



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47176

120, 25/32
Kl. 121, 31
Kl. internat. C 01 b

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

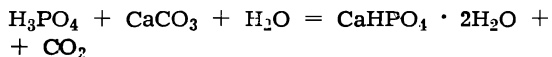
Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania fosforanu dwuwapniowego

Patent trwa od dnia 9 kwietnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 20 sierpnia 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Przy wytwarzaniu fosforanu dwuwapniowego z roztworów otrzymanych przez roztworzenie fosforatów kwasem azotowym i zobojętnianie roztworu za pomocą ługu potasowcowego, amoniaku, mleka wapiennego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ albo węglanu wapnia CaCO_3 , otrzymuje się zwykle bardzo trudno sączące się osady. Trudności przy sączeniu osadu fosforanu dwuwapniowego spowodowane są obecnością fluorku wapnia. Powstawanie fosforanu dwuwapniowego i fluorku wapnia w przypadku zobojętniania wapnem można przedstawić następującymi równaniami:



*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Friedrich Wolf i Wolfgang Friedrich

Przy wytwarzaniu fosforanu dwuwapniowego (precypitatu) do celów nawozowych obniża się zawartość fluorku w roztworze przed wytrąceniem precypitatu z wartości 0,8 — 1% do wartości 0,2—0,3%, aby umożliwić tworzenie się osadów fosforanu dwuwapniowego, łatwo dających się sączyć.

Znane są różne sposoby obniżania zawartości fluorku występującego w wyżej podanych ilościach.

Tak na przykład fluor usuwa się za pomocą soli alkalicznych w postaci Na_2SiF_6 albo K_2SiF_6 lub za pomocą przegrzanej pary wodnej w postaci kwasu fluorokrzemowego. Stosowano również wytrącanie frakcjonowane. Można przy tym otrzymać pierwszą frakcję wzbogaconą we fluorek wapnia, a ostatnie frakcje o stosunkowo niewielkiej ilości fluorku. Wymienione znane metody nie dają w rezultacie fosforanów dwuwapniowych o takiej czystości,

jaka wymagana jest przy stosowaniu ich do celów paszowych.

Znane jest również otrzymywanie fosforanu dwuwapniowego z roztworów uzyskanych przez roztrawianie fosforytów kwasem solnym o zawartości poniżej 0,1% fluoru w ten sposób, że roztwory zobojętnione uprzednio za pomocą wapna do wartości $\text{pH} = 1,3\text{--}1,8$ i pozbawione wytrąconych, bogatych w fluor osadów traktuje się dodatkowo hydroksylo-apatytem. Hydroksyloapatyt ma przy tym wiązać fluor przechodząc w fluorapatyt. Przez odsączenie utworzonego fluorapatytu powinno się otrzymywać ubogie w fluor roztwory, z których po dalszym zobojętnieniu powinien wytrącić się ubogi w fluor fosforan dwuwapniowy. Hydroksyloapatyt, który wytwarza się z roztworu pozbawionego większej części fluoru, uzyskanego przy roztrawianiu, stosuje się w ilości 2—20% w stosunku do ilości wytrącanego z roztworu fosforanu dwuwapniowego.

Jak stwierdzono również i ten sposób nie prowadzi do otrzymywania roztworów wystarczająco ubogich w fluor w przypadku roztworów zawierających 0,5—1% fluoru, uzyskanych przez roztrawianie fosforytów kwasem azotowym. Spowodowane to jest prawdopodobnie tym, że przy wartości pH leżącej poniżej wartości, przy której wytrąca się fosforan dwuwapniowy, hydroksyloapatyt nie jest trwały i przemienia się w fosforan dwuwapniowy. Z tego powodu działanie hydroksyloapatytu w sensie obniżenia zawartości fluoru nie może się ujawnić. Ponadto hydroksyloapatyt może wiązać tylko jony F^- zaś przy roztrawianiu za pomocą kwasu azotowego, na przykład apatytu Kola fluor występuje całkowicie w postaci H_2SiF_6 .

