



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 6.06.1966 (P. 114 971)

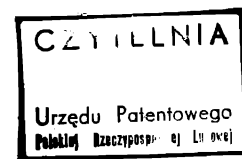
Pierwszeństwo: 07.06.1965 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1975

Kl. 12i,25/30

MKP C01b 25/30



Twórcy wynalazku: George T. Miller, John A. Peterson

Uprawniony z patentu: Hooker Chemical Corporation, Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania fosforanu dwusodowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanu dwusodowego o dużym stopniu czystości.

Znany jest sposób wytwarzania fosforanu dwusodowego w reakcji kwasu fosforowego z wodorotlenkiem lub węglanem sodu, jednak w celu otrzymania produktu o dużym stopniu czystości, konieczne jest stosowanie czystych reagentów, ponieważ oczyszczenie fosforanu wytworzonego z zanieczyszczonych produktów wyjściowych nie jest praktycznie możliwe.

Jeżeli w opisanym sposobie zastosuje się substraty o czystości technicznej np. elektrolityczny ług sodowy to zanieczyszczenia zawarte w reagentach wytrącają się jako bezpostaciowy osad. Osad ten należy usunąć ze środowiska reakcji przed wydzieleniem się fosforanu dwusodowego. Jednak wyodrębnienie tego osadu następuje z dużymi trudnościami, ponieważ wydziela się on w postaci żelowatej zawiesiny, która ulega bardzo powolnej sedymentacji, jak również jest trudna do wyodrębnienia na drodze filtracji.

Problem wyodrębnienia zanieczyszczeń zawartych zarówno w kwasie jak i w ługu elektrolitycznym nie był dotychczas rozwiązany, ponieważ zanieczyszczenia rozpuszczalne w kwasie mogą w różnym stopniu ulegać wytrąceniu przy prowadzeniu procesu neutralizacji ługiem aż do odczynu alkalicznego, natomiast zanieczyszczenia roz-

2

puszczalne w ługu podobnie ulegają wytrąceniu przy zakwaszaniu roztworu i pomimo, że niektóre zanieczyszczenia są zarówno rozpuszczalne w roztworach kwaśnych jak i w zasadowych, to jednak w każdym przypadku substrat zatrzymuje szereg niepożądanych zanieczyszczeń. Ewentualne manipulowanie odczynem alkalicznym lub kwasowym dla usunięcia domieszek nierozpuszczalnych w kwasach i zasadach wymagałoby zatem użycia co najmniej jednego czystego substratu, gdyż przy każdorazowej zmianie wartości pH, do roztworu byłyby wprowadzane również i zanieczyszczenia z reagentu użytego do zmiany wartości pH.

Ze względu na zanieczyszczenia techniczny roztwór NaOH pochodzący z procesu elektrolizy tak zwany ług elektrolityczny nie był dotychczas stosowany do wytwarzania fosforanu sodu.

Stwierdzono, że można wytworzyć fosforan dwusodowy o dużym stopniu czystości z nierafinowanego technicznego kwasu fosforowego, otrzymywanego z fosforytów, tak zwaną metodą mokrą, a zawierającego 30—70% wagowych P_2O_5 , oraz z technicznego wodorotlenku sodowego, otrzymywanego jako płyn katodowy w procesie elektrolitycznego wytwarzania chloru metodą przeponową, jeśli techniczny kwas fosforowy podda się działaniu środka redukującego, a następnie zada technicznym wodorotlenkiem sodu.

W sposobie według wynalazku, jako techniczny ług sodowy, stosuje się surowy ług sodowy wy-

twarzany w procesie elektrolitycznym metodą przepionową.

Produkt ten otrzymywany bezpośrednio w przestrzemi katodowej elektrolizera zazwyczaj zawiera zaledwie 9—15% wodorotlenku sodu i około 9—16% chlorku sodu, 0,1—0,2% chloranów jak i niewielkie ilości związków krzemu wapnia, magnezu i węglanów obok śladowych ilości miedzi, niklu i żelaza. Ług ten przedstawia więc produkt mało wartościowy jak również silnie zanieczyszczony domieszkami.

Jako techniczny kwas fosforowy w sposobie według wynalazku stosuje się zwłaszcza kwas fosforowy wytworzony tak zwaną metodą mokrą, to jest w wyniku reakcji kwasu siarkowego z fosforytami. Tak wytworzony nierafinowany kwas fosforowy zawiera znaczne ilości domieszek w postaci krzemionki, fluorków, jonów, żelaza, glinu, wanału, manganu i innych metali, przy 30—70% zawartości P_2O_5 . Można również stosować rafinowany kwas fosforowy jednak produkt ten jest znacznie kosztowniejszy.

Jako środek redukujący stosuje się żelazo metaliczne, przy czym redukcję prowadzi się w celu obniżenia wartościowości chemicznej jonów metali stanowiących zanieczyszczenia. Redukcję kwasu fosforowego prowadzi się w temperaturze 70—100°C stosując 0,01—0,8% wagowych żelaza metalicznego w stosunku do ilości wagowej redukowanego kwasu, po czym tak przygotowany kwas fosforowy poddaje się reakcji z technicznym wodorotlenkiem sodu przy utrzymaniu stosunku molowego Na/P w zakresie 1,9—2,2 odpowiednim do uzyskania roztworu o wartości $pH = 8,0—9,5$, przy czym reakcję tę prowadzi się w temperaturze powyżej 20°C, a wytworzony osad wyodrębnia w temperaturze 50—100°C z roztworu zawierającego jony $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} lub PO_4^{3-} , ewentualnie po uprzednim dodaniu czynnika flokulującego, w ilości 0,05—1,0% wagowych w stosunku do mieszaniny reakcyjnej i poddaniu wytworzonego osadu starzeniu w temperaturze 50—100°C w ciągu 5—360 minut.

Przesącz zawierający jony fosforanu i rozpuszczalne zanieczyszczenia oziębia się do temperatury 0—40°C, a wykrystalizowane kryształy fosforanu dwusodowego odsąca i następnie przemywa zimną wodą.

Jako czynnik flokulujący stosuje się zwłaszcza tlenek wapnia.

Otrzymywanie czystych fosforanów sodowych w reakcji mokrego kwasu fosforowego z ługiem elektrolitycznym prowadzi się korzystnie w kilku etapach. Najpierw poddaje się redukcji surowy kwas po czym miesza z ługiem elektrolitycznym i zarabia na płynny szlam w temperaturze powyżej 50°C, zawierający w roztworze głównie fosforan dwusodowy (Na_2HPO_4), chlorek sodowy i inne rozpuszczalne w wodzie zanieczyszczenia. Po zmieszaniu obydwu substratów wytrąca się osad zawierający kompleksowe fosforany i fluorokrzmiany metali, fluorogliniany (kriolity) i inne. Osad zawiera również znaczną część związków żelaza, glinu, wanału, manganu i innych metali obecnych w kwasie wyjściowym. Usunięcie wytrąco-

nego osadu pozwala więc na oddzielenie wartościowego produktu fosforanowego od większości zanieczyszczeń metalicznych i fluorkowych występujących pierwotnie w surowych substratach.

