

Warszawa, 22 kwietnia 1939 r.

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

16a 3/00

Nr 28065.

Kl. 16, 2.

Kunstdünger Patent Verwertungs Aktiengesellschaft
(Glarus, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania fosforanu dwuwapniowego i roztworu azotanu wapniowego.

Zgłoszono 19 maja 1937 r.

Udzielono 20 lutego 1939 r.

Pierwszeństwo: 13 czerwca 1936 r. (Szwecja).

Fosforan dwuwapniowy $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wytwarzano dotychczas przemysłowo prze-
ważnie w ten sposób, że surowy fo-
sforan rozpuszczano w rozcieńczonym
kwasie solnym, po czym strącano fosforan
dzuwapniowy przez dodawanie wapna i
oddzielano od słabego roztworu chlorku
wapniowego, który wylewano jako bezuży-
teczny. Z tego powodu traci się kwas sol-
ny, a jako jedyny użyteczny produkt
otrzymuje się fosforan dwuwapniowy.

Próbowano również wytwarzać fosforan
dzuwapniowy w ten sposób, że surowy
fosforan rozpuszczano w kwasie azotowym
i strącano kwas fosforowy za pomocą wap-
na lub węglanu wapnia, dzięki czemu o-

trzymywano osad fosforanu dwuwapnio-
wego i roztwór azotanu wapniowego.

Przy tym postępowaniu trzeba wytwa-
rzać dość znacznie stężony roztwór azota-
nu wapniowego, ponieważ w przeciwnym
razie koszty wyparowywania bardzo obciążają przeróbkę. Dotychczas nie można było osiągnąć pomyślnych wyników, ponie-
waż fosforan dwuwapniowy przy strącaniu
go w stężonym roztworze azotanu wapnio-
wego, otrzymanego przez rozpuszczenie su-
rowego fosforanu w silnym kwasie azoto-
wym, otrzymywano w postaci kryształów
igiełkowych, których nie można oddzielić
od roztworu azotanu wapniowego w sposób
ekonomiczny.

Obecnie stwierdzono, że gdy fosforan dwuwapniowy strąca się z mieszaniny stężonego czystego roztworu azotanu wapniowego i czystego kwasu fosforowego, otrzymuje się osad doskonale utworzonych kryształów, które przez osadzanie lub przesączanie mogą być łatwo oddzielone od roztworu. Różnica ta tłumaczy się tym, że surowy fosforan zawiera pewne zanieczyszczenia, np. Fe_2O_3 , Al_2O_3 itd., przy czym większa część tych zanieczyszczeń zostaje rozpuszczona w kwasie azotowym, a fluor przechodzi do roztworu jako H_2SiF_6 . Przez stwierdzenie ilości różnych zanieczyszczeń, zawartych w roztworze surowego fosforanu w kwasie azotowym, oraz wytworzenie sztucznych roztworów czystego azotanu wapniowego i czystego kwasu fosforowego, do których dodano pojedynczo wspomnianych zanieczyszczeń, można było wykazać, które zanieczyszczenia oddziałują na właściwości osadu.

Stwierdzono więc w ten sposób, że H_2SiF_6 nie wywiera szkodliwego wpływu, natomiast Fe_2O_3 , a jeszcze bardziej Al_2O_3 już w bardzo małych ilościach powodują tworzenie się iglastych kryształów fosforanu dwuwapniowego, gdy roztwór jest zobojętniany wapnem. W celu więc uzyskania z roztworu surowego fosforanu w kwasie azotowym fosforanu dwuwapniowego, oddzielającego się łatwo od roztworu, należy roztwór uwolnić jak najdokładniej od żelaza i glinu, zanim przeprowadzi się strącanie dwufosforanu wapnia. Dodawanie wapna lub węglanu wapnia w celu zobojętniania roztworu przeprowadza się w taki sposób, iż najpierw strąca się glin i żelazo, po czym przez dalsze dodawanie wapna strąca się fosforan dwuwapniowy.

