



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133584

(51) Int. Cl.² C 01 D 9/12

(21) Patenisøknad nr. 1903/70

(22) Inngitt 19.05.70

(23) Løpedag 19.05.70

(41) Alment tilgjengelig fra 24.11.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.02.76

(30) Prioritet begjært 22.05.69, Italia, nr. 17178 A/69

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av kaliumnitrat.

(71)(73) Søker/Patenthaver MONTECATINI EDISON S.P.A.,
31, Foro Buonaparte, Milano,
Italia.

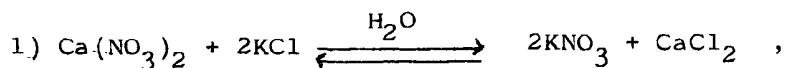
(72) Oppfinner VERONICA, GIACINTO,
Novara, Italia.

(74) Fullmektig Siv. ing. Brynjulf Aarum,
Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD patent nr. 414597 (12 1 9/12); 572722 (12 1 9/12)
US patent nr. 2594723 (23-295)
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 1957,
sidene 547-548.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved fremstilling av kaliumnitrat, og mere spesielt en fremgangsmåte ved fremstilling av kaliumnitrat fra kalsiumnitrat og kaliumklorid.

Det er kjent at det er mulig å fremstille kaliumnitrat fra kalsiumnitrat og kaliumklorid i form av en fast fase i en vandig likevektsoopløsning av disse salter, ved den følgende reaksjon:



fulgt av en adskillelse av kaliumnitrat ved en temperatur mellom -10° og $+20^\circ\text{C}$, fortrinnsvis ved ca. 0°C .

Selv ved den sist angitte temperatur er imidlertid

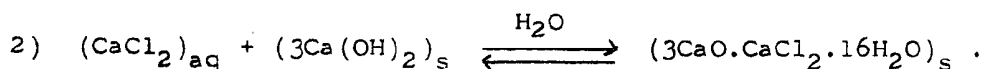
133584

2

utbyttet av utfelt KNO_3 bare 60%, og likevektssoppløsningen må derfor viderebehandles for å utvinne de gjenværende ønskede ioner (K^+ og NO_3^-).

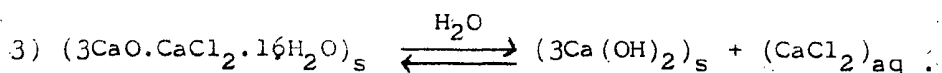
Det er kjent å anvende en rekke fremgangsmåter for denne utvinning, f.eks. inndampning eller inndampning og utfelling av et dobbeltsalt ($\text{KNO}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) som resirkuleres (britisk patentskrift nr. 1.007.297), eller ved å anvende alifatiske alkoholer for å gjøre KNO_3 uoppløselig (tysk patentskrift nr. 606.385), etc.

For å øke utbyttet av kaliumnitrat fjernes ifølge tysk patentskrift nr. 572.722 kalsiumklorid fra likevektssoppløsningen. Dette gjøres ved å tilsette noe kalsiumhydroxyd til oppløsningen for omsetning med CaCl_2 , hvorved dannes et oxyklorid med lav oppløselighet i overensstemmelse med den følgende reaksjon:



Etter at reaksjonen 2) er over, kan likevektssoppløsningen 1) igjen anvendes for oppløsning av kalsiumnitrat og kaliumklorid for derved å øke utbyttet av kaliumnitrat i form av en fast fase.

Det derved dannede oxyklorid vil deretter spaltes i på hverandre følgende trinn med et overskudd av vann i overensstemmelse med reaksjonen:



Den leskede kalk tilbakeføres til reaksjonen 2) mens CaCl_2 -oppløsningen er et avfallsprodukt fra prosessen. Det sist angitte forekommer derfor å bli dannet ved den sykliske rekkefølge av reaksjon 1), 2) og 3).

Selv om denne fremgangsmåte har vært kjent ganske lenge (1933), har den hittil ikke lett kunnet anvendes innen industrien på grunn av at oxykloridet utfelles i form av meget tynne nåler og derved fører til dannelse av oppslemninger med dårlige egenskaper hva gjelder dekanterbarhet og filtrerbarhet. Etter filtrering danner det faste oxyklorid en svampaktig masse som holder tilbake store mengder av kontaktoppløsning og derved en del nyttige salter (kalsiumnitrat og kaliumklorid), og dette gjør det nødvendig å anvende store mengder vaskevann for å utvinne disse. Det innføres på denne måte et overskudd av vann i prosessen sammenlignet med det vann som fjernes fra denne (i form av hydratiseringsvann for oxykloridet og vann som fukter med det dannede KNO_3), og det er derfor nødvendig å fordampe 1 - 2 deler vann pr. del dannet nitrat, som

angitt i tysk patentskrift nr. 572.722. Nødvendigheten av å gjennomføre en fordampning og den vanskelige håndtering av et salt i form av finkelte krystaller gjør fremgangsmåten økonomisk ulønnsom.