Sposób według wynalazku polega na tym, że z roztworów otrzymanych przez roztrawianie fosforytów za pomocą kwasu azotowego wytrąca się najpierw możliwie dużą ilość (do 80%) obecnego fluoru przez dodanie azotanu potasowca. Fluor przechodzi przy tym w fluorokrzemian potasowca, który oddziela się. Z otrzymanego roztworu wstępnie pozbawionego większej ilości fluoru usuwa się resztę fluoru przez dodanie środków zobojętniających, przy zachowaniu określonych temperatur i stężeń P_2O_5 i CaO , w postaci fluorku wapnia albo fluorapatytu bez wytrącenia poważniejszych ilości fosforanu dwuwapniowego. Oddzielenie fluoru jest możliwe dzięki temu, że w czasie ostrożnego zobojętniania układu

$\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}^+ - \text{SiF}_6^{--} - \text{F}^-$ wytrącają się wprawdzie fluorek wapnia CaF_2 i fluorapatyt $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ a następnie po wytrąceniu związków zawierających fluor, przy odpowiednio wyższej wartości pH fosforan wapniowy. Wartości pH , przy których następuje wytrącenie CaF_2 i CaHPO_4 oraz różnica pomiędzy tymi wartościami mają decydujące znaczenie dla rozdziału. Wartości pH zależne są w dużym stopniu od temperatury w jakiej odbywa się strącanie i od stężenia CaO i P_2O_5 w czasie strącania. Stwierdzono, że z roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie fosforytów, zawierającego 2—8% P_2O_5 i 4—12% CaO , można wytrącić w temperaturze 50—100°C, zwłaszcza 100°C, za pomocą zobojętniających środków, jak ług alkaliczny, amoniak, wodorotlenek wapnia albo węglanu wapnia, osad o zawartości do 20% fluoru. Środki alkaliczne dodaje się tak długo, jak długo nie wytrącają się poważniejsze ilości fosforanu dwuwapniowego. Następuje to przy osiągnięciu wartości $\text{pH} = 0,6\text{--}1,2$. Po oddzieleniu osadu otrzymuje się roztwory zawierające jeszcze tylko 0,010—0,020% fluoru. Wytrącanie należy przeprowadzać powoli, dobrze mieszając, przy czym postępowanie to może być okresowe, albo ciągłe. Z tak pozbawionych głównych ilości fluoru roztworów można wytrącać fosforan dwuwapniowy nadając się jako dodatek do pasz.

Przykład: Apatyt Kola roztrawia się za pomocą 50%-owego kwasu azotowego. Otrzymany roztwór ma następujący skład:
11,44% P_2O_5 (występuje jako H_3PO_4)
14,83% CaO (występuje jako $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)
0,94% F (występuje jako H_2SiF_6)

1 kg tego roztworu zadaje się w temperaturze 50°C azotanem sodu w ilości wynoszącej 250% ilości teoretycznej (35,1 g). Po 1/2 godzinnym mieszaniu oddziela się osad Na_2SiF_6 . Przesącz zawiera jeszcze 0,21% fluoru. Roztwór rozcieńcza się 1 kg roztworu azotanu wapnia nie zawierającego fluoru (6—8% CaO) i ogrzewa do temperatury 100°C. Następnie dodaje się tak długo węglan wapnia mieszając, aż nastąpi pierwsze wytrącenie. Następnie strąca się dalej za pomocą rozcieńczonego wodorotlenku sodu, przy czym wytrąca się drobny szlam fluorku wapnia. Dodaje się tyle wodorotlenku sodu, aż wystąpi wyraźne wydzielanie grubszego fosforanu dwuwapniowego. Następuje to w danym przypadku przy pH 0,8. Potrzeba do tego celu około 30 ml 2n-wodorotlenku sodu. Osad odwirowuje się. Zawiera on w stanie suchym

10—12% fluoru. Z przesączu zawierającego jeszcze 0,018% fluoru uzyskuje się 265 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, który można stosować do celów paszowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania fosforanu dwuwapniowego z roztworów otrzymanych przez rozkład rozpuszczonych w kwasie azotowym surowych fosforanów, znamienny tym, że roztwory te traktuje się nadmiarem azotanu potasowca w celu wytrącenia fluorokrzemianu potasowca, a po oddzieleniu osadu przesącz, któ-

ry powinien zawierać 2—8% P_2O_5 i 4—12% CaO , doprowadza się przy temperaturze 50—100°C do wartości $\text{pH} = 0,6\text{—}1,2$ za pomocą środków zobojętniających, takich jak, wapno, mleko wapienne, ług potasowcowy, amoniak i inne, oddziela wytworzony osad, a roztwór pozbawiony związków fluoru przerabia w znany sposób na fosforan dwuwapniowy.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy