



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133030

(51) Int. Cl.² C 01 B 25/22

(21) Patentsøknad nr. 959/72
(22) Inngitt 22.03.72
(23) Løpedag 22.03.72

(41) Alment tilgjengelig fra 26.09.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 17.11.75
(30) Prioritet begjært 23.03.71, Frankrike, nr. 7110132

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av fosforsyre.

(71)(73) Søker/Patenthaver RHÔNE-PROGIL,
6, Rue Piccini, 75 Paris 16e,
Frankrike.

(72) Oppfinner GIELLY, Jean-François,
Rouen, Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1220963
BRD off. skrift nr. 1964246

133030

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for direkte fremstilling i høyt utbytte av meget konsentrert fosforsyre og kalsiumsulfat som har en god filtrerings- og vaskeevne, ved å gå ut fra kalsiumfosfat og svovelsyre som reagerer i flere reaksjonssoner.

Fremgangsmåter hvor man går ut fra fosfat i en serie reaktorer som hver opptar svovelsyre, fosfatmineral og fortynnet fosforsyre har vært beskrevet, særlig i de franske patenter 814.064 og 1.212.825. I disse fremgangsmåter ledes den oppslemming som er fremstilt i den første reaktor til en annen og eventuelt til en tredje reaktor osv., slik at volumene av oppslemmingene adderes og dermed blir reaktorene nødvendigvis voluminøse. På den annen side kan disse fremgangsmåter bare gi syrer med forholdsvis lav konsentrasjon som generelt er i en størrelsesorden på 30% P_2O_5 .

Man kjenner også fremgangsmåter som for å oppnå et godt utbytte foreslår at fosfatet under slike betingelser at man får kalsiumsulfat i flere forskjellige former, f.eks. i form av gips, som deretter omkrystalliseres til hemihydrat, særlig ifølge de franske patenter 1.453.399 eller 1.485.940, eller at man omvendt, først produserer rekrystallisert hemihydrat og deretter gips, særlig ifølge de franske patenter 1.409.405, 1.344.871, 1.491.767, 1.498.272 og 1.534.672. Disse fremgangsmåter gir bare syre med en konsentrasjon av P_2O_5 i nærheten av 30%, og man må filtrere hele det erholdte kalsiumsulfat to ganger, først i én form og deretter i en annen, og videre arbeider de apparater som behandler hemihydrat under vanskelige betingelser for temperatur og korrosjon, og man får her også velkjente ulemper som fremkalles ved utskilling av hemihydratet slik som dårlig utbytte av P_2O_5 .

inkrustasjoner og tilstopping av filterene.

Det er nå funnet en fremgangsmåte som tillater at de direkte ad fuktig vei oppnås en fosforsyre med en konsentrasjon på 30-55% P_2O_5 uten overskudd av svovelsyre og med et meget høyt utbytte, som skriver seg særlig fra de gode filtrerings- og vaskingsegenskaper.

Ifølge foreliggende oppfinnelse omsettes kalsiumfosfat og svovelsyre kontinuerlig i flere reaksjonssoner, og man fordeler kalsiumfosfat og svovelsyren mellom de forskjellige reaksjonssoner og filtrerer den fremstilte oppslemming i hver reaksjonssone og innfører i den første reaksjonssone hoveddelen av det vann som skal anvendes i fremgangsmåten i form av fortynnet syre som skriver seg fra vasking av de faste stoffer med vann, og innfører filtratet fra hver reaksjonssone i den etterfølgende reaksjonssone slik at konsentrasjonen av P_2O_5 i den flytende fase for hver reaksjonssone skal være høyere enn i den foregående reaksjonssone, og man oppsamler filtratet fra den siste reaksjonssone, hvilket utgjør produksjonen.

Selv om man kunne utføre filtreringen av de forskjellige oppslemminger på særskilte filtre idet hvert filter svarer til en reaksjonssone, er det imidlertid særlig fordelaktig i rekkefølge å avsette på samme filter de oppslemminger som er produsert i de forskjellige reaksjonssoner slik at disse legges opp på hverandre i lag, og å filtrere disse og vaske disse samlet med vann. I den første reaksjonssone innføres således filtratet som inneholder vaskevann og i den annen reaksjonssone sendes filtratet som svarer til den første reaksjonssone osv., like til det mest konsentrerte filtrat som svarer til den siste reaksjonssone, idet dette filtrat utgjør produksjonen.

Alt etter betingelsene for temperatur og konsentrasjon for hver sone krystalliserer det kalsiumsulfat som oppstår ved oppløsning av fosfatet, enten i form av dihydrat eller i form av semihydrat eller som anhydrit.

Det har uventet vært iaktatt at uansett i hvilken tilstand eller krystallinsk form kalsiumsulfat atskiller seg fra en oppslemming til en annen, legger lagene seg opp på hverandre uten å blande seg og uten å omkrystalliseres i særlig grad eller å være sjenerende for filtreringen.

Man innfører hver oppslemming på filtret i det øyeblikk hvor det foregående lag opphører å være dekket med væske.

Man anbringer generelt de forskjellige oppslemminger på filtret slik at disse hvis flytende fase er mest konsentrert på P_2O_5 , skal anbringes under, og slike hvis flytende fase er minst konsentrert på P_2O_5 , skal anbringes over. Derved blir hvert lag av fast stoff gjennomløpt av en flytende fase som er mindre konsentrert enn den flytende fase som omfatter dette, og man utfører således en første vasking.