Przy doświadczeniach stosowano tak stężone roztwory, że po strąceniu fosforanu dwuwapniowego pozostawał 35 — 40% -owy roztwór azotanu wapniowego. Stwierdzono, że przy zobojętnianiu roztworu kwasu za pomocą wapna żelazo i glin wytrąca-

ły się już z roztworu dość kwaśnego, głównie jako fosforany razem z wapnem, prawdopodobnie jako fosforan glinowo-wapniowy i fosforan żelazowo-wapniowy. Wobec tego winien roztwór od początku posiadać dużą zawartość kwasu fosforowego, lecz w celu zapobiegania wytrącaniu się fosforanu jednowapniowego przy zobojętnianiu roztworu zawartość kwasu fosforowego nie powinna przekraczać 8 g P_2O_5 na 100 cm³ roztworu, a najlepiej powinna wynosić 7 g.

Strącanie żelaza i glinu przeprowadza się najlepiej w ten sposób, że kwaśny roztwór i potrzebne wapno wprowadza się jednocześnie stopniowo do zbiornika reakcyjnego z mieszałem, wskutek czego najpierw utworzone kryształy mogą narastać. Jest rzeczą ważną, aby w pierwszym okresie zobojętniania nie stosować więcej środka zobojętniającego, aby roztwór zawierał wolny kwas, przynajmniej 1 g P_2O_5 na 100 cm³ roztworu. Ponieważ zawartość żelaza i glinu w roztworze jest zawsze dość mała, osad tych materiałów jest również mały, wskutek czego samo strącanie postępuje bardzo powoli. W celu osiągnięcia możliwie zupełnego strącenia należy więc dalsze zobojętnianie roztworu przeprowadzać przez powolne doprowadzanie wapna, aż do praktycznie biorąc całkowitego wytrącenia zanieczyszczeń. To dalsze zobojętnianie winno być przeprowadzane w odpowiednio określonych dawkach. Roztwór jest wtedy dostatecznie czysty i daje przy dalszym zobojętnianiu dobrze utworzone kryształy fosforanu dwuwapniowego $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Gdy rozpocznie się wydzielanie się kryształów fosforanu dwuwapniowego, można znacznie przyspieszyć dodawanie środka zobojętniającego.

Dalszym ważnym czynnikiem zapobiegającym tworzeniu się igiełkowych kryształów fosforanu dwuwapniowego jest stosunek H_2SiF_6 do Al_2O_3 w roztworze kwaśnym. Doświadczenia wykazały, że stosunek ten przed zobojętnianiem winien być więk-

szy niż 2 : 1. Można to wytłumaczyć w sposób następujący. Gdy roztwór kwaśny zobojętnia się np. wapnem, jony SiF_6 reagują z jonami Al i wodą, wskutek czego powstają jony AlF_6 i osad kwasu krzemowego. Glin w tej postaci zdaje się nie wywierać szkodliwego działania na tworzenie się kryształów fosforanu dwuwapniowego. Duża zawartość H_2SiF_6 w stosunku do zawartości Al_2O_3 polepsza wspomnianą reakcję. Z drugiej strony należy zaznaczyć, że osad utworzony z zanieczyszczeń, a zwłaszcza z kwasu krzemowego, jest zawsze drobnoziarnisty, wobec czego trudno go filtrować. W celu zmniejszenia ilości osadu drobnoziarnistego winien więc stosunek między zawartością H_2SiF_6 i zawartością Al_2O_3 wynosić najlepiej 5 : 2 do 3 : 1. Jeśli wspomniany stosunek przy rozpuszczaniu surowego fosforanu w kwasie azotowym jest większy, może on być doprowadzony do odpowiedniej wartości przez strącenie soli zespolonej, zawierającej fluor i glin, według jednego ze znanych sposobów, np. według patentu francuskiego nr 791 296, zanim roztwór zostaje zobojętniony.

