

23 stycznia 1932 r.

C05b 11/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 15079.

Kl. 16 ~~4~~

16a 11/00

Kunstdünger - Patent - Verwertungs - Aktiengesellschaft
(Glarus, Szwajcaria).

Sposób ługowania surowego fosforanu.

Zgłoszono 2 maja 1929 r.

Udzielono 23 listopada 1931 r.

Pierwszeństwo: 5 czerwca 1928 r. (Szwecja).

Wynalazek dotyczy wytwarzania kwasu fosforowego albo rozpuszczalnych fosforanów zapomocą ługowania surowego fosforanu, przyczem wapń, zawarty w surowym fosforanie, zostaje przy pomocy kwasu siarkowego albo rozpuszczalnych siarczanów lub przy pomocy obu tych środków przetworzony na siarczan wapnia, a następnie oddzielony od powstałego roztworu. Dotychczas w procesach takich prowadzono ługowanie w temperaturze umiarkowanej, przyczem zależnie od rodzaju użytego surowego fosforanu siarczan wapnia tworzył objętościową, mniej lub więcej śluzowatą masę, której oddzie-

lenie od roztworu nastręczało wiele trudności.

W patencie polskim Nr 11447 opisano sposób, usuwający tę niedogodność dzięki temu, że siarczan wapniowy, niezależnie od rodzaju fosforanu surowego, wydziela się w postaci krystalicznej, różnej od postaci objętościowej, właściwej siarczanowi wapnia, strąconemu w zwykłych warunkach. Siarczan wapnia, otrzymywany według tego patentu, ma budowę bardziej ziarnistą, dzięki czemu łatwiej daje się oddzielać od roztworu, ponieważ łatwiej opada na dno, niż spoisty muł. Wynik ten osiąga się według wymienionego patentu

przez zastosowanie temperatury co najmniej 80°C.

Wynalazek niniejszy stanowi dalsze rozwinięcie opisanego sposobu i polega na tem, że siarczan wapnia w opisany sposób otrzymuje się najpierw w postaci półwodzianu ($2CaSO_4 \cdot H_2O$), następnie przekrystalizowuje się go na gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), który oddziela się od roztworu kwasu fosforowego. W ten sposób otrzymuje się gips, znacznie różniący się pod względem fizycznym od siarczanu wapnia, strąconego w zwykłych warunkach, który nawet w stosunkowo małym stężeniu tworzy z roztworem papkowatą, a tem samem trudno odsączalną masę. Gips, otrzymany według wynalazku, ma budowę ziarnistą, umożliwiającą szybkie oddzielenie odeń roztworu zapomocą osadzenia gipsu, a także oddzielenie roztworu od gipsu przez odsączenie i przemycie stosunkowo niewielką ilością wody płócnej.

To przekrystalizowywanie półwodzianu daje pewne techniczne korzyści, a zwłaszcza tę, że ziarna surowego fosforanu, niecałkowicie rozpuszczone podczas ługowania i otoczone pierwotnie wytworzonymi kryształami siarczanu wapniowego, zostają uwolnione i wystawione ponownie na działanie cieczy ługującej, dzięki czemu praktycznie zostają całkowicie rozpuszczone. A zatem nowy sposób, wykonany prawidłowo, daje większą wydajność kwasu fosforowego, niż sposoby dotychczas znane.

Półwodzian siarczanu wapnia otrzymuje się przez ługowanie surowego fosforanu w wysokiej temperaturze, zwykle sięgającej 90°C lub wyżej, i przy pomocy stosunkowo mocno stężonego roztworu kwasu, albo też przez ługowanie surowego fosforanu najpierw w niskiej temperaturze stosunkowo mocnym roztworem kwasu, przyczem siarczan wapnia wytrąca się najpierw jako gips w postaci objęściowej, oraz następujące po tem odpowiednie

podwyższenie temperatury. Ciecz ługująca z zawartym w niej półwodzianem chłodzi się następnie lub rozcieńcza, przyczem półwodzian przekrystalizowuje się na gips ziarnisty.

Roztworzenie surowego fosforanu roztworami kwasu w wysokiej temperaturze stosowane jest zarówno w zwykłej fabrykacji superfosfatu, jak i przy otrzymywaniu superfosfatów amonowych; jednak w tych przypadkach postać kryształów siarczanu wapnia jest obojętna, ponieważ związku tego nie oddziela się od roztworu, lecz pozostawia się go jako balast w produkcji końcowym.

W celu ułatwienia przekrystalizowania półwodzianu w dwuwodzian, dobrze jest przy chłodzeniu, względnie rozcieńczeniu ługu, dodać kryształy gipsu, powodujące osadzanie się na nich siarczanu wapniowego. Przez odpowiednie dostosowanie wielkości i ilości dodawanych kryształów gipsu można otrzymać ostateczne kryształy gipsu w każdej wymaganej wielkości. Ważne jest, aby dodane kryształy były krótkie i zwarte, ponieważ wtenczas przy przekrystalizowaniu otrzymuje się gips, łatwo oddzielający się od roztworu, bowiem przy filtrowaniu daje on makuch filtrowy bardzo zwarty, umożliwiający łatwe przepłókanie, albo przy zlewaniu szybko osadza się w stosunkowo małej objętości mułu.

Celem otrzymywania kryształów gipsu, nadających się jako dodatek przy przekrystalizowaniu siarczanu wapniowego z półwodzianu na gips, i celem jednoczesnego otrzymania wydzielonych kryształów wymaganej wielkości, dobrze jest pracować w sposób następujący. Ług z zawartymi w nim kryształami gipsu o rozmaitej wielkości, po zakończeniu przekrystalizowania, dokonywanego najlepiej w zbiorniku oddzielnym od kadzi do ługowania, przelewa się do aparatu, np. do tak zwanego aparatu klasyfikacyjnego, w

którym oddzielają się przeważnie większe kryształy z roztworu, pozostawiając drobne kryształy w stanie zawieszenia. Wydzielone kryształy duże mogą być osadzone na filtrze i płókanie albo w jakikolwiek inny znany sposób traktowane dla odzyskiwania zawartego w roztworze kwasu fosforowego, poczem płyn przemywający odprowadza się do kadzi z ługiem. Dobrze jest roztwór, uwolniony od dużych kryształów gipsu, wraz z zawartymi w nim drobnymi kryształami gipsu przeprowadzić do kadzi dla przemywania, gdzie gips osadza się, a roztwór można zlewać. Opadający na dno osad, złożony z mniejszych kryształów gipsu zmieszanych z małą ilością roztworu, prowadzi się zpowrotem do zbiornika krystalizacyjnego, w którym małe kryształy mają sposobność powiększania się do odpowiednich rozmiarów. Ponieważ otrzymuje się przytem zarówno małe, jak i duże kryształy gipsu, proces opisany może być wykonywany bez przerwy.

Zaszczepianie przesyconych roztworów okruchami kryształów lub mąką krystaliczną w celu zapoczątkowania krystalizacji i wytwarzania dobrze wykształconych kryształów jest znane w technice krystalizowania. Nowe jest jednakże zastosowanie tego środka do przekrystalizowania półwodzianu siarczanu wapniowego na dwuwodzian, przyczem niespodziewanie otrzymany w ten sposób gips wytrąca się w postaci gruboziarnistego piasku, gdy podczas bezpośredniego wytrącania gipsu z roztworu masa gipsu staje się śluzowata i objętościowa, źle strącająca się nawet przy zaszczepianiu takiego roztworu okruchami kryształów.

Przykład I. 340 g 78%-owego kwasu siarkowego rozcieńczono 309 g roztworu kwasu fosforowego, zawierającego 15,5% H_3PO_4 , i nagrzano do temperatury pomiędzy 90°C i punktem wrzenia roztworu. 300 g sproszkowanego fosforanu suro-

wego zmieszano z 309 g kwasu fosforowego tej samej mocy, poczem mieszaninę małymi porcjami dodawano do gorącego roztworu kwasu siarkowego. Po mniej więcej jednogodzinnem ługowaniu dodano mieszaninę 100 cm³ roztworu kwasu fosforowego z dawniejszej próby ługowania, zawierającą 30% H_3PO_4 i mniej więcej 50 g gipsu i 309 g rozcieńczonego kwasu fosforowego, zawierającego 15,5% H_3PO_4 . Temperatura przytem opadła do 80°C; mieszając, utrzymywano temperaturę 70°—80°C w przeciągu 4—5 godzin aż do zupełnego przekrystalizowania. Podczas końcowego okresu przekrystalizowania wytwarzał się gaz, przyczem powstawała piana, co wskazywało wyraźnie, iż przy przekrystalizowaniu uwalniały się ziarna fosforanu i dzięki temu mogły podlegać nowemu działaniu ługu kwaśnego. Przed przekrystalizowaniem ług był ciągliwy i gęstopłynny, po przekrystalizowaniu zaś rzadki i stosunkowo łatwopłynny. Gips wykrystalizowany osadzał się z szybkością mniej więcej 40 cm na godzinę z wydajnością 55—60% klarownego roztworu w stosunku do całkowitej objętości. Użyta przy próbie ilość 927 g rozcieńczonego kwasu fosforowego, zawierającego 15,5% H_3PO_4 , odpowiada przemywającemu płynowi o odpowiedniej zawartości gipsu, otrzymywanemu przy systematycznym przepłókiwaniu surowego fosforanu.

Przykład II. 600 g roztworu, zawierającego 150 g siarczanu amonowego, 63 g azotan amonowego, 15 g fosforanu amonowego i 7 g kwasu fosforowego, zatem co do składu odpowiadającego płynowi przemywającemu, który otrzymuje się przy systematycznym płókanu wydzielonego mułu siarczanu wapniowego roztworem siarczanu amonowego, ogrzano do temperatury pomiędzy 90°C i punktem wrzenia roztworu, poczem dodawano, mieszając, 150 g suchego fosforanu suro-

wego i następnie małemi porcjami 230 g 50%-owego kwasu azotowego. Ługowanie w powyższej temperaturze prowadzono w dalszym ciągu w przeciągu 4 godzin, poczem roztwór ochłodzono do 60°—70°C i jednocześnie dodano 75 cm³ roztworu, zawierającego mniej więcej 20 g gipsu z dawniejszej próby ługowania. Temperaturę utrzymywano przez przeciąg 5—6 godzin przy ciągłym mieszaniu, poczem przekrystalizowanie zostało ukończone. Wyrzysztalizowany gips osadzał się z szybkością mniej więcej 50 cm na godzinę i wydał mniej więcej 75% klarownego płynu. Również w tym przypadku wytwarzał się gaz podczas końcowego okresu przekrystalizowania, przyczem powstawała piana.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ługowania surowego fosforanu wapniowego z wydzielaniem wapnia w postaci siarczanu wapniowego, znamien-

ny tem, że ługowanie prowadzi się w temperaturze przynajmniej 80°C przy stosunkowo wysokim stężeniu ługu, poczem wydzielony siarczan wapniowy półwodny przekrystalizowuje się na dwuwodny za pomocą rozcieńczenia roztworu lub przez zmniejszenie jego temperatury albo obu tych środków razem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że przy przekrystalizowywaniu roztwór zaszczeplia się małemi kryształami gipsu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że do zaszczeplania stosuje się małe kryształy gipsu, oddzielone od większych i od głównej części roztworu po przekrystalizowaniu siarczanu wapniowego półwodnego na dwuwodny.

Kunstdünger-
Patent-Verwertungs-
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.