Przesącz zawierający fosforan dwusodowy chłodzi się do temperatury 50—0°C w celu krystalizacji uwodnionych fosforanów dwusodowych przy czym w temperaturze 20°C—25°C otrzymuje się siedmiowodny fosforan dwusodowy ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$), zaś w temperaturze niższej od 20°C krystalizuje dwunastowodny fosforan dwusodowy ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$). Korzystnie jest prowadzić krystalizację fosforanu dwusodowego w dwóch etapach w celu uzyskania większej części fosforanu dwusodowego w formie siedmiowodzianu oraz pozostałej części w formie dwunastowodnego fosforanu dwusodowego, gdyż w ten sposób uzyskuje się najwyższą wydajność fosforanu dwusodowego z roztworu przy najmniejszej ilości wody krystalizacyjnej.

Krystalizacja i mycie kryształów wodą pozwala na oddzielenie od fosforanu dwusodowego chlorku sodu, siarczanu sodu i innych zanieczyszczeń wprowadzonych z ługiem elektrolitycznym, jak również na odmycie pozostałych rozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń metalicznych pochodzących z ługu macierzystego. Ponieważ chlorek sodu i woda ulegają oddzieleniu podczas krystalizacji fosforanu sodu, wobec tego krystalizację prowadzi się w temperaturze nieco wyższej od temperatury krzepnięcia wody (około 0°C). Korzystnie stosuje się temperaturę krystalizacji nie niższą niż 5°C.

W sposobie według wynalazku stosowany kwas fosforowy otrzymany metodą mokrą powinien zawierać powyżej 30% P_2O_5 , a korzystnie zawartość P_2O_5 powinna wynosić 45—70%. Wysokie stężenie H_3PO_4 zmniejsza do minimum rozcieńczenie otrzymywanego szlamu po dodaniu ługu elektrolitycznego. Z drugiej strony można również zastosować ług elektrolityczny o wyższym stężeniu wodorotlenku sodu. Jednakże stężenie ługu elektrolitycznego mieści się zwykle w wąskich granicach 9—15% wodorotlenku sodu, co jest całkowicie wystarczające.

Osad wytrącony po zmieszaniu substratów jest sączony, wirowany, dekantowany lub przepuszczany przez inne urządzenia do rozdzielania układów ciecz-ciało stałe w podwyższonej temperaturze. Następnie przesącz chłodzi się do temperatury niższej od 50°C w celu wykrystalizowania fosforanu dwusodowego. Stopień schłodzenia zależy od stężenia jonów sodu i fosforanu w roztworze, od rodzaju wodzianu, który chcemy otrzymać, oraz od wymaganej procentowej wydajności fosforanu dwusodowego z roztworu. W procesie periodycznym nastawionym na otrzymanie najwyższej wydajności fosforanu dwusodowego w jednym etapie, krystalizację prowadzi się w temperaturze zbliżonej do temperatury krzepnięcia wody, to jest nie niższej od 0°C. Oczywiście w przypadku otrzymywania siedmiowodzianu temperatura musi być wyższa od 20°C.

Przy metodzie ciągłej krystalizacji temperatura procesu uzależniona jest odżądanego produktu,

siedmiowodnianu względnie dwunastowodnianu. W metodzie ciągłej krystalizacji można stosować ciągle doprowadzanie przesączu do niskotemperaturowego krystalizatora. W takim przypadku ług macierzysty można zawracać do procesu po usunięciu zeń chlorku sodu. Pozwala to na wydzielanie fosforanu dwusodowego w kilku etapach i ekonomiczne zastosowanie wyższej temperatury krystalizacji. Prócz tego można stosować dwustopniową krystalizację w celu wydzielania najpierw siedmiowodnego fosforanu dwusodowego w wyższej temperaturze, a następnie dwunastowodnego fosforanu w niższej temperaturze.

Wydzielony krystaliczny fosforan dwusodowy może być użyty jako taki lub sprzedawany jako gotowy produkt, względnie przeprowadzany znanymi metodami w inne fosforany lub polifosforany. Przez wyprażenie otrzymanego fosforanu dwusodowego można otrzymać pirofosforan sodowy. Po dodaniu 1 mola kwasu fosforowego na 5 moli fosforanu dwusodowego i wyprażeniu otrzymanej mieszaniny otrzymuje się trójfosforan pięciosodowy. Przez dodanie 1 mola kwasu fosforowego na mol fosforanu dwusodowego i wyprażenie mieszaniny otrzymuje się metafosforan sodowy. W reakcjach tych korzystnie jest stosować stosunkowo czysty kwas fosforowy tak, aby uniknąć dalszego oczyszczania pochodnych fosforanu dwusodowego. Przy użyciu odpowiedniej ilości środka redukującego ulega zmianie potencjał oksydacyjny roztworu kwasu. Przykładowo, potencjał wyjściowego, chemicznie nietraktowanego kwasu może wynosić +250 mV, natomiast po dodaniu środka redukującego potencjał kwasu może wynosić +150 mV.

Przeprowadzenie metalicznych zanieczyszczeń zawartych w roztworze kwasu z wyższego stopnia utlenienia na niższy można uzyskać za pomocą wielu rozmaitych środków redukujących. Przy takiej redukcji żelazo trójwartościowe redukuje się do dwuwartościowego, wanad pięciwartościowy do czterwartościowego itd. O procesie redukcji świadczy powstanie ciemnobrazowego lub zielonego osadu w czasie zobojętniania kwasu ługiem elektrolitycznym. W przypadku kwasu nietraktowanego wstępnie środkiem redukującym otrzymuje się osad jasnobrazowy. Istotnym kryterium właściwego przeprowadzenia redukcji jest wytworzenie osadu odznaczającego się dużą szybkością osiadania i filtracji wykonywanej w dalszych procesach oddzielenia.

Jako odpowiednie środki redukujące stosuje się żelazo metaliczne i dwutlenian sodowy ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), korzystnie żelazo metaliczne w ilości 0,01—0,8% wagowych, zwłaszcza 0,05—0,3% w przeliczeniu na wagę całkowitego roztworu kwasu. Inne środki redukujące, takie jak siarczyny, azotyny, fosforyny, siarczki, hydrazyna i inne mogą być również stosowane w ilości około 0,5—3% w przeliczeniu na wagę roztworu kwasu.

Stosując inne środki redukujące niż żelazo metaliczne, wprowadza się je przy równoczesnym mieszaniu i podgrzewaniu kwasu do temperatury 25°C—100°C. W przypadku stosowania żelaza metalicznego temperaturę kwasu utrzymuje się

w górnym zakresie 70—100°C dla przyspieszenia rozpuszczenia się żelaza w kwasie. Wskazane jest również intensywne mieszanie lub inne działanie zapewniające lepszy kontakt metalicznego żelaza z kwasem. Np. do roztworu kwasu przy energicznym mieszaniu można dodawać opiłki żelazne względnie kwas można przepuszczać przez kolumnę wypełnioną opiłkami żelaznymi lub subtelnie rozdrobnionym żelazem itp.

Oprócz zwiększenia szybkości sączenia i osiadania wytrąconych ciał stałych traktowanie roztworu środkiem redukcyjnym może doprowadzić do zwiększenia zawartości zanieczyszczeń metalicznych w wytrąconym osadzie i zmniejszenia w ten sposób ilości zanieczyszczeń w przesączu zawierającym fosforan dwusodowy. To zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń metalicznych w przesączu, szczególnie zmniejszenie zawartości wanadu, pozwala na zastosowanie nieco wyższych stężeń fosforanu dwusodowego w roztworze do krystalizacji.

Zastosowanie wyższych stężeń fosforanu dwusodowego umożliwia uzyskanie wyższych wydajności oczyszczonego krystalicznego fosforanu w danej temperaturze. Na przykład przy krystalizacji dwunastowodnego fosforanu dwusodowego w temperaturze 5°C z roztworu krystalizacyjnego otrzymanego z kwasu nietraktowanego środkiem redukcyjnym, zawartość fosforanu dwusodowego nie powinna przekraczać 15%—16% przy zawartości około 13—14% chlorku sodu. Jeśli kwas został po-traktowany środkiem redukującym, roztwór do krystalizacji może zawierać 16—18% fosforanu dwusodowego i proporcjonalnie więcej chlorku sodu bez niebezpieczeństwa zanieczyszczenia produktu. Wydajność fosforanu krystalicznego jest wówczas o 2—4% wyższa aniżeli w poprzednim przypadku. Bez użycia środka redukującego w stężonych roztworach do krystalizacji istnieje tendencja do wytrącania się kryształów o zwiększonej zawartości zanieczyszczeń metalicznych trudnych do usunięcia przez odmycie. Niektóre z zanieczyszczeń — zwłaszcza wanad — wbudowują się w sieć krystaliczną fosforanu dwusodowego.

Po redukcji roztwór kwasu fosforowego neutralizuje się. Ilość ługu elektrolitycznego jest tak dobrana, aby powstał szlam o wartości pH wyższej od 8,0, korzystniej wyższej od 8,5. Najbardziej efektywne działanie ługu elektrolitycznego występuje przy neutralizacji do wartości pH nie wyższej od 9,5, korzystnie do wartości pH wynoszącej 8,5—9,0. Stwierdzono, że wartość pH, do którego zobojętnia się roztwór, ma wybitny wpływ na właściwości osiadania i sączenia się powstającego szlamu, a więc na otrzymanie najlepszych rezultatów. Stwierdzono, że przy dodawaniu do szlamu o wartości pH niższej od 8,5 innych środków, które by podwyższały wartość pH aż do osiągnięcia korzystnego zakresu 8,5—9,0 nie udaje się tak korzystnie poprawić szybkości sączenia jak wówczas, gdy żądaną wartość pH otrzymuje się bezpośrednio przez dodatek samego ługu elektrolitycznego. Takie polepszenie zdolności opadania i sączenia przypomina niejako przemianę w punkcie końcowym podczas miareczkowania

kwasy zasada. W tym przypadku następuje rapidowna zmiana własności w zależności od wartości pH, a nie od stopniowego ich polepszania się przy wzroście wartości pH w granicach 8,0—9,5. Aczkolwiek dalszy wzrost wartości pH powyżej górnej granicy optymalnego zakresu, to jest powyżej pH 9,5, nie pogarsza właściwości sączenia i osiadiania, to jednak najkorzystniejsze jest utrzymywanie wartości pH nie przekraczającej 9,0 ze względu na konieczność zachowania molowego stosunku Na/P w pobliżu 2.

Kwas fosforowy i ług elektrolityczny miesza się w stosunku zapewniającym wartość molowego stosunku Na/P równego 1,9—2,2 korzystnie 2,00—2,15, co pozwala na otrzymanie szlamu o wartości pH zawartej w wymaganych granicach. Proporcje substratów można łatwo wyliczyć dla danego ługu elektrolitycznego i surowego kwasu fosforowego przy założeniu, że na każdy mol zanieczyszczeń typu H_2SO_4 należy wziąć 2 mole NaOH i na każdy mol H_3PO_4 dalsze 2,0—2,1 mole NaOH.

Do otrzymanego szlamu dodaje się czynnik flokulujący i miesza się go ze szlamiem, a następnie szlam poddaje się starzeniu. Do tego celu można stosować ogólnie znane wodne roztwory środków flokulujących. Jednak korzystniej jest stosować alkaliczne związki wapnia jako czynnik flokulacyjny, zwłaszcza tlenek wapnia (CaO) w ilości 0,05—1,0% wagowych w stosunku szlamu, korzystnie w ilości 0,2—0,3% wagowych. Dodatek tlenku wapnia powoduje tylko nieznaczny wzrost pH szlamu. Dodanie tlenku wapnia jako czynnika flokulacyjnego ma na celu przyspieszenie opadania ciał stałych i utworzenia gęstej brei o małej objętości oraz zwiększenie szybkości filtracji. Aczkolwiek zdolność opadania jest również dobra bez dodania tlenku wapnia pod warunkiem utrzymania wartości pH we właściwych granicach, to jednak po dodaniu CaO szybkość filtracji wzrasta 10-krotnie w stosunku do szybkości filtracji bez użycia środka flokulującego.

Chociaż ilość tlenku wapnia, który dodaje się do szlamu jest odniesiona do CaO , w praktyce można stosować wodne roztwory tlenku wapnia lub wodorotlenku wapnia, mleko wapienne lub inne roztwory. Stwierdzono, że 10 procentowy szlam wodorotlenku wapnia stanowi również dogodną postać tlenku wapnia wprowadzanego do mieszaniny reakcyjnej. Korzystnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się wodorotlenek wapnia w taki sposób, aby spowodować równomierne oraz szybkie rozproszczenie go po całej mieszaninie. Następnie szlam poddaje się starzeniu po czym oddziela substancje stałe od ciekłych, np. przez wirowanie, sączenie, sączenie pod obniżonym ciśnieniem, dekantację itp.

Przy zastosowaniu filtracji często wskazane jest dodawanie masy filtracyjnej, np. ziemi okrzemkowej, krzemionki gliny lub innych pomocniczych materiałów filtracyjnych. Oddzielenie cieczy od ciał stałych prowadzi się w temperaturze, w której fosforan sodowy pozostaje w roztworze, to jest powyżej $40^\circ C$, korzystnie $50^\circ C$ — $100^\circ C$. Najlepsze rezultaty uzyskuje się przez krystalizację przesą-

czy w temperaturach niższych od $50^\circ C$, a wyższych od temperatury krzepnięcia wody to jest około $0^\circ C$. Wartość temperatury stosowanej w poszczególnych przypadkach zależy od rodzaju fazy krystalicznej, którą chcemy otrzymać i od stężeń Na_2HPO_4 i $NaCl$ w roztworze. W czasie krystalizacji fosforanu roztwór krystalizacyjny utrzymuje się poniżej nasycenia w stosunku do $NaCl$.

Zależnie od zastosowanej temperatury krystalizacji ług macierzysty zawiera 0,5—10% fosforanu dwusodowego z tym, że niższe zawartości uzyskuje się przy niższych temperaturach krystalizacji obok znacznych ilości chlorku sodu, siarczanu sodu, zanieczyszczeń metalicznych rozpuszczalnych w wodzie i innych domieszek. Przy wyższych temperaturach, takich jakie stosuje się do krystalizacji siedmiowodnego fosforanu dwusodowego, zawartość fosforanu w ługu macierzystym może być na tyle wysoka, że opłaca się zawracać go ponownie do procesu krystalizacji. Zawrót ługu do procesu może być poprzedzone usunięciem chlorku sodu przed następną krystalizacją fosforanu dwusodowego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość otrzymywania zarówno czystego fosforanu dwusodowego jak i jego pochodnych z technicznych reagentów dotychczas nie stosowanych do wytwarzania czystego fosforanu, takich jak nierafinowany techniczny kwas fosforowy i techniczny wodorotlenek sodu w postaci ługu powstającego w procesie elektrolitycznego wytwarzania chloru metodą przeponową, jak również znaczne skrócenie cyklu produkcyjnego na skutek zastosowania nowych warunków umożliwiających wytrącenie zanieczyszczeń zawartych w reagentach w postaci nierozpuszczalnego w wodzie, szybko osadzającego się i dobrze filtrującego się osadu, gdyż np. szybkość sączenia fazy stałej, wynosząca zazwyczaj 40—80 litrów/ m^2 /godzinę przy podciśnieniu 61 mm Hg została sposobem według wynalazku w tych samych warunkach zwiększona do 1426—2037 litrów/ m^2 /godzinę.

Sposobem według wynalazku wyodrębnia się czysty fosforan dwusodowy z roztworu zawierającego rozpuszczone w nim zanieczyszczenia, przy czym proces można prowadzić metodą ciągłą, a wszystkie produkty odpadowe, powstające przy prowadzeniu reakcji są całkowicie wykorzystane.

Fig. 1 przedstawia schemat technologiczny procesu według wynalazku, a fig. 2 stanowi wykres ilustrujący ulepszone w tym procesie szybkości osiadiania i filtracji.

Zgodnie z fig. 1 kwas fosforowy 17 otrzymany metodą mokrą wprowadza się do urządzenia redukującego 18, do którego dodaje się środek redukujący 19 w celu przeprowadzenia metalicznych zanieczyszczeń na niższy stopień utlenienia.

Roztwór kwasu fosforowego po redukcji w urządzeniu 18 wprowadza się następnie do neutralizatora 20, do którego dodaje się ług elektrolityczny i miesza z kwasem.

Zobojętnianie jest reakcją egzotermiczną. Temperaturę należy utrzymać około lub powyżej $40^\circ C$, korzystnie w granicach 50 — $100^\circ C$. Szlam otrzymany w neutralizatorze 20 wprowadza się do strefy

klarowania 22, przy czym dodaje się czynnik flokulujący 23 i miesza się go ze szlamem.

Po dodaniu czynnika flokulacyjnego 23 szlam poddaje się starzeniu dla spowodowania opadnięcia zawieszonych ciał stałych w urządzeniu klarującym 22 z zastosowaniem powolnego mieszania lub bez w temperaturze 50–100°C w czasie wystarczającym dla zainicjowania działania koagulującego odczynnika flokulacyjnego na bezpostaciowym osadzie. Okres indukcyjny wynosi od 5 minut do 6 godzin. Przy zastosowaniu optymalnych warunków w poprzednich etapach okres indukcyjny jest krótszy.

Z urządzenia klarującego 22 szlam wprowadza się do urządzenia 24 oddzielającego ciała stałe za pomocą ogólnie znanych metod oddzielania substancji stałych od cieczy.

Przesącz otrzymany w urządzeniu 24 do oddzielenia ciał stałych jest wprowadzany do krystalizatora 26, w którym krystalizuje się fosforan dwusodowy przez obniżenie temperatury przesączu i dalsze zagęszczanie go przez odparowanie wody lub przez połączenie obu sposobów krystalizacji. Można stosować krystalizację periodyczną lub ciągłą. Przy zastosowaniu metody ciągłej temperatura krystalizacji zależy od wodzianu fosforanu dwusodowego, siedmiowodnego względnie dwunastowodnego, który mamy otrzymać. W metodzie ciągłej przesącz po oddzieleniu ciał stałych w urządzeniu 24 jest wprowadzany w sposób ciągły do niskotemperaturowego ciągłego krystalizatora, przy czym można stosować krystalizację dwuosopniową z odbiorem kryształów siedmiowodnych w temperaturze 20–25°C i dwunastowodnych w temperaturze poniżej 20°C.

Wydzielone kryształy odsąca się od filtratu w urządzeniu 28 do oddzielania ciał stałych i przemycia. Dla usunięcia zaokłudowanego ługu macierzystego i rozpuszczalnych soli takich jak NaCl i Na_2SO_4 przemycia się wydzielone kryształy zimną wodą 30. Następnie przemyte kryształy usuwa się z urządzenia 28. Ług macierzysty 32 również oddziela się od kryształów.

Woda do przemycania przepuszczona przez urządzenie 28 dla oddzielania ciał stałych i przemycia może być wykorzystana do przemycia płacka osadu 34 otrzymanego w urządzeniu 24, przed zawróceniem popłuczyn 33 do neutralizatora nie przedstawionego na rysunku. Płacek filtracyjny przemyty w strefie przemycania 34 jest wprowadzany do suszarki 36, a następnie granulowany dla uzyskania suchego stałego aglomeratu 38, który może być stosowany jako nawóz sztuczny.

