

Warszawa, 4 kwietnia 1934 r.

C05b

11/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19615.

Kl. 16, 5.

Odda Smelteverk A. S.
(Odda, Norwegja)
i Erling Johnson
(Odda, Norwegja).

162, 11/6

Sposób wytwarzania azotanu wapnia i soli amonowych z fosforanów.

Zgłoszono 30 maja 1930 r.

Udzielono 22 stycznia 1934 r.

Pierwszeństwo: 30 maja 1929 r. (Norwegja).

W patencie Nr 16169 opisany jest sposób, według którego z roztworu fosforanów w kwasie azotowym wykryszalizowuje się azotan wapniowy, wydzielany następnie z cieczy macierzystej. Ciecz ta zawiera całkowitą ilość kwasu fosforowego fosforanu, jak również mniejsze lub większe ilości azotanu wapnia i kwasu azotowego. Na przykład, skład jej może być następujący: 21% P_2O_5 w postaci kwasu fosforowego oraz 7% CaO i 3,5% N w postaci azotanu wapnia. Skład ten zależy od sposobu przetwarzania cieczy.

W sposobach znanych (patenty Nr 16169 i Nr 19090) wydziela się wapń z cieczy

macierzystej kwasem siarkowym, siarczanem amonowym lub podobnym materiałem, albo też zobojętnia się tę ciecz np. amonjakiem, węglanem amonowym, węglanami metali alkalicznych.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania z takiej cieczy fosforanu amonowego lub też fosforanu i azotanu amonowego. W tym celu przeprowadza się reakcję cieczy z amonjakiem lub węglanem amonowym, przy której otrzymuje się fosforan trójwapniowy lub mieszaninę tego fosforanu albo fosforanu dwuwapniowego z węglanem wapniowym, w roztworze zaś wymienione sole amonowe. Wy-

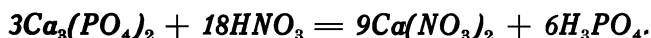
tracony fosforan wydziela się z roztworu zapomocą filtrowania i rozpuszcza wraz z świeżą ilością surowego fosforanu w kwasie azotowym. Z otrzymanego roztworu wykrystalizowuje się ponownie azotan wapniowy, poczem ciecz macierzystą poddaje się oddziaływaniu amonjaku lub węglanu amonowego. Sposób ten umożliwia więc otrzymywanie całkowitej ilości wapnia, zawartego w fosforanie, w postaci kryształków azotanu wapnia, jak również cał-

kowitej ilości kwasu fosforowego w postaci fosforanu amonowego.

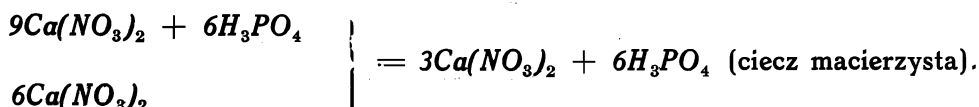
Przykład I. Surowy fosforan rozpuszcza się w kwasie azotowym sposobem opisanym w patencie Nr 16169, z otrzymanego ochłodzonego roztworu wykrystalizowuje się azotan wapniowy w postaci $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, który oddziela się od cieczy macierzystej, poczem do cieczy macierzystej wprowadza się amonjak.

Przebiegają przytem następujące reakcje:

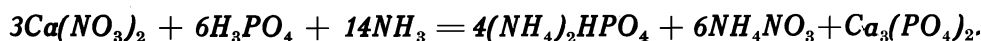
(a). Rozpuszczenie surowego fosforanu:



(b). Wykrystalizowanie azotanu wapnia:



(c). Reakcja cieczy macierzystej i amonjaku:



Przy dostatecznej ilości amonjaku wydziela się fosforan trójwapniowy, a roztwór pozostający po wykrystalizowaniu tego fosforanu zawiera 6 drobin azotanu amonowego na 4 drobin fosforanu dwuammonowego.

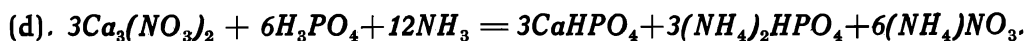
Przez odparowanie roztworu otrzymuje się produkt, zawierający 27% N i 28% P_2O_5 (rozpuszczalnego w wodzie). Jeżeli przed parowaniem lub po parowaniu doda się odpowiednie ilości soli wapniowych, wytwarzają się bezpośrednio w wysokim stopniu stężone nawozy.

Wydzielony i odfiltrowany fosforan trójwapniowy poddaje się wraz ze świeże-

mi ilościami surowego fosforanu reakcji a. W tym przypadku każdej drobinie fosforanu trójwapniowego winny odpowiadać 2 drobin surowego fosforanu.

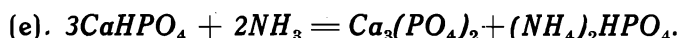
Ilość fosforanu trójwapniowego jest jednak zmienna, zależnie od ilości azotanu wapniowego, wydzielonego z roztworu początkowego. Również skład roztworu fosforanu i azotanu amonowego można regulować ze względu na stosunek kwasu fosforowego i azotu.

Przykład II. Resztę wapnia cieczy macierzystej wydziela się w postaci fosforanu dwuwapniowego. Zamiast reakcji c przebiega następująca reakcja:



Wydzielony fosforan dwuwapniowy po odfiltrowaniu poddaje się wraz ze świeżymi ilościami surowego fosforanu działaniu kwasu azotowego, podczas gdy roztwór fosforanu i azotanu amonowego przerabia się

w sposób opisany w przykładzie I. Przed obróbką fosforanu dwuwapniowego kwasem azotowym można przeprowadzić następującą reakcję:

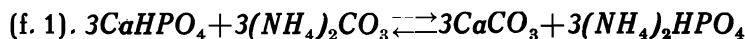


Powstaje więc fosforan trójwapniowy oraz roztwór fosforanu dwuamonowego, który nie zawiera azotanu amonowego, i z którego można otrzymać czysty fosforan dwuamonowy.

Ostatecznymi produktami są więc kry-

ształki azotanu wapniowego, mieszanina fosforanu i azotanu amonowego oraz oddzielnie fosforan amonowy.

Reakcją fosforanu dwuwapniowego i węglanu amonowego, względnie amonjaku i kwasu węglowego, według równania:



wytwarza się osad, zawierający węglan wapniowy i fosforan dwuwapniowy. Osad ten po odfiltrowaniu wraz ze świeżymi ilościami surowego fosforanu poddaje się ob-

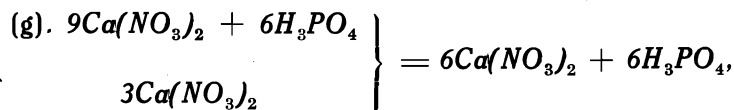
róbce kwasem azotowym. Reakcja f. 1 nie przebiega do końca i ustaje, skoro 66% fosforanu dwuwapniowego zostanie przemienione, co odpowiada równaniu:



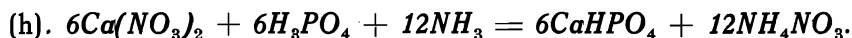
Przykład III. Całkowita ilość kwasu fosforowego, zawartego w surowym fosforanie, może służyć do wytwarzania fosforanu amonowego, nie zawierającego azotanu amonowego, jeżeli wykryształizowanie azotanu wapniowego z roztworu surowego fosforanu w kwasie azotowym przeprowa-

dzi się tak, że wapń, pozostający w cieczy macierzystej, oraz kwas fosforowy wystarczają do utworzenia fosforanu dwuwapniowego.

W tym przypadku reakcję b) przykład 1) przeprowadza się w sposób następujący:

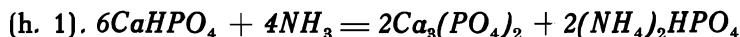


podczas gdy strącanie fosforanu dwuwapniowego przedstawia reakcję:



Fosforan dwuwapniowy wydziela się z roztworu azotanu amonowego, który zostaje oddzielnie przerabiany. Przy obróbce fosforanu dwuwapniowego amonjakiem lub węglanem amonowym wytwarza się fosfo-

ran trójwapniowy, względnie mieszanina fosforanu dwuwapniowego i węglanu wapniowego, oraz roztwór fosforanu amonowego według równań:



Ostatnie równanie uwidocznia równowagę reakcji.

Roztwór fosforanu amonowego oddziela się, podczas gdy fosforan trójwapniowy (h. 1), względnie mieszaninę fosforanu dwuwapniowego i węglanu wapniowego (h. 2), poddaje się wraz ze świeżą ilością surowego fosforanu reakcji z kwasem azotowym.

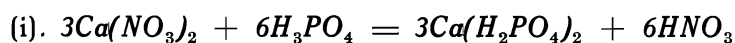
Ostatecznymi produktami są azotan wapniowy, azotan amonowy i fosforan a-

monowy, które otrzymuje się oddzielnie.

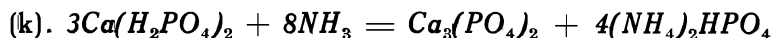
Zamiast amonjaku (równanie h) można stosować wapno, węglan wapniowy lub węglany potasowców; wytwarza się wtedy azotan wapniowy, względnie potasowców.

Przykład IV. Z cieczy macierzystej, otrzymanej przy krystalizowaniu azotanu wapniowego, wydziela się kwas azotowy zapomocą destylacji. Przebiegają przytem następujące reakcje:

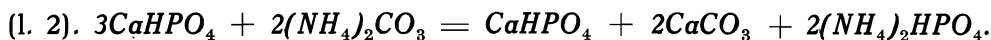
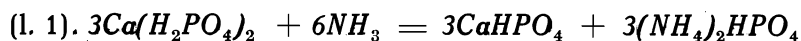
Wydzielenie kwasu azotowego:



Działanie amonjakiem:



lub amonjakiem i węglanem amonowym:



Reakcje l. 1 i l. 2 można przeprowadzać łącznie w tem samem urządzeniu. Fosforan trójwapniowy (reakcja k) lub mieszaninę fosforanu dwuwapniowego i węglanu wapniowego (reakcja l. 1 i l. 2) wraz ze świeżemi ilościami surowego fosforanu doprowadza się po przefiltrowaniu do reakcji z kwasem azotowym, podczas gdy roztwór fosforanu amonowego oddziela się.

