

Warszawa, 20 sierpnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



6056 11/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20136.

Kl. 16, 2.

Francesco Carlo Palazzo
(Florencja, Włochy)
i Fortunato Palazzo
(Florencja, Włochy).

160, 11/06

Sposób jednoczesnego wytwarzania fosforanu dwuwapniowego oraz azotanów.

Zgłoszono 18 lipca 1929 r.

Udzielono 29 maja 1934 r.

Pierwszeństwo: 1 sierpnia 1928 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu jednoczesnego wytwarzania fosforanu dwuwapniowego i azotanów przez rozpuszczanie surowców, zawierających fosforan trójwapniowy, w kwasie azotowym i działanie na otrzymany roztwór alkalkami. Na surowiec działa się większą ilością kwasu azotowego, niż potrzeba do wytworzenia azotanu wapnia z całkowitej ilości CaO , poczem roztwór zadaje się wodorotlenkami alkalków celem wytrącenia fosforanu dwuwapniowego i celem zobojętnienia, a pozostały po tem strąceniu obojętny roztwór azotanu potasowca i azotanu wapnia odparowuje się. W myśl

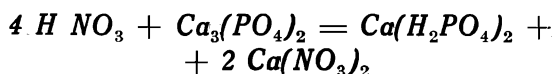
wynalazku do rozpuszczania można użyć kwasu azotowego, przy którego wytwarzaniu stosowano do absorpcji tlenków azotu nie czystą wodę, lecz ciecz otrzymaną przy płókanii osadu fosforanu dwuwapniowego oraz nierozpuszczalnych w kwasie azotowym pozostałości surowca.

Według znanych sposobów wytwarzania strąconego fosforanu dwuwapniowego rozpuszcza się fosforyty w kwasie siarkowym lub solnym, poczem otrzymany roztwór fosforanu jednowapniowego traktuje się odpowiednią ilością mleka wapiennego, aby wytrącić bezwodnik fosforowy z roztworu

głównie w postaci fosforanu dwuwapniowego. Sposoby te posiadają dwie wady. Z jednej strony, pomimo, iż dają produkt, zawierający mniej wapnia niż fosforan trójwapniowy, wymagają znacznych ilości wapna do strącenia, z drugiej zaś strony zużywają dużo kwasu, gdyż kwasu solnego i siarkowego nie tylko nie odzyskuje się, lecz trzeba go stosować nawet w większych ilościach, niż to odpowiada fosforanowi trójwapniowemu, ponieważ fosforyty zawierają zawsze wapniak w mniejszych lub większych ilościach.

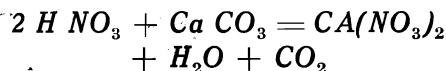
Dlatego też proponowano już stosować przy rozpuszczaniu fosforytów zamiast kwasu solnego lub siarkowego kwas azotowy i poddawać następnie otrzymaną mieszaninę porędkującą rozmaitym przemianom. Według niektórych z tych sposobów późniejsze strącenie bezwodnika fosforowego uskutecznia się zapomocą wapna, według innych zapomocą amoniaku w postaci roztworu lub w postaci gazowej, według innych znowu zapomocą węglanów potasowców, przyczem otrzymuje się osady złożone bądźto z samego fosforanu dwuwapniowego, bądź też z fosforanu dwuwapniowego w mieszaninie ze zmiennymi ilościami fosforanu trójwapniowego lub węglanu wapnia; również związek azotowy, w postaci którego odzyskuje się kwas azotowy, użyty do rozpuszczania, bywa rozmaity.

Od tych znanych sposobów, w których bezwodnik fosforowy z fosforytów przeprowadza się do roztworu jedynie jako fosforan jednowapniowy w myśl równania:



nowy sposób, pomimo, iż rozpuszczanie uskutecznia się również kwasem azotowym, różni się tem, że fosforyty zostają całkowicie wyzyskane zarówno ze względu na zawartość w nich tlenku wapniowego, jak też bezwodnika fosforowego.