Poniższe przykłady ilustrują niektóre korzystne rozwiązania sposobu według wynalazku. Części i procenty użyte w przykładach oznaczają części wagowe, a temperatury o ile nie zaznaczono inaczej podane w °C.

Przykład I. Proces prowadzono zgodnie ze schematem przedstawionym na fig. 1, poddając redukcji 1000 części technicznego kwasu fosforowego, zawierającego 54% P_2O_5 , za pomocą 1,5 części żelaza metalicznego, w temperaturze 85–95°C, po czym do 1000 części tak przygotowanego kwa-

su wprowadzono 5690 części roztworu wodnego elektrolitycznego ługu, zawierającego około 648 części wodorotlenku sodu i 882 części chlorku sodu obok niewielkiej ilości innych zanieczyszczeń, to jest użyto ług o stężeniu 11,4% NaOH i stężeniu 15,5% NaCl. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C do uzyskania roztworu o wartości pH 8,6, przy czym w wyniku rozgrzewania się roztworu w czasie procesu neutralizacji do temperatury 100°C, następowało dalsze zagęszczenie roztworu na skutek odparowywania około 1240 części wody przy jednoczesnym wypadaniu bezpostaciowego osadu, ubytek wody uzupełniono wodą uzyskaną z przemycania kryształów wydzielonych w ostatnim etapie procesu jak i wodą z przemycania płacka pofiltracyjnego otrzymywanego przy odsączaniu pierwszego osadu.

Następnie do mieszaniny poreakcyjnej, zawierającej osad w postaci szlamu dodano 15,5 części tlenku wapnia jako czynnika flokulującego i otrzymany szlam, w ilości odpowiadającej 6630 częściom, nie wyodrębniany z roztworu poreakcyjnego mieszano powoli w ciągu 1,5–2,0 godzin, w temperaturze 65–75°C, dodając do mieszaniny reakcyjnej w końcowym etapie procesu mieszania, 0,5% krzemionki w celu ułatwienia sączenia. Po odsączeniu otrzymano 6160 części przesączu oraz 467 części substancji stałej, zawierającej wodę, zanieczyszczenia metaliczne i 59 części P_2O_5 . Otrzymany przesącz zawierał 16% fosforanu dwusodowego, 15,2% chlorku sodu, 1,22% siarczanu sodu oraz inne zanieczyszczenia metaliczne. Przesącz ten ochłodzono do temperatury 5°C w celu wykrystalizowania fosforanu dwusodowego i wydzielone kryształy wyodrębniono. Otrzymano 2630 części surowego produktu zawierającego 926 części fosforanu dwusodowego, 74 części chlorku sodu i 24,9 części siarczanu sodu obok wody krystalizacyjnej, wody niezwiązanej i zanieczyszczeń metalicznych, ług pokryształacyjny uzyskany w ilości 3530 części zawierał 29,5 części P_2O_5 , 59 części fosforanu dwusodowego, 866 części chlorku sodu, 49,3 części siarczanu sodu i 2560 części wody.

Wyodrębniony, surowy krystaliczny produkt przemyto wodą o temperaturze 5°C w celu usunięcia zaokłudowanego ługu macierzystego, oraz chlorku i siarczanu sodu, otrzymując 2560 części białego, czystego dwunastowodnego fosforanu dwusodowego, zawierającego mniej niż 0,1% chlorku sodu i około 1,4% siarczanu sodu.

W tablicy I zestawiono porównawcze wyniki analizy technicznego kwasu i przemitych kryształów dwunastowodnego fosforanu dwusodowego

Tablica I

zanieczyszczenie	kwasy % lub ppm	myty $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ppm
Fe	1,0%	4
Al_2O_3	1,0%	40
V	90–140	5
Mn	190–220	2
Cr	70	7
F	0,3%	10
Ca	90	2

na zawartość żelaza, glinu, manganu, chromu, fluoru i wapnia.

Z tablicy tej widoczne jest, że kryształy fosforanu dwusodowego wytworzone sposobem według wynalazku są bardzo czyste i zawierają jedynie śladowe ilości tych jonów, które występowały w produktach wyjściowych.

Ług macierzysty otrzymany po usunięciu kryształów siarczanu dwusodowego poddano dalszej przeróbce w celu usunięcia jonów fosforanowych i siarczanowych, za pomocą dodania stechiometrycznej ilości tlenku wapnia. Uwolniony od jonów fosforanowych i siarczanowych ług macierzysty zawraca się do elektrolizatorów wytwarzających chlor i ług w celu wykorzystania zawartego w nim jeszcze chlorku sodu. Wytrącone siarczany i fosforany w formie soli wapniowych można również stosować jako dodatki do paszy.

Wydzielona faza stała zawiera składniki fosforanowe jak również śladowe pierwiastki potrzebne w pełnowartościowych nawozach sztucznych i dlatego wydzieloną fazę stałą przerabia się na nawóz lub na dodatek do nawozu przez ogrzewanie w temperaturze powyżej 100°C w celu usunięcia wody i uzyskania materiału suchego.

Przykład II. Dwunastowodny fosforan dwusodowy otrzymany według przykładu I, przeprowadzono w trójfosforan pięciosodowy, poddając reakcji 2560 części krystalicznego fosforanu dwunastowodnego z 147 częściami czystego 85% kwasu fosforowego. Zmieszane substraty ogrzewano w ciągu 1 godziny w temperaturze 350°C, otrzymując 936 części czystego, białego trójfosforanu sodu. Analiza produktu wykazała zawartość 10 ppm żelaza, 50 ppm Al, mniej niż 15 ppm V, mniej niż 5 ppm Mn, mniej niż 20 ppm Cr, mniej niż 25 ppm F i mniej niż 5 ppm Ca. Kryształy te odznaczały się czystością odpowiadającą warunkom handlowym.

Przykłady III—XV. Przykłady te ilustrują znaczny wzrost szybkości filtracji uzyskiwany w procesie według wynalazku. Czasy osiadanias osadu uzyskane w przykładach III—XV przedstawiono graficznie na fig. 2. Stwierdzono, że szlamy te wykazują pewien związek między szybkością osiadanias i filtracji, mianowicie w przypadkach szybkich filtracji poprzedzające je osiadanias zachodziło również z dużą szybkością.

We wszystkich przykładach III—XV reakcję prowadzono według podstawowego schematu opisanego w przykładzie I. Analiza technicznego nierafinowanego kwasu fosforowego wytwarzanego metodą mokrą wykazała zawartość 69,70% jonu PO_4^{3-} , co odpowiadało 52,1% P_2O_5 , zawartość 7,05% jonu siarczanowego, 1,26% żelaza, 140 ppm V, 220 ppm Mn, 72 ppm Cr, 93 ppm Ca i 0,21% fluoru. Użyty ług elektrolityczny zawierał 15,46% chlorku sodu, 11,44% wodorotlenku sodu i drobne ilości zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

Po przeprowadzeniu reakcji kwasu z ługiem elektrolitycznym według sposobu jak w przykładzie I, pobrane próbki mieszaniny poreakcyjnej,

umieszczono w cylindrach miarowych utrzymywanych w temperaturze 65°C i zaobserwowane szybkości osiadanias fazy stałej, przedstawiono graficznie na fig. 2. Parametry zmienne zastosowane w przykładach III—XV zestawiono w tablicy II. Liczby na krzywych na fig. 2 odpowiadają numeracji poszczególnych przykładów postępowania.

