

Warszawa, 30 maja 1933 r.

C05b 11/06

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 18043.

Kl. 16, 5.

Odda Smelteverk A/S
(Odda, Norwegja)
i Erling Johnson
(Odda, Norwegja).**Sposób obróbki roztworów surowych fosforanów w kwasie azotowym.**

Zgłoszono 25 października 1930 r.

Udzielono 28 lutego 1933 r.

Pierwszeństwo: 28 października 1929 r. (Norwegja).

W patencie Nr 16169 opisany jest sposób, przy pomocy którego z surowych fosforanów i kwasu azotowego o średnim stężeniu, np. 45 — 65% -wego, wytwarza się roztwór wolnego kwasu fosforowego i azotanu wapniowego. Część azotanu otrzymuje się następnie w postaci kryształków, które wydziela się z cieczy macierzystej.

Jeżeli surowy fosforan zawiera znaczne ilości zanieczyszczeń, nierozpuszczalnych w fosforanie, należy je usunąć z roztworu, co jednak połączone jest z trudnościami, ponieważ, jak próby wykazały, ciecz otrzymana nie nadaje się do filtrowania, osa-

dzania i podobnych sposobów, przy których stosuje się np. urządzenia Dorra.

Przykład. Surowy fosforan, zawierający 35% P_2O_5 , rozpuszczono w 55% -wym kwasie azotowym, stosując 10% -wy nadmiar kwasu, a otrzymany roztwór pozostawiono w spokoju w cylindrycznym naczyniu o wielkiej średnicy, przyczem utrzymywano temperaturę w przybliżeniu 40°C. Po upływie 72 godzin zanieczyszczenia nie osadziły się jeszcze zupełnie, tak że górna warstwa cieczy nie była czystą. Nierozpuszczalne zanieczyszczenia zawarte są w fosforanie w postaci bardzo drobnych cząstek,

a sama ciecz jest półpłynna, zanieczyszczenia osadzają się więc bardzo powoli, przy czym najmniejszy ruch powoduje wirowanie osadu. Oprócz tego nie wystarcza temperatura pokojowa (15° — 25°C), lecz koniecznym jest ogrzewanie cieczy do temperatury 50°C , przy której jest ona dostatecznie płynna, a osadzanie odbywa się z pewną szybkością. Przy tej temperaturze roztwór niszczy jednak urządzenie i materiał do filtrowania, zwłaszcza w razie zawartości związków fluoru.

Jeżeli roztwór zawiera małe ilości zanieczyszczeń, wytwarzanie kryształków azotanu wapniowego może odbywać się bez poprzedniego usunięcia zanieczyszczeń, które pozostają na filtrze wraz z azotanem.

Sposób według wynalazku umożliwia krystalizację azotanu wapniowego w obecności zanieczyszczeń, usuwanych częściowo po wytworzeniu kryształków.

W tym celu ochładza się zanieczyszczony roztwór surowego fosforanu w kwasie azotowym, przeprowadzając go w przeciwnym kierunku do cieczy ochładzającej. Do ochładzania, względnie krystalizowania, stosuje się urządzenia, pracujące bez przerwy i umożliwiające wobec tego otrzymywanie wielkich kryształków, czemu nie stoi na przeszkodzie obecność zanieczyszczeń. Kryształki wydzielają się z cieczy macierzystej filtrowaniem lub odwirowywaniem. Przy wytwarzaniu wielkich kryształków możliwym jest stosowanie siatki drucianej o małych oczkach, która wykonana jest z materiału odpornego na kwasy i przez którą ciecz przepływa szybko, przyczem kryształki pozostają na siatce, a ciecz odpływa wraz z zanieczyszczeniami, nie zatykającemi otworów siatki. Od początku filtrowania osiąga się równomierną szybkość przepływu.

Po wydzieleniu prawie całkowitej ilości azotanu wapniowego ciecz jest płynna, zanieczyszczenia osadzają się łatwo i mogą być następnie usuwane filtrowaniem.

Przy dokonanej próbie przeprowadzono

250 cm^3 roztworu surowego fosforanu w 50%-wym kwasie azotowym z 10%-wym nadmiarem kwasu przez urządzenie Büchnera do filtrowania o średnicy 10 cm, stosując zwykły papier do filtrowania, przyczem temperatura cieczy wynosiła 40°C , a szybkość przepływu była taka, iż ciecz przeszła podczas $1\frac{1}{2}$ godzin.

