselige kali- og lerjordforbindelser av alkalierjordsilikater ved ophetning av disse med kalciumcyanamid til en temperatur av over 700° C. Istedetfor færdig cyanamid kan anvendes karbid, som samtidig ved tilledning av kvælstof paa vanlig maate azoteres og overføres i cyanamid. (Analog Can. P. 186 421, her nr. 149.)
264. N. P. 27 883, april 30, 1917, Halvorsen, B. F. (III): Opplutning av kaliholdige silikater som feltspat ved ophetning av disse i finpulverisert blanding med kalciumcyanamid i overhettet vanddamp til temperaturer av over 650° C. eller med vand i autoklav paa vanlig maate for spaltning av cyanamidet, eventuelt kan salter som klorider, nitrater o. l. tilsættes, idet disse letter avspaltningen av alkaliet i oppløselig form. (Analog Can. P. 186 422, her nr. 48.)
265. N. P. 27 039, juni 26, 1916, Ravner, Ø. (VII): Fremgangsmaate til fremstilling av opplutning av feltspater, leucit og andre kaliholdige bergarter ved hjelp av tare, tang, sjøgræs eller strandplanters aske under utnyttelse av de i utgangsmaterialerne værende forbindelser, specielt jod, kali og aluminiumsalter.
266. N. P. 29 008, okt. 7, 1918, A/S Norsk kobber (VII): Fremstilling av et fosforholdig gjødningsstof (der ogsaa kan indeholde kali) ved smeltning av fosfatholdige bergarter med flusspat, eventuelt under tilsætning av kalifeltspat.
267. N. P. 29 796, juni 23, 1919, Jungner, E. W. (IX): Fremstilling av cement av kaliholdige silikater samt alkalikarbonater ved avdrivning av alkaliindholdet i disse ved ophetning av silikatet med kalk eller kalksten i passende mengder under tilsætning av kul eller kulholdig stof i finfordelt tilstand til blandingen og i nærvær av kulsyre, henholdsvis brændbare gaser, eller under tilførsel av luft.
268. N. P. 20 947, dechr. 27, 1920, Norsk Hydroelektrisk Kvælstofaktieselskap: Opplutning av naturlige alkalisilikater, bergarter under overførelse av alkaliindholdet i disse i sulfider, karakterisert ved at bergarten nedsmeltes med en blanding av silicium, henholdsvis ferrosilicium og pyrit.

269. N. P. 30 974, aug. 9, 1920, Radmann, P. (VI, 3): Direkte anvendelse som et gjødningsstof opslutningsproduktet av alkalibergarter med kalk og gips (beskrevet i N. P. 26762), idet det viser sig at produktets gjødningsvirkning overgaar gjødningsvirkningen av tilsvarende kali- og kalkmængder i vanlig gjødningsblanding. Eventuelt kan fosforsyreholdige raastoffer som apatit, fosforit og superfosfat o. l. tilsættes før opslutningen.
270. N. P. 31 407, nov. 22, 1920, Tinfos Jernverk A/S (IX og X): Fremgangsmaate til avdrivning av kali fra bergarter karakterisert ved at den kaliholdige bergart smeltes med en masovnslagg som fortrinsvis bør være basisk og indeholde mest mulig fosfor og jern.
271. N. P. 32 205, april 25, 1921, Norsk Hydroelektrisk Kvælstofaktieselskap (VII): Eergarter behandles med svovldamp ved høie temperaturer; opslutningen kan ogsaa bevirkes av svovldampe i en gas, som desuten indeholder svovldioksyd.
272. N. P. 33 123, okt. 3, 1921, Ashcroft, Edgar Arthur (V, 2): Fremgangsmaate til fremstilling av kaliumklorid av kaliholdige naturlige silikater, bergarter, mineraler, restprodukter eller avfallsprodukter ved at behandle det kaliholdige material med et klorid, karakterisert ved at man lar smeltet klorid sive gjennom en masse av det findelte kaliholdige material. (Analog E. P. 109 105, her nr. 98.)
-

I alt ca. 300 patenterte processer sees saaledes samlet. NEUMANN, som i 1916 utførlig undersøkte kaliproblemets daværende standpunkt,¹ som senere skal omtales, anfører ikke mere end ca. 60 patenter, idet de fleste patenter har fremkommet siden den tid. Som rimelig kan være, er flertallet av amerikansk oprindelse. Ingen steder har nemlig kaliproblemet meldt sig saa alvorlig som der og under krigen stimulert opfindsomme hjerner til fremsættelse av mere eller mindre plausible forslag.

Det kan med engang sies at tekniske og økonomiske muligheter for gjennomførelse av flertallet av disse ikke er tilstede. I det hele tat er der faa omraader, paa hvilke der er uttat saa mange værdiløse patenter som vedrørende nyttiggjørelsen av silikaternes kaliindhold. Paafaldende er det ogsaa at se hvorledes der stadig fremsættes og opnaaes patenter paa metoder som allerede ikke alene er beskrevet eller patentert tidligere, men hvis tekniske grundlag ogsaa er blit vist at være svigtende. Som regel kan man derfor nøie sig med en noksaa summarisk gjennomgaaelse av de anførte patenter, idet forhaandenværende literatur og literaturutdrag benyttes. (Man maa merke sig at utenom de norske patenter, der er optat i egen liste, er hvert enkelt patent kun anført en enkelt gang, som regel fra originallandet, idet patentlisten ellers vilde lide under gjentakelser; den anvendte inndeling er nogenlunde i overensstemmelse med den av NEUMANN anvendte.)

I. Behandlingsmetoder i analogi med processer som foregaar i naturen.

Ingen av de her anførte patenter indbyr til nogen indgaaende kritik. Feltspat er saa vanskelig dekomponerbar og dets kaliindhold er ved talrike forsøk vist at være saa tungt oppløselig,

¹ Zeitschrift f. angew. Chemie, 1916, s. 313 og s. 326.

at selv den fineste knusning, glødning o.s.v. ikke formaar i merkbar maalestok at gjøre dette mere assimilerbar for planterne. Trods at allerede de to først anførte avhandlinger av tidligste data beviser dette, saa har det dog ikke forhindret fremkomsten av de senere uttagne patenter. De seneste forsøk av BRIGGS og BREAZALES, som mere utførlig citeres andetsteds i denne avhandlingsrække, viser at selv den forvitrede kalifeltspat og den del av feltspaten som er gaat i opløsning ikke kan paaregnes at ha umiddelbar værdi som kalikilde for planterne, idet feltspatkaliet endog tilstede i oppløst form er bundet saa fast, øiensynlig ad kolloidal vei, at planterne ikke formaar at tilgodegjøre sig dette før efter at yderligere kompliserte processer har foregaat. Betydelig gunstigere i saa henseende synes leucit, glimmer og glaukonit o.s.v. at stille sig som naturlig kalikilde, selv om der særlig for leucitens vedkommende ved talrike forsøk er vist at denne ikke har nogen værdi som kaligjødningmiddel i dette ords egentlige betydning. I det hele tat synes det som om kalifeltspatens rolle som naturlig kalikilde for planterne er adskillig overdrevet og at f. eks. glimmerne under visse klimatomhold spiller en betydelig større rolle som saadan.

II. Behandling med syrer.

Heller ikke nogen av de her nævnte patenter har nogen interesse. Kalifeltspat opsluttes meget vanskelig med svovlsyre, derfor sees der gjennemgaaende at man desuten benytter sig av flussyrens dekomponerende virkning uten at der forøvrig antydes hvorledes anvendelse av et slikt forholdsvis kostbart og vanskelig reagens skal gjennemføres i teknisk maalestok. Ingen av de her nævnte forslag er da heller kommet utover papiret.

Særlig det sidst nævnte patent (nr.37), som beskytter opslutning med fosforsyre, er blit fremsat under adskillig reklame fra patentholderen The General Research & Development Co., Ltd., Toronto, Canada. Den til 80 maskers finhet knuste feltspat utsættes under tryk for virkningen av en opløsning av fosforsyre og der paastaaes et utbytte av 90 % av kaliet som kaliumfosfat. Det er vanskelig at forstaa hvorfor fosforsyren skulde virke noget særlig bedre end svovlsyre, desuten maa be-

fryktes tap eller komplikationer ved dannelselse av uopløselige jern- og aluminiumfosfater o.s.v. Patentet har da heller ikke vist sig teknisk gjennomførlig.

QUINNEY¹ fik ved behandling av feltspat med flussspat og svovlsyre 57 % av kaliet i opløselig form.