Det tas ved oppfinnelsen hovedsakelig sikte på å tilveiebringe en syklisk fremgangsmåte ved fremstilling av kaliumnitrat ved anvendelse av den ovenfor angitte reaksjonsrekkefølge, men ved unngåelse av å måtte anvende en fordampning.

Det tas ved oppfinnelsen dessuten sikte på å gjøre behovet for varmeenergi for oppvarming eller avkjøling av systemet under de forskjellige trinn av fremgangsmåten så lavt som mulig.

Det tas ved oppfinnelsen dessuten sikte på å sikre spesielt høye omdannelsesutbytter for K^+ og NO_3^- (de utnyttbare ioner i det anvendte råmateriale) i form av teknisk kaliumnitrat med en titer på over 96% i forhold til den støkiometriske sammensetning.

Det tas ved oppfinnelsen dessuten sikte på i det vesentlige å opprettholde de ovenfor angitte høye utbytter selv ved anvendelse av råmaterialer med lav renhet, som f.eks. industrielt fremstilt kalsiumnitrat og kaliumklorid.

Oppfinnelsen angår derfor en fremgangsmåte ved fremstilling av KNO_3 fra KCl og $Ca(NO_3)_2$ i en resirkuleringsoppløsning under dannelse av fast KNO_3 som fraskilles ved en temperatur mellom $-10^\circ C$ og $+20^\circ C$, og hvor det til den gjenværende oppløsning tilsettes kalk til minskning av kalsiumkloridinnholdet i resirkuleringsoppløsningen for ved en temperatur som er $5-15^\circ C$ høyere enn den som anvendes ved fraskillelsen av KNO_3 , å danne et bunnfall av kalsiumoxyklorid, $CaCl_2 \cdot 3CaO \cdot 16H_2O$, og 1-5 vekt% fri kalk som skilles fra oppløsningen som resirkuleres for ytterligere omsetning av KCl og $Ca(NO_3)_2$ under dannelse av fast KNO_3 , og fremgangsmåten er særpreget ved at kalsiumoxykloridet utfelles i krystallinsk form i nærvær av en fast fase i det vesentlige bestående av kalsiumoxyklorid og 1-5 vekt% fri kalk, idet klorionkonsentrasjonen i den flytende fase holdes mellom +5 og -5 g/l i forhold til metningskonsentrasjonen for klorioner i den flytende fase.

Det har vist seg at ved å anvende de ovenfor angitte betingelser utfelles oxykloridet i form av grove krystaller med prismeform til kubisk form og med en partikkelstørrelse av ca. 0,1 mm og som lett kan dekanteres og skilles fra moderluten (ved filtrering eller sentrifugering).

En liten mengde vaskevæske er tilstrekkelig til å fjerne de utnyttbare salter som hefter til oxykloridkrystallene.

Reaksjonen 2) utføres ved en temperatur som er $5-15^\circ C$ høyere enn temperaturen under fraskillelsen av kaliumnitratet. På denne måte unngås det at kaliumnitratet utfelles på grunn av en

fjernelse av vann fra den flytende fase, idet denne fjernelse skyldes hydratisering av oxykloridet. -

Ved en slik krystallisering vil selvfølgelig en langt større mengde vaskevann forbrukes enn den mengde som er nødvendig og tilstrekkelig for fjernelse bare av den vedheftende lut.

Stigningen i temperatur fra reaksjon 1) til reaksjon 2) er i hvertfall spontan på grunn av reaksjons 2) positive varmetoning, og det er derfor ikke nødvendig å tilføre varme utenfra for å oppnå den ovenfor angitte temperaturforskjell, men det kan derimot av og til være nødvendig med en avkjøling.

Under reaksjonen må en merkbar overmetning eller undermetning av CaCl_2 i den flytende fase unngås i forhold til den konsentrasjon som skal foreligge i likevekt med den faste fase $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ved en viss temperatur.

Likevektskonsentrasjonen er også avhengig av typen av den faste fase. Det kan i en fast fase bestående av oxyklorid og frikalk være en konsentrasjon av CaCl_2 i den flytende fase som er betraktelig lavere enn den som dannes når den faste fase praktisk talt bare består av oxyklorid. En konsentrasjon av klorioner av 60 - 70 g/l i moderluten er tilstrekkelig til å bevare de ovenfor angitte betingelser over hele det temperaturområde fra 10°C til 20°C som utfellingen av oxykloridet fortrinnsvis utføres ved.