Przy sposobie, przeprowadzonym według tego przykładu, otrzymuje się fosforan amonowy bezpośrednio bez azotanu amonowego. Kwas azotowy doprowadza się zpowrotem do przebiegu w celu rozpuszczania surowego fosforanu.

Jeżeli kwas azotowy, stosowany do rozpuszczania fosforanu, jest dostatecznie silny, zbędnem jest osuszanie pozostałości reakcji amonjakiem lub węglanem amonowym, przeciwnie mogą one być doprowadzane do przebiegu w stanie wilgotnym.

Sposób według wynalazku posiada

znaczne korzyści w porównaniu z dotychczas stosowanymi sposobami otrzymywania fosforanu amonowego z fosforanów wapniowych.

Z roztworu, otrzymanego reakcją surowego fosforanu, zawierającego azotan wapniowy i wolny kwas fosforowy, wykryształizowuje się prawie całkowitą ilość azotanu wapniowego. W ten sposób można wydzielić w przybliżeniu 90% wapnia surowego fosforanu.

Otrzymana ciecz macierzysta, służąca do wytwarzania fosforanu amonowego, zawiera tylko nieznaczne ilości wapnia, przy reakcji powstają więc nieznaczne ilości fosforanów wapniowych, przeprowadzanych zpowrotem do przebiegu. Surowy fosforan przemienia się więc tylko w fosforan jedno- lub dwuwapniowy.

Sposób według wynalazku umożliwia również bezpośrednio wytwarzanie kryształków azotanu wapniowego, który za-

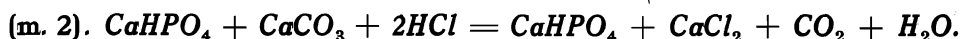
wiera 11% azotu, i który po nieznacznym parowaniu i osuszeniu tworzy nawóz o 13—15.5% N.

Dalsza zaleta wynalazku polega na tem, że surowy fosforan zostaje szybciej przemieniony w wolny kwas fosforowy i azotan wapniowy, niż przy otrzymywaniu fosforanu jednowapniowego reakcją z małemi ilościami kwasu azotowego. Oprócz tego sposób według wynalazku umożliwia stosowanie roztworów, stężonych do większego stopnia, niż dotychczas.

W celu przyspieszenia otrzymywania fosforanu trójwapniowego, względnie osadu, zawierającego fosfor, przeprowadza się

tę reakcję w naczyniu zamkniętem przy wysokiej temperaturze i przy wielkiem ciśnieniu, przyczem stosuje się nadmiar amoniaku lub węglanu amonowego. Niezużyte ilości tych czynników wydestylowuje się z roztworu fosforanu amonowego i ponownie stosuje.

Również kwas solny nadaje się do prowadzenia sposobu według wynalazku, a mianowicie do obróbki osadu fosforanu przed oddziaływaniem kwasu azotowego. Fosforan trójwapniowy przemienia się w dwufosforan, podczas gdy otrzymany roztwór chlorku wapniowego usuwa się. Przeprowadzone reakcje są następujące:



W tym przypadku przy rozpuszczaniu osadu oszczędza się na kwasie azotowym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania azotanu wapnia i soli amonowych z fosforanów przez rozpuszczanie surowego fosforanu w kwasie azotowym i oddzielenie znacznej części wykryszalowanego azotanu wapnia, znamieny tem, że z pozostającej cieczy macierzystej wytrąca się amoniakiem lub węglanem amonowym fosforany wapniowe, przeprowadzane zpowrotem do reakcji z kwasem azotowym, poczem z roztworu wydziela się fosforan amonowy, ewentualnie zmieszany z azotanem amonowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do strącania fosforanu wapniowego stosuje się nadmiar amoniaku lub węglanu amonowego, który usuwa się następnie zapomocą destylacji z przefiltrowanego roztworu soli amonowej i stosuje do dalszej przeróbki.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że reakcję cieczy macierzystej z amoniakiem lub węglanem amonowym przeprowadza się w zamkniętem urządzeniu przy wysokiej temperaturze i wielkiem ciśnieniu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że przeprowadza się reakcję osadu fosforanu wapniowego i kwasu solnego, w celu wydzielenia części wapnia przed reakcją jego z kwasem azotowym.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że z cieczy macierzystej przed reakcją strącania fosforanu wapniowego wydziela się zapomocą destylacji wolny i związany kwas azotowy.

Odda Smelteverk A. S.
Erling Johnson.
Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.