Ifølge en utførelsesform for foreliggende oppfinnelse oppretter man i de forskjellige reaksjonssoner betingelser for temperatur og konsentrasjon av P_2O_5 i den flytende fase som fører til dannelse av dihydratisert kalsiumsulfat. Det er fordelaktig i dette tilfellet i den flytende fase for reaksjonssonene som går foran den siste å opprettholde et innhold av svovelsyre som er mer enn 30 g/l, og fortrinnsvis mellom 40 og 120 g/l, og i den siste reaksjonssone en konsentrasjon av svovelsyre som er mindre enn 30 g/l. Man får under disse betingelser et godt utbytte av P_2O_5 , et stabilt forløp og en god filtreringshastighet.

Ifølge en annen utførelsesform for foreliggende oppfinnelse oppretter man i minst den siste reaksjonssone betingelser for temperatur og konsentrasjon av P_2O_5 i den flytende fase som fører til dannelse av kalsiumsulfat som er lite eller ikke-hydratisert som hemihydrat eller anhydrit. Det er i dette tilfellet fordelaktig å regulere konsentrasjonene i den flytende fase slik at man ikke har overskudd av svovelsyre.

Når minst en av oppslemmingene som skal filteres inneholder gips og minst en av oppslemmingene inneholder hemihydrat, er det fordelaktig for å unngå inkrusteringer først å avsette i kontakt med holderen som filtrerer en del av gipsopslemmingen, hvilket danner et tynt lag, og deretter å avsette de mindre hydratiserte lag og deretter resten av gipsen.

Ifølge en variant av fremgangsmåten for utøvelse av foreliggende oppfinnelse danner man i minst den første av reaksjonssonene dihydratisert kalsiumsulfat og i minst den siste reaksjonssonen hemihydratisert kalsiumsulfat, og på fil-

133030

4

tret skilles hemihydratkalsiumsulfatet fra de andre former av kalsiumsulfat og man overfører dette hemihydrat i en ekstra reaksjonssone og overfører det dihydratiserte kalsiumsulfat ved hjelp av en væske som inneholder svovelsyre og minst en del vann som anvendes i fremgangsmåten, hvorefter dette tjener som vaskevann for de faste stoffer, og før det innføres i den første reaksjonssone i form av fortynnet fosforsyre, og man filtrerer det transformerte kalsiumsulfat, og i den første reaksjonssone innføres det tilsvarende filtrat. Det er fordelaktig å ekstrahere hemihydrat fra filtret etter vasking og tilsette filtret resten av den oppslemming som er fremstilt i sonen for gips, og deretter fjernes den erholdte gips ved rehydratisering av det foregående semihydrat fra filtret, idet den oppslemming som er mest konsentrert på P_2O_5 er anbragt under og den minst konsentrerte over, hvorefter filtreres og vaskes som før.

Det er funnet at ved utførelsen av en av disse modifikasjoner for utøvelse av fremgangsmåten får man fosforsyre hvis konsentrasjon generelt er over 30% og kan lett oppnå 40-42% P_2O_5 ved å operere med gips. Man får særlig under økonomiske betingelser konsentrasjoner på 34-38% av P_2O_5 . Når man i det minste delvis opererer med hemihydrat, får man lett konsentrasjoner mellom 40-55% P_2O_5 . Den syre som fremstilles, inneholder ikke svovelsyre. De erholdte utbytter fra fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er høye selv ved de høyeste konsentrasjoner. Man får særlig et meget godt utbytte av oppløsning av fosfater takket være den lille mengde P_2O_5 som tapes med biproduktet i form av synkrystallisert bikalsiumfosfat i reaksjonssonene for gips takket være det høye innhold av svovelsyre og i reaksjonssonene på hemihydrat som er omkrystallisert til gips takket være omkrystallisasjon i et fortynnet svovelsyremiljø. Utbyttet fra vaskingen er meget godt takket være den spesielle filtreringsmåte ifølge fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Filtreringshastigheten er 1,5 til 4 ganger større enn den hastighet man ville ha ved produksjon av en syre med samme konsentrasjon ved hjelp av en kjent fremgangsmåte, hvilket tillater at det fremstilles i samme kvalitet en mer konsentrert syre. For en produksjonskapasitet som er lik et bestemt filters, kan man øke konsentrasjonen med 3 til 5 enheter av P_2O_5 i prosent alt etter de fos-

fater og de betingelser det opereres med.

Hver reaksjonssone kan utføres som eh hvilken som helst anordning. Den kan særlig utgjøres av et kar slik som beskrevet i det franske patent 1.125.849, som ikke er oppdelt og forsynt med røranordninger, avkjøling og den nødvendige tømmeanordning samt tilførsler for de faste materialer med deres reguleringer. Den kan også utgjøres av et kar som er oppdelt i rom eller av en serie kar, særlig en serie på to kar som hver har egnede matningsanordninger for materialer. I hver av reaksjonssonene kan de naturlige betingelser, finheten i fosfater være forskjellige og likeledes konsentrasjonene av svovelsyre P_2O_5 og diverse tilsetninger slik som anti-skummidler, modifikasjoner for krystallinsk utseende, mineralske forbindelser.

Fremgangsmåten tillater særlig å fremstille en konsentrert fosforsyre ved å behandle et fosfat med ugunstig karakteristikk i en eller flere reaksjonssoner med lav konsentrasjon på P_2O_5 og rest av fosfat med gunstig karakteristikk i en sone med høy konsentrasjon av P_2O_5 .

Alle dy typer filtre som anvendes generelt i industrien kan brukes. Man kan anvende en anordning som omfatter flere filtre og spesielt en anordning som anvendes industrielt i en av de kjente fremgangsmåter for multifiltreringer. Man tilpasser da matningene for oppslemminger og slanger og rør for de nødvendige syrer for utførelse av fremgangsmåten.

Det er særlig fordelaktig å anvende et eneste filter kontinuerlig under vakuum og som har den egenskap å skille filtratene godt, slik som horisontalt roterende filterbord som er beskrevet i det franske patent 1.327.693, eventuelt forsynt med en "présecteur" som er beskrevet i det franske patent 1.334.531; når man behandler hemihydrat på et filter av den type som er beskrevet i det franske patent 1.327.693, er det fordelaktig først å anbringe i kontakt med den filtrerende overflate et tynt lag av oppslemming av gips som er fremstilt i en av reaksjonssonene og deretter ett eller flere lag hemihydrat. Når man fortrinnsvis ønsker å skille ett eller flere lag av faste stoffer, kan man på filteret tilsette en eller flere atskilte anordninger for ekstrahering av faste stoffer slik som skrapere eller Arkhimedes

skrue og de tilsvarende trakter. I alle disse tilfeller har filtret bare en eneste vaskesone, idet selve filtret befinner seg ved slutten av filtreringssyklusen.

Man kan særlig utøve fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse i et av de anlegg som er skjematisk vist på en eller annen av de fem viste figurer.

På fig. 1 sees en reaksjonssone 1 som kan bestå av en eller flere reaksjonskar hvis røre, uttømming og andre anordninger ikke er vist. Fosfatet innføres ved hjelp av ledningen 2 og svovelsyren ved hjelp av ledningen 3 og den svake fosforsyre som skriver seg fra vasking av faste stoffer gjennom ledningen 4. 5 er en reaksjonssone som vises skjematisk, som mottar fosfat ved 6 og svovelsyre ved 7 og fosforsyre som er produsert i system 1 ved 8. Den oppslemming som fremstilles ved 5 innføres ved hjelp av ledningen 9 i en skilleanordning 10 som ved hjelp av ledningen 11 opptar oppslemmingen som produseres i 1. Produksjonen oppsamles og fjernes ved hjelp av 12. Vaskevann fra faste stoffer innføres ved hjelp av ledningen 13 og man fjerner faste stoffer gjennom 14, og ved hjelp av ledningen 15 innføres vaskevann til filterholderen. De metodiske vaskekretsene for de faste stoffer er ikke vist og heller ikke anordninger som for øvrig er kjent som "presektor for filtrering" som kan være forbundet med anordningen for atskilling 10.

Fig. 2 viser en modifikasjon av den utførelse som er vist skjematisk på fig. 1. I denne modifikasjon på fig. 2 er den første reaksjonssone sammensatt av to reaksjonsanordninger 21 og 22 som hver har sin matning av fosfat, svovelsyre og fosforsyre representert respektivt ved 23, 24, 25 for apparatet 21 og 26, 27, 28 for apparatet 22. Reguleringene er slik at konsentrasjonen av P_2O_5 i væskefasen i apparatet 22 skal være høyere enn konsentrasjonen for den flytende fase i apparatet 21 og at kalsiumsulfat utfelles under samme form, det være seg gips, semihydrat eller anhydrit i de to apparater 21 og 22. Reaksjonsmiljøet i apparatet 21 renner ved overløp i apparatet 22. Reaksjonssonen 5 kan i en annen utførelsesform som ikke er vist, være sammensatt av to reaksjonsapparater som kommuniserer og er regulert slik at kalsiumsulfatet utfelles i samme form. De oppslemminger som produseres i reaksjonsapparatene 21 og 22 kan likeledes i en annen

utførelsesform som ikke er vist, filtreres separat og på filtret 10 mottar det annet apparat 22 bare moderlut som produseres i apparatet 21. Det er mulig å utføre denne fremgangsmåte takket være anordningen på fig. 2, idet forløpet reguleres slik at reaksjonssonene 21 og 22 gir en gipsoppslemming og reaksjonssonen 5 gir hemihydratoppslemming. Det er i dette tilfellet fordelaktig å modifisere anordningen svakt ved å tilpasse en ekstra ledning som tillater at litt gips kommer fra 23 til filteret.

Fig. 3 viser et apparat som tillater utførelse av en annen utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen hvor 31 skjematisk viser et eller flere kar forsynt med deres omrøringsanordninger, kjøleanordninger, tømmeanordninger samt tilslutninger. Fosfatet innføres ved hjelp av ledningen 32, svovelsyren ved hjelp av ledningen 33 og den svake fosforsyre, som skriver seg fra vaskingen på filtret, ved hjelp av ledningen 34. Man ser ved 35 og 36 de to ledninger som fører gipsoppslemmingen som produseres i reaksjonssonen 31 til filteret. Ved 37 sees et reaksjonssystem som virker særlig med hemihydrat og mates med fosfat ved 38, med svovelsyre ved 39 og med svak fosforsyre ved 40, og hvis semihydratoppslemming føres til filtret 10 ved hjelp av ledningen 41. Ved 42 oppsamles konsentrert fosforsyre som endelig produkt. Man vasker de på hverandre lagte lag av faste stoffer på filtret med væsker som føres ved hjelp av ledningen 43, hvorefter man fjerner lag av hemihydrat gjennom ledningen 44 til omkrystalliseringssonen og reaksjonssonen 45, som, gjennom ledningen 46, mottar en ekstra mengde svovelsyre og gjennom ledningen 47 meget svak fosforsyre som skriver seg fra vasking av faste stoffer. Ledningen 48 fører omkrystallisert gips fra 45 på gipslaget som tidligere er ført dit ved hjelp av 35 og 36 på filtret. Ledningen 49 fører vaskevann til de faste stoffer og disse fjernes ved 50, og man ser ved 51 et innløp for vann for vasking av filtre.