Po wydzieleniu azotanu wapniowego pozostała ciecz przepłynęła przez filtr przy tych samych warunkach w przeciągu $4\frac{1}{2}$ minut.

Oba roztwory wiano w dwa równe sobie naczynia cylindryczne i utrzymywano w nich temperaturę w przybliżeniu 30°C . Szybkość osadzania się zanieczyszczeń w roztworze, zawierającym azotan wapnia, była taka, iż po upływie 24 godzin powstała czysta warstwa o wysokości $\frac{1}{2}$ cm, podczas gdy wysokość tej warstwy przy cieczy, z której wydzielono uprzednio azotan wapnia, wynosiła 10 cm. Filtrowanie więc cieczy jest łatwiejsze po wydzieleniu azotanu wapnia.

Ciecz macierzystą ogrzewa się do temperatury 30° — 40°C , przyczem początkowo służy ona do ochładzania. Zamiast filtru można stosować wirówkę, a ponieważ zanieczyszczenia osadzają się szybko, dla osadzania nadają się również urządzenia Dorra, przy których ciecz zostaje myta. Ostatecznie otrzymana rozcieńczona ciecz służy do zraszania urządzenia, służącego do wytwarzania kwasu azotowego, dzięki czemu zaoszczędza się na kosztach parowania.

Przy sposobie według wynalazku filtrowanie odbywa się z większą szybkością, a nierozpuszczalne zanieczyszczenia wydzielają się z kwaśnego roztworu przy niskiej temperaturze, nagryzanie części urządzenia jest więc znacznie mniejsze. Pod tym względem osiąga się jeszcze lepsze wyniki, jeżeli roztwór, z którego wydzielono azotan wapniowy, zobojętni się przed filtrowaniem w zupełności lub częściowo a-

monjakiem. W tym przypadku można stosować większą szybkość i wyższą temperaturę, np. 50° — 100°C, co nie działa szkodliwie na urządzenie.

Azotan wapniowy, wydzielony z roztworu, zawiera resztę zanieczyszczeń, które zostają usunięte zapomocą stapiania azotanu w jego wodzie krystalicznej, przyczem w razie potrzeby doprowadza się dalsze ilości wody. Następujące filtrowanie odbywa się przy temperaturze np. 75°C. Obróbkę azotanu wapniowego, z którego wydzielono, ewentualnie, przez zobojętnienie resztę kwasu fosforowego i azotowego, można przeprowadzać przy wyższych temperaturach.

Jeżeli ciecz macierzystą, zawierającą kwas fosforowy lub azotan wapniowy, przetwarza się w dalszym stopniu, np. wydziela się z roztworu resztę wapnia przez reakcję cieczy macierzystej i siarczanu amonowego lub wytwarza się azotan potasowy przez reakcję azotanu wapniowego i siarczanu potasowego, nie stosuje się filtrowania, lecz usuwa się nierozpuszczalne zanieczyszczenia po osadzeniu się wapna, a więc wraz z siarczanem wapniowym. W celu otrzymania mieszaniny, nadającej się do filtrowania, stosuje się przy osadzaniu temperaturę 100°C, poczem przeprowadza się filtrowanie lub mycie i osadzanie w urządzeniu Dorra. Otrzymana ciecz służy do wytwarzania kwasu azotowego.

Zawartość zanieczyszczeń w azotanie wapniowym i cieczy macierzystej można dowolnie regulować. Zanieczyszczenia o większych wymiarach pozostają w azotanie, podczas gdy drobne zanieczyszczenia odpływają z cieczą.

Poniżej opisany przykład wykazuje przetwarzanie wysoko wartościowego fosforanu algierskiego, zawierającego małe ilości zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w kwasie azotowym.

Z fosforanu, zawierającego 35% P_2O_5 i 8% $CaCO_3$, otrzymano przez reakcję kwa-

sem azotowym roztwór, zawierający 3.1% nierozpuszczalnych zanieczyszczeń. Wydzielanie kryształków azotanu wapniowego po ochłodzeniu przeprowadzono w wirówce, posiadającej bawełnianą tkaninę do filtrowania o wielkich oczkach. 2.1% zanieczyszczeń pozostało w kryształkach, a 1% odpłynęło z cieczą macierzystą. Podczas gdy wirowanie było łatwe, filtrowanie przy stosowaniu takiego sukna było niemożliwe.

Jeżeli roztwór zawiera małe ilości zanieczyszczeń, kryształki i ciecz macierzystą można przetwarzać oddzielnie. Otrzymuje się łatwo azotan wapniowy, zawierający 15.5% azotu, a więc nadający się do handlu. Barwa jego nie jest biała, lecz jasno brunatna. Zawartość drobnych zanieczyszczeń w cieczy macierzystej jest korzystna, ponieważ przy bezpośrednim zobojętnianiu jej w celu wytwarzania nawozów, zanieczyszczenia umożliwiają powstawanie twardych i trwałych ziarenek, a otrzymany nawóz może być dłuższy czas przechowywany i nadaje się lepiej do rozsypywania. Ziarnka takie są znacznie trwalsze przy obecności małej ilości dwufosforanu.

Przy zawartości większych ilości zanieczyszczeń należy je wydzielić w sposób opisany.

Czystość otrzymanych produktów zależy od jakości stosowanych fosforanów i pożądanego stężenia produktu ostatecznego.

Jeżeli surowe fosforany są w znacznym stopniu zanieczyszczone, korzystnem jest odprowadzanie bardzo wielkiej ilości zanieczyszczeń z cieczą macierzystą. W tym celu myje się kryształki azotanu wapniowego zimną cieczą, pochodzącą z poprzednich przebiegów, przyczem odprowadza ona lekkie, mułowe zanieczyszczenia, podczas gdy piasek i podobne zanieczyszczenia pozostają w kryształkach.

Mycie przeprowadza się w urządzeniu, pracującym bez przerwy, a z myciem łączy się bezpośrednio ochładzanie roztworu, powodujące powstawanie kryształków. W

tym celu roztwór surowego fosforanu w kwasie azotowym płynie przez urządzenie, zaopatrzone w mieszadło, w przeciwnym kierunku do cieczy ochładzającej. Z urządzenia tego ciecz macierzysta wraz z kryształkami dostaje się do naczynia, np. systemu Dorra, zaopatrzonego w mieszadło, w którym osadzają się kryształki. Przez naczynie to przepływa w przeciwnym kierunku do kierunku osadzania się kryształów ciecz macierzysta, pochodząca z poprzednich przebiegów, przyczem ilość tej cieczy reguluje się tak, iż zostają usunięte pożądane ilości zanieczyszczeń, doprowadzane do filtrów lub wirówek (np. filtrów bębnowych), pracujących bez przerwy. Naczynie posiada odpowiednie narządy do doprowadzania i odprowadzania cieczy płocznej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki roztworów surowego fosforanu w kwasie azotowym, z których wydziela się kryształki azotanu wapniowego, znamienny tem, że krystalizację przeprowadza się przed usunięciem nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, poczem wydziela się kryształy z cieczy macierzystej za pomocą filtrowania, osadzania lub odwirowania tak, że znaczna ilość zanieczyszczeń odpływa wraz z cieczą macierzystą, a ciecz macierzystą poddaje się ewentualnie oddzielnie dalszej przeróbce, w celu usunięcia z niej zanieczyszczeń.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że filtrowanie uskutecznia się przez

sukno do filtrowania o stosunkowo wielkich oczkach lub przez siatkę drucianą, przemawiając ewentualnie kryształki, utrzymywane w ruchu, w sposób ciągły zapomocą zimnej cieczy macierzystej, pochodzącej z poprzednich zabiegów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że otrzymane produkty, t. j. azotan wapniowy i ciecz macierzysta, zawierającą kwas fosforowy, oddzielone od siebie, filtruje się lub przeprowadza przez wirówki, albo przez urządzenia Dorra do osadzania i mycia, pracujące bez przerwy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że azotan wapniowy i ciecz macierzystą przed usunięciem zanieczyszczeń zubożają się w zupełności lub częściowo.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że zanieczyszczenia, zawarte w azotanie wapniowym, względnie w cieczy macierzystej, wydziela się dopiero po dalszej chemicznej obróbce tych materiałów, wraz z osadami, powstającymi przy tych reakcjach.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że rozcieńczone cieczce, otrzymane w pojedynczych fazach sposobu, stosuje się do zraszania urządzenia, w którym wytwarza się kwas azotowy dla roztwarzania surowych fosforanów.

Odda Smelteverk A/S.
Erling Johnson.
Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.



p 21615