

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 592

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12i,25/32

Zgłoszono: 06.11.1968 (P. 129 927)

Pierwszeństwo: 07.11.1967 dla zastrz. 1
22.11.1967 dla zastrz. 2—4
Francja

MKP C01b 25/32

Opublikowano: 18.03.1974

Twórca wynalazku: Robert Amanrich

Właściciel patentu: Entreprise Miniere et Chimique, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania fosforanu dwuwapniowego o czystości spożywczej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanu dwuwapniowego o czystości spożywczej, w którym zawartość fluorków, azotanów, chlorków, arsenianów i innych zanieczyszczeń jest znacznie niższa od progu toksyczności i odpowiada aktualnie obowiązującym normom.

Wytrącanie jonu fosforanowego obecnego w mieszaninach fosforanowo-azotanowych w postaci fosforanu dwuwapniowego za pomocą związku wapnia było już przedmiotem badań. Stwierdzono, że jony fosforanowe można wydzielić ilościowo w następujących warunkach: stosunek molowy $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2$, wartość $\text{PH} = 6-7$ (skorygowana dodatkiem amoniaku). Jednakże otrzymywany produkt był zanieczyszczony azotanem amonowym i fosforanem amonowo-wapniowym $\text{NH}_4 \text{Ca PO}_4$, których wytrącanie się zachodzi w tym większym stopniu, im uboższa w kwas fosforowy jest wyjściowa mieszanina.

Sposób według wynalazku pozwala na wyeliminowanie wymienionych niedogodności. Polega on na prowadzeniu procesu wytrącania fosforanu dwuwapniowego w obecności 5 — 35%, a najlepiej 10-25% wagowych alkoholi alifatycznych pierwszodrug- lub trzyczorzędowych, indywidualnych lub mieszanin, zawierających w cząsteczce 1 — 8 atomów węgla. W tych warunkach otrzymuje się fosforan dwuwapniowy o czystości spożywczej, zawierający poniżej 30 ppm (części na milion) fluoru i poniżej 10 ppm arsenu i metali ciężkich. Stopień

2

czystości produktu jest wysoki, nawet wtedy, kiedy stosuje się jako surowiec mieszaninę kwasów, w której stosunek molowy H_3PO_4 do HNO_3 jest niższy od 10. Wydajność procesu liczona na oddzielony jon PO_4^{3-} , wynosi ponad 98%.

5 Zalety niniejszego wynalazku ilustrują dane porównawcze uzyskane w procesach, w których stosowano mieszaniny o różnym stosunku $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3$, wynoszącym od 0,5 do około 9,0, przeprowadzonych bez rozpuszczalnika i w obecności izobutanolu. Dane te zamieszczono w poniższej tabeli.

10 Z przytoczonych rezultatów wynika, że sposobem według wynalazku otrzymuje się fosforan dwuwapniowy zawierający znacznie mniej jonów azotanowych i amonowych niż produkt uzyskiwany znanymi dotychczas metodami odnosi się to zwłaszcza do produktów uzyskiwanych z surowców, w których stosunek molowy $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3$ zawiera się w granicach 0,8 — 8.

20 Sposób według wynalazku można stosować do dowolnych mieszanin fosforanowo-azotanowych, bez względu na ich pochodzenie. Najkorzystniej przy tym jest jeżeli stosunek molowy $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3$ w surowcu wynosi poniżej 9. Dogodnym surowcem do przerobu sposobem według wynalazku jest taki, który otrzymuje się przez wytrawianie kwasem azotowym naturalnych fosforanów, ewentualnie przerabianych w celu obniżenia zawartości wapnia.