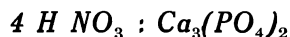
W tym celu zgodnie z wynalazkiem poza ilością kwasu azotowego, potrzebną do rozłożenia całkowitej ilości węglanu wapnia w myśl równania:



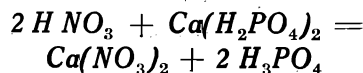
stosuje się nadmiar kwasu, a mianowicie w ilości, wyrażonej stosunkiem



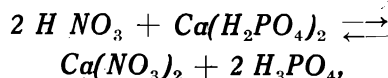
Tylko przy takim nadmiarze zapewnione jest oprócz szybszego rozpuszczania się fosforytu również całkowite rozpuszczenie tlenku wapniowego i bezwodnika fosforowego. Przy użyciu stosunku:



ilość kwasu azotowego w pewnej fazie rozpuszczania staje się tak mała, iż kwas nie jest w stanie reagować dalej z fosforanem trójwapniowym, względnie tak reagować, by przetwarzać go w fosforan jednowapniowy. Skutkiem tego z konieczności część fosforanu trójwapniowego, ewentualnie również w postaci fosforanu dwuwapniowego, zostaje stracona wraz z nierozpuszczalną pozostałością. W przeciwieństwie do tego przy użyciu stosunku $6 H NO_3 : Ca_3(PO_4)_2$ jeśli nawet dalsza reakcja kwasu azotowego na fosforan jednowapniowy w myśl równania:



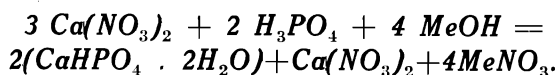
jest niezupełna i zatrzymuje się w stanie równowagi:



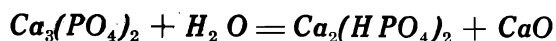
to jednak nadmiar kwasu azotowego prze-

mienia całkowicie fosforan trójwapniowy co najmniej w fosforan jednowapniowy, jak to wynika z analizy nierozpuszczalnej pozostałości, nie zawierającej ani fosforanu trójwapniowego ani dwuwapniowego.

Od dawniejszych pozornie podobnych sposobów sposób niniejszy różni się tem, że gdy raz całkowita ilość wapna, zawarta w fosforycie jako węglan wapnia i jako fosforan trójwapniowy, zostanie przeprowadzona do roztworu, to ilość ta podczas następującego po tem traktowania wodorotlenkiem potasowca zostaje zużytkowana całkowicie, przyczem część wypada, jako fosforan dwuwapniowy, a resztę odzyskuje się w postaci azotanu wapniowego, według poniższego równania, w którym $Me OH$ oznacza wodorotlenek potasowca (sodowy, potasowy lub amonowy).



Sposobem według wynalazku odzyskuje się nie tylko kwas azotowy, jak w innych znanych, pozornie podobnych, sposobach, lecz także resztę wapna w postaci korzystniejszej, ponieważ fosforan dwuwapniowy wytrąca się zupełnie wolny od fosforanu trójwapniowego i węglanu wapniowego, a wapno, uwalniające się podczas przemiany fosforanu trójwapniowego na dwuwapniowy w myśl ogólnego równania:



zamiast zostać straconem, zostaje wyzyskane do wytworzenia azotanu wapniowego.

Co się tyczy wytwarzania innych azotanów (sodowego, potasowego i amonowego) w nowym procesie, to jest ono połączone z wytwarzaniem azotanu wapnia, co należy również uznać za zaletę wynalazku. Dzięki temu połączeniu otrzymuje się mieszaniny azotanów, które w rolnictwie z rozmaitych powodów cenione są wyżej od poszczególnych

nych azotanów; tak więc mieszanina azotanów wapnia i amonu przewyższa z jednej strony czysty azotan wapnia dzięki swej większej zawartości azotu, znajdującego się również w postaci amonjaku, a z drugiej strony przewyższa również czysty azotan amonowy, ponieważ azotan wapniowy dostarcza wapnia, niezbędnego dla gleby, a poza tem przy dłuższem leżeniu zabezpiecza azotan amonowy od wybuchu. Mieszanina azotanu wapniowego z potasowym z zawartością azotu saletrzanego nie niższą, niż w azotanie wapniowym, dostarcza glebie niezbędnego potasu. Mieszanina azotanu wapniowego z azotanem sodowym posiada znów tę wyższość nad czystą saletrą sodową, że do gleby wprowadza się jednocześnie wapń, zabezpieczając ją przed odwapnieniem, następującem po wielokrotnem wprowadzaniu azotanu sodowego.

Dalsza zaleta sposobu według wynalazku polega na tem, że fosforyty rozpuszcza się nadmiarem kwasu azotowego bez zwiększania przez to kosztów produkcji azotanów i straconego fosforanu dwuwapniowego, ponieważ nadmiar kwasu azotowego, tak ważny dla szybkości rozpuszczania oraz dla całkowitego wyzyskania bezwodnika fosforowego i wapnia, odzyskuje się bez dostrzegalnych strat w postaci azotanów potasowcowych, połączonych z azotanem wapnia.

Należy uwzględnić jeszcze i tę okoliczność, że w procesie niniejszym zarówno osad fosforanu dwuwapniowego, zawierający azotany, jak i nierozpuszczalną pozostałość po rozpuszczeniu surowca, zawierającą jednocześnie kwas fosforowy i kwas azotowy wolny lub w postaci rozpuszczalnych soli, przemywa się wodą i uzyskany roztwór stosuje do absorpcji tlenków azotu. Uzyskany kwas azotowy stosuje się do rozpuszczania nowej porcji materiału surowego, przez co w sumie straty są minimalne.

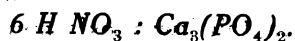
Przykład. Rozpuszczanie surowych fosforytów, zależnie od ich rodzaju, odbywa

się rozmaicie, np. w ten sposób, że kwas azotowy w postaci 40% do 50% roztworu, prowadzi się bezpośrednio z wież absorbujących, stosunkowo cienkim strumieniem na sproszkowane fosforyty, zarobione z wodą (zwykle w ilości $\frac{4}{5}$ objętości kwasu azotowego) na papkę, którą się stale starannie miesza. W innych przypadkach można stosować kwas azotowy mniej stężony, np. około 30%-owy, przyczem postępuje się wtedy odwrotnie, to jest fosforyty w postaci proszku wprowadza się do mocno mieszanego kwasu.

W każdym przypadku przy ostrożnem regulowaniu dodatku kwasu, względnie fosforytu, można osiągnąć to, że rozkład wapniaka i uwolnienie bezwodnika fosforowego przebiegają zupełnie gładko i niema nawet najłżejszego wywiązywania się tlenków azotu.

Po skończonej przemianie można po krótkiem staniu zlać główną ilość cieczy, zaś roztwór pozostający z nierozpuszczoną pozostałością, odzyskać zapomocą metodycznych przemysław szlamu w baterji urządzeń dekantacyjnych albo wprost przez przesączenie w obracającym się filtrze komerowym.

Kwas azotowy, stosowany do rozpuszczania fosforytów, musi się zawsze znajdować w nadmiarze, i ilość jego powinna być zawsze dostosowana do składu fosforytów oraz do zawartości w nich wapniaka. Ilość kwasu azotowego powinna zawsze przewyższać ilość odpowiadającą stosunkowi:



Z otrzymanego roztworu w kwasie azotowym strąca się kwas fosforowy jako fosforan dwuwapniowy zapomocą powolnego dodawania teoretycznej ilości wodorotlenku potasowca, przy jednoczesnem energicznem mieszaniu kwaśnej cieczy. Strącony fosforan dwuwapniowy, osadzający się szyb-

ko dzięki swej budowie drobnokrystalicznej, oddziela się z łatwością od głównej ilości cieczy i, po jedno lub dwukrotnem przeplókanu przez dekantację, ostatecznie odwirowuje się.

W ten sposób otrzymuje się fosforan dwuwapniowy, zawierający oprócz wody krystalizacyjnej około 30% wilgoci. Jeśli jest on przeznaczony do handlu jako sztuczny nawóz, to suszy się go dalej pod zmniejszonem ciśnieniem w temperaturze około 50°C. Zawartość rozpuszczalnego w cytrynianie amonowym bezwodnika fosforowego w produkcie, zawierającym zawsze wodę krystalizacyjną, wynosi zwykle około 38%. Suszenie jest zbyteczne, jeśli produkt ma podlegać dalszej obróbce, np. ma służyć jako surowiec do wytwarzania innych wysokowartościowych nawozów fosforanowych z częściowo lub całkowicie rozpuszczalnym w wodzie bezwodnikiem fosforowym.