Gunstigere synes enkelte av de andre mineraler som leucit og glaukonit at forholde sig ved opslutning med syrer. Forsøk² bekræftet at f. eks. leucit opsluttes fuldstændig med svovlsyre tilsat litt saltsyre; kiselzyren blev tilbake i granulert, let avfiltrerbar form; desuagtet var det vanskelig at faa uttrukket kaliet fuldstændig og at faa skilt det paa en lønsom maate fra de øvrige bestanddeler i opslutningsproduktet. Leucit er ogsaa forholdsvis let opslutbar med salpetersyre og en teknisk proces er ogsaa foreslaat i denne retning.³ Desværre forekommer ikke leucit her i landet saa processen ikke blir aktuell for os.

III. Opslutning med alkalisk virkende opløsninger.

Det eneste opslutningsmiddel som idetheletat her kan bli tale om er kalk, idet processer basert paa anvendelse av kostbart natrium- og kaliumhydroksyd og karbonater selvfølgelig er utelukket paa forhaand fra at komme i betragtning. Her næsten mere end nogensinde sees stadig patentert omigjen tidligere forslag og patenter.

Som regel er det utbytte som staar anført i disse opgit altfor stort. ASCHAN fandt saaledes⁴ ved kokning av finmalet feltspat med kalkmelk under atmosfæretryk i 10 timer kun 1.58 % av kaliet overført i opløselig form, ved 150—180°, 5—9 atm. tryk kun 14—17 % og ved 225°, 25 atm. tryk 21.9 og 21.3 % (likeledes 10 timer). NEUMANN⁵ fandt værdier nogenlunde i overensstemmelse hermed.

¹ Chem. Met. Eng. 21, s. 171, 1915.

² Rogers: Chem. Met. Eng. 13, s. 387, 1915.

³ Manuelli: Ueber die Anwendung des Leucits, Ref. Zeitschr. für angew. Chemie 1908.

⁴ Zeitschrift für angew. Chemie 74, s. 55, 1912.

⁵ Tidligere anførte avhandling.

Tilsætning av forskjellige salter, særlig klorider, viste sig, i overensstemmelse med som anført i enkelte av patenterne, at begunstige kaliumavspaltningen, men dog ikke i den grad at idetheletat processens omkostninger ved de mange operationer, som maa gjennemføres før tørre koncentrerte kalisalter resulterer, kan dækkes, selv om som foreslaat opslutningsresiduet finder anvendelse til cementfremstilling eller overføres til nitrater ved behandling med salpetersyre.

Ogsaa her synes andre kaliholdige mineraler, særlig glaukonit, at stille sig gunstigere end feltspat. I denne forbindelse kan nævnes, at den av CHARLTON patenterte proces (nr. 65) virkelig ogsaa er kommet til utførelse i stordrift. Glaukonit forekommer mere eller mindre forurenset i store mængder særlig i New Jersey, U. S. A., og gaar i sin urene, naturlig forekommende tilstand under navn av »greensand« (grønsand). Det er et i sedimenter forekommende mineral, antageligvis dannet under indvirkning av jernhydroksyd paa kolloidal kiselsyre i nærvær av kaliumsalter.¹ Ved hævningsen av landet er saa leierne kommet over havets overflate. Utvindingen av raamaterialet er meget enkel, bestaar kun i efter fjernelse av dækkende tynde lag at pumpe sandet op.

Efter finrensning er det færdig for den videre behandling som bestaar i en opslutning med kalk og vand (1 : 0.95) i autoklaver ved en temperatur av 470—480° F. i en time. Ca. 80 % av kaliet gaar i opløsning som meget rent kaliumhydroksyd. Ved tilsætning av forskjellige salter paaskyndes processen, med kalciumklorid faaes ved omsætning kaliumklorid, med kalciumnitrat kaliumnitrat istedetfor -hydroksyd. I det opførte anlæg ved New Brunswick, N. J., kan behandles 1000 ton greensand pr. dag med 900 ton kalk og der erholdes da 65 ton kaliumhydroksyd, henholdsvis tilsvarende mængder kalisalter, desuten adskillige tusen ton residuum, som finder anvendelse til fremstilling av kunstig sten, idet materialet har meget gode cement- og kalkbindende egenskaper.² Selv om nyttiggjørelsen av glaukoniten ikke kan

¹ Clarke: Geochemistry, s. 516.

² H. W. Charlton: Journ. of Ind. & Eng. Chem. 1918, s. 6.
R. Norris Shrewe: Journ. of Ind. & Eng. Chem. 1921, s. 693.
Utførende selskap: Eastern Potash Corp.

ha nogen direkte betydning for os, vil dog den her omtalte og forøvrig andre processer, saafremt de beviser sin levedygtighet i konkurransse med det billige tyske kali, kunde komme til indirekte nytte for os ved at fordele kaliproduktionen paa flere uavhengige hænder.

IV. Diverse andre opslutningsmetoder ad vaat vei.

Ingen av de her nævnte patenter frembyr træk av reel interesse, undtat kanske de foreslaatte metoder for leucit, der imidlertid som nævnt ikke forekommer her i landet.

V. Opslutning ad tør vei med salter, klorider, sulfater o.s.v.

En række av de her nævnte patenterte processer vil uten tvil overføre en større eller mindre del av feltspatkaliet i oppløselig form, men samtlige synes for kompliserte til at kunne komme i betragtning, desuten vil nødvendigheten av at anvende opslutningsmidler som alkalisulfater og bisulfater, kalcium- og magnesiumklorider idetheletat utelukke fra at komme i betragtning her i landet, hvor disse stoffer ikke foreligger som billige avfallsprodukter fra kemiske storindustrier.

VI. Opslutning ad tør vei med alkalier eller jordalkalier, henholdsvis karbonater o.s.v.

Patenter henhørende denne avdeling sees at gaa helt tilbake til 1856, og det har allerede længe været kjendt at feltspatkaliet kvantitativt overføres i vandopløselig form ved glødning med kalk under tilstedeværelse av alkalialter. LAWRENCE SMITH benytter sig jo saaledes av dette forhold til bestemmelse av alkalierne efter sin bekjendte metode ved glødning med kalk og ammoniumklorid.

Betingelsen for en kvantitativ reaktion er anvendelse av smaa mængder silikatmineral i fin pulverisert tilstand og stort overskud (det 8-dobbelte) av kalk.

Glødning med kalk alene fører ikke til den forønskede opslutning. Anvendelse av alkalihydroksyder eller karbonater

vil rigtignok kunne gi opslutning, men disse opslutningsmidler vil altid bli for kostbare, desuten vil opberedningen av de erholdte glasagtige smelter bli for komplicert.

Overførelse av LAWRENCE SMITHS analytiske metode i praksis, enten man saa anvender tilsætning av alkaliklorid, alkalisulfater eller jordalkalisalter, byr med engang den vanskelighet, at man faar et altfor lavprocentig kaliholdig produkt, grundet de store mængder opslutningsmidler som maa anvendes. Formindskes disse blir utbyttet av oppløselig kali for litet. En række undersøkelser foreligger over de viktigste av de her nævnte forslag. RHODIN finder efter sine anførte patenter at 10 deler feltspat glødet med 4 deler kalk i 2—4 timer ved 750—790° kun gir 6 % av sit kaliindhold i oppløselig form; ROSS erholdt som maksimumsværdi ved glødning av 1 del feltspat med 3 deler kalk 20 % oppløselig.¹ Mens RHODIN efter sit patent med glødning av feltspat med 0.4 deler kalk og 0.4 deler koksalt fik optil 80 % utbytte, viste ASCHAN, at med større mængder stof gik utbyttet ned til ca. 37 %, og NEUMANN fandt kun ca. 25 % av kaliet overført i oppløselig form.

Magnesium- og kalciumklorid-tilsætninger gir bedre resultater, men da begge disse stoffer som allerede tidligere omtalt ikke foreligger her i landet, har processer basert paa anvendelse av disse som opslutningsreagenser ikke aktualitet for os. NEUMANN finder at de kalkyler, som kan opstilles, under ingen omstændigheter gir anledning til at Tyskland behøver befrygte konkurranse for sin kaligjødning ad denne vei.

Adskillig interesse er fra norskt hold vist de av RADMANN patenterte processer. Her sker opslutningen av silikatet som anført ved glødning med kalk og gips. SÖDERBAUM² har undersøkt de erholdte produkter baade med hensyn til sammensætning og gjødningsvirkning. En prøve viste følgende sammensætning:

¹ Chem. and Met. Eng. 10, s. 731, 1912.

² Meddelande 163 och 201 från Centralanst. för försökväs. på jordbruksområdet.

Vand, 105°	0.24 %
Glødetap	1.12 >
Kiselsyre, SiO ₂	37.90 >
Svovlsyre, SO ₃	8.35 >
Lerjord, Al ₂ O ₃	10.15 >
Jernoksyd, Fe ₂ O ₃	0.20 >
Kalk, CaO	34.41 >
Magnesia, MgO	0.77 >
Kali, K ₂ O	5.41 >
Natron, Na ₂ O	1.72 >

Andre prøver viste omtrent den samme sammensætning. Av kaliet er 5.03 % opløselig i 4 % saltsyre, 3.52 % opløselig i vand, tilsvarende henholdsvis 92.9 % og 65.0 % av totalkali-gehalten.

Gjødslingsforsøk viste at man kan paaregne samme virkningen av denne saakaldte »kalikalk« som av de almindelige kalisalter og desuten at den indeholdte kalk (tilstede som silikat) kan paaregnes at ha samme virkning som kalciumkarbonat. At produktet paa mineralfattig torvmuld ved kaliforsøk gav betydelig gunstigere utslag end f. eks. kali i form av kaliumsulfat kan selvfølgelig ikke, som RADMANN fremhæver det rent generelt, komme av at kaliet og kalken i kalikalken har en specifik bedre virkning, men av at vedkommende forsøksjordbund har git utslag for kalk- og mineralmangel. Paa den almindelige akerjord i almindelig stand og tilstrækkelig kalket paa forhaand falder selvfølgelig denne virkning bort og kalikalken vil kun kunne paaregnes at faa virkning efter sit kaliindhold. At RADMANN derfor tar patent paa den direkte anvendelse av kalikalken som gjødningsmiddel, idet kali- og kalkindholdet i dette viser uanet virkning, maa derfor kun betragtes som en form for reklame. Gjødningsstoffet bør betales efter sit kaliindhold og ogsaa efter sit indhold av virksom kalk, forutsat at det finder anvendelse paa kalktrængende jord (særlig myrjord). Selv om det er hævet over al tvil, at kaliet i feltspat efter RADMANN'S proces overføres til virksom form, kan heller ikke denne sies at føre til maalet, saafremt det gjælder at skaffe kali til priser der ligger ved siden av de nugjældende. Desuten er produktet altfor lavprocentig til at

kunne bære transportomkostninger. Forøvrig mangler vi her i landet fuldstændig raastoffet gips som er nødvendig for processen. I tilfælde en saadan proces idetheletat skulde komme paa tale under vore forhold, vilde det være billigere og mere formaalstjenlig at foreta opslutningen av feltspat med kalksten under tilsætning av f. eks. svovlkis og glødning under lufttilgang. Svovlkisen vil forbrænde og gi svovldioksyd, som med brændt kalk gir kalciumsulfid, der yderligere oksyderes til det virk-somme kalciumsulfat.

Av interesse ogsaa for fosfatspørsmålet er de processer hvorved opslutningen sker med kalk og raafosfater. Der er anført 4 patenter herover, nr. 77, 78, 260 og 261. Som det sees gaar disse tilbage helt til 1856. Praktisk betydning i utlandet har MESSERSCHMIDTS og Chemische Fabrik Rhenanias patent faat.¹

MESSERSCHMIDTS metode kan særlig faa betydning for nyttiggjørelse av lavprocentige kalkrike fosforiter og hadde saaledes under krigen en viss betydning for forarbeidelsen av de saakaldte Lahn-fosforiter, der var det hovedsageligste raafosfat som stod til Tysklands raadighet inden dets grænser. Det essentielle punkt ved processen er anvendelsen av et visst forhold mellem kalktilsætningen og den kaliholdige bergartsmængde. For at opnaa en fuldstændig citronsyreopløselighet av fosforsyren maa der paa 100 deler av bergart komme mindst 120 deler kalksten. For at lette sintringen og reaktionen tilsættes som anført smaa mængder natriumkarbonat. I anden forbindelse har MATHESIUS og BLOME nøiere undersøkt betingelserne for maksimal dannelse av citronsyreopløselig fosforsyre.²

Nødvendig for dannelse av dette av fosfater ved glødning med kiselsyre og kalk er at komponenterne er tilstede i saadant forhold at dannelse av forbindelsen $5 \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ mulig-gjøres. Det er da likegyldig med hvilken hastighet det smeltede produkt avkjøles og stivner, saafremt utgangskomponenterne foreligger i ren tilstand. Er disse imidlertid forurenset ved tilstedeværelsen av forskjellige stoffer saa influeres citronsyreopløseligheten i væsentlig grad av avkjølingshastigheten, saa-

¹ Tilsluttende D. R. P. 274 409, 277 705, 283 284, 288 089.

² D. R. P. 282 461, 1915.

ledes at jo raskere avkjølingen er og jo mere forurensninger der er tilstede, des mere vil citronsyreopløseligheten formindskes. Avkjølingshastigheden maa være en saadan, at mulighed for utkrystallisering av den nævnte forbindelse foreligger. Dannelse av denne vil ogsaa være avhengig av den kemiske sammensætning av smelten. Allerede tilstedeværelse av faa procent av lerjord foruten den rene forbindelse nedsætter citronsyreopløselighet i den grad, at uanvendelige produkter erholdes. Det samme finder sted selv om lerjorden delvis er bundet som f. eks. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, o.s.v. Et gunstig resultat erholdes først naar der ved siden av tilstrækkelig mængde kalk er tilstede tilstrækkelige mængder kiselsyre, saaledes at lerjorden blir fuldstændig bundet av disse og at der endnu blir tilovers kalk og kiselsyre til dannelse av det komplekse krystalliserede kalksalt av fosforkiselsyre.

De undersøkelser som TH. REMY har foretat av det efter MESSERSCHMIDT erholdte produkt, det saakaldte »Rhenaniafosfat«, viser ogsaa at det synes som her foreligger en brukbart kalifosfatgjødning.¹ Der anføres endel analyseresultater, til sammenligning ogsaa sammensætningen av endel andre produkter:

	P_2O_5		Opl. i		Basisk kalk	% kali		
	Tot. %	Citronsyreopl.	Citratopl.	CO_2 vand		Total	Opl. i 25 % HCl	Opl. i CO_2 -holdig vand
Rhenaniafosfat								
1913.....	7.96	6.62	4.89	3.68	19.7	4.87	4.87	3.14
1914.....	—	—	—	—	21.7	5.28	5.24	3.68
1915.....	—	—	—	—	34.6	2.93	2.93	2.80
Thornesfosfat...	18.58	15.07	3.17	9.30	24.1	—	—	—
Wolterfosfat....	13.60	13.60	4.97	5.65	28.3	—	—	—
Gafsafofat.....	28.35	9.39	spor	2.24	28.7	—	—	—
Leucitisk bergart	—	—	—	—	0.61	13.96	13.96	0.048
Vulkan. Fonolitt	—	—	—	—	1.63	9.02	4.70	0.064

Analyserne stadfæster at en væsentlig del av kaliet og fosfor syren er tilstede i opløselig, virksom form. Gjødningforsøk viste at utnyttelse av kaliet androg sig til 73 % av samme

¹ Landwirtschaft. Jahrbücher 49, s. 685, 1916.

mængde kali som klorkalium, mens derimot avlingsforøkelsen var den samme. (Luksusforbruk ved klorkalium.) For fosforsyrens vedkommende kan man gjøre regning paa samme virkning som med thomasfosfat.

Det viser sig altsaa at Rhenania-fosfatet frembyr en brukbar, omend forholdsvis lavprocentig og litt ensidig sammensat kalifosforsyregjødning. Av betydning kan det bli at der benyttes lavprocentige kalkrike fosfater, som ikke kan oparbeides paa den sedvanlige maate med svovlsyre til superfosfat. Under normale forhold vil dog ogsaa Rhenania-fosfatet bli for kostbart; men saafremt vanskeligheter med kalitilførsel skulde melde sig engang i fremtiden hører den utvilsomt til de processer som fortjener at vises oppmerksomhet. I denne forbindelse kunde nævnes betydningen av at ha et fosfatoplag her i landet for eventuelt at sikre sig mot pludselig stans i tilførslen eller pristigning. Med et lager av billig, gjerne kalkrik raafosfat kunde man da saafremt det viste sig nødvendig ogsaa skaffe sig kali i virksom form av vor feltspat.

Mindre sandsynlig høres The Electric Smelting & Aluminium Co.'s patent ut (nr. 261). Nogen nævneværdig opslutning opnaaes efter det anførte ikke uten overskud av kalk, og dette kan ikke sies at være tilfældet naar der paa 1—2 mol. kiselsyre kommer 1 mol. CaO. Behandling av reaktionsproduktet med syre etc. blir for kostbart og omstændelig, selv om værdien av residuet som raastof for cementfremstilling tages i betragtning.

VII. Diverse andre opslutningsprocesser.

I denne avdeling falder mange merkelige forslag, ja endog behandling av feltspat med arsen triklorid og blynitrat! Endel av patenterne har været adskillig paa tale. Saaledes LINDBLADS (nr. 191), som en tid vakte adskillige forhaabninger. Yderligere forsøk viste imidlertid at det var vanskelig at regulere processen saaledes at kaliet forblev tilbake i slaggen i virksom form. Enten blev denne uvirksom som kaligjødningsmiddel¹ eller, hvis man søkte at opnaa en kraftigere utreduktion og øket temperaturen til den for dannelse av ferrosilicium nødvendige

¹ Se f. eks. Ehrenberg: Journ. f. Landwirtsch. 1920, vol. 65, s. 209.

høide, forflygtiget kaliet sig, saa slaggen holdt meget litet av dette. NEUMANN fandt da saaledes kun ca. 0,14 % vandopløselig og 0,2 % syreopløselig kali i denne.

Overførelse av kaliholdige bergarter til dampform under behandling med kvælstof i reducerende atmosfære, saaledes som en række patenter beskriver det, ligger ihvertfald ikke indenfor den nuværende tekniks økonomiske muligheter. Op Slutning med karbid ved azotering for cyanamidfremstilling kunde synes en lovende kombination, idet den frigjorte reaktionsvarme gratis vilde bevirke frigjørelse av kaliet ved indvirkning av det forhaandenværende kalk. Forsøk har imidlertid vist at feltspat og silikater idetheletat virker karbidspaltende, idet der indtrær reduktioner, saaledes at hvad der erholdes av opløselig kali tapes mangedobbelt i form av mindskning av kvælstofbindingen. Svovldamp har heller ikke vist sig som et egnet opslutningsmiddel for silikater, idet kontrollforsøk med kalifeltspat har git et negativt resultat.

VIII. Utvinding av silikaters kaliindhold ved forflygtigelse av dette.

Ingen av de her anførte patenter sees at indeholde muligheter for en fremstilling av opløselige kalialter til en rimelig produktionspris. Det ligger i sakens natur at det vil bli for kostbart og urationelt først at avdrive kaliet ved ophetning til høiere temperatur og saa efter avkjøling at benytte residuet for andre tekniske processer, som cementfremstilling. Hvad angaar de processer som samtidig tar sigte paa fremstilling av kvælstof-forbindelser ved indvirkning av kvælstof i reducerende atmosfære paa de dannede alkalidampe, saa er det vist at disse hviler paa et svigtende teknisk grundlag.

IX. Utvinding av kali ved forflygtigelse i forbindelse med cementindustrien.

Først i denne avdeling kommer patenter som er blit gjennomført i teknisk maalestok og som kan bli av umiddelbar betydning for dækning av landets kalibehov. Allerede længe har det været

kjendt at avgasen og røken fra cementovnerne holdt betydelige mængder kali, idet den væsentligste del av raastoffernes indhold av dette, ved den høie temperatur som er nødvendig for brændingen, gaar over i dampform og forflygtiges. De første iagttagelser herover blev gjort i 1904 av den kjendte amerikanske silikatanalytiker W. F. HILLEBRAND og offentliggjort av CLIFFORD RICHARDSON.¹ Det laa nær at tænke sig kaliutbyttet forøket ved anvendelse av kaliholdige silikater og bergarter under bibehold av den hydrauliske modul, og de paafølgende patenter viser denne tankegang. Forøvrig er spørgsmaalet angaaende den fuldstændige erstatning av lere med f. eks. feltspat i cementraastofblandinger ikke saa helt enkelt, idet det viser sig, at de fænomener som knytter sig til dannelsen av alith, en krystallinsk hovedbestanddel i den brændte klinker, kompliceres herved.² Imidlertid har dog praktiske forsøk godtgjort at man erholder en udmerket cement selv ved en meget væsentlig eller fuldstændig erstatning av lere med feltspat. Først ved indførelse av COTTRELLS system for behandling av avgaserne ved fældning av støvet i dette under paavirkning av elektricitet blev imidlertid kaliutvindingen teknisk mulig,³ og i de seneste aar er der da offentliggjort en række avhandlinger som behandler denne proces's specielle betydning for cementindustrien. Jeg kan saaledes henvise til PAULSONS⁴ og HOLTERS⁵ meddelelser. Sidstnævnte gir, som direktør for den eneste av landets cementfabriker (Dalens Portland-Cementfabrik) der har optat processen her i landet med sigte paa utvinding av kaliholdig gjødningsstof, en autorativ redegjørelse for dens gennemførelse ved nævnte fabrik.

¹ Some possible by products in the Portland Cementindustry. Am. Soc. Testing Materials Proc. vol. 4, p. 465, 1904.

² E. Dittler og Jessen: Zbl. für Cementchemie I, 1910, s. 71. — K. Endell, Cement 1914.

³ F. G. Cottrell: Electrical Fume Precipitation, Am. Inst. Min. Eng. Trans. vol. 43, s. 512 og 755, 1912.

⁴ E. W. Paulson: Elektrisk rensning av røk- og støvholdige gasser ved hjælp av Dr. Cottrells proces, Tidsskr. for Kemi 1919, s. 229.

⁵ A. Holter: Kan vi ved egen industri dække vort jordbruks behov for kaligjødning, veier til nyttiggjørelse av landets kalikilder. Tidsskr. for Kemi, 1919, s. 209.

Til forstaaelse av reaktionsforløpet ved frigjørelse av kaliet og av dets bindingsform foreligger fra nyeste data endel undersøkelser, der refereres da det synes som om der fra flere hold foreligger adskillig uklarhet herover, idet man har heftet sig ved at endel av kaliet er vandopløselig og saaledes kanskje er uvirk-som. Ved nærmere eftertanke vil man se, at saa ikke er tilfældet saafremt fabrikationen gennemføres rigtig:

1. Det er en væsensbefingelse at saa at si alt kaliet i raastof-massen faar anledning til at fordampe og undvike.
2. Idet alkaliet ved brændingstemperaturen har et betydelig damptryk vil saa ske, og idet kaliet under indvirkning av kalktilsætningen gaar over i forflygtiget oksyd vil tot-alkaliet i forflygtigelsesøieblikket foreligge i fuldstændig vandopløselig form.
3. Kaliets bindingsform vil selvfølgelig være avhængig av de andre komponenter som samtidig forflygtiger sig. Med vanddamp dannes hydroksyd, med det fra kulleets forbræn-ding stammende kuldioksyd dannes karbonat. Idet svovl-indholdet i kullet forbrænder til svovldioksyd (og trioksyd) vil dette i forening med alkalidampe og surstof danne sul-fater. Saafremt klorider er tilstede i raamassen vil klorene forflygtige sig væsentlig som kaliumklorid.

JACKSON og MORGAN finder ved bestemmelse av damptryks-kurvene følgende rækkefølge med avtagende flygtighet: Hy-droksyd, klorid, oksyd, karbonat, sulfat, naturlig silikat,¹ med et stort sprang fra sidstnævnte til de øvrige.

Man maa altsaa først tænke sig primært dannelse av oksyd, under indflydelse av vanddamp hydroksyd, naar kalisalter glødes med kalk. Er samtidig betingelser for dannelse av de andre nævnte salter tilstede, vil saa ske ved omsætning. Idet kaliumkloridet er temmelig letflygtig ved de temperaturer, som her er tale om, fremgaar berettigelsen av de patenter som er anført vedrørende tilsætning av klorider, fortrinsvis kalcium-klorid. Her i landet vil vel en saadan tilsætning bli for kostbar.

¹ Journ. of Ind. & Eng. Chemistry 1921, vol. 13, s. 100.

Av det anførte fremgaar, at alt kali i cementstøvet foreligger oprindelig i fuldstændig enkel, vandopløselig form, naar bortsees fra medrevne støvpartikler av den oprindelige raastofblanding, som selvfølgelig vil holde kaliet i sin oprindelige mineralbundne (feltspat) syreuopløselige form. Helt elementære foranstaltninger, f. eks. et par støvkamre o. l., er imidlertid tilstrækkelige til at fjerne disse grovere mekanisk medrevne partikler, som mest rationelt føres tilbage igjen til raastofblandingen. Naar desuagtet endel kali foreligger vanduopløselig i cementkaliet har dette sin aarsak i andre forhold. NESTELL og ANDERSON¹ fandt en bemerkelsesværdig forskjjel av vandopløseligheten i kulstøvfyrtte og oljefyrtte ovner. Ved forskjellige forsøk fandtes i førstnævnte tilfælde 59 % i tungstøvet, henholdsvis 79 % i letstøvet av totalkaliet vandopløselig, for oljefyring 86 %, henholdsvis 98 %. Av overgaat kali forholder tungstøvkaliet til letstøvkaliet sig som 1 : 1.79 ved kulfyring og 1 : 2.25 ved oljefyring. Oljefyringen gir hovedsagelig kaliumsulfat. Ved kulstøvfyringen derimot vil kiselsyrerik finfordelt kulaske medrives med kalidampene og ved omsætning med disse gi kaliumsilikat K_2SiO_3 respektive kompleks-silikater. Kiselsyregehalten i kulstøvet har saaledes forsaavidt en ugunstig virkning paa vandopløseligheten av cementkaliet, men saafremt fabrikatet er tilstrækkelig høiprocentig i kaliindhold og vandopløseligheten ikke stiller sig altfor ugunstig, kan dette ikke betegnes som nogen ulempe, idet kaliumsilikatet dog løser sig i varmt vand og i koldt vand ved en tids henstand, likeledes forholdsvis hurtig og fuldstændig i kulsyreholdig vand. Reversionen av vandopløseligheten turde saaledes idetheletat ha mindre at si, idet atmosfærilierne maa antas at virke tilstrækkelig dekomponerende.² Formaalstjenlig kan saaledes bestemmelsen av virksom kali i cementkali ske ved uttrækning med f. eks. fortyndet saltsyre, som hurtig bringer dette i opløsning, mens syreuopløselig kali, tilstede i sin oprindelige uvirksomme mineralske bindingsform, forblir saa at si fuldstændig uopløselig og kun vil influere kanskje etpar tiendedels procenter. Av videre undersøkelser og uttalelser med hen-

¹ Journ. of Ind. & Eng. Chemistry 1921, vol. 9, s. 292 og 646.

² N. og A. loc. cit.

syn til ovennævnte kan anføres A. R. MERZ,¹ MERZ og ROSS,² POTTER og CHEESMANN,³ PORTER og RHODER,⁴ E. ANDERSON paapeker ogsaa en anden aarsak til dannelse av tungt vandopløselig kali i cementkaliet, idet der kan dannes forskjellige tungt-opløselige dobbeltforbindelser av sulfater ved utlutning, særlig saafremt svovlrige kul forbrænder og gir anledning til dannelse av mere end almindelige mængder svovldioksyd og -trioxyd.⁵ Mulige er: $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, $K_2SO_4 \cdot 2 CaSO_4 \cdot 3 H_2O$ og $K_2SO_4 \cdot 5 CaSO_4 \cdot H_2O$. Selvfølgelig kan man dog regne fuld værdi av disse forbindelsers kaliindhold i jordbunden.

HOLTER gir følgende oplysninger over det av Dalen Portland-Cementfabrik fremstilte cementkali: Totalkali ca. 14 % (12—15 %), herav vandopløselig 90 %, mens kaliet er saa at si kvantitativt opløselig i kulsyreholdig vand. Hertil kommer ca. 30 % mekanisk tilblandet kalk i en finhetsgrad som betinger at kalken passerer sigt med 5000 masker pr. cm². Av det anførte vil fremgaa, at man kan paaregne fuld virkning av det fra fabriken garanterte indhold av kali; hertil kommer virkningen av kalken. Prisen paa produktet skulde saaledes være betinget av indholdet av disse to komponenter, muligvis et litet tillæg paa grund av kalkens særegne beskaffenhet. Som allerede omtalt under gennemgaaelsen av RADMANN'S patenter vil dette dog kun gjælde saalænge produktet anvendes paa kalktrængende jord, fortrinsvis kali- og kalktrængende myrjord og anden sur jord. Her vil anvendelse av cementkaliet fortrinsvis være paa sin plads.

Ved anvendelse paa kalkholdig, ikke kalktrængende jord vil selvfølgelig kalkindholdet ikke spille nogen rolle fra eller til, og den eventuelle merpris som er betalt grundet kalkindholdet maa da betragtes som tap. De utførte utenlandske og indenlandske forsøk, som jeg desværre ikke har anledning til at referere nærmere, synes samtlige at vise, at virkningen er i overensstemmelse med hvad man kan slutte sig til av den kemiske sammensætning. SØDERBAUMS tidligere refererte resultater med

¹ Journ. of Ind. & Eng. Chem. 1918, vol. 10, s. 106.

² » » » » » » 1919, vol. 11, s. 39.

³ » » » » » » 1918, vol. 10, s. 109.

⁴ » » » » » » 1918, vol. 10, s. 1031.

⁵ » » » » » » 1919, vol. 11, s. 327.

RADMANNs kalikalk kan ogsaa gjøres gjældende for cementkali; forholdet her vil i virkeligheden stille sig endnu gunstigere, idet man ikke resikerer tilstedeværelse av uopsluttede grovere mineralkorn.

Utover de nævnte foreligger talrike andre publikationer vedrørende cementkaliet og de forskjellige faser ved dets fremstilling. Nærmere detaljer vedrørende Cottrell-processen behandler saaledes BRADLEY,¹ E. E. THUN² o.s.v. Av mere generell art er avhandlingar av ANDERSON og NESTELL,³ J. S. GRASTY,⁴ LINN og BRADLEY⁵ o.s.v. B. F. ERDAHL⁶ omtaler fremstilling av cement av masovns slag og kalksten under utvinding av de i slaggen indeholdte mængder av kali (ved forflygtigelse). J. G. DEAN⁷ omtaler en vaat metode for fremstilling av kali av cementstøv anvendt av South Western Portland Cement Co., Victorville, Cal., idet man her av specielle grunde var avskaaet fra at anvende Cottrell-processen. E. SCHOTT: Die Gewinnung von Kali bei Cementfabriken⁸ o.s.v.

Av speciel interesse eller ihvertfald værd nærmere drøftelse synes at være BROWNS patenterte proces for fremstilling av cement og kaligjødning (U. S. P. 1 123 841 — 1 123 864). Raa-materialet, feltspat og kalksten, smeltes⁹ efter hensigtsmæssig nedknusning med koks eller haardt kul i en blæstovn. Kali undviker med ovns gasen og opfanges eller nedslaaes paa hensigtsmæssigste maate som karbonat, oksyd (?) eller sulfat.⁹ Den smeltede masse blir (under avkjøling med finfordelt magnesiumsulfatopløsning) granulert, tørret og pulverisert. Den saaledes fremstillede cement er ifølge den høie gehalt av fri kiselsyre og fravær av fri kalk og som følge av smeltningen av bedste kvalitet og viser større fasthet end almindelig portlandcement. Over

¹ Met. & Chem. Eng. 1917, vol. 16, s. 336. 1918, vol. 19, s. 457.

² » » » » 1919, vol. 20, s. 59.

³ Journ. of Ind. & Eng. Chem. 1917, vol. 9, s. 253.

⁴ Chem. & Met. Eng. 1918, vol. 19, s. 38.

⁵ Journ. of Ind. & Eng. Chem. 1918, vol. 10, s. 834.

⁶ » » » » » 1918, vol. 10, s. 356.

⁷ Chem. & Met. Eng. 1918, vol. 19, s. 439.

⁸ Zement, vol. 9, s. 381.

⁹ Chester Huntington: The Brownproces etc., Chem. & Met. Eng. vol. 19, s. 447.

75 % av det samlede kaliindhold erholdes i avgaserne. Ved anvendelse av kalirik feltspat faaes i støvsamleren et produkt med op til 55 % kali. Der paastaaes at kostendet for et fuldstændig anlæg kun andrar sig til 70 % av kostendet for en almindelig cementfabrik av samme kapacitet og at ogsaa driftsomkostningerne er mindre (?). Der skal kunne erholdes op til 15—18 pund kali pr. fat cement.

Imidlertid har man i den seneste tid ikke hørt noget mere om Brown-processens udvikling utover forsøksstadiet. Der kan tænkes adskillige aarsaker som komplicerer og fordyrer processen, f. eks. stort brændselsforbruk og, hvad der vel er væsentlig, ødelæggelse av ovnsforingen. Selvfølgelig er Brown-processen idetheletat ikke tænkelig her i landet, hvor brændmaterialet altid vil falde forholdsvis kostbart. Derimot maatte man overveie om en nedsmeltning i elektrisk ovn var mulig. Svensken H. G. WENNERSTRØM har indgaaende behandlet dette tekniske problem ved anvendelse av masovns slagger. Forholdet vil vel ved en elektrisk modificert Brown-proces stille sig nogenlunde analog, og jeg skal derfor nøie mig med en henvisning.¹ Paa lignende maate maa Tinfos jernverks forslag (nr. 270) tænkes gjennomført. To vanskeligheter vil sees med engang at melde sig: undgaaelse av oksydation, henholdsvis for stort forbruk av elektroderne, samt konstruktion av en overbygget ovn som tillater avledning av ovngaserne og behandling av disse. For sidstnævnte forslags vedkommende vil vel, idet den anvendte slagg bør være mest mulig basisk, dette bety en unødige ballast med kalktilsætning i jernovnen for at erholde en slagg av den krævede karakter.

Den tekniske og lønsomme gjennomførelse av kaligjødning fremstilling i forbindelse med cementindustrien synes ingenlunde saa liketil og let at gjennomføre som de mange optimistiske uttalelser, der vel mere er uttrykk for forhaabninger end realiteter, gir indtrykk av. Det er her unødvendig at gaa nærmere ind paa en utførligere omtale av disse. Den væsentligste mængde av det cementkali som i U. S. A. er kommet paa

¹ Om Framstilling av cement av slagger i elektrisk ovn: Teknisk Tidsskrift, Kemi og Bergvetenskap, 22. dec. 1920, s. 221.

markedet holder saaledes kun 2—10 % K_2O , og det er klart at under normale forhold vil et saa lavprocentig produkt ikke kunne konkurrere. Med fremstilling av garantert ca. 14 %'s vare maa Dalen Portland-Cementfabrik sies at ha overvundet betydelige vanskeligheter og at ha opnaadd et konkurransedygtig produkt, forutsat prisen kan holdes paa et nivaa som ligger henimot prisen for det tyske kali. Selvfølgelig vil det øke avsetningsevnen saafremt cementkaliet kan leveres endnu mere høiprocentig, og dette er ogsaa lykkedes Santa Cruz Portland Cement Co. ved indførelse av en særegen fraktionert nedslagning av cementstøvet.¹ De kalidampholdige avgaser behandles først (der anvendes tør proces med en temperatur av disse av $750^{\circ}C$.) ved utløpet av ovnen med en vanddusj for at avkjøles til ca. $100^{\circ}C$. Derpaa utskilles væsentlige mængder av kalifattig støv ved behandling med en vanddusj, yderligere kalifattige partikler nedslaaes i et støvkammer, og tilslut nedslaaes det kalirike støv, som dannes ved fortætning av fordampet kalium-sulfat, i et Cottrell-anlæg og her faaes et produkt med 33 % K_2SO_4 (ca. 18 % K_2O) som forsølges direkte (10—12 ton daglig). Slammet som faaes med vanddusjen frafiltreres, tørres og sendes tilbake i ovnen sammen med tørt støv fra støvkammeret. Filtratet brukes omigjen i dusjene.

Forslagene i sidste avdeling XI tar sigte paa utvinning av koncentrerte rene salter av kalifattig cement- og masovnsstøv. Det har vist sig at disse metoder beror paa et feilsyn, idet kaliet ikke taaler omkostningerne ved ekstraktion, filtrering, inddampning og krystallisation. Desuten blir der store tap som følge av at ofte en større del av kaliet i cement- og masovnsstøvet er bundet i tungopløselig form, som tidligere omtalt. Der er mange vanskeligheter ved samling av støvet, men det synes dog ikke uoverkommelig. Adskillige selskaper, som allerede har gaat til store utgifter til forsøk paa at utvinde rene kalisalter av cementstøv, har bestemt sig for at slutte med sin drift i denne retning, indtil vanskelighetene som staar i veien for en heldig gjennom-

¹ Chr. Krarup: The Succesfull Recovery of Potash as a Byproduct from Cementkilns, Chem. & Met. Eng. 1921, vol. 25, s. 316.

førelse av processen er blitt løst av andre.¹ Det synes ikke at være nogen anden utvei end, som Dalen Portland-Cementfabrik og Santa Cruz Portland Cement Co., at søke med engang at erholde et saapas høiprocentig produkt, at det kan selges direkte som saadan paa markedet ogsaa under normale omstændigheter.

Det har saaledes her ikke nogen større hensigt at gaa nærmere ind paa forslaget i avdeling XI, men henvises til ROSS og MERZ'S avhandling herover.²

JUNGNERS forslag over fremstilling av cement og alkalioksyd henholdsvis hydroksyd eller karbonat ved indirekte ophetning av feltspat-kalkblandinger kan ikke komme i betragtning ved siden av de sedvanlige cementfremstillingsmetoder, og i den senere modifikation, hvorved kultilførsel og forbrænding av kullet i blandingen foreslaaes, gaar jo metoden i hovedsaken over i disse.

X. Kaliutvinding i forbindelse med jernfremstillingen.

Da de her nævnte processer kun har liten aktualitet for Norge, idet landet ikke har nogen større jernsmeltningindustri, skal her kun henvises til foreliggende literatur, saaledes:

WYSON, R. J.: Utvinding av kali ved masovnsdriften.³

BERRY, R. A., og MAC ARTHUR, D. N.: Kali fra masovner med kuldrift.⁴

JOHANNESSEN, O.: Utvinding av kali og gigtstøv.⁵

KENNETH, M. CHANCE: Utsikterne for paabegyndelse av en kaliindustri i England.⁶

PORTER, J. J.: Kali av jernertser og flussmidler.⁷

ROSSITER, E. C. H., og BINGSLEY, C. S.: Kali av masovngaser.⁸

BUSH, I. H.: Elektrostatisk støvavsætning anvendt paa masovngaser.⁹

¹ Loc. cit., forkortet, Ann. Rep., Dep. of Agricult., 1920, s. 299.

² Journ. of Ind. & Eng. Chem., vol. 9, s. 1035.

³ Bull. of the Am. Inst. of Mining Eng. 1917, s. 32; Stahl und Eisen, vol. 37, s. 551; Chem. & Met. Eng. 1917, vol. 16, s. 205.

⁴ Chem. & Met. Eng. 1918, vol. 18, s. 547.

⁵ Stahl und Eisen, vol. 38, s. 1029.

⁶ Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1918, vol. 37, s. 222.

⁷ Chem. & Met. Eng. 1918, vol. 19, s. 462.

⁸ Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1919, vol. 38, s. 375.

⁹ Chemical Age, London 1921, s. 116.

Jeg skal kun nævne at de forhaabninger som i England er blit stillet til muligheten av at dække sit kalibehov ad denne vei desværre ikke ser ut til at gaa i opfyldelse, væsentlig paa grund av jernindustriens stagnation. British Cyanide Co. (direktør K. M. CHANCE), som gjennem sit datterselskap British Potash Co. tok op kaliutvinning i stor stil, fremviste ved sit sidste aarsregnskap voldsomme tap paa denne post.¹

Med hensyn til behandling av giftstøvet for at overføre de her indeholdte kalisalter i renere, mere koncentrert form gjælder det samme som der tidligere er anført for cementkaliet.

Skal man tilslut efter den foranstaaende kortfattede oversigt søke at danne et billede av hvorledes de forskjellige forslag og metoder for utvinning av kaligjødninger stiller sig med hensyn til deres rentabilitet og konkurranseevne, er det ikke nødvendig at opstille mere eller mindre spesifiserte beregninger, hvis værdi under de nuværende foranderlige forhold kun kan tillægges liten vekt. Desuten foreligger der faa data hvorav man kan slutte sig til de forskjellige anlægsomkostninger, f. eks. for et Cottrell-anlæg og dets drift i forbindelse med en cementfabrik o.s.v.

Statistiken, særlig for De Forenede Stater, taler derimot et saa tydelig sprog, at man ihvertfald herav faar et godt indtryk av hvorledes forholdene ligger an.

Den væsentligste del av den indenlandske produktion i U. S. A. skriver sig fra inddampningsanlæg ved forskjellige saltsjøer. Trods de høie priser i krigsperioden, op til det 10-dobbelte fra før krigen, har saa at si *ikke et ton kali fremstillet av silikatmineraler ved direkte processer kommet paa det aapne marked*. Planlagte og utbyggede anlæg for behandling av disse har paa grund av de nedadgaaende priser helt maattet indstille sin virksomhet. Naar ikke engang de gunstige betingelser som har været tilstede i de sidste aar har kunnet formaa at frembringe kali av silikatmineraler ved konkurransedygtige proces-

¹ Se aarsberetninger British Cyanide Co. og Potash Co., Chem. Trade Journ. 27/7 1918, Journ. of the Soc. of Chem. Ind., m. 19, 1921.

Tabel I. Kali i U. S. A.

	Kalisalter. Indført kali.				Kali av egen produktion				
	Total i ton K ₂ O	For gjødningsbrug			Antal anlæg	Tot. prod. K ₂ O ton	Anlæg ved Cem.fabr.	Prod. fra cementton ton K ₂ O	Prod. fra masovner ton K ₂ O
		i ton K ₂ O	% av total kali	Værdi av mat. K ₂ O Doll. tusen					
1913.....	270 720	255 101	94.2	13 200	51.4				
1914.....	207 989	193 878	93.6	10 700	55				
1915.....	48 867	42 519	87.0	3 257	77	1 090			
1916.....	7 884	1 726	21.9	453	262.5	9 720			
1917.....	8 100	504	6.2	189	375.1	95	1621 = 5 0/0	3 anlæg 185 = 1 0/0	
1918.....	24 419	525	3.3	117	223	128	1549 = 3 0/0	6 anlæg 310 = 0.5 0/0	
1919.....	36 619	28 484	71.9	4 163	146.0	102	1253 = 3.8 0/0	8 anlæg 221 = 0.7 0/0	
1920.....	224 792	197 795	88.0	33 885	171	66	1147 = 2.4 0/0	9 anlæg 172 = 0.4 0/0	

1 Markedspris optil 500 doll. pr. ton K₂O.

ser, kan man med sikkerhet trække den slutning at saa vil ogsaa gjælde i uoverskuelig fremtid utover. Idetheletat fremstilling av kali som hovedprodukt av feltspat kan betragtes som et ifølge sakens natur uløselig problem, idet omkostningerne altid vil stille sig for store i forhold til produktionsomkostninger ved Stassfurter-salterne. For et raaproduct egnet til behandling i den kemiske storindustri med henblik paa fremstilling av det billigst mulige masseprodukt maa stilles følgende fordringer:

1. Det maa forekomme i store mængder.
2. Forekomsten bør være høiprocentig eller let at underkaste en koncentration.
3. Den eventuelle videre behandlingsmetode maa være saapas enkel at produktionskostendet ikke øker totalkostendet i væsentlig grad.

Med hensyn til feltspat finder man at det kun opfylder første betingelse. Med hensyn til betingelse 2 saa er det til overmaal gjentat fra mange hold, at *rene høiprocentige* feltspater slet ikke forekommer i store, brytbare mængder.¹ I U.S.A. viste officielle undersøkelser, at feltspat med 10 % kali kun kunde erholdes ved omhyggelig haandsortering. F. J. KATZ² finder at man som stort gjennemsnit av *billig* feltspat kun kan regne med et indhold av 7 % kali, og det samme kan ventes i det store og hele tat ogsaa at være tilfældet her i landet. Nogen virksom mekanisk koncentration av mineraler som feltspat er vistnok utelukket.

For betingelse 3's vedkommende er det vist, at de talrike direkte metoder ikke kan sies at opfylde denne. Førsteklasses feltspat har forøvrig en saapas stor handelsværdi i og for sig, at det som raaproduct for kalifremstilling blir for kostbart. De sidste aars statistikk for brytning av feltspat i Norge anføres i tabel II.

Regner man med et gjennemsnitsindhold av 8 % K_2O , sees saaledes kaliet i malet feltspat som saadan at være betalt med optil 144 kr. pr. 100 kg. K_2O , og selv efter fredspris av 1913, 25 kr. pr. 100 kg.

¹ J. Sebelien: Læren om gjødsel, I, s. 212.

² U. S. Geol. Survey.

Tabel II.

		Ton	Kr. pr. 1000 kg.	Værdi kr.
1913.....	Sten	32 795	14.50	} 536 400
	Mel	8 047.5	20.00	
1914.....	Sten	19 910.6	14.50	} 465 700
	Mel	8 055.2	22.00	
1915.....	Sten	8 778	15.00	} 225 500
	Mel	3 829	24.50	
1916.....	Sten	9 570.4	17.50	} 227 700
	Mel	3 240.5	34.00	
1917.....	Sten	2 352.6	25.00	} 717 100
	Mel	2 082.0	62.00	
1918.....	Sten	1 026.2	35.00	} 306 800
	Mel	2 462	110.00	
1919.....	Sten	3 059.2	40.00	} 394 700
	Mel	2 107.2	115.00	

Den væsentligste del av feltspaten eksporteres og forbrukes av porselænsfabriker o. l. Prisen er da selvfølgelig betinget av helt andre forhold end kaliindholdets værdi i og for sig.

Indførslen av kaligjødning til Norge sees av følgende tabel:

Tabel III.

	Ton kaligjødning	Ton K ₂ O ¹	Værdi br.	Pr. 100 kg. K ₂ O
1913.....	21 111.1	3483	760 000	21.80
1414.....	23 491.3	4650	857 000	18.4
1915.....	15 450.4	3607	633 500	17.5
1916.....	11 849.4	3876	1 718 100	44.3
1917.....	11 402.5	5077	1 767 400	34.8
1918.....	19 001.3	5363	2 940 200	54.8
1919.....	29 578.0	7174	6 802 900	94.8
1920.....		5262		
1921.....	Antageligvis litt lavere end i 1920			

¹ Velvilligst opgit av hr. sekr. O. Klokk, Norges Landbrukshøiskole.

Man ser altsaa, at hele tiden har kaliet i feltspatmel merkelig nok faktisk hat en større værdi som saadan end som kaligjødning.

Statistiken for verdensproduktionen av kalialter viser, at denne nu er paa høide med produktionen før krigen, og at Tyskland gjennem tapet av Elsass mistet sit kalimonopol.

T a b e l IV.

	Prod. i Tyskland ton K ₂ O	Salg til utland ton K ₂ O	Eget forbruk ton K ₂ O
1913	1 160 751	518 000	540 000
1920	1 139 000	431 000	610 000 (1919)

E l s a s s k a l i .

Forbruksland	Ton K ₂ O 1913	Ton K ₂ O 1919	Ton K ₂ O 1920
Frankrike	10 278	48 958	86 578
Tyskland	13 743	13 743	13 743
For. Stater	12 815	26 702	55 967
Belgien	219	4 499	17 890
Holland	614	4 414	19 750
Andre lande (væsent- lig England)	3 682	9 157	18 990
Total produktion	40 721	98 730	199 175

For 1921 anslaaes produktionen til 300 000 ton. Naar hertil kommer at der er opdaget store leier av vandopløselige kalialter i Spanien¹ og Erythraa (italiensk koloni ved Abessinien), saa vil det sees at nuværende og fremtidig konkurranse for dækning av kalibehovet altid kan ventes at holde priserne paa et rimelig nivåa, saafremt ikke ekstraordinære forhold, som under krigen, skulde gjenta sig.

¹ Chem. Trade Journ. 3/8 1920, s. 16.

Statistiken over produktion av kali i U. S. A. viser da ogsaa en sterk tilbakegang ved krigsprisernes ophør. De eneste leverandører av kali, som synes at holde stillingen, er cementfabrikerne. Disse kan jo anvende billig avfallsfeltspat og beregne prisen av dette efter selvkostende. Kaliindholdet i råmateriale kan da kun regnes i anden række, som et tilskud, der kan gi muligheter for dækning av knusningsutgifter og amortisering av støvbehandlingsanlægget. Ved anvendelse av de bedste erfaringer og de mest moderne metoder, saaledes som beskrevet, vil sikkert cementkaliets levedygtighet bekræfte sig og ogsaa gi sit bidrag til, om ikke ved sin mængde, saa ved sin tilstedeværelse til at holde faren for monopolisering av kali nede. Betingelsen er, at de fabriker, som er gaat igang med fremstillingen, faar villig avsetning av sit produkt, saafremt prisen kan holdes paa et nivaa som er i overensstemmelse med sammensætning og virkningsgrad. De fleste cementfabriker ser sig endnu ikke tjent med at sætte igang cementkaliproduktion, som allerede før fremhævet. Av de 87 000 ton kali, som forflygtiges i støv ved cementfabriker i U. S. A., gaar saaledes endnu hovedparten tapt; i 1919 var saaledes kun 1 % nyttiggjort, tilsvarende for masovnsstøvet.¹

De fabriker, som trods alle vanskeligheter er gaat foran i denne industri og bidrar til indenlandsk produktion av kali, fortjener al mulig sympati. Dalen Portland-Cementfabrik vil med sin nuværende produktionsevne kunne levere ca. 5000 ton 12—15 % cementkali (ca. 700 ton K_2O), et tilskud som bør faa let avsetning.

Det nuværende forbruk av kali i Norge, ca. 5000 ton K_2O , overskrider paa langt nær ikke den lønsomme mængde, saa yderligere indskrænkning av dette kvantum enten ved mindsket indførsel eller ved avvisning av indenlandsk produktion ikke kan sies at være fordelagtig. Der er mange bedre maater at forbedre sin valuta paa end ved at mindske forbruket av et av jordbrukets produktionsfaktorer.

¹ Ann. Rep. Dep. of Agricult. 1920, s. 40.

Foruten de i avhandlingen nævnte tidsskrifter o.s.v. er anvendt følgende kilder:

DOELTE, C.: Handbuch der Mineralchemie.

DAMMER und TIETZE: Die nutzbaren Mineralien.

CLARKE: Geochemistry.

Forskjellige landes patentlister.

Av særlig nytte har United States Geological Survey's aarlige beretninger og statistiske meddelelser været, likesom ogsaa dette velvilligst har staat til raadighet med direkte oplysninger.

Statistikken for Norge er hentet fra meddelelser gjennem »Norges Oplysningskontor for Næringsveiene».

SUMMARY

On the Utilization of the Potash Contents of Potash Feldspars.

BY

ERLING JOHNSON.

A review is given of the possibilities of Norway providing her requirements of potash by utilizing the raw materials which are to be found within her boundaries, especially the feldspars.

Hitherto Norway has been entirely dependent on the importation of essential potash salts from Germany, and a country whose fundamental industry is agriculture, may be said to be in a somewhat uncertain position under these circumstances.

Amongst the various possible raw materials, the conditions of Norway only indicate the potassium-bearing silicates, and hitherto only the feldspar has been taken into consideration as it is present in large quantities in Norwegian rocks. The scarcity of the supplies of potassium during the war has greatly stimulated the investigation of the means of utilizing feldspars in this connection, and many proposals and patents have been put forward, mostly in the U. S. A. It may be of interest and of some importance to examine some of these in order to see whether they have any practical value under normal conditions.

The patents and proposals are divided into several classes as follows:

I. Treatment in accordance with processes which may occur in nature. (Grinding, heating, effect of water, carbon dioxide, bacteria culture, mixing with lime.) 12 patents.

II. Treatment with acids. (Sulphuric, sulphureous, hydrochloric, phosphoric, hydrofluoric and hydrosilicofluoric acids are mentioned.) 30 patents.

III. Treatment with solutions having an alkaline reaction. The following are suggested: alkali hydroxide and alkali carbonate solutions, lime and water, alkali borates, calcium cyanamide, ammo-

nia, etc. Addition of different salts, higher temperatures and pressures are mentioned. 23 patents.

IV. Other wet processes.

The minerals are treated with solutions of different salts, mainly sodium salts. 8 patents.

V. Dry processes by heating with different salts:

1. Heating with sulphates. 20 patents.
2. Sodium chloride. 8 patents.
3. Calcium chloride. 6 patents.
4. Magnesium chloride. 4 patents.
5. Phosphates. 8 patents.

VI. Dry processes by heating with alkalies or earth alkalies, with or without the addition of different salts.

1. Treatment mainly with alkalies, earth alkalies or their carbonates. 40 patents.
2. Treatment with chlorides. 13 patents.
3. > > sulphates. 6 patents.
4. > > phosphates. 6 patents.

VII. Other dry processes. 16 patents.

Mention is made of reactions with sulphur, sulphides, chlorine, arsenous chloride etc. Heating in electrical furnace under reducing conditions and influence of nitrogen, with iron and coal and similar processes. Bleaching lime, and nitrate of lead are also mentioned as reagents.

VIII. Heating of the potash-bearing minerals to temperatures sufficiently high to evaporate the potash content. 19 patents.

IX. The manufacture of potash as a by-product in cement-factories. 20 patents.

X. Potash as a by-product in the iron industry. 4 patents.

XI. Processes for the manufacture of concentrated potash salts from by-products, which contain potash. 8 patents.

XII. Special reference list of Norwegian patents. 28 patents. About 300 patents are mentioned.

A brief examination shows that most of these are of no technical-economical importance, and also that a great many are based on doubtful chemical reactions.

The processes mentioned in I—V may at once be put out of consideration, as experiments have shown that the yield

of soluble potash is too small, and that the solution or concentration of the potash compounds is generally too complicated and expensive.

The same may be said with regard to processes mentioned in VI. Although undoubtedly a greater part of the potash content is transformed into soluble form, the processes are too complicated, or if the reaction products are applied directly as fertilizers, the potash is in such small concentration that transport charges increase the cost too much.

In reality all processes in this class are similar to LAWRENCE SMITH's well known method for determining the potash content of silicates. With regard to the conditions in Norway, all processes which involve the use of reagents such as calcium-chloride, magnesium chloride, sulphates etc., are ruled out of consideration at once, as these products are not obtained here as cheap waste or byproducts from main chemical industries.

In VII are found some proposals of other types, such as treatment with calcium carbide in connection with the nitrification of the latter to Cyanamide, which might have been a promising combination as the increased heat of the reaction gratuitously effects some decomposition of the potash silicate. Experiments have shown, however, that what is gained in potash is lost manifold in nitrogen, as silicates and silica decompose carbide and cyanamide at the temperature of reaction.

The manufacture of potash as main product from feldspar (VIII) is not economical, as the potash content is in no case of sufficient value to repay the costs of the process. The processes mentioned in IX are the only ones in which there are possibilities for the manufacture of cheap potash which may be sold in competition with the German salts. Mention is made of the development of the manufacture of potash as a byproduct in the cement industry and its connection with the Cottrell process.

The technical-chemical conditions necessary to give a favourable result are pointed out. With regard to the manufacture of potash fertilizers from silicates, the governing principle must be that the potash is only obtained as a byproduct, which gives possibilities for renting and amortization of the byproduct plant

connected with the main plant, the cement factory. One more condition is that the potash product is obtained at once in such a concentrated form that it may be sold directly on the open market. Dalen Portland Cement Co., Norway, manufactures and sells a product with 14⁰/₀ K₂O. By the use of fractional precipitation of the dust from the cement kilns it has been shown by the Santa Cruz Portland Co., that it is possible to obtain directly a product with 33⁰/₀ potassium sulphate (18⁰/₀ K₂O). Further research in this direction might give still better results.

Only in this way does it appear possible to compete with the cheap German potash. Processes which as in XI mention the further treatment of low percentage potash dust are less feasible because of the expense and the loss of potash. Of special interest to Norway is perhaps a modified Brown process with electrical furnacing and melting of feldspar with lime; the manufacture of potash in combination with the iron industry (X) has less interest for Norway, as this industry at present is not much developed. However, the results obtained in England do not encourage further experiments in this direction.

In connection with what has been said above, the statistics, especially those from U. S. A., give sufficient data to enable us to form a conclusion. In spite of the exceptional war prices, up to ten times the prices before the war, practically speaking not a ton of potash has been sold in the open market that has been manufactured from silicates by direct processes (I—VIII). As the very good conditions prevailing during the last few years have not led to the discovery of satisfactory processes, one may certainly conclude that this will continue to be the case in the future. Speaking generally, the manufacture of cheap potash as a main product from silicates, such as feldspar, may be considered as an insoluble problem because of the very nature of the case. The cost must always be too high in comparison with the costs of production of the Stassfurt salts. Most inventors seem to disregard the general factors which determine the suitability of a raw product for the cheapest possible mass-production: 1. It must be found in abundance in nature, 2. It must be present in a high percentage or easily concentrable 3. The cost of manufacture must be low.

It will be seen that feldspar only fulfils condition 1. Then, with regard to 2, it is stated from several sources, both in this country and abroad, that feldspar seldom occurs as a pure mineral in large masses. It appears improbable that an effective mechanical separation of minerals such as feldspar can be found. With regard to 3 it is seen that the numerous direct processes do not fill this condition. It is also of importance to notice that first class feldspar as such has a high commercial value, that it always commands a price considerably higher than that of its potash content.

The statistics for the world's production of potash show that this again corresponds to the production before the war, and that Germany has lost her monopoly of potash through the loss of Alsace-Lorraine. Present and future competition on the potash market may be expected to maintain normal prices. The production of potash in the U. S. A. shows a great decrease by the cessation of war prices. It appears, however, that cement potash maintains its position, although the production (about 1 000 tons K_2O) is small in comparison with the large amounts (85 000 tons 1919) which are still lost in the dust from the cement factories. Further developments should be expected in the manufacture of cement, as it is sufficient to use impure feldspar as the only raw-material containing potassium, without any special increase in the cost of production of the cement. Not by its quantity but by its presence the cement potash may prevent any monopoly.

The present possible production of cement potash in Norway (5 000 tons = 700 tons K_2O) is easily assimilated within the country's yearly use of 5 000 tons, mainly German potash (as K_2O). Although Norway's consumption of potash is rather high (about 2 300 kg. per. 1 000 inhabitants) it is not considered advantageous to diminish the import or ignore domestic production.
