

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr.120989

Int. Cl. C 01 b 25/28 Kl. 12i-25/28

Patentsøknad nr. 3222/68 Inngitt 16.VIII 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 18.II 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 4.I 1971

Prioritet begjært fra: 17.VIII-67 Frankrike,
nr. 118086

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

Oppfinnere: Gilbert Cousserans, 6 rue de l'Occitanie Lotissement,
Cariven, Portet S/Garonne- 31, Frankrike og
Robert Amanrich, 27 rue d'Auriol, Toulouse-31,
Frankrike.

Fullmektig: Tandbergs Patentkontor A-S

Fremgangsmåte ved fremstilling av mono- og/eller diammonium-
fosfat fra fosfatmalm.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av mono- og/eller diammoniumfosfat og ammoniumnitrat, ved hvilken man starter med å angripe fosfatmalm med salpetersyre. Renhetsgraden av de mono- og/eller diammoniumfosfater som erholdes, er slik at de kan utnyttes like godt som bestanddeler av dyrefôr og som flytende eller faste gjødningsmidler som for fremstilling av vaskemidler, som f.eks. alkaliske tripolyfosfater, osv.

Det ved omsetningen av den salpetersure kalkerholdte ammoniumnitrat er likeledes direkte anvendbart, f.eks. i den industri som produserer gjødningsmidler i flytende eller fast form. På samme måte kan kalsiumkarbonatet, som inneholder alle angrepsvæskens forurensninger og

120989

2

små mengder ammoniumnitrat, om ønskes med fordel anvendes til å forbedre kalkfattig jord.

Österriksk patent nr. 243.226 angår oppslutning av fosfat-mineraler med salpetersyre. Den ved oppslutningen dannede fosforsyre blir ekstrahert fra oppslutningsproduktet med alkohol og den alkoholiske ekstrakt vasket med vann.

Det er fra U.S. patent nr. 3.245.777 kjent å spalte kalsiumnitrat med ammoniakk og karbondioxyd idet kalsiumnitrat dannes som biprodukt ved en fremgangsmåte som bl.a. omfatter ekstraksjon av monokalsiumfosfat, og ikke fosforsyre, med et oppløsningsmiddel. Ekstrakten renses ikke. Ved spaltingen overføres kalsiumnitrat til ammoniumnitrat og kalsiumkarbonat, men intet ammoniumnitrat kan være til stede i kalsiumnitratet før omdannelsen finner sted.

Fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen representerer et betydelig teknisk fremskritt sammenlignet med tidligere metoder, og praktisk utnyttelse av denne fremgangsmåte gjør det mulig å utvinne minst 95 % av fosforionene, med meget lite dampforbruk. Dessuten inneholder det erholdte ammoniumnitrat praktisk talt hele mengden av nitrationer som er benyttet i overskudd i behandlingssyren. Videre utføres omdannelsen av kalsiumnitratet til ammoniumnitrat under betingelser som tillater en betydelig økning av omdannelseshastigheten og en bemerkelsesverdig forbedring av kalsiumkarbonatets filtrerbarhet.

Foreliggende fremgangsmåte angår derfor fremstilling av mono- og/eller diammoniumfosfat, ved hvilken fosfatmalm oppsluttes med salpetersyre, en del av det derved dannede kalsiumnitrat eventuelt skilles fra reaksjonsblandingen ved krystallisering, reaksjonsblandingen behandles i et ekstraksjonstrinn med et organisk oppløsningsmiddel, hvorved det fåes en vandig oppløsning inneholdende forurensninger, kalsiumnitrat og spor av oppløsningsmidlet, og en organisk ekstrakt inneholdende fosforsyre og salpetersyre, den organiske ekstrakt renses i et rensetrinn, den rensede organiske ekstrakt tilsettes ammoniakk, hvorved det fåes en utfelning av mono- og/eller diammoniumfosfat, alt efter den endelige pH-verdi, foruten en lett fase bestående av oppløsningsmidlet og en tung vandig fase inneholdende ammoniumnitrat og ammoniumfosfat, den lette fase fraskilles ved dekantering og resirkuleres til ekstraksjonstrinnet, og ammoniumfosfat skilles fra den tunge vandige fase og vaskes, og fremgangsmåten er særpreget ved at vaskenvannet fra vaskingen av ammoniumfosfatet og en del av den tunge, vandige fase inneholdende ammoniumnitrat og ammoniumfosfat resirkuleres til

rensetrinnet, og at den vandige oppløsning fra rensetrinnet ledes til ekstraksjonstrinnet.

Ved en utførelsesform av oppfinnelsen overføres kalsium-nitratet som inneholdes i den vandige fase fra ekstraksjonstrinnet, og som er blandet med en betydelig mengde ammoniumnitrat stammende fra den resirkulerte blanding av væskevann og tung vandig fase, på kjent måte til ammoniumnitrat og kalsiumkarbonat ved omsetning med karbon-dioxyd og ammoniakk.

Den kontinuerlige eller diskontinuerlige utførelse av disse ulike trinn, som innebærer en nøye avpasset resirkulering av de ulike utløpsstrømmer, representerer, på grunn av de resultater som derved kan oppnåes, et teknisk fremskritt av stor betydning sammenlignet med hittil kjente fremgangsmåter.

Den ved salpetersyreangrepet på fosfatmineralene utvundne oppløsning underkastes, alt efter omstendighetene, én eller flere suksessive avkjølinger efter filtreringen, mellom hvilke avkjølinger kalsiumnitrat-tetrahydratkrySTALLene fraskilles ved filtrering. Dette salt, som det er mulig å utskille i en mengde av mer enn 95 vekt-prosent uten å fordyre prosessen, resirkuleres til trinnet hvor om-dannelsen til ammoniumnitrat utføres, efter å være blitt vasket med den salpetersyre som ble anvendt for å angripe det opprinnelige fosfat-mineral.

Blandingen av salpetersyre og fosforsyre inneholder således helt eller delvis oppløst kalsiumnitrat og likeledes alle de i mineralet tilstedeværende oppløselige forurensninger, såsom f.eks. sulfater, fluorider, silikater, jern, aluminium og magnesium.

Denne blanding underkastes væske/væske-ekstraksjon i nærvær av et polart alkoholisk oppløsningsmiddel, som med fordel velges blant forgrenede eller rettkjedede alifatiske alkoholer inneholdende 4 - 6 karbonatomer i molekylet, hvilke f.eks. kan være fremstilt ved en Oxo-syntese.

Det således utvundne rækstrakt, som inneholder oppløsnings-midlet og hele mengden av salpetersyre og fosforsyre, renses ved be-handling i motstrøm med en resirkulert vandig oppløsning som er blitt benyttet ved filtreringen og vaskingen av det som sluttprodukt er-holdte ammoniumfosfat, og inneholder ammoniumnitrat i høy konsentra-sjon ved siden av små mengder ammoniumfosfat som er forblitt i opp-løsning, samt spor av oppløsningsmidlet. Denne oppløsning fører med

120989

4

seg kalsiumnitratet og de i råekstrakten tilstedeværende forurensninger og resirkuleres til væske-væske-ekstrasjonstrinnet.

Den rensede ekstrakt nøytraliseres med ammoniakk, og den lette fase, som består av oppløsningsmidlet og en liten mengde vann, dekanteres fra den tyngre fase, som utgjøres av en suspensjon av ammoniumfosfatkrystaller i en med ammoniumnitrat mettet vannoppløsning. Valget av pH-sluttverdi ved nøytraliseringen muliggjør orientering av reaksjonen mot dannelse av mono- og/eller diammoniumfosfat. Den tyngre fase filtreres, og de derved erholdte krystaller vaskes og tørres. Hele eller en del av vannoppløsningen fra filtreringen og alt vaskevannet anvendes til å rense råekstrakten som ovenfor omtalt. Den lette fase resirkuleres til væske/væske-ekstraksjonstrinnet.

Det ved ekstraksjonen erholdte raffinat inneholder kalsiumnitrat og ammoniumnitrat foruten hele mengden av forurensninger som fantes i den opprinnelige fosforsyre/salpetersyreoppløsning og en liten mengde oppløsningsmiddel. Raffinatet slås sammen med eventuelle rester av filtrat som er skilt fra ammoniumfosfatet, før det underkastes destillasjon for gjenvinning av oppløsningsmidlet, som etter kondensering resirkuleres til ekstraksjonstrinnet.

Til bunnproduktet fra destillasjonen, til hvilket man eventuelt tilsetter kalsiumnitrat-tetrahydrat fraskilt ved fraksjonert krystallisasjon fra oppløsningen som fåes ved salpetersyreangrepet på fosfatene, tilsettes der så karbondioksyd og gassformig ammoniakk. Tilstedeværelsen av ammoniumnitrat i oppløsningen virker akselererende på hastigheten av den doble spaltning, som finner sted ved 100°C og gjør det mulig å oppnå en kalsiumkarbonatutfelning som lett lar seg filtrere og tørke. Denne inneholder små mengder ammoniumnitrat og hele mengden av forurensninger som befant seg i den opprinnelige angrepsoppløsning.