Ved den foretrukne utførelse av omsetningen 2) innføres kontinuerlig to adskilte strømmer bestående av henholdsvis kalken og den flytende fase ifølge reaksjonen 1) i en likevektssuspensjon ifølge 2) som holdes ved en konstant temperatur, idet tilsetningshastigheten for reaktantene reguleres slik at konsentrasjonen av CaCl_2 i den flytende fase hele tiden holder seg praktisk talt uforandret. Dvs. at det foretrekkes å tilføre reaktantene i målte mengder på en slik måte at konsentrasjonen av klorionene holdes praktisk talt konstant.

Det gås i alle tilfeller frem slik at konsentrasjonen ikke vil være mer forskjellig enn 5 g/l fra konsentrasjonen ved metning. De tre diagrammer ifølge fig. 1 viser hvorledes konsentrasjonen av klorionene forandrer seg under reaksjonen 2) ved en arbeidstemperatur av 10°C for konsentrasjoner av CaCl_2 som henholdsvis er lavere enn (fig. 1a), større enn (fig. 1b) og praktisk talt lik (fig. 1c) likevektskonsentrasjonen ved 10°C . Denne er representert ved den vannrette stiplede linje (63 g/l Cl^-).

Kurven på fig. 1a ble oppnådd ved å gå ut fra en suspensjon

med sin flytende fase i likevekt med kalsiumoxyklorid ved 10°C . Til denne ble først hele den teoretisk nødvendige kalkmengde for utfelling av en viss mengde CaCl_2 tilsatt, og deretter ble CaCl_2 -oppløsningen tilsatt i løpet av 100 minutter. Klorionkonsentrasjonen øket gradvis inntil den nådde 65 g/l. De dannede kalsiumoxykloridkrystaller er gjengitt ved fotografiet a).

Kurven ifølge fig. 1b ble oppnådd ved til suspensjonen med sin flytende fase i likevekt med oxyklorid først å tilsette hele mengden av CaCl_2 , hvorefter kalken gradvis ble tilsatt i løpet av 100 minutter ved en temperatur av 10°C . Krystallene var ennå mere findelte enn i det foregående tilfelle (se fotografi b).

Kurven ifølge fig. 1c ble oppnådd ved samtidig og gradvis å sette CaCl_2 -oppløsningen og kalken i stökiometrisk mengde til oppløsningen med sin flytende fase i likevekt med oxykloridet, idet de foreliggende likevektsbetingelser i det vesentlige ble overholdt. Det ble derved dannet store krystaller som vist på fotografiet c).

Det er ifølge oppfinnelsen også mulig å tilsette små mengder (0,1 - 0,3 g/l, beregnet som oxyder) av treverdige metallsalter, som salter av Al, Fe, Cr, fortrinnsvis i form av nitrater, til oppløsningen. Det har i virkeligheten vist seg at de oxykloridkrystaller som ble dannet i nærvær av disse salter i oppløsningen var mere tilbøyelige til å anta en kubisk form da utviklingen av fase 010 på bekostning av fase 100 begunstiges, og dette fremgår av fotografiet d) av disse krystaller.

Ved en sammenligning mellom fotografiet d) og fotografiet c) fremgår det at de i nærvær av treverdige metallsalter dannede krystaller er større og mer kubiske enn de som dannes i fravær av disse metallsalter.

Reaksjonen 3) utføres også uten noen utvendig tilførsel eller fjernelse av varme. Reaksjonen ledes i overensstemmelse med de samme prinsipper som er vist i forbindelse med reaksjonen 2), dvs. ved å tilføre oxykloridet og vannet inn i en likevektsoppslemning med en fast fase av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ med slike strømningshastigheter og forhold at likevektsbetingelsene praktisk talt holdes konstante.

Det oppnås på denne måte en godt krystallisert kalk, og dette byr på den fordel at det er nødvendig med en mindre mengde vann for reaksjonssyklusen fordi kalkens fuktighet bare er ca. 25 - 30 % sammenlignet med ca. 50% av en vanlig lesket kalk. Dessuten minskes ved anvendelsen av godt krystallisert kalk for reaksjonen

2) utvekslingsoverflatene mellom fast stoff og væske som selve reaksjonen finner sted ved, og antallet oxykloridkjerner dannet pr. tidsenhet nedsettes. Det er imidlertid gunstig at kalkens partikkelstørrelse ikke er over 0,2 mm for ikke i for sterk grad å forsinke reaksjonen 2).

Foreliggende fremgangsmåte vil bli nærmere beskrevet i forbindelse med en foretrukket utførelsesform under henvisning til fig. 2.