W cieczy, z której wytrącono fosforan dwuwapniowy, znajduje się mieszanina azotanów, zawierająca w postaci azotanu całkowitą ilość użytego potasowca a prócz tego azotan wapniowy. Dalszą przeróbkę tej cieczy zależy od tego jakiego wodorotlenku potasowca użyto do strącania fosforanu dwuwapniowego.

Jeśli tą zasadą był wodorotlenek sodowy, to ciecz bezpośrednio, bez dalszych zabiegów, odparowuje się pod zmniejszonem ciśnieniem aż do zupełnej suchości, dzięki czemu otrzymuje się dobrze wykrystalizowaną mieszaninę azotanu sodowego i wapniowego.

Jeśli, jako środka strącającego, użyć amoniaku, to otrzymuje się azotan amonowy, wykazujący bardzo dużą rozpuszczalność, rozpuszczony w azotanie wapniowym, który w temperaturze 43°C topi się we własnej wodzie krystalizacyjnej. Po odparowaniu w próżni otrzymuje się oleistą ciecz, złożoną z mieszaniny azotanów, wapniowego i amonowego, z której przez stopniowe chłodzenie w spoczynku krystalizuje

najpierw jeden ze składników, potem zaś przez nagłe ochłodzenie i jednoczesne mieszanie zestala się cała masa. Jeżeli fosforan dwuwapniowy strąca się amonjakiem, to odparowywanie przesączu przeprowadza się również w dwóch fazach. Najpierw stęży się roztwór pod zmniejszonym ciśnieniem w wypadkach wielodziałowych, a następnie odparowuje ostatecznie ciecz do sucha w bębnach obrotowych. Mieszaninę azotanów amonowego i wapniowego otrzymuje się w postaci dużych łusek, dających się łatwo zemleć.

Jeśli do strącenia fosforanu dwuwapniowego stosuje się wodorotlenek potasowy, wówczas z roztworu azotanów, dzięki różnicy rozpuszczalności azotanów potasowego i wapniowego można główną część azotanu potasowego wydzielić w stanie zupełnie czystym. W tym przypadku najpierw zagęszcza się ciecz do małej objętości, a następnie, po wykryształizowaniu azotanu potasowego, ług pokrystaliczny odparowuje dalej do sucha, dzięki czemu otrzymuje się mieszaninę azotanu wapniowego z resztą azotanu potasowego.

Wodniste ciecze, otrzymywane podczas przemysławania produktów nierozpuszczalnych, wytwarzanych podczas procesu, a więc nierozpuszczalnych w kwasie azotowym części surowca oraz fosforanu dwuwapniowego, można stosować do wytwarzania kwasu azotowego w wieżach. Przez zastosowanie ich, jako cieczy chłonných w wieżach, wprowadza się zpowrotem do o-

biegu kołowego małe ilości kwasu fosforowego i azotanów, wypłókane ze wspomnianych stałych pozostałości.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób jednoczesnego wytwarzania fosforanu dwuwapniowego i azotanów przez rozpuszczanie surowców, zawierających fosforan trójwapniowy w kwasie azotowym i poddawanie otrzymanego roztworu działaniu alkaliów, znamienny tem, że surowce rozpuszcza się w większej ilości kwasu azotowego, niż potrzeba do wytworzenia azotanu wapniowego z całkowitej ilości CaO , zawartej w tych surowcach (więcej niż 6 H NO_3 na $1 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), poczem otrzymany roztwór zadaje się wodorotlenkami potasowców celem zobojętnienia go i wytrącenia fosforanu dwuwapniowego, obojętny zaś roztwór azotanów potasowca i wapnia, pozostały po tem strąceniu, odparowuje się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ciecz, otrzymaną przy płókaniu osadu fosforanu dwuwapniowego oraz nierozpuszczalnych pozostałości surowca, stosuje się zamiast wody do absorbcji tlenków azotu przy wytwarzaniu kwasu azotowego, niezbędnego do rozpuszczania surowca.

Francesco Carlo Palazzo.
Fortunato Palazzo.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.