

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120584

Int. Cl. C 05 b 3/00 Kl. 16a-3/00

Patentsøknad nr. 4389/68 Inngitt 6.XI 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 8.V 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 9.XI 1970

Prioritet begjært fra: 7.XI- og 22.XI-67 Frankrike,
nr. 127.142 og 129.131

Azote et Produits Chimiques S.A.,
143, Route d'Espagne, 31-Toulouse, Frankrike.

Oppfinner: Robert Amanrich, rue d'Auriol 27, 31-Toulouse,
Frankrike.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av rent
dikalsiumfosfat av plantenæringsmiddelkvalitet
fra blandinger av fosforsyre og salpetersyré.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av dikalsiumfosfat av plantenæringsmiddelkvalitet, med innhold av fluorider, nitrater, sulfater, klorider, arsenater osv. som er begrenset til konsentrasjoner langt under toksisitetsnivået, slik at dikalsiumfosfatet tilfredsstillør lovbestemmelsene som gjelder for næringsmidler og gjødningsstoffer.

Utfelningen i form av dikalsiumfosfat av fosforionene, som befinner seg i blandinger av fosforsyre og salpetersyre, ved hjelp av en kalsiumforbindelse har allerede vært foreslått. Arbeidsbetingelser såsom et molforhold $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ på ca. 2 og innstilling av pH-verdien på 6 - 7 ved tilførsel av ammoniakk er foreslått for å avstedkomme kvantitativ fraskillelse av fosforionene. Det derved erholdte produkt er imidlertid forurenset med

ammoniumnitrat og ammonium-kalsiumfosfat NH_4CaPO_4 hvis uunngåelige medutfelning er desto mer betydelig dess fattigere utgangssyre-blandingen er på fosforsyre.

Frengangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse gjør det mulig å avhjelpe denne mangel. Frengangsmåten er særpreget ved at den utføres under de betingelser som er angitt i hovedkravets karakteriserende del. Under disse betingelser erholdes et dikalsiumfosfat av næringsmiddelkvalitet, som inneholder mindre enn 30 dpm (deler pr. million) fluor og mindre enn 10 dpm (deler pr. million) arsen og tunge metaller. Utbyttet av dikalsiumfosfat beregnet på de opprinnelig tilstedeværende fosforioner overstiger 98 %.

Det tekniske fremskritt som er gjort ved hjelp av oppfinnelsen, illustreres av de nedenfor angitte resultater av behandlingen av forskjellige blandinger av ortofosforsyre og salpetersyre med molforhold $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3$ fra 0,5 til 9,0, tildels i fravær av oppløsningsmiddel og tildels i nærvær av isobutanol:

H_3PO_4 vekt %	Utgangs- systemets molforhold. ($\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3$)	Isobutanol vekt %	Restnitrogen (vekt %)	
			Nitrat- nitrogen	Ammoniakk- nitrogen
11,0	0,5	0	5,30	7,0
11,0		17 - 19,0	3,80	4,45
17,2	0,8	0	3,72	5,00
17,2		18 - 24,0	1,37	2,37
7,0	1,13	0	2,50	2,75
7,0		12,5-15,0	0,50	0,92
12,0	2,2	0	1,37	1,6
12,0		14,5-16,0	0,50	0,57
22,0	8,8	0	0,30	1,40
22,0		14,0-16,0	0,23	0,50

Det konstateres av disse resultater at man ved anvendelse av frengangsmåten ifølge oppfinnelsen erholder et dikalsiumfosfat som inneholder betydelig færre nitrat- og ammoniakkioner enn tilfellet er ved anvendelse av de tidligere kjente metoder, spesielt for utgangsblandinger med et molforhold $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3$ mellom 0,8 og 8,0.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen benyttes på oppløsninger som er erholdt ved oppslutning av naturlig forekommende fosfatmineraler med salpetersyre, eventuelt etter forbehandling av den ved oppslutningen erholdte oppløsning for å redusere kalkinnholdet. Fremgangsmåten kan også tillempes på oppløsninger av fosforsyre og salpetersyre som underkastes ekstraksjon med oppløsningsmiddel i nærvær av primære, sekundære og/eller tertiære alifatisk alkohol med 2 - 8 carbonatomer i molekylet, hver for seg eller i blanding, etter fremgangsmåten ifølge norsk tilgjengeliggjort patentsøknad nr 312/68.

I sistnevnte tilfelle utføres ekstraksjonen av syreoppløsningene eventuelt etter fraskillelse ved krystallisering av en del av kalsiumnitrat-tetrahydratet som er tilstede i oppløsningen som fåes ved oppslutningen, ved hjelp av alkoholiske oppløsningsmidler samtidig med behandlingen av fosforsyreekstrakten i alkoholisk medium med et kalsiumsalt i nærvær av ammoniumnitrat. I henhold til en fordelaktig utførelsesform blir bare en større eller mindre del av den rensede og for størsteparten av det alkoholiske oppløsningsmiddel befrikket ekstrakt underkastet nøytraliseringen med kalsiumforbindelsen i nærvær av ammoniakk. Den resterende del tilbakeføres til utvinningsprosessen, hvor den anvendes til å vaske råekstrakten fra en væske-væske-ekstraksjon av produktet fra oppslutningen av de naturlig forekommende fosfatmineraler med salpetersyre.

I henhold til en annen utførelsesform anvendes der for utfelning av dikalsiumfosfatet en del av det kalsiumnitrat-tetrahydrat som fåes ved krystallisering fra væsken som erholdes ved oppslutning av de naturlig forekommende fosfater med salpetersyre. Filtratet og vaskevæsken fra dikalsiumfosfatutfelningen tilbakeføres fortrinnsvis til ekstraksjonsprosessen, hvor de på ny benyttes som ekstraksjonsoppløsning.

Av de tre nedenstående utførelseseksempler refererer det siste seg til det på tegningen viste strømningsdiagram.

Eksempel 1

Til 1 tonn av en vandig oppløsning inneholdende 17,2 vektprosent ortofosforsyre og 21,5 vektprosent salpetersyre ble det tilsatt 250 kg methanol og deretter under omrøring 175,5 kg kalsiumcarbonat, og til slutt 58 kg ammoniakk for å bringe pH-verdien ned til mellom 6 og 6,5. Det ble erholdt en utfelning som var sammensatt av 362,4 kg dikalsiumfosfat-dihydrat, som etter tørring ga 249 kg dikalsiumfosfat med 1,5 % innhold av nitratnitrogen og 2,4 % innhold av ammoniakknitrogen.

Eksempel 2

Til 1 tonn av en vandig oppløsning inneholdende 7,0 vektprosent H_3PO_4 og 6,2 vektprosent HNO_3 ble det tilsatt 137 kg n-heptanol og deretter under sterk omrøring 71,5 kg kalsiumcarbonat og tilstrekkelig meget ammoniakk til å innstille pH-verdien på ca. 6,5. Det erholdte system med tre faser, nemlig en alkoholfase, en vannfase og en fast fase, ble dekantert og senere filtrert. Det faste materiale utgjorde i tørr tilstand 101 kg dikalsiumfosfat, som inneholdt 0,9 % ammoniakknitrogen og 0,5 % nitratnitrogen.

Eksempel 3

Et naturfosfat fra Marokko, som ble anvendt som mineral for fremstilling av dikalsiumfosfat av næringskvalitet etter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hadde følgende sammensetning:

P_2O_5	35	vektprosent
CaO	54	"
MgO	0,72	"
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,60	"
SiO_2 (bunden)	3,20	"
F	4,20	"
CO_2	1,32	"
SO_3	1,30	"

Idet det henvises til strømningsdiagrammet på den vedføyede tegning, hvilket skjematisk viser en apparatur for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, ble der ved 1 tilsatt 3,05 tonn/time av det ovenfor spesifiserte mineral i et oppslutningskar 2, som samtidig ved 3 ble tilført 7,30 tonn/time av 57 %-ig salpetersyre. Behandlingsmediet ble holdt ved 80°C,

og en del av fluoret og siliciumdioxynet kunne under disse betingelser fjernes i form av fluorkiselsyre $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$ eller siliciumfluorid SiF_4 . Ved 4 ble det tatt ut 10,29 tonn/time syreopløsning som i en krystalliserings- og avvanningsanordning 5 ble nedkjølt til ca. $+10^\circ\text{C}$. De 4,41 tonn/time kalsiumnitrat-tetrahydrat som ble tatt ut gjennom rørledning 6, ble vasket i et ikke vist apparat ved hjelp av endel av den salpetersyre som ved tilsetning ved 3 anvendes ved oppslutningen. I rørledningen 6 inneholdt hvert tonn 0,035 tonn P_2O_5 . De 5,83 tonn/time moderlut som samtidig ble tatt ut fra anordningen 5 ved 7, hadde sammensetningen:

1,035 tonn P_2O_5
 1,050 tonn $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 0,160 tonn HNO_3
 0,022 tonn MgO
 0,018 tonn $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
 0,080 tonn SiO_2
 0,088 tonn fluor (bunden)
 0,030 tonn SO_3

Moderluten ble tilført til et apparat 8 for væske-væske-ekstraksjon, til hvilket der ved 9 ble tilført 50,60 tonn/time oppløsningsmiddel inneholdende:

44,53 tonn primære alkoholer med 5 carbonatomer (oxo-alkoholer)
 1,43 tonn HNO_3
 0,99 tonn NH_4NO_3
 3,65 tonn vann

De 53 tonn/time råekstrakt som forlot ekstraksjonsapparat 8 ved 10, inneholdt hele mengden av fosforsyre, størstedelen av salpetersyren, 0,110 tonn kalsiumnitrat og 0,010 tonn bundet fluor.

Denne råekstrakt ble rensset i et annet ekstraksjonsapparat 11, hvor den ble bragt i kontakt med en gjennom rørledning 24 tilført vannopløsning av salpetersyre og fosforsyre foruten ammoniumnitrat.

Den ved 12 uttatte rensede ekstrakt, som var blitt befridd for nesten hele sitt innhold av forurensninger, ble i en mengde av 54,5 tonn/time tilført til et tredje væske-væske-ekstraksjonsapparat 13, hvor ekstrakten ble behandlet i motstrøm med en ved 14 tilført oppløsning som inneholdt 4,14 tonn/time ammoniumnitrat sammen med 1,05 tonn/time oxo-alkohol, og som stammet fra

filtreringen og vaskingen av det som sluttprodukt erholdte dikalsiumfosfat.

Ved denne behandling gikk fosforsyren og restene av salpetersyren over i den vandige oppløsning, samtidig som den rensede ekstrakt ble befridd for størstedelen av sitt alkoholinhold.

Ved 15 ble det erholdt et produkt som inneholdt 1,96 tonn P_2O_5 og 0,314 tonn HNO_3 . Halvparten av denne oppløsning (eller 10,97 tonn/time) ble gjennom en rørledning 16 ledet til et nøytraliseringsapparat 17, som ved 18 ble tilført 3,38 tonn/time kalsiumnitrat-tetrahydrat fra rørledning 6. Ved tilsetning av ammoniakk ved 23 ble pH-verdien av mediet i apparatet 17 nedsatt til 7.

Dikalsiumfosfat ble utfelt, og en del av alkoholen ble dekantert. Resten ble ledet gjennom en rørledning 19 til et filter 20, hvor utfelningen ble vasket med 4,61 tonn/time vann fra en kilde 21.

Gjennom en rørledning 22 ble det uttatt 2,84 tonn/time $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, fra hvilket det etter tørring og avvanning ble erholdt 1,88 tonn/time $CaHPO_4$. Produktet hadde følgende sammensetning:

P_2O_5	52,10	vektprosent
CaO	41,10	"
N_2 (ammoniakknitrogen)	0,10	"
F (bunden)	0,0025	"
As	0,0008	"
Tunge metaller	0,0006	"

De 16,6 tonn/time filtrat og vaskevann ble ved 14 tilført til det tredje ekstraksjonsapparat 13. Fra dette ble det ved 33 uttatt 49,53 tonn organisk fase som inneholdt 0,99 tonn HNO_3 og 0,99 tonn NH_4NO_3 . Denne fase, til hvilken det gjennom en rørledning 25 ble tilsatt 0,77 tonn 57 %-it HNO_3 og ved 26 0,30 tonn oxo-alkoholer, utgjorde den ekstraksjonsoppløsning som ved 9 ble tilført i en mengde av 50,60 tonn/time til det første væske-væske-ekstraksjonsapparat 8.

Den vandige oppløsning av fosforsyre og salpetersyre som ved 15 forlot det tredje ekstraksjonsapparat 13, ble delt, som ovenfor angitt, i to deler, av hvilke den ene ble tilført ved 16 til nøytraliseringsapparatet 17 for utskillelse av dikalsiumfosfatet.

Den annen del, som utgjorde 10,6 tonn/time og som inneholdt 0,154 tonn HNO_3 og 1,55 tonn NH_4NO_3 , ble gjennom en rørledning 24 tilført til rensningsapparatet 11, i hvilket den tjente

til å vaske rækstrakten. De under disse betingelser dannede 9,10 tonn/time av den tunge fase, som foruten fosforsyren og salpetersyren bragte med seg 0,110 tonn $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ og 0,010 tonn fluorforbindelser uttrykt i fluor, ble gjennom en rørledning 27 tilført til ekstraksjonsapparatet 8, hvor fasen ble blandet med moderluten.

Det fra ekstraksjonsapparatet 8 erholdte raffinat inneholdt:

0,035 tonn	P_2O_5
1,050 tonn	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
0,088 tonn	F (i forurensninger)
2,54 tonn	NH_4NO_3
0,022 tonn	MgO
0,018 tonn	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
0,080 tonn	SiO_2
0,030 tonn	SO_3

Raffinatet ble ført videre gjennom en rørledning 28 til en destillasjonskolonne 29, fra hvilken 0,30 tonn/time oxoalkohol ble gjenvunnet som destillat ved 26 og ble tilbakelført til den ved 9 i det første ekstraksjonsapparat 8 tilførte oppløsningsmiddelstrøm.

De for alkoholen befridde 12,23 tonn/time raffinat som ble uttatt som bunnprodukt gjennom en rørledning 30, ble ved 31 ført sammen med det overskudd av kalsiumnitrat-tetrahydrat 32 som ikke ble forbrukt i nøytraliseringsanordningen 17. Ved 31 ble det således erholdt 12,26 tonn/time av en blanding som inneholdt 1,76 tonn $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ og 2,54 tonn/time NH_4NO_3 , som ble konsentrert og granulert for tilberedning av et kalsiumnitrogen-gjødningsstoff.

Det er likeledes mulig å behandle den sistnevnte blanding med carbondioxyd og ammoniakk og etter frafiltrering av kalsiumcarbonatet konsentrere oppløsningen av det erholdte ammoniumnitrat.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved fremstilling av rent dikalsiumfosfat av plantenæringsmiddelkvalitet ut fra blandinger av fosforsyre og salpetersyre, erholdt ved oppslutning av naturlig forekommende fosfatmineraler med salpetersyre, ved utfelning med en kalsiumforbindelse i nærvær av primære, sekundære og/eller tertiære alifatisk alkohol med 1 - 8 carbonatomer i molekylet og under tilsetning av ammoniakk for innstilling av pH-verdien på 6 - 7, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes blandinger av fosforsyre og salpetersyre med et molforhold $H_3PO_4 : HNO_3$ mellom 0,5 og 9,0, fortrinnsvis mellom 0,8 og 8,0, og at utfelningen foretas i nærvær av mellom 5 og 35 vektprosent, fortrinnsvis mellom 10 og 25 vektprosent, av én eller flere av de nevnte alkoholer, beregnet på utgangsblandingen.

Anførte publikasjoner:

Finsk patent nr. 35.827
Østerriksk patent nr. 249.709

120584