W celu skutecznego strącenia zanieczyszczeń i fosforanu dwuwapniowego należy więc zachować następujące warunki:

1) stężenie kwasu fosforowego w roztworze nie powinno przekraczać 8 g P_2O_5 na 100 cm^3 roztworu, a najlepiej powinno wynosić poniżej 7 g na 100 cm^3 ;

2) stosunek H_2SiF_6 do Al_2O_3 w roztworze winien się znajdować w granicach 2 : 1 i 3 : 1;

3) pierwszy okres zobojętniania, w którym strąca się główną część zanieczyszczeń, ma być przeprowadzany tak, że roztwór kwaśny i środek zobojętniający doprowadza się jednocześnie i stopniowo z regulowaną szybkością do zbiornika reakcyjnego;

4) stosunek między roztworem kwaśnym i środkiem zobojętniającym ma być w pierwszym okresie zobojętniania okre-

ślony tak, aby otrzymywany roztwór zawierał przynajmniej 1 g wolnego kwasu fosforowego obliczonego jako P_2O_5 na 100 cm^3 roztworu;

5) dalsze zobojętnianie ma być przeprowadzane w określonych dawkach, najpierw przy powolnym dodawaniu środka zobojętniającego, aż do rozpoczęcia się tworzenia kryształów fosforanu dwuwapniowego, po czym można przyspieszyć dodawanie środka zobojętniającego.

Kryształy igiełkowe są bardziej stałe w stężonych roztworach soli, niż zwykle kryształy fosforanu dwuwapniowego, w temperaturach, w których fosforan dwuwapniowy, zawierający wodę krystalizacyjną ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), przemienia się w sól bezwodną (CaHPO_4). Są one trudniej rozpuszczalne w kwasach i roztworze azotanu amonowego i mogą być suszone w wyższych temperaturach nie tracąc swej wody krystalizacyjnej.

Zobojętnianie uskutecznić jest najlepiej za pomocą węgla wapniowego zmieszanego przed użyciem do zobojętniania z roztworem azotanu wapniowego.

Reakcję przeprowadza się najlepiej w temperaturze 30 — 35°C. Należy przy tym zaznaczyć, że w pierwszym okresie tworzenia się kryształów fosforanu dwuwapniowego ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ponieważ roztwór zawiera jeszcze pewną ilość zanieczyszczeń, powstają nadal kryształy fosforanu wapnia z dwiema cząsteczkami wody krystalizacyjnej w temperaturach do 40°C, natomiast w ostatnich okresach, gdy roztwór jest czystszy i bardziej obojętny, należy temperaturę obniżyć do około 30°C w celu uniknięcia tworzenia się bezwodnego fosforanu dwuwapniowego. Jeśli węgiel wapnia jest dostatecznie drobno zmielony, może być osiągnięte całkowite strącenie kwasu fosforowego za pomocą węgla wapnia, w przeciwnym przypadku ostateczne strącanie należy przeprowadzać za pomocą wapna lub amoniaku. W

tym przypadku z pozostałego roztworu otrzymuje się amoniakalny azotan wapnia, bardzo dobry do celów nawozowych.