Man går ikke utenfor rammen for oppfinnelsen ved å utføre en variant for utøvelsen av foregående fremgangsmåte med et apparat som skjematisk er vist på fig. 4. Ifølge denne variant oppløses fosfatet i reaksjonssonen 31 og 37 som tidligere beskrevet, men man utfører en annen form for filtrering: man anbringer suksessivt på filtret et tynt lag av gips

ved hjelp av ledningen 35, deretter en kake av semihydrat ved hjelp av ledningen 41, og deretter resten av gipsen som skrives seg fra sonen 31 gjennom 36, og deretter gips fra omkrystalliseringen og som skriver seg fra sonen 45 gjennom 48, og man underkaster det hele en metodisk vasking som er skjematisk vist ved 52. Til slutt ekstraheres separat ved hjelp av en anordning 53 semihydratet for omkrystallisering i karet 45 og man sender dette til filtret som tidligere ved 48. Denne utførelse byr på den fordel at man fra filtret ekstraherer en kake av semihydrat som er meget godt vasket og følgelig hurtig kan omkrystalliseres med et meget lite reaksjonsvolum og med meget godt ekstraksjonsutbytte av P_2O_5 . Det er i dette tilfellet hensiktsmessig å velge en type filter med en overflate som er litt tykkere og som tillater at den tidligere nevnte fordel utnyttes.

Man går heller ikke utenfor rammen for oppfinnelsen ved å redusere eller utelukke den del av fosfatet som angripes med dannelsen av gips. Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse utføres i dette tilfellet i en eller flere soner med semihydrat, et omkrystalliseringssystem for semihydrat til gips og et filter på hvilket lagene av semihydrat og gips legges over hverandre og hvorfra man ekstraherer som tidligere semihydratet for å sende dette til omkrystalliseringssystemet.

Man kan igjen uten å avvike fra foreliggende oppfinnelse realisere en annen variant for utførelsen av de foregående fremgangsmåter takket være den apparatur som er vist skjematisk på fig. 5. Man fremstiller gips og hemihydrat som tidligere ved 31 og 37, og man filtrerer disse på hverandre lagte lag på filtret 10. Man ekstraherer separat semihydratet ved hjelp av en anordning 54, og man omkrystalliserer til gips i omkrystalliseringssonen 45 ved hjelp av en vaskevæske som er tilført ved hjelp av 58 og ekstra svovelsyre gjennom 46, og deretter sendes kalsiumsulfatet, som er transformert, til et annet separeringsapparat 55, og man innfører den således fremstilte flytende fase ved hjelp av ledningen 56 til vaskesonen for filtret 10 før den innføres i den første reaksjonsone. Man ser ved 57 en ekstra del vann for vasking av kaken. Apparatet 55 behandler bare en del av de faste stoffer og under litt lite korrosive betingelser er det således mindre og

av en enklere konstruksjon enn filtret 10.

Fremgangsmåten byr på den fordel at den fremstiller en ren gips, spesielt i reaksjonssonen hvor man holder et høyt innhold av svovelsyre eller hvori man produserer gipsen ved hjelp av omkrystallisasjon av semihydrat. Fremgangsmåten tillater separat ekstrahering av ett eller flere gipslag med større renhet.

Man ser også at fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse byr på en fordel i valg av utførelsesmåte samt i valg av arbeidsbetingelse som er bedre tilpasset mengde og konsentrasjon for syre som skal fremstilles samt til utgangsmaterialenes egenskaper. Fremgangsmåten gjør det særlig mulig med samtidig utnyttelse av flere fosfater ved å unngå å blande de forskjellige oppslemminger, hvilket kunne være ugunstig. Man kan således isolere det fosfat som er mest "edelt" og mest kostbart i reaksjonssonene hvor konsentrasjonen av P_2O_5 er høyest. Videre fordel er at fremgangsmåten kan anvendes i vanlige apparaturer i industrien. Allerede eksisterende anlegg som omfatter flere reaksjonssystemer kan lett tilpasses fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Fremgangsmåten tillater også å øke en eksisterende anordningskapasitet ved å tilføye en eller flere oppløsningssoner, idet de fremstilte oppslemminger skal legges på hverandre på eksisterende filter. I de tilfeller hvor man fremstiller hemihydrat er de vanskelige arbeidsbetingelser i korroderende miljø bare forenet for en del av fosfatet, idet det generelt går fra 25 til 75% av totalen. Videre har de reaktorer som er nødvendige for omkrystallisasjonen av hemihydratet bare et redusert volum som tillater en behandling bare av den tilsvarende del av kalsiumsulfatet.

I det følgende gis under henvisning til figurene, 8 eksempler på utførelse av oppfinnelsen som ikke begrensende, men illustrerende. I alle disse eksempler skal filtreringshastigheten være definert ved den sepsifikke produksjon på filtret, idet denne er uttrykt i kilo P_2O_5 produsert pr. m^2 filtreringsoverflate og pr. time for en tykkelse av kaken som svarer til 40 kg dihydratisert kalsiumsulfat pr. m^2 .

Eksempel 1

Man anvender den apparatur som er vist på figur 1, hvor hver reaksjonssone utgjøres av et kar. I karet 1 inn-

føres 74,5 deler knust Togo fosfat. Man regulerer reaksjonen slik at væske fra 1 skal ha et svovelsyreinnhold på ca. 75 g/l. Man opererer i gipsmiljø og innholdet av fast stoff fra 1 holdes konstant på ca. 35 vekt-%. Konsentrasjonen av P_2O_5 i væsken fra 1 er 30,6%. I karet 5 innføres 25,5 deler knust Togo fosfat. Man regulerer reaksjonen slik at man opererer i gipsmiljøet og slik at væsken fra 5 skal ha et svovelsyreinnhold på ca. 20 g/l og et innhold av P_2O_5 på 39,75%. Man filtrerer de to slam over hverandre og man får en spesifikk produksjon fra filtret på 330 kg P_2O_5 pr. m^2 -H. Som sammenligning måles under samme betingelser den spesifikke produksjon av et slam som er fremstilt ved kjent teknikk i en eneste reaktor av en fosforsyre på 40% P_2O_5 , og man finner 90 kg P_2O_5 pr. m^2 -H.

