

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 100 338

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 19.05.75 (P. 180502)

Pierwzeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

Int. Cl². C01B 25/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Henryk Janicki, Zbigniew Januszkiewicz, Stanisław Łazęcki,
Zdzisław Mosionek, Jan Rudziński, Heliodor Stypułkowski,
Leszek Średnicki, Jan Wyganowski

Uprawniony z patentu: Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych,
Gdańsk (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu fosforowego metodą dwuhydratową i półhydratową przez roztworzenie fosforytów kwasem siarkowym.

Znane są sposoby wytwarzania kwasu fosforowego przez roztworzenie fosforytów kwasem siarkowym, w których krystalizuje się dwuwodny lub półwodny siarczan wapnia. Uzyskuje się mieszaninę kwasu fosforowego, siarczanu wapnia, części nie rozтворzonych w kwasie oraz związków pierwiastków występujących w fosforach. Mieszaninę tę rozdziela się przez filtrację i uzyskuje kwas fosforowy. Podczas roztworzenia fosforytów kwasem siarkowym wydzielają się duże ilości piany, która przelewa się z reaktorów lub z wyparki adiabatyckiej. Powstają wskutek tego straty surowców, gdyż piana zawiera głównie kwas fosforowy.

W znanych sposobach zapobiega się gwałtownemu narastaniu piany przez stosowanie mieszadeł o specjalnej konstrukcji oraz dodawanie do pulpy znanych środków przeciwpianujących takich jak kwas oleinowy, alkohol oleinowy, alkohol oleocetylowy, poliakryloamid występujący pod nazwą handlową „Gigtar”. Wszystkie te znane środki są skuteczne tylko przez określonej intensywności roztworzenia fosforytów, a po jej przekroczeniu obserwuje się narastanie i przelewanie się piany. Wydajność roztworzenia fosforytów kwasem siarkowym w układzie czteroreaktorowym z wyparką adiabatycką nie przekracza 30 kg fosforytu na 1 m³ reaktorów na godzinę. Prowadzenie tego procesu z większą wydajnością nie jest możliwe wskutek zaburzeń spowodowanych przelewaniem się piany.

Z innych środków przeciwpianujących znane są np. oleje metylosilikonowe występujące pod nazwą handlową „Silipiany”. Oleje te zalecane są do stosowania tylko w środowisku obojętnym, gdyż w środowisku kwaśnym i alkalicznym ulegają one hydrolizie i nie wykazują właściwości gaszenia piany. Z tych względów „Silipianów” nie stosuje się w produkcji kwasu fosforowego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania kwasu fosforowego z zastosowaniem odpowiednich związków przeciwpianujących w obecności których nie narasta piana i dzięki temu można prowadzić proces roztworzenia fosforytów kwasem siarkowym z większą intensywnością w stosunku do objętości stosowanych reaktorów.

W sposobie według wynalazku wprowadza się do pulpy podgrzanej do temperatury od 65–100°C obok znanych związków przeciwpieniących emulsję wodną oleju metylosilikonowego występującego pod nazwą handlową „Silipian E–2” w ilości od 0,01 do 0,2 kg na 1 t fosforytu. Nieoczekiwanie stwierdzono, że „Silipian E–2” wprowadzony w procesie roztwarzania fosforytów kwasem siarkowym do gorącej pulpy posiadającej temperaturę od 65–100°C działa niszcząco na pianę. „Silipian E–2” w gorącej pulpie zmienia w korzystny sposób zjawiska towarzyszące wydzielaniu się gazów oraz przebieg wrzenia pulpy pod obniżonym ciśnieniem przy jej adiabatycznym chłodzeniu. Następuje zmiana stanu rozproszenia substancji organicznych zawartych w fosforytach do stopnia przy którym nie powstaje trwała piana w reaktorach a przy adiabatycznym chłodzeniu w wyparce pulpa wrze powierzchniowo bez spieniania się. Stwierdzono także, że najlepsze gaszenie piany w reaktorach uzyskuje się jeżeli „Silipian E–2” wprowadza się do gorącej pulpy ze znanymi środkami przeciwpieniącymi takimi jak: kwas oleinowy, alkohol oleinowy, alkohol oleocetylowy, „Gigtar”.

W celu wyjaśnienia tego zjawiska przeprowadzono szereg badań w których różne oleje metylosilikonowe w tym także „Silipian E–2” dodawano do zimnej pulpy, którą następnie podgrzewano do temperatury od 65–100°C mieszano i przepompowywano w układzie zamkniętym składającym się z czterech reaktorów i wyparki adiabatycznej. Nie zaobserwowano jednak żadnego korzystnego oddziaływania olejów metylosilikonowych na gaszenie piany. Doświadczenie to powtórzono dodając wymienione powyższej oleje metylosilikonowe do pulpy podgrzanej do temperatury od 65–100°C. Nieoczekiwanie wówczas stwierdzono, że dodatek „Silipianu E–2” skutecznie gasi pianę. Gorącą pulpę zawierającą Silipian E–2 chłodzono następnie do temperatury pokojowej i ponownie podgrzewano, mieszano i przepompowywano w układzie reaktory – wyparka adiabatyczna. Doświadczenie to powtarzano kilkakrotnie stwierdzając każdorazowo skuteczne gaszenie piany. Z badań tych wynika, że „Silipian E–2” reaguje w gorącej pulpie tworząc trwałe związki posiadające właściwości gaszenia piany. Przeprowadzono następnie badania mające na celu określenie maksymalnej intensywności prowadzenia procesu roztwarzania fosforytów kwasem siarkowym przy zastosowaniu znanych środków przeciwpieniących oraz sposobem według wynalazku.

Proces roztwarzania fosforytów prowadzono w temperaturze 72–80°C w aparaturze czteroreaktorowej połączonych szeregowo w obiegu zamkniętym w wyparkę adiabatyczną przy czym w wyparce utrzymywano próżnię 0,8 at. W badaniach tych przy zastosowaniu znanych środków przeciwpieniących oznaczono krytyczne obciążenie reaktorów przy którym następowało przelewanie się piany, w sposobie według wynalazku – obciążenie przy którym ekstrakcja i krystalizacja przebiegała najbardziej prawidłowo. Wyniki badań zestawiono w tabeli.

Środek przeciwpien. kg/t fosfor.	Ilość dodawanego fosforytu w kg/m ³ /godz.			Przelewanie się piany	
	Maroko II	Togo	Taiba	w reaktorach	w wyparce adiabatycznej
Kwas oleinowy 1,5 kg	23	30	30	przelewa- nie się piany	okresowe przerzuty przy temp. reakcji pow. 74°C
Alkohol oleinowy 1,5 kg	23	30	30	przelewa się piany	okresowe przerzuty przy temp. reakcji pow. 74°C
Alkohol oleocetylowy 1,5 kg	20	25	25	przelewanie się piany	okresowe przerzuty przy temp. reakcji pow. 74°C
„Gigtar” 0,5 kg substancji czynnej	18	23	23	przelewanie się piany	silne przerzuty
Kwas oleinowy 1 kg i Silipian E–2 0,01 kg	30	35	35	brak	brak
Alkohol oleinowy 1 kg, i Silipian E–2 0,01 kg	30	35	35	brak	brak
Alkohol oleocetylowy 1,5 kg i Silipian E–2 0,01 kg	25	35	35	brak	brak
„Gigtar” 0,5 kg i Silipian E–2 0,01 kg	23	33	33	brak	brak

Z tabeli powyższej wynika, że sposobem według wynalazku można prowadzić proces roztwarzania fosforytów kwasem siarkowym z większą intensywnością, w stosunku do znanych metod, przy czym tworząca się pianą przestała ograniczać wydajność tego procesu.

Sposobem według wynalazku można prowadzić roztwarzanie fosforytów z większą intensywnością niż podano w tabeli w przypadku rozwiązania zagadnień intensywniej krystalizacji fosfogipsu co wymaga jednak zmian aparaturowych.