Podana w tablicy II ogólna szybkość filtracji oznacza czas potrzebny do przesączenia jednakowych ilości szlamu przez ten sam filtr (lejek Büchner'a) przy stałym podciśnieniu. Aczkolwiek jest to wielkość czysto empiryczna, pozwala ona na porównanie własności filtracyjnych szlamów w jednakowych warunkach.

Porównanie krzywych na fig. 2 dla różnych przykładów wykazuje znaczny wzrost szybkości osiadanias i odpowiednio lepsze szybkości sączenia mieszanin poreakcyjnych traktowanych w wyżej podany sposób. Krzywa 3 przedstawia dane uzyskane według przykładu III i uwidacznia typowe, powolne osiadanias i trudną filtrację osadu otrzymanego w reakcji nieredukowanego kwasu fosforowego z ługiem elektrolitycznym. Krzywa 4 przedstawiająca dane uzyskane według przykładu IV wykazuje lekką poprawę po długotrwałym okresie mieszania czynnikiem flokulującym (wapno).

Krzywa 12 przedstawiająca dane uzyskane według przykładu XII, wykazuje w porównaniu z krzywą 13 (przykład XIII) efekt synergetyczny, związany z użyciem środka redukującego jak i flokulującego. Zarówno w sposobie według przykładu XII jak i XIII, roztwór był zobojętniany do tej samej wartości pH, która była jednak niższą od optymalnej wartości 8,5—9,0. Przykłady VII, IX i X i odpowiadające uzyskanym wynikom krzywe 7, 9 i 10 wykazują wysoką szybkość osiadanias jak sączenia osadu, wytwarzanego przy zobojętnieniu zredukowanego kwasu fosforowego do wartości pH 8,5—9,0, i następnym poddaniu wytrąconego osadu działaniu czynnika flokulującego.

Przykłady VIII i XI uwidaczniają wpływ czynnika redukującego przy prowadzeniu procesu w warunkach pH zgodnie z wynalazkiem ale z tą różnicą, że nie dodano czynnika flokulacyjnego. Szybkości osiadanias osiągnęły korzystne wartości jak w przykładach VII, IX i X, na co wskazują krzywe 8 i 11, lecz szybkości filtracji zestawione w tabeli II uzyskane przy postępowaniu według przykładów VIII i XI były znacznie gorsze aniżeli w przykładach VII, IX i X, w których zastosowano czynniki flokulacyjne.

Przykłady XIV i XV i odpowiadające im krzywe ilustrują tworzenie się szlamu przy pH 8,15 to jest niższym od optymalnej wartości 8,5—9,0, które następnie skorygowano do wartości pH 9,35 leżącej w zakresie optymalnym. Widoczne jest, że szybkość sedymentacji osadu jest w obu przypadkach znacznie niższa niż uzyskana w tych warunkach, w których szlam powstawał od razu w zakresie optymalnej wartości pH 8,5—9,0. Najlepsze porównanie dają przykłady XIV i VIII, w których nie zastosowano środka flokulacyjnego i które różniły się tylko wartością pH zobojętnio-

Tablica II

Nr przykła- du (= nr krzywej na fig. 2)	Dodatek reduktora do kwasu % Fe	Dodatki do szlamu		pH		Stężenie szlamu		
		CaO, % (na wagę szlamu)	Inne	Szlam po- czątkowy	Szlam traktowany (CaO, itd.)	Przesącz	Starzenie po sączeniu, godz.	Ogólna szyb- kość sączenia, części szla- mu/min.
3	—	—	—			8,5		niska
4	—	0,25	—			8,7		niska
5	0,16	0,25	—	8,55		8,80	2,5	300
6	0,22	0,1	—	8,45		8,90	1,75	58
7	0,22	0,25	—	8,80		9,02	1,3	385
8	0,24	—	—	8,80		8,85	1,0	45
9	0,24	0,25	—	8,80		8,95	1,0	185
10	0,24	0,25	—	8,70		8,85	1,0	185
11	0,22	—	—	9,00		9,1	2,0	13,5
12	0,24	—	—	8,15			nie badano	
13	0,24	0,5	dod. NaCH	8,15		8,80	nie badano	
14	0,24	—	elektrol.	8,15		9,35	nie badano	
15	0,24	0,25	”	8,15		9,5	nie badano	

nego szlamu oraz przykłady XV i VII, w których zastosowano wapno jako środek flokulacyjny, natomiast szlam zobojętniano do różnych wartości pH.

Fosforan dwusodowy krystalizujący z przesączów otrzymanych w różnych przykładach nieoczekiwanie charakteryzował się jednakową wysoką czystością. Różne zabiegi opisane w przykładach szczególnie efektywnie wpływały na skrócenie okresu czasu potrzebnego dla oddzielania fazy stałej od przesączu. Różnice w kryształach otrzymanych z przesączu w przykładach III—XV według sposobu opisanego w przykładzie I dotyczą przede wszystkim stosunku molowego Na/P. Stosunek ten wahał się w granicach 2,0—2,15, czemu odpowiadały zmiany wartości pH, do których to wartości zobojętniano substraty. Krystaliczny fosforan sodowy wytwarzany według przykładów III—XV, po przemyciu zimną wodą wykazywał według danych analitycznych typowe wyniki: 35,4% fosforanu dwusodowego, 0,02% chlorków, 0,033% chlorku sodu, 8 ppm Fe, 4,1 ppm V i śladowe zawartości manganu i chromu.