Den således erholdte konsentrerte ammoniumnitratoppløsning kan anvendes i denne tilstand for fremstilling av flytende gjødningsmidler, eller den kan konsentreres ytterligere og granuleres for fremstilling av rent ammoniumnitrat.

Kalsiumkarbonatutfelningen kan, om så ønskes, med fordel anvendes til å forbedre kalkfattig jord.

Det følgende utførelseseksempel beskriver fremstillingen av monoammoniumfosfat og ammoniumnitrat under henvisning til den ved-

føyede, skjematisk tegning.

Eksempel

Til en angrepssone 3 ble det samtidig og kontinuerlig ved 1 tilført 1,3 t/h fosfatmineral fra Marokko, som inneholdt 35 % P_2O_5 og ved 2 7,3 t/h salpetersyre av konsentrasjon 57 %.

De ved angrepet beholdt 10,29 t/h fosforsyre- og salpetersyreoppløsning ble ledet til en kjøle- og filtreringssone 4 som ble holdt ved $+10^{\circ}C$.

Det ble beholdt krystaller av kalsiumnitrat-tetrahydrat som, etter vaskning ved 5 med salpetersyre tilført ved 6 og viderefor- sendelse gjennom 2 for å benyttes ved angrepet på mineralene, representerte 4,41 t/h $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ inneholdende 0,035 t/h P_2O_5 .

Moderluten, som ved 7 førte inn 1,035 t/h P_2O_5 , 1,050 t/h $Ca(NO_3)_2$ og 1,60 t/h HNO_3 i et væske/væske-ekstraksjonsapparat 8, ble bragt i kontakt med 50,6 t/h oppløsning bestående av en blanding av 2,85 % HNO_3 , 7,2 % vann og 89,95 % C_5 -Oxo-alkoholer, som ble tilført i motstrøm ved 9.

Råekstrakten, som forlot apparatet 8 ved 10 i en mengde av 53 t/h, inneholdt oppløsningsmidlet og hele mengden av salpetersyre og fosforsyre. Den ble tilført til et væske/væske-ekstraksjonsapparat 11, i hvilket den ble rensert i motstrøm med en resirkulert oppløsning tilført ved 25, hvilken oppløsning stammet fra et senere prosessstrinn og hadde et høyt innhold av ammoniumnitrat.

Den rensede ekstrakt, som ved 12 forlot ekstraksjonsapparatet 11, ble ledet til en nøytraliserings- og dekanteringssone 13, i hvilken den ble omsatt med 0,67 t/h ammoniakk-gass tilført ved 14. En på tegningen ikke vist anordning regulerte ammoniakktilførselen således at reaksjonsmiljøets pH-verdi ble holdt på omtrent 3,5.

Det ble således ved 15 beholdt 48,0 t/h av en lett væskefase som inneholdt det meste av alkoholene, en liten mengde ammoniumnitrat og spor av monoammoniumfosfat. Denne organiske fase ble resirkulert til punktet 9, hvor oppløsningsmidlet ble tilført ekstraksjonsapparatet 8 etter tilsetning ved 16 av en utjevnende mengde salpetersyre (av konsentrasjon 57 %) og ved 17 av en liten mengde oppløsningsmiddel gjenvunnet fra raffinadet.

Samtidig hermed ble det fra sonens 13 bunn kontinuerlig tatt ut en krystallsuspensjon som ble ledet til en filtreringsinnretning 18,

120989

6

hvor krystallene ble skilt fra moderluten ved vaskning med 0,69 t/h vann tilført ved 19. Derved ble det gjennom 20 tatt ut 20,6 t/h vått monoammoniumfosfat $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, som efter tørring ga 1,64 t/h tørt salt av 99,2 % renhet, hvilket svarte til utvinning av 95,5 % av den mengde P_2O_5 som fantes i det opprinnelige mineral.

Samtidig ble det fra filtreringsinnretningen 18 tatt ut 0,86 t/h vann anvendt for vaskning av krystallene, hvilket vaskevann inneholdt 14 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ og 11,5 % NH_4NO_3 og ble tatt ut ved 21, og 2,57 t/h nøytraliseringsmoderlut, som inneholdt 52 % NH_4NO_3 og ble tatt ut gjennom en rørledning 22.

En fraksjon 23 av sistnevnte moderlut, nemlig 1,71 t/h, ble ved 24 blandet med det fra 21 strømmende vaskevann og ble ved 25 innført i ekstraksjonsapparatet 11 for å anvendes ved rensning av råekstrakten.

Den vandige fase, som ved 26 ble tatt ut fra ekstraksjonsapparatet 11 og som førte med seg hele mengden av forurensninger i råekstrakten, ble tilbakeført ekstraksjonsapparatet 8, ved 27,

Raffinatet som ble tatt ut fra ekstraksjonsapparatets 8 topp ved 28 i en mengde av 6,86 t/h, inneholdt 23,8 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 21 % NH_4NO_3 , 0,5 % P_2O_5 og hele mengden av forurensninger fra råekstrakten. Ved 29 ble raffinatet blandet med den andre fraksjon 30 av nøytraliseringsmoderluten, som utgjorde 0,86 t/h og ble tilført gjennom rørledningen 22, og hele blandingen ble tilført til en kolonne 31.

Over toppen av denne kolonne ble det gjenvunnet 0,086 t/h alkohol, som efter kondensering ved 32 ble resirkulert til oppløsningsmiddelmatekretsen for ekstraksjonsapparatet 8 gjennom rørledninger 17 og 9.

Efter at raffinatet var blitt befridd for det alkoholiske oppløsningsmiddel, som ved en temperatur av ca. 100°C ble gjenvunnet fra destillasjonskolonnens bunnprodukt, ble det ved 33 blandet med krystallene av kalsiumnitrat-tetrahydrat som på forhånd var blitt vasket med salpetersyre ved 5.

Den erholdte blanding ble ledet til en sone 34 for omdannelse av kalsiumnitratet, i hvilken sone det samtidig ble tilført 0,95 t/h ammoniakk ved 35 og 1,33 karbondioksyd ved 36.

Efter reaksjonen ble ammoniumnitratopløsningen, som inneholdt utfelningen av kalsiumkarbonat, ved 37 tilført til et filter 38,

7
hvor utfelningen ble vasket med 1,20 t/h vann tilført ved 39.

Ved 40 ble det tatt ut 3,88 t/h vått kalsiumkarbonat (svarende til 2,87 t/h vannfritt CaCO_3) som inneholdt 0,27 t ammoniumnitrat og hele mengden av forurensninger som var tilstede i den opprinnelige fosforsyre/salpetersyreoppløsning. Dette produkt kunne anvendes for å forbedre kalkfattig jord.

Samtidig ble det ved 41 utvunnet 11,73 t/h av en vandig oppløsning som inneholdt 6,21 t NH_4NO_3 . Denne 53 %'ige ammoniumnitratoppløsning kunne lagres i denne tilstand eller konsentreres ytterligere og granuleres til rent NH_4NO_3 på i og for seg konvensjonell måte.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av mono- og/eller diammoniumfosfat, ved hvilken fosfatmalm oppsluttes med salpetersyre, en del av det derved dannede kalsiumnitrat eventuelt skilles fra reaksjonsblandingen ved krystallisering, reaksjonsblandingen behandles i et ekstraksjonstrinn med et organisk oppløsningsmiddel, hvorved det fåes en vandig oppløsning inneholdende forurensninger, kalsiumnitrat og spor av oppløsningsmidlet, og en organisk ekstrakt inneholdende fosforsyre og salpetersyre, den organiske ekstrakt renses i et rensetrinn, den rensede organiske ekstrakt tilsettes ammoniakk, hvorved det fåes en utfelning av mono- og/eller diammoniumfosfat, alt efter den endelige pH-verdi, foruten en lett fase bestående av oppløsningsmidlet og en tung vandig fase inneholdende ammoniumnitrat og ammoniumfosfat, den lette fase fraskilles ved dekantering og resirkuleres til ekstraksjonstrinnet, og ammoniumfosfat skilles fra den tunge vandige fase og vaskes, k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskevannet fra vaskningen av ammoniumfosfatet og en del av den tunge, vandige fase inneholdende ammoniumnitrat og ammoniumfosfat resirkuleres til rensetrinnet, og at den vandige oppløsning fra rensetrinnet ledes til ekstraksjonstrinnet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d av kalsiumnitratet som inneholdes i den vandige fase fra ekstraksjonstrinnet, og som er blandet med en betydelig mengde ammoniumnitrat stammende fra den resirkulerte blanding av vaskevann og tung vandig fase, overføres på kjent måte til ammoniumnitrat og kalsiumkarbonat ved omsetning med karbondioxyd og ammoniakk.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3.245.777

Østerriksk patent nr. 243.226

120989