Utbyttet beregnet på fosfat etter analyse av faste stoffer er 98,35%. Det resulterer i en andel med et utbytte på 99% på 74,5 deler fosfat i karet 1 og et utbytte på 97,1% av 25,5 resterende deler fosfat.

Eksempel 2

Man anvender den apparatur som er angitt på fig. 2. Man opererer i et gipsmiljø i karene 21 og 22 og i et semihydratmiljø i karet 5. Man innfører 37 deler knust Togo fosfat i karet 21 som er regulert slik at man skal ha et svovelsyreinnhold på 75 g/l og et innhold av faste stoffer på ca. 40 vekt-%. Konsentrasjonen av P_2O_5 er nær 27% i dette kar.

I 22 innføres 27 deler fosfat og man opprettholder et svovelsyreinnhold på ca. 30 g/l og et innhold av faste stoffer på nær 33 vekt-%. Konsentrasjonen av P_2O_5 er ca. 37,5% i den flytende fase.

I 5 innføres 36 deler fosfat og man opprettholder et innhold av svovelsyre på ca. 8 g/l. Man får en flytende fase hvis gjennomsnittskonsentrasjon på P_2O_5 er 49,85%. Man filtrerer dem opp på hverandre, et tynt lag av gips som skriver seg fra 22, deretter semihydrat som skriver seg fra 5, og deretter resten av gipsen som skriver seg fra 22.

Analyse av de faste stoffer viser at man får et utbytte beregnet på fosfatet på 97,55%. Denne verdi resulterer i et utbytte på 98,95% på 64 deler fosfat i reaksjonssonene 21 og 22 og utbytte på 94,8% erholdt på de 36 resterende deler av fosfat i sonen 5. Man får således en økning på 2,75% i for-

hold til en klassisk fremgangsmåte bestående i å behandle 100% av fosfatet i et semihydratmiljø. Til denne økning tilføyes en gevinst i utbytte fra vasking som skriver seg fra det faktum at vannbalansen er mer gunstig da man for vasking av de faste stoffer dessuten disponerer over den forskjell i krystallisasjonsvann som eksisterer mellom gips og semihydrat for 64% av det behandlede fosfat, nemlig ca. 160 l vann pr. tonn behandlet fosfat. Videre utgjøres det øvre lag av filterkaken av det reneste kalsiumsulfat og det kan lett ekstraheres og verdsettes.

Man får en spesifikk produksjon fra filtreringen på 180 kg P_2O_5 pr. m^2 og pr. time. Som sammenligning er den spesifikke produksjon fra filtreringen erholdt under fremstillingen av syre med 50% P_2O_5 , idet man behandler et semihydrat med en fosfattotalmengde ifølge en kjent fremgangsmåte 100.

Eksempel 3

Man anvender den anordning som er vist på fig. 3 og man opererer i et gipsmiljø i et kar 31 og i et semihydratmiljø i karet 37. I 31 innføres 100 deler pr. time av knust Togo fosfat og svovelsyre som er 93%-ig, i en slik mengde at den flytende fase fra slammet inneholder ca. 73 g/l svovelsyre.

Man regulerer anlegget slik at innholdet av faste stoffer i det reaktive miljø skal være konstant, særlig ved hjelp av en i og for seg kjent anordning og som ikke er vist, idet man regulerer mengden av den svake syre som skriver seg fra vaskingen og føres i 34. Man innstiller temperaturen på $75^{\circ}C$. Den flytende fase i dette reaksjonsmiljø inneholder da 29,3% P_2O_5 . Man slår fast at den dannede gips bare inneholder 0,4% synkrystallisert P_2O_5 og 0,7% ikke-oppløseliggjort P_2O_5 , og det totale tap er da bare 1,10% P_2O_5 for det fosfat som er innført i den første reaksjonssone.

I karet 37 innføres 108,5 deler pr. time av knust Togo fosfat og av 93%-ig svovelsyre, idet mengden reguleres slik at den flytende fase av slammet inneholder 8 g/l svovelsyre og 49,8% P_2O_5 . Temperaturen holdes ved $91^{\circ}C$ og innholdet av faste stoffer holdes praktisk talt konstant. På filtret innføres gjennom ledningen 35 en liten mengde slam som fremstilles i det første reaksjonskaret 31, hvilket gir et gipslag på 4 mm tykkelse i gjennomsnitt, og deretter innføres gjennom 41 det fremstilte slam i reaksjonskaret 37, og dette slam danner et lag som ligger oppå det tynne lag av gips. Man opp-

samler i en ikke vist anordning, slik som en filtreringspresektor, de grumsete væsker eller svarende til de tynne lag gips, deretter oppsamles ved 42 syre som er konsentrert til 49,8% P_2O_5 som utgjør produksjonen. Man vasker den således dannede kake med en vaskevæske som føres gjennom 49, og man utfører en annen vasking som ikke er vist på figuren, ved hjelp av en svak syre som er hevet på forhånd til matning av omkrystalliseringskaret.

Ved hjelp av ikke viste anordninger slik som Arkhimedes skrue og drenering ekstraheres den del av kaken som utgjør hemihydratet, og man fjerner dette i omkrystalliseringssonen 45, hvor man underkaster dette innvirkning av et reaksjonsmiljø som inneholder 100 g/l svovelsyre. Man fører deretter ved hjelp av 36 resten av gipsoppslemmingen som produseres i det første reaksjonskar, til filtret, og deretter gjennom 48 føres det slam som er produsert i omkrystalliseringskaret 45. Lagene underkastes en metodisk vasking, for eksempel ifølge en klassisk fremgangsmåte, ved hjelp av 260 deler pr. time vaskevann. Man fjerner kaken og vasker filtrene med vann. Man anvender totalt 184 deler svovelsyre.

Det endelige utbytte i forhold til det totale (208,5 deler) av fosfat er 98,75%.

På de 108,5 deler fosfat som er behandlet med hemihydrat og det som er omkrystallisert med gips, har man bare hatt et totaltap på 0,6% P_2O_5 , hvorav 0,4% P_2O_5 er synkrystallisert og 0,20% P_2O_5 er ikke-oppløseliggjort. Av de 100 resterende deler fosfat finner man et tap på 1,10%, hvilket for den totale mengde representerer et gjennomsnittstap på 0,84%, hvortil føyes et tap på 0,40% på grunn av vasking.

Filtreringshastighetene svarer til en filtreringsoverflate som i det vesentlige er ekvivalent for den første filtreringsfase og for den annen. Den nødvendige totale overflate ved fremstilling av syre på 50% er bare 10-20% over den som man måtte ha for fremstilling av samme mengde syre på 30% P_2O_5 ved hjelp av en klassisk fremgangsmåte.

Eksempel 4

Man anvender samme anordning som tidligere og deri de samme temperaturer.

Man innfører 100 deler fosfat i karet 31 og 104 deler i karet 37. I de flytende faser i disse to kar holdes

mengdene av svovelsyre konstant og respektiv på 70 g/l og 6 g/l, og innholdene av P_2O_5 i de to flytende faser holdes respektive på nær 35% og på 55% P_2O_5 .

Filtreringen utføres under de samme betingelser som i det foregående, og man fastslår at de filtreringsoverflater som er nødvendige er mindre enn om den totale mengde fosfat skulle være behandlet i semihydrat-tilstand.

Eksempel 5

Den samme anordning som tidligere reguleres for innføring av 100 deler fosfat i karet 31 og 296 deler i karet 37.

De flytende faser i disse to kar har konsentrasjoner av P_2O_5 respektive meget nær 25% og 55% P_2O_5 , og innholdet av svovelsyre er meget nær 85 g/l og 6 g/l:

Filtreringen gjøres som i det foregående, men med en filtreringsoverflate som er litt større. Utbyttet er større enn det som oppnås i de to foregående eksempler ved nedsettelse av tapene samtidig for synkrystallisert P_2O_5 og ikke oppløselig gjort P_2O_5 .

Eksempel 6

Under de samme betingelser som i det foregående behandles 100 deler fosfat i det første kar hvis konsentrasjonen av P_2O_5 i den flytende fase ligger nær 32% og innholdet av svovelsyre ligger nær 75 g/l. Man behandler 37,9 deler fosfat i det annet kar hvis konsentrasjonen av P_2O_5 i den flytende fase er 40% og av svovelsyre 12 g/l. Man får et utbytte som ligger over 98% med en filteroverflate som ligger nær den som er nødvendig for fremstilling av en syre på 33% P_2O_5 ved hjelp av en kjent fremgangsmåte.

Eksempel 7

Man anvender en anordning som er vist skjematisk på fig. 4 og man opererer i dihydrat i karet 31 og i hemihydrat i karet 37. I 31 innføres 100 deler pr. time knust Togo fosfat og svovelsyre som er 93%-ig. Den flytende fase og gipsslammene inneholder ca. 50 g svovelsyre pr. liter og har en konsentrasjon av P_2O_5 på 37,5 vekt-%. I 37 innføres 24 deler pr. time av knust Togo fosfat og svovelsyre, idet man regulerer andelen slik at den flytende fase av slammene inneholder 10 g/l svovelsyre samt 43% P_2O_5 . Man anvender ved 10 et filter "Ucégo" som er beskrevet i det franske patent nr. 1.327.693 og forsynt med

133030

det nødvendige utstyr. På filtret 10 innføres ved hjelp av ledningen 35 en liten andel av det slam som er fremstilt ved 31, og deretter ved hjelp av 41 det slam som er fremstilt i 37, og deretter ved 36 resten av slammet fra 31, og deretter ved 48 gipsslammene som er fremstilt i 45 ved omkrystallisering av hemihydratet. De filterkakelag som finnes oppnå hverandre filtreres sammen og vaskes sammen, spesielt takket være innføring av vann ved hjelp av ledningen 49 og deretter ved hjelp av en Arkhimedes skrue som er vist ved 53, og man fjerner ved 50 gipslagene som svarer til slam som er ført ved hjelp av 36 og 48, og man oppsamler deretter separat, takket være vanlige anordninger for uttømming av filtre, restkaken som består vesentlig av hemihydrat. Man innfører gjennom en ledning 44 til 45 og man behandler ved hjelp av en mengde svovelsyre og fosforsyre med meget lav konsentrasjon og som skriver seg fra filtret 10, og det omkrystalliseres hurtig til gips. Takket være det faktum at det behandlede hemihydrat, som allerede har vært underkastet en vannvasking, er meget fattig på P_2O_5 , er en oppholdstid på under 30 min. tilfredstillende for å effektivisere omkrystalliseringen.