25 Odmiana sposobu według wynalazku polega na

H ₃ PO ₄ % wagowy)	Stosunek molowy H ₃ PO ₄ /HNO ₃ w surowcu	Izobutanol % wagowy	Azot (pozostały) % wagowy	
			azot azotanowy	azot amoniakalny
11,0 11,0	0,5	0 17—19	5,30 3,80	7,00 4,45
17,2 17,2	0,8	0 18—24	3,72 1,37	5,00 2,37
7,0 7,0	1,13	0 12,5—15	2,50 0,50	2,75 0,92
12,0 12,0	2,2	0 14,5—16,0	1,37 0,50	1,6 0,57
22 22	0,8	0 14,0—18,0	0,30 0,23	1,40 0,50

tym, że jako surowiec stosuje się roztwór otrzymany w znany sposób przez ekstrakcję wodnego roztworu azotanowo-fosforanowego rozpuszczalnikami w postaci pierwszo-, drugo- i/lub trzeciorzędowego alkoholu lub alkoholi o zawartości 2 — 8 atomów węgla w cząsteczce.

W tym ostatnim przypadku ekstrakcja alkoholaми roztworów, a zwłaszcza roztworów uzyskanych przez wytrawianie kwasem azotowym naturalnych fosforanów, uwolnionych ewentualnie przez krystalizację od części czterowodnego azotanu wapniowego obecnego w tych roztworach, jest połączona z traktowaniem ekstraktu fosforanowego w środowisku alkoholowym solą wapniową w obecności azotanu amonowego.

Według jednego z wariantów sposobu według wynalazku oddziela się tylko pewną część oczyszczonego ekstraktu z podstawowej masy rozpuszczalnika alkoholowego neutralizuje się ją związkiem wapnia w obecności amoniaku. Pozostałą część zwraca się do procesu; służy ona do przemycania surowego ekstraktu pochodzącego z ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz środowiska, w którym zachodził proces wytrawiania naturalnych fosforanów.

W sposobie według wynalazku można zastosować do wytrącenia fosforanu dwuwapniowego azotan wapniowy czterowodny, otrzymany przez krystalizację roztworu uzyskanego po wytrawianiu naturalnych fosforanów kwasem azotowym.

Filtrat i wody z przemycia osadu fosforanu dwuwapniowego korzystnie jest zwracać do procesu ekstrakcji, w którym stosuje się je jako roztwór do reekstrakcji. Poniżej podano trzy przykłady ilustrujące sposób według wynalazku; do ostatniego spośród tych przykładów odnosi się schemat na załączonym rysunku.

Przykłady te mają charakter jedynie poglądowy i celem ich jest ułatwienie zrozumienia korzyści ekonomicznych i osiągnięcia technicznego jakie przynosi wynalazek. Jest rzeczą oczywistą, że wynalazek niniejszy nie może być ograniczony rodzajem stosowanego rozpuszczalnika alkoholowego, rodzajem użytej soli wapniowej, ilością azotanu wapniowego wydzielonego przez krystaliza-

cję ze środowiska i innymi czynnikami, ani wreszcie ilościami zwracanych do obiegu i odprowadzanych produktów.

Przykład I. Do 1 tony wodnego roztworu zawierającego 17,2% wagowych kwasu fosforowego i 21,5% wagowych kwasu azotowego wprowadza się 250 kg metanolu, a następnie, przy mieszaniu, 175,5 kg węglanu wapniowego i wreszcie 58 kg amoniaku, dzięki czemu doprowadza się pH środowiska do wartości 6,5. Po odfiltrowaniu otrzymuje się 362,4 kg osadu stanowiącego dwuwodny fosforan dwuwapniowy, a po wysuszeniu 249 kg fosforanu dwuwapniowego zawierającego 1,4% azotu amoniakalnego.

Przykład II. Do 1 tony roztworu wodnego zawierającego 7,0% wagowych H₃PO₄ i 6,2% HNO₃, dodaje się 137 kg n-heptanolu a następnie, przy intensywnym mieszaniu, 71,5 kg węglanu wapniowego oraz amoniaku w ilości potrzebnej do doprowadzenia pH środowiska do wartości około 6,5. Całość stanowi układ składający się z trzech faz: alkoholowej, wodnej i stałej. Po dekantacji, filtrowaniu i wysuszeniu otrzymuje się 101 kg fosforanu dwuwapniowego zawierającego 0,9% azotu amoniakalnego i 0,5% azotu azotowego.

Przykład III. Naturalny surowiec fosforanowy pochodzący z Maroka ma skład następujący: P₂O₅—35%; CaO — 54%; MgO — 0,72%; Al₂O₃ + Fe₂O₃—0,60%; SiO₂ (w związkach) —3,20%; F — 4,20%; CO₂ — 1,32%; SO₃ — 1,30%.

Proces prowadzi się w aparaturze przedstawionej na załączonym rysunku. Doprowadza się 3,05 t/godz surowca przewodem 1 do zbiornika 2, do którego wprowadza się jednocześnie przewodem 3 7,30 t/godz. 57% kwasu azotowego. Środowisko reakcji utrzymuje się w temperaturze 80°C. Część fluoru i krzemu zostaje wyeliminowana w postaci kwasu fluorokrzemowego H₂SIF₆ lub fluorku krzemowego SiF₄.

Przewodem 4 odprowadza się 10,29 t/godzinę roztworu, który schładza się następnie w urządzeniu 5 do temperatury + 10°, gdzie zachodzi krystalizacja i odwirowanie czterowodnego azotanu wapniowego.

4,41 t/godz azotanu wapniowego czterowodnego

odprowadzanego przewodem 6 przemywa się częścią kwasu azotowego z przewodu 3, w urządzeniu nie pokazanym na rysunku. Surowiec ten zawiera 0,035 t P_2O_5 .

Ługi macierzyste w ilości 5,83 t/godzinę odciągane przewodem 7 zawierają: 1,035 t P_2O_5 ; 1,050 t $(Ca(NO_3)_2)$; 0,160 t HNO_3 ; 0,022 t MgO ; Al_2O_3 + Fe_2O_3 ; 0,080 t SiO_2 ; F (w związkach); 0,030 t SO_3 .

Ługi te wprowadza się do baterii ekstrakcyjnej 8 zasilanej przewodem 9 50,60 t/godz. rozpuszczalnika składającego się z: 44,53 t alkoholi pierwszorzędowych do C_5 (alkohole okso)

1,43 t HNO_3

0,99 t NH_4NO_3

53 t/godzinę surowego ekstraktu opuszczającego baterię ekstrakcyjną 8 przewodem 10 zawiera całą ilość kwasu fosforowego, większą część kwasu azotowego, 0,110 t azotanu wapniowego i 0,010 t fluoru związkowego.

Ten surowy ekstrakt oczyszcza się w drugiej baterii ekstrakcyjnej 11 wodnym roztworem azotanowofosforanowym zawierającym azotan amonowy, doprowadzanym przewodem 24.

Oczyszczony ekstrakt pozbawiony niemal całkowicie zanieczyszczeń wprowadza się z szybkością 54,5 t/godz do trzeciej baterii ekstrakcyjnej 13, w której jest on traktowany przeciwprądowo wodnym roztworem doprowadzanym przewodem 14, uzyskiwanym z procesu filtracji i przemywania produktu końcowego, zawierającym 4,14 t azotanu amonowego i 1,05 t alkoholu okso.

W trakcie tej operacji kwas fosforowy i reszta kwasu azotowego przechodzą do fazy wodnej. Oczyszczony ekstrakt oddziela się od głównej części alkoholu.

Odprowadza się przewodem 15 21,57 t/godz. produktu zawierającego: 1,96 t P_2O_5 i 0,314 t HNO_3 .

Okolo połowę tego roztworu (to jest 10,97 t/godz) doprowadza się przewodem 16 do neutralizatora 17 zasilanego przewodem 18 3,38 t/godz azotanu wapniowego czterowodnego, doprowadzanego przewodem 6; pH środowiska doprowadza się do wartości równej 7 za pomocą amoniaku doprowadzanego przewodem 23.