Trinn I: Kalsiumnitrat og kaliumklorid fra henholdsvis 1 og 2 settes til en resirkulert oppløsning 8 + 9 (se nedenfor) hovedsakelig inneholdende Ca-, K-, NO_3^- og Cl-ioner og som kommer fra trinn II og strømmer over i 3, i en slik mengde og i et slikt forhold at det dannes en fast fase i det vesentlige bestående av KNO_3 som ved 4 fraskilles ved filtrering eller sentrifugering og deretter uttømmes igjennom 5. Væsken strømmer gjennom 17 til trinn II. Det er på dette punkt mulig å vaske det fraskilte faste stoff og å bringe vaskevannet sammen med moderlutene for KNO_3 .

Da kalsiumnitratet som regel innføres i form av tetrahydratet, er volumet til den dannede flytende fase større enn for den resirkulerte utgangsolpløsning, og dette skyldes hovedsakelig tilsetningen av vann.

Blandingen i trinn I kan fremstilles varm, men den må deretter avkjøles for å oppnå en tilfredsstillende fraskillelse av KNO_3 på grunn av dettes høye varmeoppløselighetskoeffisient. Det har vist seg at en temperatur av -10°C til $+20^\circ\text{C}$, fortrinnsvis $0 - 10^\circ\text{C}$, tilfredsstillende de praktiske krav.

Dersom kalsiumnitratet er dannet ved oppslutning av fosfatstener med HNO_3 og ved fraskillelse av kalsiumnitratet ved avkjøling (Odda-prosessen etc.) og derved inneholder forurensninger, som fosfor og fluor som ved overføring til det påfølgende trinn ville hindre jevn vekst av oxykloridkrystallene, forandres det første trinn av fremgangsmåten ved at til å begynne med bare kalsiumnitratet tilsettes. Dette oppløses fullstendig uten at det er nødvendig med oppvarming, og den dannede oppløsning behandles deretter med den nødvendige mengde kalk for utfelling av de ovenfor angitte forurensninger som deretter fjernes ved filtrering. Kaliumklorid settes deretter til den dannede klare oppløsning. Det er mulig å anvende teknisk KCl (60-62% K_2O) med NaCl som den vesentligste forurensning. Når arbeidsbetingelsene er blitt nådd,

kan i virkeligheten største-parten av natrium-ionene fjernes sammen med kalsiumkloridoppløsningen som uttømmes gjennom 15, hvorved kaliumnitratet ikke vil inneholde mer enn 0,2 - 0,3 vektprosent Na_2O .

Trinn II: Oppløsningen 17 fra trinn I sammen med eventuelt vaskevann for KNO_3 blandes i 6 med kalken som kommer gjennom 13 fra den spaltning av oxykloridet som utføres i trinn III, og med en liten ytterligere mengde kalk 16 for å kompensere de tap som skyldes oppløsning. Den samlede kalkmengde avpasses i overensstemmelse med stökiometrien ifölge reaksjon 2) etter den mengde nytt CaCl_2 som dannes i trinn I og som tilsvarer den fremstilte mengde KNO_3 . Det er i alle tilfeller gunstig å gå frem på en slik måte at den frie kalk etter utfelling ikke utgjör mer enn 5 vektprosent av den faste fase av kalsiumoxyklorid som dannes. Mengden av hydratiseringsvann for oxykloridet må balanseres mot det vann som innføres i reaksjonssyklusen sammen med kalsiumnitratet, kalken og vaskevæsken.

For å minske vaskingen av oxykloridet må dette mellomsalt dannes i form av godt utviklede krystaller med bare en liten mengde vedheftet reaksjonsoppløsning. Hvis ikke vil en begrensning av vaskevannet for å gi den riktige balanse i reaksjonssyklusen føre til et for sterkt tap av nyttige ioner ved at disse hefter til oxykloridet.

Ved anvendelse av de ovenfor angitte betingelser er utfellingen av oxykloridet avsluttet etter 1 - 3 timer, og den dannede oppslemning tilføres deretter til et fortykningsapparat. Det avsatte salt blir deretter fraskilt ved filtrering eller fortrinnsvis ved sentrifugering ved 7 og blir deretter vasket i 7' med en del (14) av den uttømte oppløsning (12) fra trinn III.

Ifölge en foretrukken utførelsesform av vaskingen innføres en del av vaskevæsken i den avsatte oppslemning som skal sentrifugeres, idet den gjenværende del av væsken deretter sprøytes på det salt som oppsamles i sentrifugen. Den i dette trinn dannede flytende fase (resirkuleringsvann 8 + 9 bestående av moderlut 8 fra utfellingen av oxykloridet pluss vaskevannet 9) føres tilbake til trinn I.