Stosowanie sposobu według wynalazku umożliwia wydajne adiabaticzne chłodzenie pulpy w wyparce, w której w skutek obniżonego ciśnienia ciecz wrze bardzo intensywnie. Sposób ten można stosować w dwuhydratowej metodzie wytwarzania kwasu fosforowego i wówczas reakcje prowadzi się w temperaturze od 65–78°C oraz w metodzie półhydratowej, w której roztwarza się fosforyt kwasem siarkowym w temperaturze od 78 do 100°C. W efekcie tak prowadzonego procesu roztwarzania fosforytów kwasem siarkowym następuje intensyfikacja produkcji kwasu fosforowego przez zwiększenie wymiany masy i ciepła w układzie reaktory – wyparka adiabaticzna.

W znanych sposobach wytwarzania kwasu fosforowego nie jest możliwe prowadzenie procesu z tak dużą intensywnością. Dodatkową zaletą wynalazku jest uniknięcie strat surowców i innych szkód, które powstają w konwencjonalnych metodach przy przelewaniu się piany.

Sposób według wynalazku objaśniony jest w następujących przykładach.

P r z y k ł a d I. Do układu składającego się z 4 reaktorów wyposażonych w mieszadła i połączonych ze sobą szeregowo wprowadza się w sposób ciągły licząc na 1 m³ objętości reaktorów i na godzinę pracy 35 kg zmielonego fosforytu „Maroko II” o rozdrobnieniu pozostałość na sicie o wymiarze boku oczka kwadratowego 0,14 mm nie więcej niż 10%, 62,7 kg 60% kwasu siarkowego, 1 kg kwasu oleinowego oraz 0,001 kg „Silipianu E-2”, który dodaje się do gorącej pulpy posiadającej temperaturę od 65 do 78°C. Pulpa przepływa w obiegu zamkniętym z pierwszego do czwartego reaktora, z którego przepompowuje się ją do wyparki adiabaticznej i następnie kieruje do pierwszego reaktora. Reakcja przebiega w temperaturze od 65 do 78°C i krotności cyrkulacji równej 10 na godzinę. Powstaje w tych warunkach kwas fosforowy i dwuwodny siarczan wapnia, które odprowadza się w sposób ciągły z czwartego reaktora i przerabia dalej znanymi sposobami. Uzyskuje się 97% przemianę związków fosforu z fosforytu na kwas fosforowy. Podczas reakcji utworzyła się w reaktorach cienka warstwa piany, która jednak nie narastała i nie powodowała trudności technologicznych. W wyparce adiabaticznej piany w ogóle nie tworzyła się.

P r z y k ł a d II. Do reaktora wyposażonego w mieszadła i połączonego w obiegu zamkniętym z wyparką adiabaticzną dodaje się w sposób ciągły w przeliczeniu na 1 m³ jego objętość i na godzinę 50 kg fosforytu Maroko II o przemiale – pozostałość na sicie o wymiarze boku oczka kwadratowego 0,14 mm nie więcej niż 10%, 61,5 kg 98% kwasu siarkowego, 1 kg kwasu oleinowego oraz 0,001 kg „Silipianu E-2” który wprowadza się do gorącej pulpy posiadającej temperaturę od 78 do 100°C. Pulpę przepompowuje się w obiegu zamkniętym pomiędzy reaktorem i wyparką adiabaticzną z krotnością cyrkulacji równą 10 na godzinę. Powstaje w tych warunkach kwas fosforowy i półwodny siarczan wapnia które w sposób ciągły odprowadza się z reaktora i dalej przerabia znanymi sposobami. Uzyskuje się 98,5% przemianę związków fosforu z fosforytu na kwas fosforowy. Podczas reakcji powstała w reaktorze cienka warstwa piany, która nie narastała i nie powodowała trudności technologicznych, a w wyparce adiabaticznej piany w ogóle nie tworzyła się.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego przez roztwarzanie fosforytów kwasem siarkowym przy zastosowaniu jako środków przeciwpieniących alkoholu oleinowego, kwasu oleinowego, alkoholu oleocetylowego, poliakryloamidów, z n a m i e n n y t y m, że do pulpy podgrzanej do temperatury od 65–100°C dodaje się obok znanych środków przeciwpieniących emulsję wodną oleju metylosilikonowego w ilości 0,01–0,2 kg na tonę fosforytu.