Przykład XVI. Przykład ilustruje sposób według wynalazku przedstawiony na rysunku. Techniczny kwas fosforowy o zawartości 73% H_3PO_4 poddano reakcji z ługiem elektrolitycznym otrzymanym z przestrzeni katodowej elektrolizera przeponowego wytwarzającego chlor i ług. Do reakcji użyto 114 części kwasu i 660 części ługu. Ług zawierał 11,3% wodorotlenku sodu, 15,7% chlorku sodu, 0,3% siarczanów, 0,2% chloranów, drobne ilości wapnia, magnezu i krzemionki oraz śladowe ilości żelaza, miedzi i niklu. Użyty kwas fosforowy zawierał 1% żelaza, 1,0% Al_2O_3 , 140 ppm V, 200 ppm Mn, 70 ppm Cr, 0,73% fluoru i 90 ppm Ca. Reakcję neutralizacji prowadzono przy mieszaniu. Otrzymany szlam o wartości pH 8,5 podgrzano do 90°C i przesączono, usuwając w ten sposób 49,7 części substancji stałych, a uzyskany przesącz oziębiono do temperatury pokojowej (22°C), przy czym w czasie około 1 godzinnego ochładzania, nastąpiła krystalizacja. Kryształy odsączono w temperaturze 22°C. Następnie otrzymany przesącz oziębiono do temperatury 10°C w przeciągu około 1 godziny, a wykrystalizowane z roztworu dalsze kryształy odsączono i dołączono do pierwszej partii. Uzyskane kryształy przemywano wodą o temperaturze 10°C. Pozostały ług macierzysty w ilości 500 części zawierał 0,96% fosforanu dwusodowego i 19,3% chlorku sodu. Łącznie otrzymano 286 części kryształów.

Analiza otrzymanych czystych i białych kryształów wykazała zawartość 35% fosforanu dwusodowego, 0,2% chlorku sodu, 4 ppm Fe, 40 ppm Al_2O_3 oraz śladowe ilości wanadu, manganu, chromu, wapnia i fluoru, przy czym resztę głównie stanowiła woda krystalizacyjna.

Przykład XVII. Proces prowadzono według przykładu XVI, poddając reakcji 37,5 części technicznego kwasu fosforowego o zawartości 75% H_3PO_4 i zanieczyszczeniach jak wymienione w przykładzie XVI z 250 częściami ługu elektroli-

tycznego zawierającego 11,3% wodorotlenku sodu, 15,7% chlorku sodu, 0,18% chloranów, 0,3% siarczanów i drobne ilości innych zanieczyszczeń. Reakcje przeprowadzono przy mieszaniu, utrzymując temperaturę 65°C, po czym do otrzymanego szlamu dodano ziemię krzemkową w celu ułatwienia sączenia i po wymieszaniu przesączono w temperaturze 65°C. Uzyskany przesącz ochłodzono do temperatury pokojowej w ciągu 1 godziny i wytrącone kryształy odsączono, a następnie roztarto z równą ilością zimnej wody i ponownie przesączono. Uzyskane kryształy były bardzo białe. Analiza ich wykazała stosunek molowy Na/P równy 2,83, zawartość fosforu 7,46% i sodu 15,7%. Analiza wykazała ogólną zawartość fosforanu sodu 36,5%, którego większość stanowił fosforan dwusodowy, resztę natomiast stanowiła głównie woda krystalizacyjna.

Przykład XVIII. Wytworzono fosforan dwusodowy, poddając reakcji z ługiem elektrolitycznym o zanieczyszczeniach jak w przykładzie XVI, czysty 85% H_3PO_4 uzyskany metodą piecową, utrzymując reagenty w stosunku molowym Na/P równym 1,96. Nastąpiła reakcja egzotermiczna i temperatura reagentów podniosła się do 80°C. Roztwór ochłodzono w ciągu godziny do temperatury 25°C, a wytworzone kryształy odsączono i rozdrobniono przed przemyciem zimną wodą.

Analiza uzyskanych kryształów wykazała zawartość 50,4% fosforanu dwusodowego i 0,33% chlorku sodu. Wysoka zawartość fosforanu dwusodowego wskazuje, że uzyskano przede wszystkim kryształy siedmiowodnego fosforanu dwusodowego. Otrzymane kryształy były zarówno białe, jak i zawierały znacznie niższą zawartość NaCl.

Sposobem według wynalazku można również wytwarzać inne sole np. trójfosforan pięciosodowy, $Na_5P_3O_{10}$; 285 części produktu wytworzonego według przykładu XVI zadaje się 16,3 częściami oczyszczonego 85% kwasu fosforowego i mieszaninę podgrzewa do temperatury około 375°C, powodując przemianę fosforanu dwusodowego w trójfosforan sodu. Po ochłodzeniu otrzymuje się 103,7 części białego produktu o zawartości 99,3% $Na_5P_3O_{10}$ i 0,57% chlorku sodu. Jak widać, sposób według wynalazku przewidujący użycie surowego kwasu fosforowego i surowego wodorotlenku sodowego pozwala otrzymać fosforany sodowe o czystości zgodnej z wymaganiami handlowymi. Z otrzymanych w ten sposób fosforanów sodu można otrzymać inne fosforany przez reakcję z kwasem fosforowym i/lub wyprażenie. Aczkolwiek przytoczone przykłady są oparte głównie na krystalizacji okresowej, proces można w łatwy sposób przestawić i prowadzić reakcje w sposób ciągły zarówno w stadium reakcji surowego kwasu fosforowego z ługiem elektrolitycznym jak i krystalizacji fosforanów sodu z roztworów poreakcyjnych. W procesie ciągłej krystalizacji można wprowadzić oddzielanie chlorku sodu dla utrzymania zawartości tej soli w ługu macierzystym poniżej poziomu, przy którym mógłby on krystalizować wraz z fosforanem sodu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosforanu dwusodowego o dużym stopniu czystości na drodze reakcji kwasu fosforowego z wodorotlenkiem sodu, **znamienny tym**, że nierafinowany techniczny kwas fosforowy otrzymany z fosforytów metodą moką zawierający 30—70% wagowych P_2O_5 poddaje się działaniu środka redukującego, takiego jak żelazo metaliczne, a następnie w warunkach odpowiednich do wytrącania w postaci dobrze odsączalnego osadu zanieczyszczeń zawartych w reagentach zadaje się technicznym wodorotlenkiem sodu, takim jak surowy ług sodowy, wytwarzany w procesie elektrolitycznym metodą przepionową, odsącza osad, po czym wykrystalizowuje fosforan dwusodowy z przesączu, zawierającego pozostałe rozpuszczalne w nim zanieczyszczenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję kwasu fosforowego prowadzi się w temperaturze 70—100°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się za pomocą 0,01—0,8% wagowych żelaza metalicznego, użytego w stosunku wagowym do ilości redukowanego kwasu fosforowego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**,

że reakcję wodorotlenku sodu z kwasem fosforowym prowadzi się przy utrzymaniu stosunku molarowego Na/P w zakresie 1,9—2,2 odpowiednim do uzyskania roztworu o wartości pH 8,0—9,5.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję wodorotlenku sodu z kwasem fosforowym prowadzi się w temperaturze powyżej 20°C, po czym wytworzony osad wyodrębnia w temperaturze 50—100°C z roztworu zawierającego jony $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , lub PO_4^{3-} , ewentualnie po uprzednim dodaniu czynnika flokulującego.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się czynnik flokulujący w ilości 0,05—1,0% wagowych w stosunku do mieszaniny reakcyjnej, po czym wytworzony osad poddaje się starzeniu w temperaturze 50—100°C w ciągu 5—360 minut, a następnie wyodrębnia osad w tej samej temperaturze i otrzymany przesącz zawierający jony fosforanu i rozpuszczalne zanieczyszczenia oziębia do temperatury 0—40°C, a wykrystalizowane kryształy fosforanu dwusodowego odsącza i następnie przemyma zimną wodą.