Trinn III: Den faste fase fra trinn II gjennom 18 spaltes ved 10 med vann 19, fortrinnsvis ved værelsestemperatur og i et slikt forhold at det dannes en likevektsoopløsning som etter en kontakttid av 1 - 3 timer strömmet ut ved 12 og inneholder 80-100

g/l CaCl_2 . Det er imidlertid om nødvendig også mulig å oppnå mer konsentrerte oppløsninger enten ved å øke temperaturen eller, ved værelsestemperatur, ved først å utføre en spaltning i nærvær av en fast fase bestående av kalk og oxyklorid, for deretter adskilt å avslutte spaltningen.

Det faste Ca(OH)_2 skilles ved 11 fra CaCl_2 -oppløsningen.

En del (11) av den derved oppnådde oppløsning 12 anvendes for vasking av oxykloridet fra 14. Den gjenværende del av oppløsningen som uttømmes gjennom 15, betraktes som vrakmateriale ved foreliggende fremgangsmåte. Den inneholder de fremmedsalter som hefter til oxykloridet og praktisk talt hele mengden kalsiumklorid som er tilstede i dette, og den er dessuten mettet med Ca(OH)_2 i en mengde av ca. 2 g/l ved værelsestemperatur. Denne oppløsning fjerner de K^+ - og NO_3^- -ioner som ikke gjenvinnes i prosessen, i en gjennomsnittlig mengde av henholdsvis 3 - 4% og 5 - 6% i forhold til utgangsreaktantene KCl og $\text{Ca(NO}_3)_2$.

Utbyttene er for K 96 - 97% og for NO_3 94 - 95%. Det kan fås lavere utbytter dersom det er nødvendig på forhånd å rense det anvendte kalsiumnitrat, selv om de små mengder av K^+ - og NO_3^- -ioner som fjernes under rensingen kan utnyttes på et annet sted, f.eks. for salpetersyre-oppslutningen av råfosfatet som anvendes for fremstilling av det som utgangsmateriale anvendte kalsiumnitrat.

EKSEMPEL 1

Det ble anvendt en utgangsolpløsning 17 (1000 l = 1340 kg) oppnådd ved fraskillelsen av fast KNO_3 ved 0°C og med følgende sammensetning:

216,5 g/l CaCl_2 , 116 g/l $\text{Ca(NO}_3)_2$ og 150 g/l KNO_3 . Oppløsningen ble i løpet av 2 timer tilført en oppslemning A i likevekt med oxyklorid (den flytende fase inneholdt: 113 g/l CaCl_2 , 182 g/l $\text{Ca(NO}_3)_2$, 164,5 g/l KNO_3 og 5-10 g/l andre mindre bestanddeler) og holdt ved 10°C sammen med en blanding av 375 kg resirkulert kalk (Ca(OH)_2 -innhold: 70,5%) og 11 kg ny kalk (Ca(OH)_2 -innhold: 50%). Blandingen av resirkulert kalk og ny kalk ble tilført i form av en suspensjon i en oppløsning 8 som kom fra filtreringen av oxyklorid og som hadde den ovennevnte likevektssammensetning av 1 vektdel kalk pr. 1,5 vektdeler oppløsning.

Kalksuspensjonen ble holdt ved 15 - 20°C for å unngå reaksjoner mellom de to faser.

Under utfellingen av oxykloridet var det nødvendig å

fjerne en del av varmen på grunn av reaksjonens varmetoning, og dette kunne økonomisk gjøres ved å utnytte den mottatte varmetoning til spaltningsreaksjon. Etter at utfellingen av oxykloridet var ferdig, ble oppslemningen dekantert og sentrifugert, og den fortykkede oppslemning ble deretter vasket idet det som vaskevann ble anvendt ~~den~~ som er angitt i 9 på skjemaet ifølge fig.2).

På denne måte ble det fra de 1000 l utgangsuppløsning dannet 1125 kg (875 l) resirkuleringsoppløsning 8 + 9 med den samme sammensetning som oppslemningens A væskefase, og 772 kg oxyklorid med den følgende sammensetning i vektprosent:

$\text{CaCl}_2 = 17,05\%$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 0,9\%$, $\text{KNO}_3 = 0,8\%$,
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 36,5\%$ og $\text{H}_2\text{O} = 46,1\%$.

Til disse 875 l av likevektsoopløsningen 8 + 9 ble ved 10°C 272 kg rent $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ og 161 kg rent KCl tilsatt. For å påskynde utvekslingsreaksjonen mellom de angitte salter var det gunstig å anvende svak oppvarming, f.eks. til $15 - 20^\circ\text{C}$. Ved avkjøling av oppslemningen til 0°C og fraskillelse av det utfelte KNO_3 ble det oppnådd 1308 kg (955 l) oppløsning 17 og 250 kg salt. Dette hadde følgende sammensetning i vektprosent:

$\text{Cl} = 1,3$, $\text{Ca} = 1,7$, $\text{K}_2\text{O} = 41,0$, $\text{NO}_3 = 57,1$ og $\text{H}_2\text{O} = 5,6$. Ved vasking av saltet med 30 kg vann ble dets sammensetning forandret til: $\text{Cl} = 0,7$, $\text{Ca} = 1,0$, $\text{K}_2\text{O} = 43,0$, $\text{NO}_3 = 58,5$ og $\text{H}_2\text{O} = 4,0$ tilsvarende 96,5% av KNO_3 basert på det tørre produkt.