Wytrąca się fosforan dwuwapniowy i dekantuje część alkoholu. Mieszaninę tę przesyła się przewodem 19 na filtr 20, na którym osad przemywa się 4,61 t/godz wody doprowadzanej przewodem 21.

Odciąga się przewodem 22 2,84 t/godz $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, a po wysuszeniu i odwodnieniu 1,88 t/godz $CaHPO_4$. Skład tego produktu jest następujący: P_2O_5 — 52,10%; F (w związkach) = 0,0025%; CaO — 41,10%; As = 0,0008%; N_2 (amoniakalny) — 0,10%; metale ciężkie = 0,0006%.

16,6 t/godz filtratu i wód z przemycia, przesyła się do trzeciej baterii ekstrakcyjnej 13 przewodem 14 w sposób powyżej podany. Roztwór organiczny wpływający z tej trzeciej baterii ekstrakcyjnej 13 przewodem 33 z szybkością 49,33 t/godz zawiera 0,99 t HNO_3 i 0,99 t NH_4NO_3 . Roztwór ten wraz z 0,77 t 57% HNO_3 wprowadzanego przewodem 25 i 0,30 t alkoholi okso wprowadzanych przewodem 26 stanowi rozpuszczalnik stosowany

w ekstrakcji, wprowadzany przewodem 9 do pierwszej baterii ekstrakcyjnej.

Wodny roztwór azotanowo-fosforanowy opuszczający trzecią baterię ekstrakcyjną 13 przewodem 15 dzielony jest jak powiedziano wyżej na dwie części. Pierwszą z nich przerabia się w celu wydzielenia fosforanu dwuwapniowego. Drugą część, w ilości 10,6 t/godz zawierającą 0,154 t HNO_3 i 1,55 t NH_4NO_3 , przesyła się przewodem 24 do baterii aparatów 11, w których stosuje się ją do przemywania surowego ekstraktu. 9,10 t/godz cięższej utworzonej w omówionych warunkach, zawierającej oprócz kwasów fosforowego i azotowego 0,110 t $(Ca(NO_3)_2)$ i 0,010 t fluoru związanego wprowadza się przewodem 27 do sekcji ekstraktora 8, gdzie miesza się ona z ługami macierzystymi.

Otrzymywany rafinat zawiera

0,035 t	P_2O_5	0,022 t	MgO
1,050 t	$Ca(NO_3)_2$	0,018 t	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$
0,088 t	F (w związkach)	0,080 t	SiO_2
2,54 t	NH_4NO_3	0,030 t	SO_3

Rafinat ten wprowadza się przewodem 28 do kolumny destylacyjnej 29, z której odyskuje się 0,30 t/godz alkoholi okso, zawracanych przewodem 26 do przewodu 9, którym przesyłany jest rozpuszczalnik do ekstrakcji.

12,23 t/godz rafinatu oddzielonego od alkoholu odbieranego przewodem 30 łączy się w urządzeniu 31 z nadmiarowym czterowodnym azotanem wapniowym doprowadzanym przewodem 32 a nie zużytym w neutralizatorze 17.

Otrzymuje się w urządzeniu 31 12,26 t/godz mieszaniny zawierającej 1,76 $Ca(NO_3)_2$ i 2,54 t/godz NH_4NO_3 , którą zateża się i granuluje uzyskując sztuczny nawóz azotowowapniowy.

Może także traktować tę mieszaninę dwutlenkiem węgla i amoniakiem i następnie, po odfiltrowaniu węglanu wapniowego, zateżyć roztwór wytworzonego w ten sposób azotanu amonowego.

