

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45499

16a 3/00
Kl. 16, 2

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania precypitatu z roztworów otrzymanych przez rozdziawianie surowych fosforanów za pomocą kwasu azotowego

Patent trwa od dnia 18 lipca 1959 r.

Pierwszeństwo: 28 maja 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

W celu wytworzenia precypitatu (fosforanu dwuwapniowego) zobojętnia się zwykle rozcieńczony kwas fosforowy za pomocą węgla wapniowego lub wodorotlenku wapniowego, względnie zawierający jony wapniowe rozcieńczony kwas fosforowy traktuje się ługiem potasowcowym lub amoniakiem tak dalece, aby uzyskać określoną wartość pH zapewniającą praktycznie całkowite wytrącenie precypitatu. Zamiast kwasu fosforowego można stosować kwaśne roztwory zawierające jony fosforanowe z dodatkiem lub bez dodatku obcych elektrolitów. Znane jest również otrzymywanie fosforanu dwuwapniowego z kwaśnych roztworów, otrzymanych przez rozdziawianie fosforanów, przez zobojętnianie ich za pomocą

amoniaku, mleka wapniowego, wodorotlenku potasowca albo wapniaka CaCO_3 . Kwaśne roztwory fosforanów otrzymuje się np. przez traktowanie surowych fosforanów za pomocą kwasu azotowego. Z roztworów tych przed wytrącaniem precypitatu często oddziela się fluor w celu zwiększenia czystości precypitatu i ułatwienia jego filtracji. Zwłaszcza przy stosowaniu węgla wapniowego CaCO_3 do neutralizacji, otrzymuje się gruboziarnisty, stosunkowo dobrze filtrujący się precypitat wystarczająco rozpuszczalny w cytrynianie. Neutralizację roztworów, otrzymanych przez rozdziawienie kości albo fosforanów surowych za pomocą kwasu solnego, azotowego, fosforowego lub ich mieszanin, za pomocą wapniaka przeprowadza się dotychczas periodycznie w jednym lub w kilku stopniach. Dodawanie kamienia wapiennego następuje w określonych odstępach czasu i trwa dość długo. Wadą tego

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Friedrich Wolf i dr Wolfgang Friedrich.

sposobu jest niespokojny przebieg reakcji, ponieważ zawiesina precypitatu podczas dodawania kamienia wapiennego silnie pieni się, na skutek wydzielania się CO_2 . W związku z tym proponowano stosowanie odpieniaczy.

Przy technicznym otrzymywaniu precypitatu z roztworów uzyskanych przez roztwarzanie surowych fosforanów kwasem azotowym tworzą się produkty, których zawartość P_2O_5 i rozpuszczalność w cytrynianie ulega znacznym wahaniom (od 60—90% rozpuszczalności w cytrynianie). Prawdopodobnie spowodowane to jest tym, że w czasie periodycznego procesu wytrącania precypitatu zmieniają się stale warunki odnośnie wartości pH oraz stężenia jonów fosforanowych i wapniowych. Wytrącone kryształy precypitatu stykają się przez niejednakowe czasokresy z ługiem macierzystym i przechodzą z najpierw wytworzonej postaci metastabilnej $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ całkowicie rozpuszczalnej w cytrynianie, w postaci trwałej CaHPO_4 , która rozpuszcza się w cytrynianie tylko w 60—80%-tach. Ponadto należy nadmienić, że do wyżej wymienionego procesu wytrącania nadają się tylko najlepsze i określone gatunki wapniaka. Usunięcie wyżej wymienionych wad procesu, jak również umożliwienie stosowania gorszych gatunków wapniaka, stanowi postępek techniczny.

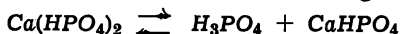
Stwierdzono, że wytrącanie precypitatu z roztworów uzyskanych przez roztworzenie surowych fosforanów kwasem azotowym, najlepiej po uprzednim usunięciu fluoru można przeprowadzić za pomocą wapniaka sposobem ciągłym, najlepiej w ten sposób, że do naczynia korzystnie cylindrycznego i zaopatrzonego we wkładkę korzystnie cylindryczną i w mieszadło ramowe, w którym to naczyniu znajduje się już przereagowana zawiesina precypitatu, wprowadza się w sposób ciągły do przestrzeni ograniczonej wkładką w stosunku stechiometrycznym rozcieńczony wodą albo roztworem azotanu wapniowego roztwór roztwarzający oraz wapniak w postaci sproszkowanej albo w postaci zawiesiny, a przereagowaną zawiesinę precypitatu stale odprowadza się z naczynia reakcyjnego do dodatkowego zbiornika z mieszadłem. Z tego zbiornika dodatkowego, w którym reakcja dobiega końca, odprowadza się stale zawiesinę precypitatu do filtrów obrotowych, na których precypitat oddziela się od ługu zawierającego azotan wapniowy. Wytrącanie precypitatu przeprowadza się w temperaturze 20—80°C, najlepiej 60°C, a wartość pH utrzymuje się w grani-

cach 2,0—5,0 w zależności od ilości dodawanego wapna. Przy wytrącaniu w temperaturze 60°C utrzymuje się pH przy wartości 3,0 w celu uniknięcia tworzenia się związku o wzorze $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. W naczyniu reakcyjnym zawiesina przebywa tylko przez 10 minut, w mieszalniku dodatkowym przeciętnie 30—40 minut. Czas stykania się wytrąconego $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z ługiem macierzystym jest jak widać, stosunkowo krótki i dlatego tylko nieznaczna część precypitatu przechodzi w CaHPO_4 . Urządzenie nadające się do wykonywania sposobu według wynalazku przedstawiono przykładowo na załączonym rysunku.

Na fig. 1 przedstawiono schematycznie urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku w przekroju wraz z przynależnymi urządzeniami zasilającymi, zaś fig. 2 — sam reaktor w widoku z góry.

Urządzenie składa się z cylindrycznego naczynia 1 do wytrącania. W naczyniu do wytrącania osadzona jest cylindryczna wkładka 2 i mieszadło ramowe 3. Przewodem 4 wprowadza się w sposób ciągły do naczynia 1 rozcieńczony roztwór reagujący z wodą i azotanem wapnia, zaś ślimacznica 5 zmielony kamień wapienny względnie zawiesinę węglanu wapnia. Jeszcze nie całkowicie przereagowana zawiesina precypitatu przechodzi do komory poreakcyjnej między ścianami naczynia 1 do wytrącania a cylindryczną wkładką 2. W przestrzeni tej zawiesina precypitatu ma sposobność do dalszego przereagowania. Przereagowaną zawiesinę doprowadza się przelewem 7 skąd odprowadza się ją do filtra obrotowego.

Sposób według wynalazku eliminuje wady, które występują przy periodycznym prowadzeniu procesu. Prędkość doprowadzania roztworu uzyskanego przez roztworzenie oraz wapniaka można tak regulować, aby pienienie zawiesiny w naczyniu reakcyjnym utrzymywane było w dopuszczalnych granicach, przez co zbędne są urządzenia do odpieniania. Ponadto uzyskuje się łatwo filtrujący się precypitat o wysokiej i zawsze jednakowej rozpuszczalności (ponad 90%) w cytrynianie. Wytrącanie precypitatu przebiega zawsze w jednakowych co do miejsca i czasu warunkach z roztworów nieznacznie tylko przesyconych. Dzięki temu otrzymuje się kryształy gruboziarniste. Naruszenia równowagi



jakie mogą występować w sposobie nieciągłym (powodujące między innymi uciekanie piany

z naczynia reakcyjnego) nie są możliwe przy zastosowaniu nowego sposobu, gdyż postępując według wynalazku, pracuje się jakby stale w końcowej fazie sposobu periodycznego.

Wydzielanie się kwasu węglowego z zawiesiny przebiega równomiernie i bez opóźnień. W sposobie według wynalazku wydajność urządzenia na jednostkę objętości i czasu jest 3—5 razy większa w porównaniu do sposobu periodycznego. Na 1 objętość urządzenia można otrzymać w ciągu godziny 200—500 g precypitatu (suchego).

Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość stosowania do wytrącania precypitatu wapniaka drugiego gatunku i technicznego wapna odpadowego, podczas gdy do procesu periodycznego wymagany jest natomiast wapniak pierwszego gatunku (gatunek karbidowy).

Przykład. Do zbiornika reakcyjnego przedstawionego na rysunku, o pojemności 50 l, wypełnionego przereagowaną zawiesiną precypitatu, doprowadza się w sposób ciągły w czasie mieszania w temperaturze 60°C 422 g roztworu uzyskanego przez rozтворzenie fosforanu (5,98% wagowych P_2O_5 , 14,5% wagowych CaO w postaci $Ca(NO_3)_2$ i 0,2% wagowych F , około 1% wagowych wolnego HNO_3 pozostałego z roztwarzania) (na godzinę i 42,3 kg wapniaka) odpadkowy ($CaCO_3$) z produkcji siarczanu amonu na godzinę. Mieszalnik dodatkowy posiada pojemność 200 l. Czas przepływu strumienia reakcyjnego przez całą aparaturę wynosi przeciętnie 47 minut. Po odsączeniu wydzielonego precypitatu pozostaje roztwór azotanu wapniowego. — $(Ca/NO_3)_2$ — o składzie: 12,5% wagowych CaO , 0,046% wagowych P_2O_5 i 8.10⁻³% wagowych F . Otrzymany precy-

pitat wykazuje 94% rozpuszczalności w cytrynianie, jeśli jest suszony w temperaturze poniżej 100°C. Zawartość P_2O_5 wynosi 39,2%, a zawartość fluoru 0,76%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania precypitatu z roztworów, otrzymywanych przez roztwarzanie kwasem azotowym surowych fosforanów zwłaszcza uprzednio pozbawionych fluoru, za pomocą wapniaka, znamieny tym, że do najlepiej cylindrycznego naczynia reakcyjnego, zaopatrzonego w najlepiej cylindryczną wkładkę i mieszadło ramowe, w którym znajduje się przereagowana już zawiesina precypitatu, doprowadza się w sposób ciągły w stosunku stechiometrycznym do przestrzeni ograniczonej wkładką cylindryczną roztwór otrzymany przez roztwarzanie fosforanów rozcieńczony wodą albo roztworem azotanu wapniowego oraz wapniak w postaci sproszkowanej, albo w postaci zawiesiny, a przereagowaną zawiesinę precypitatu stale odprowadza z naczynia reakcyjnego i doprowadza do mieszalnika dodatkowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że prędkość doprowadzania roztworu uzyskanego przez roztwarzanie oraz wapniaka reguluje się tak, aby pienienie zawiesiny w naczyniu reakcyjnym utrzymywane było w dopuszczalnych granicach.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

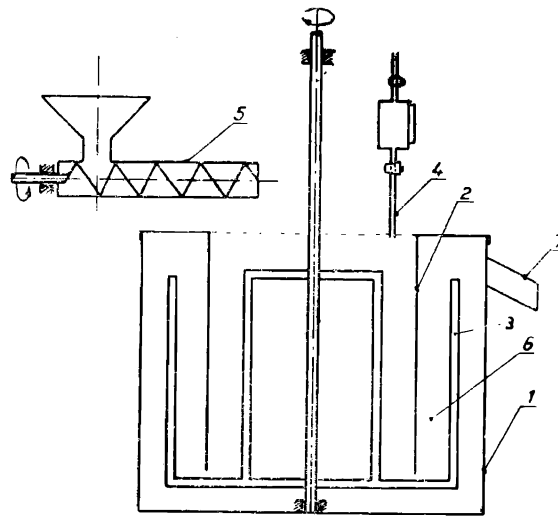


Fig. 1

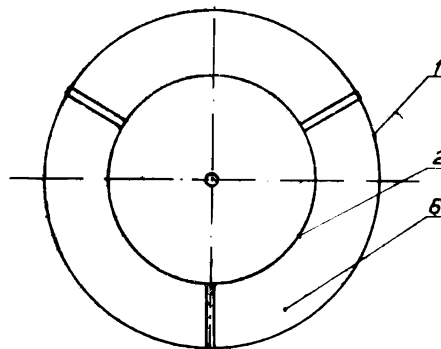


Fig. 2