Vaskeoppløsningen (45 l) ble satt til 955 l av moderluten ved 0°C , og utgangsuppløsningens 17 volum og sammensetning ble derved gjenopprettet. Oxykloridet ble spaltet med ca. 1200 kg vann, og dette ga 375 kg kalk for resirkulering og ca. 1400 l vrakoppløsning (som strömte ut ved 12), hvorav 140 l ble anvendt for vaskingen av oxykloridet.

Utbyttet for omdannelsen til KNO_3 var 97,2% basert på K and 94,7% basert på NO_3 .

Det utfelte kalsiumoxyklorid hadde overveiende kubisk form og følgende kornstørrelsesfordeling:

over 0,25 mm	9 %
0,25 - 0,15 mm	15,9 %
0,15 - 0,09 mm	38,9 %
0,09 - 0,06 mm	10,2 %
under 0,06 mm	resten

EKSEMPEL 2

Utfellingen av oxykloridet ble utført ved de samme betingelser som i eksempel 1, men med den forskjell at den anvendte

oppløsning 8 + 9 ifølge skjemaet fig. 2 også inneholdt en liten mengde aluminiumnitrat tilsvarende 0,24 g/l beregnet som Al_2O_3 . Den anvendte kalk besto av 368 kg resirkulert materiale 13 med et innhold av 71,5% kalk idet resten var vann, og 33 kg ny kalk 16 inneholdende 50% kalk. Etter vasking med 120 l vrakoppløsning 14 veide det derved dannede oxyklorid 785 kg og hadde følgende sammensetning i vektprosent:

$\text{CaCl}_2 = 17,9$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 0,5$, $\text{KNO}_3 = 0,4$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 35,9$ og $\text{H}_2\text{O} = 45,0$. Det hadde følgende kornstørrelsesfordeling:

over 25 mm	2,3 %
0,25 - 0,16 mm	15,0 %
0,16 - 0,09 mm	44,1 %
0,09 - 0,06 mm	16,7 %
mindre enn 0,06 mm	resten

Den flytende fase 8 i likevekt med det ovennevnte oxyklorid dannet sammen med vaskevæsken 9 resirkuleringsvannet 8 + 9. Dette utgjorde 1105 kg (855 l) og hadde følgende sammensetning i g/l: $\text{CaCl}_2 = 101$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 190$, $\text{KNO}_3 = 172$. Kalk og andre mindre mengder av andre bestanddeler = 7,5 og $\text{H}_2\text{O} = 821$.

I den ovennevnte oppløsning 8 + 9 ble det ved 10° oppløst 317 kg kalsiumnitrat som var dannet ved oppslutningen av råfosfat med salpetersyre og som hadde følgende sammensetning i vektprosent: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 63,8$, fri $\text{HNO}_3 = 2,0$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$, F = 0,25 og $\text{H}_2\text{O} = 31,5$. Den dannede oppløsning ble deretter tilsatt 13 kg resirkulert kalk for utfelling av forurensningene som ble oppsamlet i form av et bunnfall som veide 38 kg og hadde følgende sammensetning i vektprosent: Ca = 14,3, Cl = 3,9, $\text{K}_2\text{O} = 4,0$, $\text{NO}_3 = 13,2$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 8,1$, F = 1,0 og $\text{H}_2\text{O} = 50,0$.

Etter filtrering av det ovennevnte bunnfall ble 188 kg teknisk KCl (renhet: 97 vektprosent, hovedforurensning: NaCl) satt til filtratet. Etter den dobbelte utvekslingsreaksjon ble oppslemningen avkjølt til 0°C, og kaliumnitratet i en mengde av 258 kg ble fraskilt og vasket med 35 kg vann og hadde følgende sammensetning i vektprosent: Ca = 0,5, Cl = 1,2, Na = 0,3, $\text{K}_2\text{O} = 42,8$, $\text{NO}_3 = 58,1$ og $\text{H}_2\text{O} = 4,2$, tilsvarende 96,1% KNO_3 på tørr basis.

Sammensetningen og mengden av den derved dannede væskefase 17 bestående av likevektsoppløsning ved 0°C og vaskevann tilsvarte den for igangsettelsen av prosessen anvendte oppløsning.