Zastrzeżenia patentowe

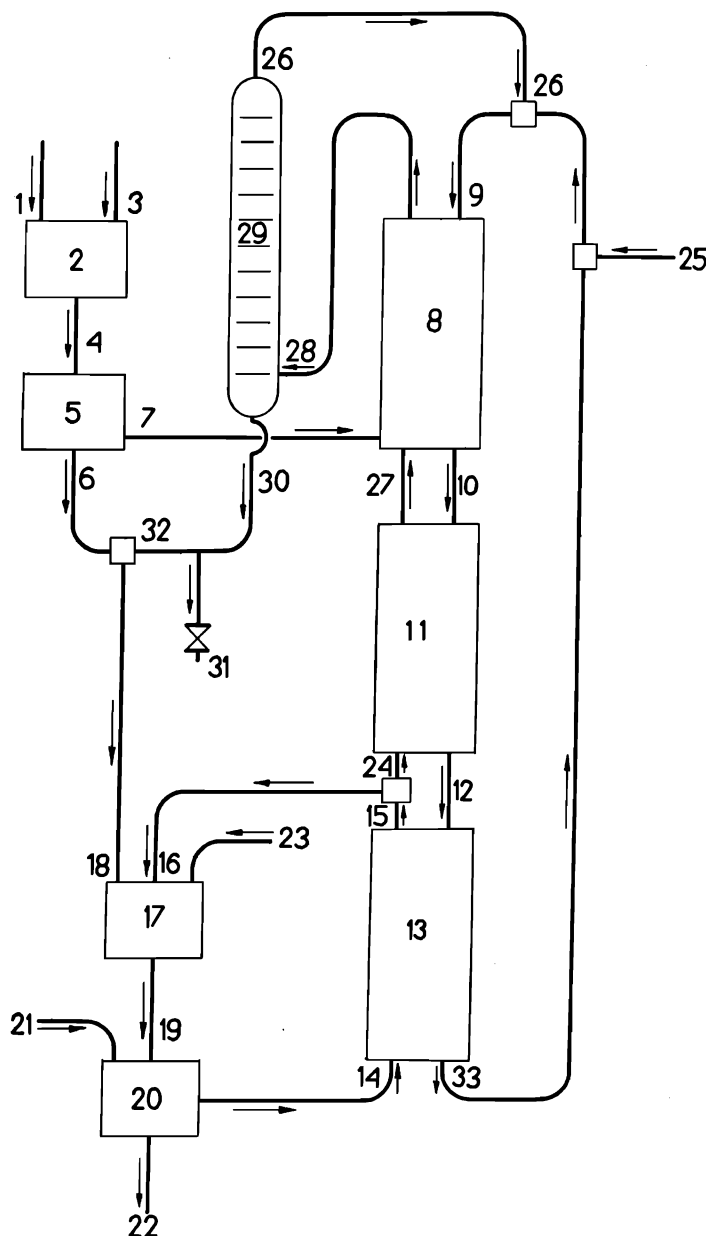
1. Sposób wytwarzania fosforanu dwuwapniowego o czystości spożywczej z mieszaniny kwasów fosforowego i azotowego, pochodzącej z wytrącania kwasem azotowym naturalnych fosforanów, przez wytrącanie go za pomocą związku wapniowego, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się mieszaninę kwasów, w której stosunek moliowy H_3PO_4 do HNO_3 wynosi —0,5 —9, korzystnie —0,8—8, a wytrącanie fosforanu dwuwapniowego za pomocą związku wapniowego prowadzi się w obecności 5—35%, korzystnie 10—25% wagowych alkoholu lub alkoholi alifatycznych pierwszorzędowych, zawierających 1 — 8 atomów węgla w cząsteczce, przy dodawaniu amoniaku i utrzymywaniu wartości pH = 6—7.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako surowiec stosuje się ekstrakt alkoholowy otrzymany przez ekstrakcję roztworów azotanowo-fosforowych za pomocą alkoholi, a zwłaszcza

8

fosforanów, uwolniony od podstawowej ilości jonów wapniowych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3 **znamienny tym**, że do wytrącania fosforanu dwuwapniowego jako związek wapniowy stosuje się czterowodny azotan wapniowy otrzymany przez krystalizację roztworu uzyskanego po wytrawianiu naturalnych fosforanów kwasem azotowym.



Łam 5, wiersz 20

jest: związkowego.
powinno być: związanego.