Eksempel 8

Man anvender den anordning som er skjematisk vist på fig. 5, og man opererer i et dihydrat-miljø i et kar 31 og i hemihydratet i karet 37. Man innfører 100 deler pr. time Togo fosfat ved 31 samt 93%-ig svovelsyre. Den flytende fase av slam som er produsert inneholder ca. 40 g/l svovelsyre og 35 vekt-% P_2O_5 . I karet 37 innføres 61 deler pr. time av knust Togo fosfat og 93%-ig svovelsyre. Den flytende fase av fremstilt slam inneholder ca. 12 g/l svovelsyre og 40% P_2O_5 . Som i eksempel 7 innføres suksessivt på et filter som er vist ved 10, slam fra 31 ved hjelp av ledningene 35 og 37, og slam fra 37 ved ledningen 41, og man filtrerer og vasker, særlig takket være en innføring av vann ved 49, de filterkakelag som er avsatt på filtret. Ved hjelp av en skrape som vist ved 54, fjernes hoveddelen av gipskaken svarende til tilgang på slam 36, og man oppsamler, takket være vanlige anordninger, restkaken fra filtret og som vesentlig består av hemihydrat som ved hjelp av ledningen 44 sendes til karet 45 hvor omkrystalliseringen til gips utføres på mindre enn 30 min. takket være innholdet av

svovelsyre og fosforsyre med meget lav konsentrasjon på P_2O_5 og som innføres respektiv ved hjelp av ledningene 46 og 47. Slammet fra 45 innføres ved hjelp av ledningen 48 på et annet filter 55 av små dimensjoner, hvor det filtreres og vaskes, og det sterke filtrat som er ekstrahert fra filtret 55 sendes ved hjelp av ledningen 56 mot vaskesonen med svak syre fra filterkaken 10. Ved 57 innføres en mengde vann for vasking av filterkaken 55. Varigheten av omkrystalliseringen i karet 45 er liten på grunn av at det behandlede hemihydrat allerede er vasket og den erholdte gips vaskes lett på det lille filter 55. Hemihydratet som man har behandlet i karet 45 svarer til en liten del av den fremstilte gips da bare 38% av fosfatet er behandlet i hemihydrat-miljøet.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til direkte fremstilling på våt vei av fosforsyre med en konsentrasjon på 30-55% P_2O_5 og kalsiumsulfat med gode filtrerings- og vaskeegenskaper ved kontinuerlig omsetning av kalsiumfosfat og svovelsyre i flere reaksjonssoner, k a r a k t e r i s e r t v e d at man fordeler kalsiumfosfatet og svovelsyren mellom de forskjellige reaksjonssoner, filtrerer slam som dannes i hver reaksjonssone, og innfører i den første reaksjonssone hovedmengden av det i prosessen anvendte vann i form av fortynnet syre som stammer fra vasking med vann av de faste stoffer, og innfører filtrater fra hver reaksjonssone i følgende reaksjonssone, slik at konsentrasjonen av P_2O_5 i den flytende fase øker fra en reaksjonssone til den neste, og at man som sluttprodukt uttar det konsentrerte filtrat fra den siste reaksjonssone.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man suksessivt avsetter på samme filter de slam som fremstilles i de forskjellige reaksjonssoner og man anbringer dem oppå hverandre i lag på filtrene og vasker disse sammen med vann.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i minst den siste reaksjonssone holder slike betingelser for temperatur og P_2O_5 -konsentrasjon i den flytende fase at det dannes hemihydratisert kalsiumsulfat, og at man der regulerer konsentrasjonene i den flytende fase slik at man ikke har noe overskudd av svovelsyre.

133030

FIG. 1

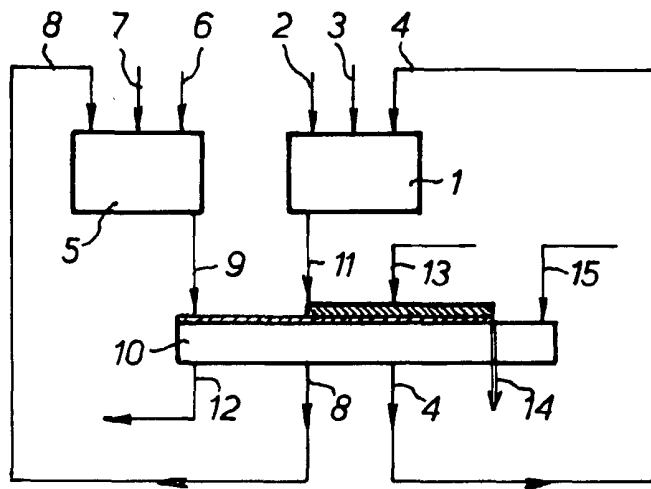
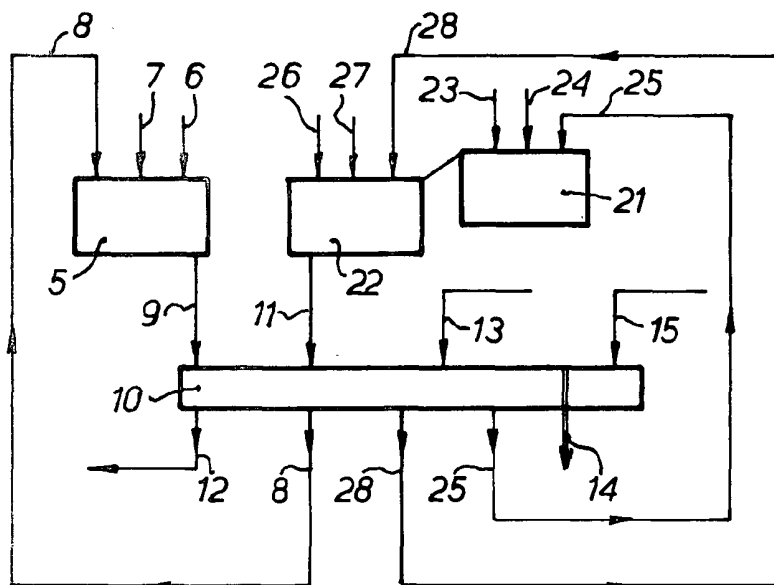
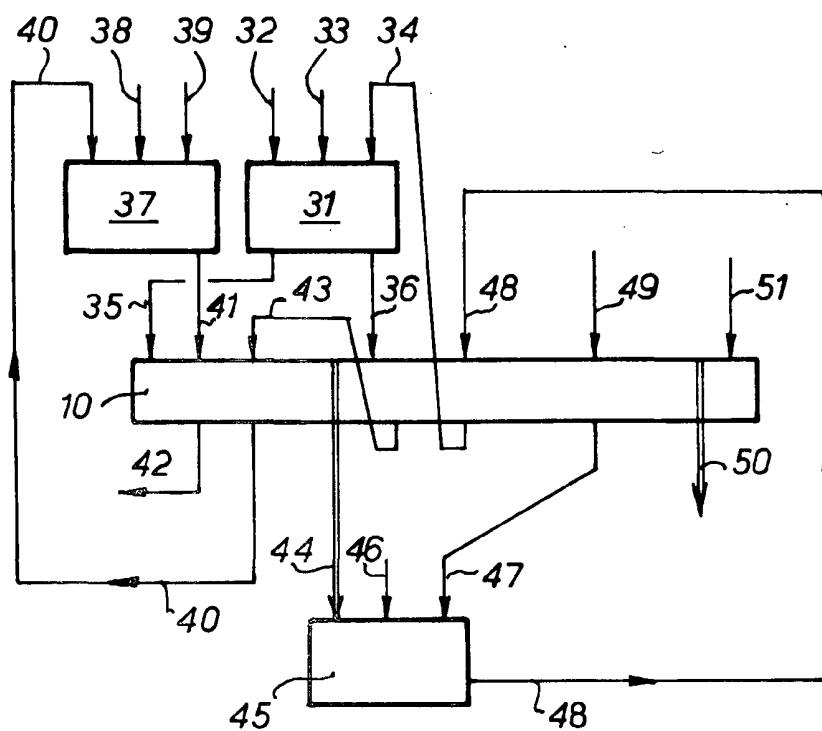


FIG. 2



133030

FIG. 3



133030

FIG. 4

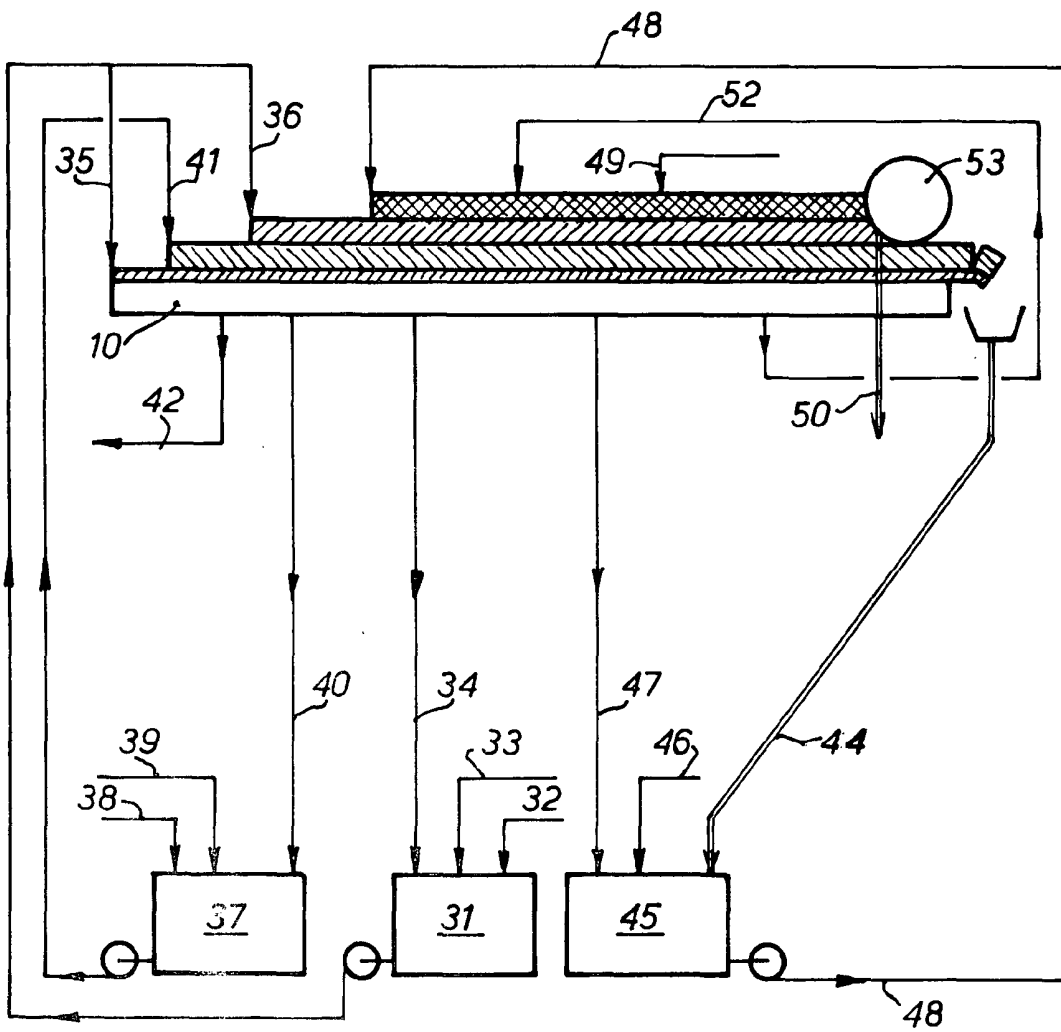


FIG. 5