Utbyttet var 95,3% basert på K^+ og 93,6% basert på NO_3^- .

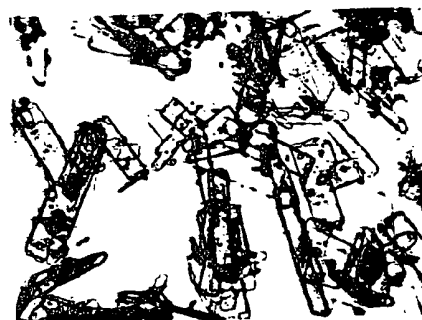
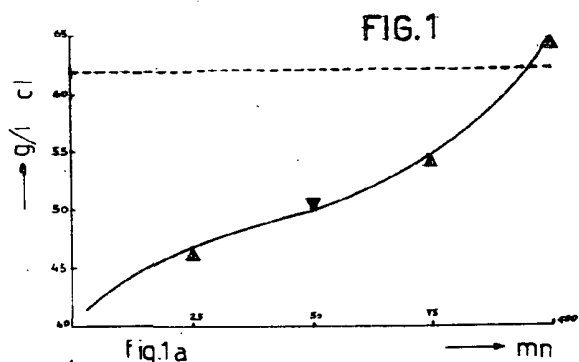
Ved imidlertid å anvende det ved rensingen dannede bunnfall, f.eks. ved å føre det tilbake til prosessen hvorfra kalsiumnitrattet oppnås, kan disse utbytter imidlertid økes til henholdsvis 96,5% og 96,7%.

Det fremstilte oxyklorid ble spaltet med ca. 1300 kg vann, hvorved 381 kg kalk (Ca(OH)_2 -innhold: 71,5%) og 1700 kg vrakoppløsning 12 ble dannet.

P a t e n t k r a v

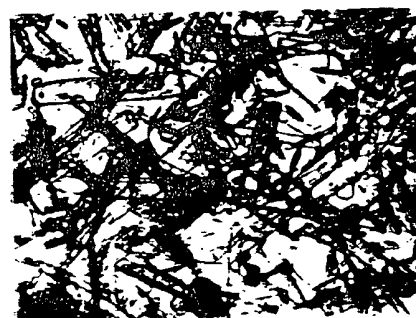
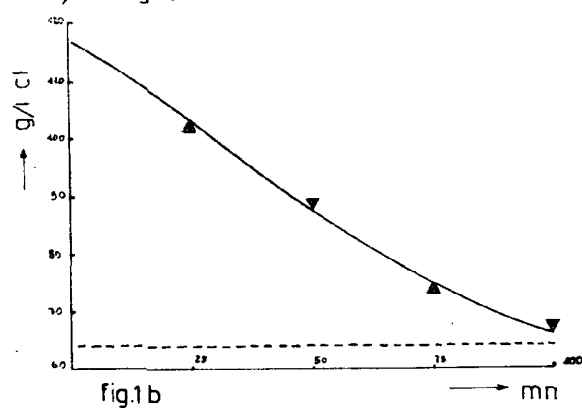
1. Fremgangsmåte ved fremstilling av KNO_3 ved omsetning av KCl og $\text{Ca(NO}_3)_2$ i en resirkuleringsoppløsning under dannelsen av fast KNO_3 som fraskilles ved en temperatur mellom -10°C og $+20^\circ\text{C}$, og hvor det til den gjenværende oppløsning tilsettes kalk til minskning av kalsiumkloridinnholdet i resirkuleringsoppløsningen for ved en temperatur som er $5 - 15^\circ\text{C}$ høyere enn den som anvendes ved fraskillelsen av KNO_3 , å danne et bunnfall av kalsiumoxyklorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, og 1-5 vekt% fri kalk som skilles fra oppløsningen som resirkuleres for ytterligere omsetning av KCl og $\text{Ca(NO}_3)_2$ under dannelsen av fast KNO_3 , k a r a k t e r i s e r t v e d at kalsiumoxykloridet utfelles i krystallinsk form i nærvær av en fast fase i det vesentlige bestående av kalsiumoxyklorid og 1-5 vekt% fri kalk, idet klorionkonsentrasjonen i den flytende fase holdes mellom +5 og -5 g/l i forhold til metningskonsentrasjonen for klorioner i den flytende fase.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1 hvor oxykloridet utfelles ved en temperatur av $10-20^\circ\text{C}$, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i den flytende fase opprettholdes en klorionkonsentrasjon av 60-70 g/l.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det til den oppløsning hvorfra oxykloridet utfelles, tilsettes salter, fortrinnsvis nitrater, av de treverdige metaller Al, Fe og Cr i en mengde av 0,1-0,3 g/l, beregnet som oxyder.

133584



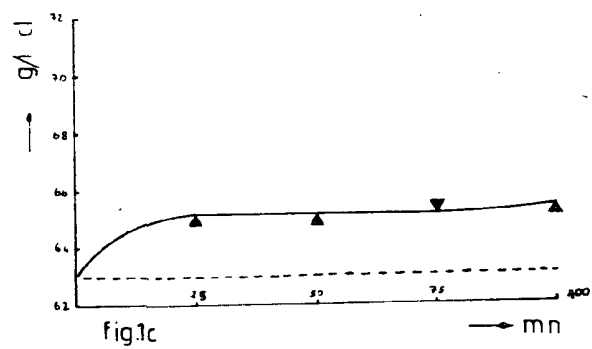
110 x

a



110 x

b



110 x

c



110 x

fig.1d

133584

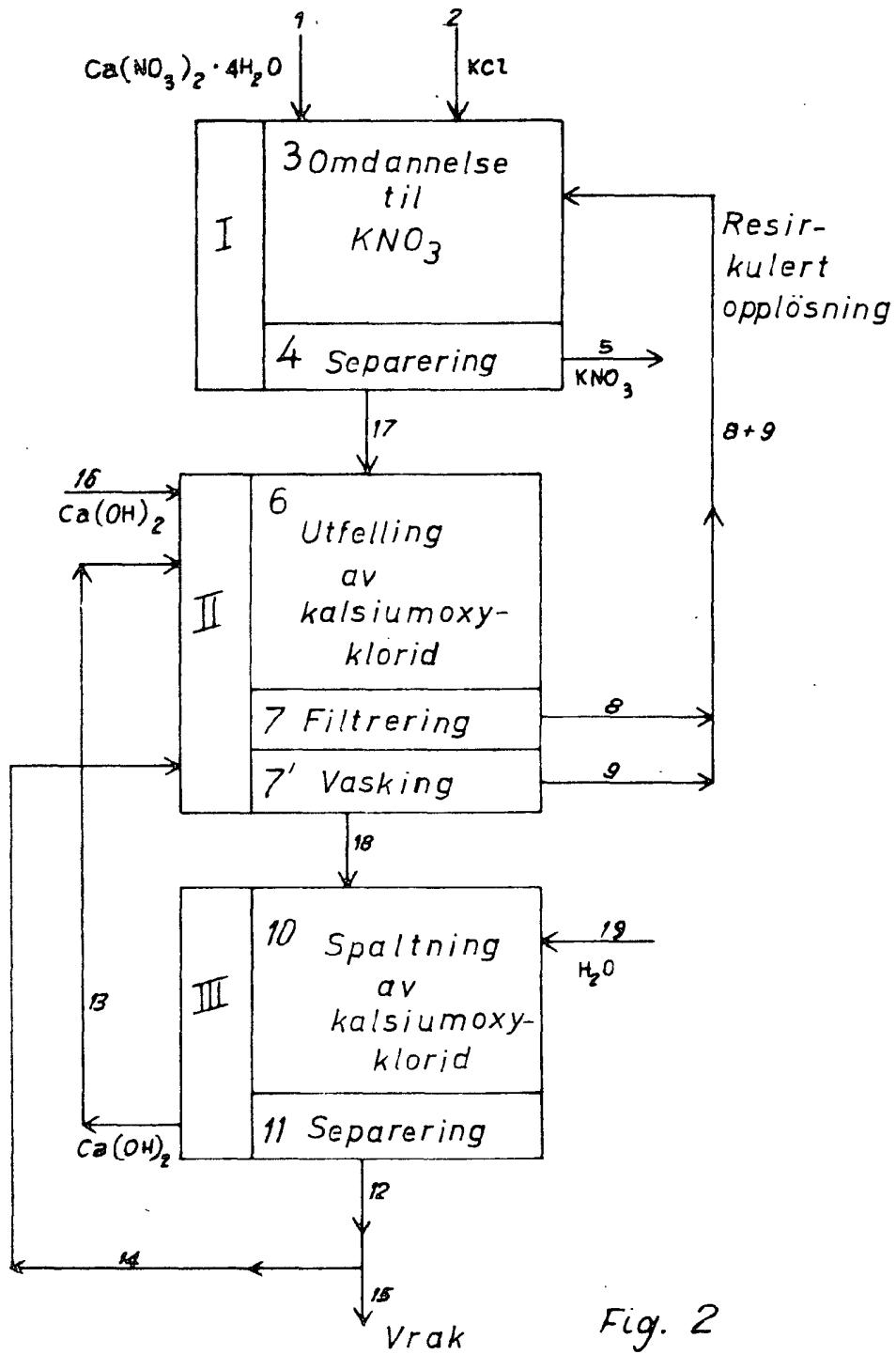


Fig. 2