Przykład I. Przez rozpuszczenie fosforanu surowego w 50%-owym roztworze HNO_3 wytworzono roztwór, z którego otrzymano po odfiltrowaniu składników nierozpuszczalnych roztwór kwaśny o ciężarze właściwym 1,501, zawierający w 100 cm³ 15,6 g wolnego kwasu, obliczonego jako P_2O_5 , przy czym zawartość P_2O_5 wynosiła 15,3 g, zawartość H_2SiF_6 — 1,06 g w 100 cm³. Ten roztwór zobojętniano potem w następujący sposób. Do zbiornika reakcyjnego z mieszadłem doprowadzano 200 cm³ roztworu wraz z 130 cm³ 40%-owego roztworu azotanu wapnia i 65 cm³ wody, a jednocześnie zawieszinę 20,5 g czystego węglanu wapnia w 40 cm³ 40%-owego roztworu azotanu wapnia. Reakcję przeprowadzano w temperaturze 35°C. Wprowadzono pięć takich dodatków, każdorazowo w ciągu 20 minut. Po ukończeniu reakcji roztwór miał ciężar właściwy 1,390 i zawierał 6,3 g P_2O_5 w 100 cm³, z których 1,21 g w 100 cm³ stanowił kwas wolny. Zawartość H_2SiF_6 wynosiła 0,191 g w 100 cm³. Osad odfiltrowany zawierał około 90% żelaza i glinu roztworu wyjściowego. Po wprowadzeniu większej części osadu, nie użytej do analizy, przeprowadzano w dalszym ciągu zobojętnianie w ten sposób, że wprowadzano dalsze dodatki po 5 g mielonego wapnia wraz z 5 cm³ 40%-owego roztworu azotanu wapnia, każdorazowo w ciągu 20 minut. Przy drugim dodatku zaczęły osadzać się dobrze utworzone kryształy fosforanu dwuwapniowego. Roztwór miał przy tym ciężar właściwy 1,390 i zawierał 5,43 g P_2O_5 w 100 cm³, z których 1,21 g w 100 cm³ stanowił kwas wolny. Przy dalszym dodatku 20 g wapnia w 20 minutach osiągnięto praktycznie biorąc zupełne strącenie kwasu fosforowego w postaci fosforanu dwuwapniowego. Powstały kryształy nieigielkowe, a wszyst-

kie były duże i dobrze wytworzone, wskutek czego mogły być łatwo oddzielone od roztworu przez filtrowanie lub osadzanie.

Przykład II. Inny roztwór kwasu o ciężarze właściwym 1,507, wytworzony w sposób opisany w patencie francuskim nr 791 296, a zawierający 15,9 g wolnego kwasu, obliczonego jako P_2O_5 , z czego 15,8 g przypadało na P_2O_5 , oraz 0,752 g H_2SiF_6 w 100 cm³, zobojętniano w sposób opisany w przykładzie I, przy czym jednakże dodawano tylko 18 g węglanu wapnia w mieszaniu z 36 cm³ 40%-owego roztworu azotanu wapnia na 200 cm³ roztworu kwaśnego. Po pięciu dodatkach odsączono osad. Roztwór miał wtedy ciężar właściwy 1,385 i zawierał 6,85 g P_2O_5 w 100 cm³, z czego 1,60 g jako kwas wolny, i 0,188 g H_2SiF_6 w 100 cm³. Osad zawierał około 50% całej zawartości Fe_2O_3 i Al_2O_3 roztworu wyjściowego. Część osadu, nie użytą do analizy, dodano z powrotem do roztworu i przeprowadzano dalsze zobojętnianie przez dalsze dodawanie po 5 g węglanu wapnia wraz z 10 cm³ 40%-owego roztworu azotanu wapnia, każdorazowo w ciągu 20 minut. Po czterech dodatkach powstały duże, dobrze ukształtowane kryształy fosforanu dwuwapniowego.

Przykład III. Użyto tego samego roztworu, jak w przykładzie II, lecz 200 cm³ tego roztworu zmieszano z 150 cm³ 40%-owego roztworu azotanu wapnia i 65 cm³ wody, po czym mieszaninę zobojętniano w zwykły sposób przez dodawanie zawiesziny 26 g węglanu wapnia w 26 cm³ 40%-owego roztworu azotanu wapnia. Temperatura reakcji wynosiła 35°C. Wprowadzono pięć takich dodatków, każdorazowo w ciągu 20 minut. Roztwór miał potem ciężar właściwy 1,395. Zawartość P_2O_5 wynosiła 6,39 g w 100 cm³, z czego 0,71 g w 100 cm³ stanowił kwas wolny. Zawartość H_2SiF_6 wynosiła 0,089 g w 100 cm³. Kryształy fosforanu dwuwapniowego nie wytworzyły się, lecz przy następnym dodatku zawiesziny

5 g węglanu wapnia w 5 cm³ roztworu azotanu wapniowego, wprowadzonego w ciąg 20 minut, nastąpiło wytwarzanie się kryształów fosforanu dwuwapniowego. Początkowo kryształy były długie i ostro zakończone, lecz przy tym dość duże i grube. Przy dalszym zobojętnianiu za pomocą węglanu wapnia wytworzyła się jednak duża ilość bardzo małych i iglastych kryształów fosforanu dwuwapniowego, wskutek czego nie było możliwe ekonomiczne oddzielenie osadu od roztworu. Niewłaściwy wynik postępowania nastąpił prawdopodobnie wskutek tego, że pierwszy okres zobojętniania był przeprowadzany za długo, wskutek czego zawartość wolnego kwasu fosforowego w roztworze była za mała podczas strącania osadu.

Przykład IV. Powtórzono to samo doświadczenie, jak w przykładzie III, lecz zastosowano 21 g węglanu wapnia w 21 cm³ roztworu azotanu wapnia. Wprowadzono pięć dodatków. Roztwór miał wtedy ciężar właściwy 1,395 i zawierał 6,46 g P_2O_5 w 100 cm³, z czego 1 g stanowił kwas wolny. Zawartość H_2SiF_6 wynosiła 0,153 g w 100 cm³. Potem wprowadzano stopniowo dodatki po 5 g węglanu wapnia w 5 cm³ roztworu azotanu wapnia, każdorazowo w ciągu 20 minut. Przy drugim dodatku rozpoczęło się tworzenie kryształów fosforanu dwuwapniowego. Roztwór miał ciężar właściwy 1,4 i zawierał 6,25 g P_2O_5 w 100 cm³, z czego 1 g stanowił kwas wolny, a nie zawierał w ogóle H_2SiF_6 . Zobojętnianie przeprowadzano w dalszym ciągu, aż kwas fosforowy został praktycznie biorąc strącony całkowicie. Otrzymane kryształy fosforanu dwuwapniowego były grube i doskonale wytworzone; nie powstawały w ogóle kryształy iglaste. Szlam osiadł w bardzo małej ilości i mógł być łatwo odsączony. Przesącz miał ciężar właściwy 1,375, odpowiednio do 40%-owego roztworu azotanu wapnia. Osad po przesączeniu można

było łatwo uwolnić za pomocą małej ilości wody od zawartego w nim roztworu azotanu wapnia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania fosforanu dwuwapniowego i roztworu azotanu wapniowego przez rozpuszczanie fosforanu surowego w kwasie azotowym i zobojętnianie roztworu wapnem lub węglanem wapnia, dodawanym w dwóch okresach, znamienny tym, że w pierwszym okresie w celu strącenia z roztworu żelaza i glinu roztwór kwasu fosforowego rozcieńcza się przez dodawanie roztworu azotanu wapnia lub wody tak, by zawartość kwasu fosforowego, obliczona jako P_2O_5 , przed strącaniem żelaza i glinu wynosiła najwyżej 8 g w 100 cm³, a jednocześnie dodaje lub strąca częściowo związki fluorku, by stosunek ilości H_2SiF_6 do Al_2O_3 w roztworze był większy niż 2 : 1, najlepiej zawarty między 2 : 1 i 3 : 1, związków zaś wapnia, służących do zobojętniania, dodaje się do roztworu kwasu fosforowego w takich ilościach, iż roztwór po strąceniu glinu i żelaza zawiera co najmniej 1 g kwasu wolnego, obliczonego jako P_2O_5 , w 100 cm³ roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że strącanie glinu i żelaza i następujące potem strącanie fosforanu dwuwapniowego uskutecznia się w temperaturze 30 — 35°C.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że środka zobojętniającego dodaje się w postaci zawiesiny w roztworze azotanu wapnia.

Kunstdünger
Patent Verwertungs
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.