7. Sposób według zastrz. 5—6, **znamienny tym**, że jako czynnik flokulujący stosuje się tlenek wapnia.

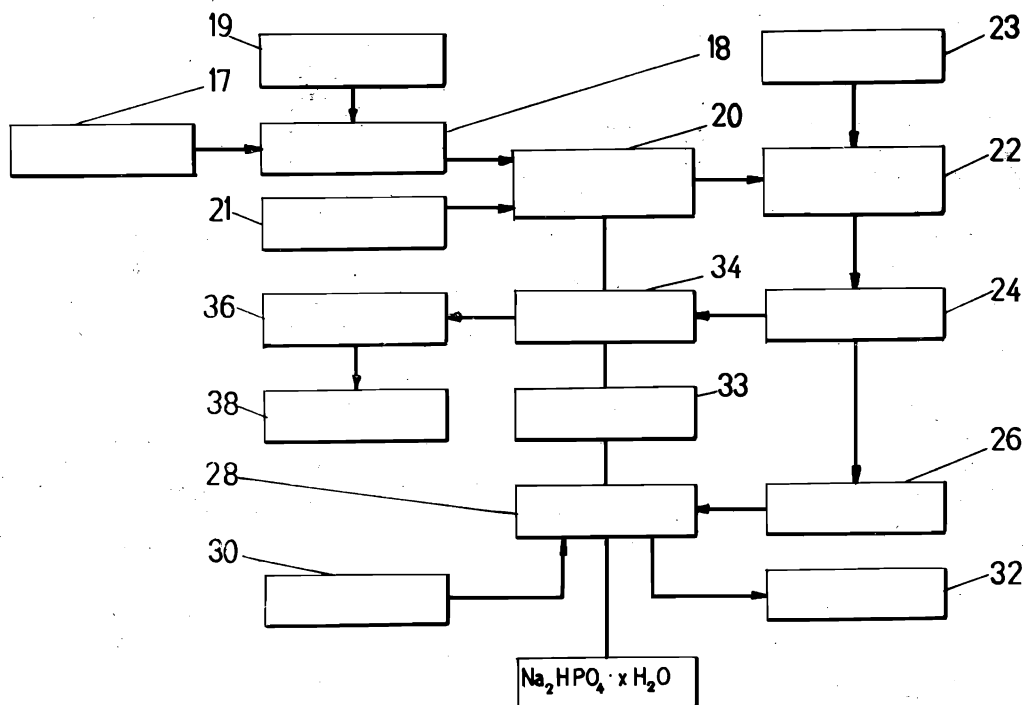


Fig. 1

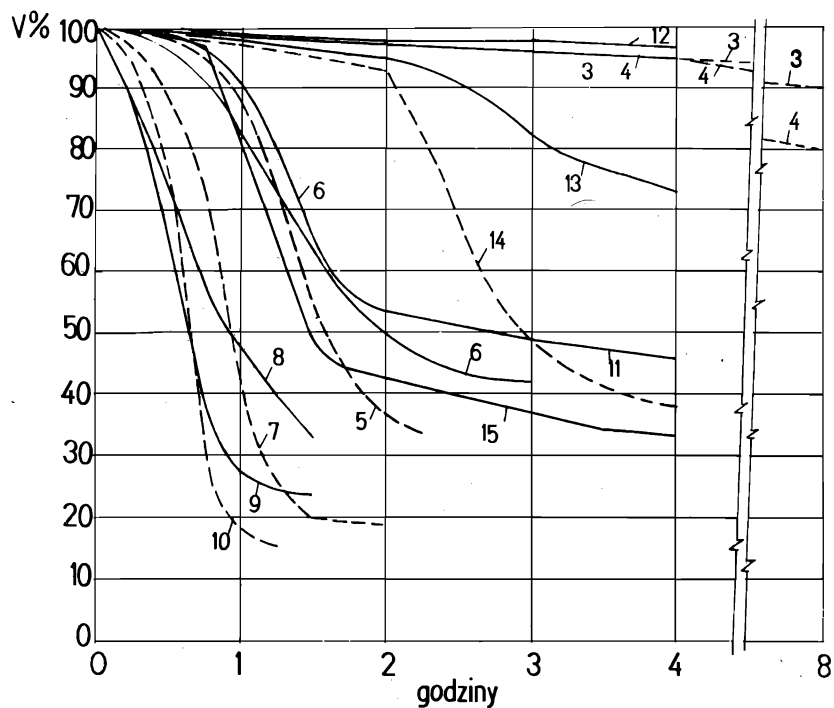
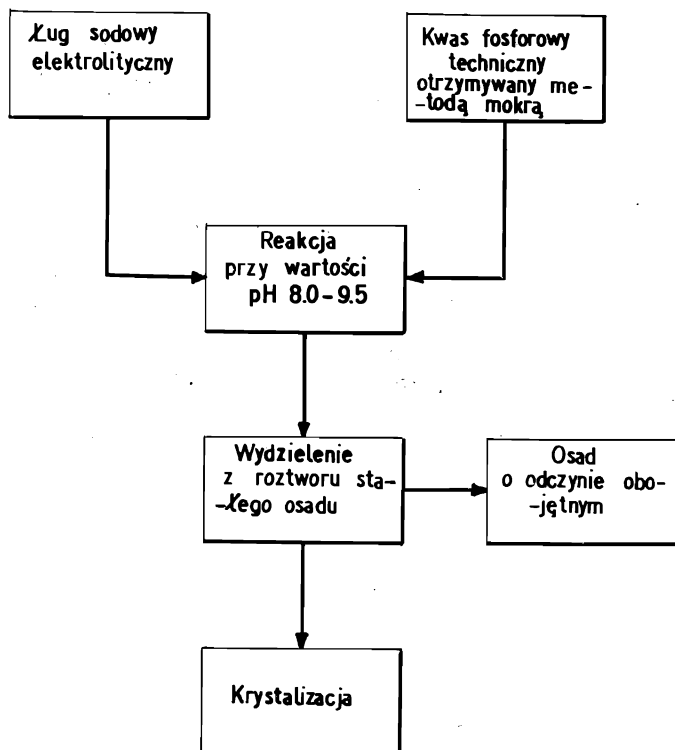


Fig. 2



CZYTELNIK
Fig. 1a
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej