



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15. VII. 1966 (P 115 622)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. I. 1969

Kl. 12 i, 25/32

MKP C 01 b

25/32

UKD 661.635.4 +
661.844.454/458

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jerzy Synowiec, mgr inż. Janina Machej

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania sypkiego fosforanu dwuwapniowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sypkiego fosforanu dwuwapniowego przez działanie na stały, sproszkowany węglan wapniowy stężonym kwasem fosforowym.

Znane sposoby wytwarzania fosforanu dwuwapniowego dla celów nawozowych lub paszowych polegają na wytrącaniu tego związku przez zobojętnienie roztworu kwasu fosforowego wodorotlenkiem wapniowym lub węglanem wapniowym, przeważnie stosowanym w postaci wodnej zawiesiny. Im bardziej rozcieńczony i lepiej oczyszczony jest roztwór kwasu, tym czystszy otrzymuje się produkt. Wytrącony osad przemywa się i suszy, a po wysuszeniu rozdrabnia. Wytrącanie, przemywanie, suszenie i rozdrabnianie stanowią zabiegi uciążliwe i wymagają dużej pojemności aparatury, a zatem dużych pomieszczeń fabrycznych.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania produktu suchego i sypkiego bezpośrednio na drodze neutralizacji stężonego kwasu fosforowego ekstrakcyjnego lub termicznego węgla wapnia w jednym zabiegu.

Znane są próby osiągnięcia bezpośrednio stałego fosforanu dwuwapniowego działaniem kwasu fosforowego na stały sproszkowany węglan wapniowy. Okazało się, że przy zastosowaniu technicznego kwasu fosforowego o przyjętym w przemyśle stężeniu wynoszącym około 30% P_2O_5 otrzymuje się papkę do filtracji silnie zbrylającą się przy suszeniu. Stwierdzono, że przy zastosowaniu kwasu

2

fosforowego o stężeniu powyżej 58% P_2O_5 uzyskuje się bezpośrednio produkt stały i sypki, jeżeli mieszaninę reakcyjną kwasu fosforowego i sproszkowanego węglanu wapnia poddaje się intensywnemu mieszaniu oraz umożliwia się jej swobodne oddawanie pary wodnej pod działaniem ciepła reakcji. Zateżnianie kwasu fosforowego, zwłaszcza ekstrakcyjnego, zawierającego różne zanieczyszczenia, do stężenia powyżej 58% P_2O_5 narażało początkowo na powierchni grzejnej wyparek przy zastosowaniu różnych rodzajów tworzywa. Trudność tę pokonano przez zastosowanie znanej wyparki bezprzeponowej z zanurzonym palnikiem gazowym.

Stwierdzono ponadto, że można otrzymać fosforan dwuwapniowy paszowy bezpośrednio z kwasu fosforowego zanieczyszczonego fluorem. Znanymi sposobami fosforan dwuwapniowy paszowy zanieczyszczony fluorem w granicach 0,1% F, otrzymuje się albo przez wytrącenie z roztworu kwasu fosforowego wstępnie odfluorowanego na drodze chemicznej, albo przez odfluorowanie surowca fosforytowego. Surowcem tym może być koncentrat apatytowy traktowany parą wodną w wysokiej temperaturze albo superfosfat poddawany termicznemu rozkładowi. Znane zabiegi mające na celu chemiczne odfluorowanie kwasu lub surowca do wytworzenia kwasu są trudne, skomplikowane i kosztowne i nie zawsze dają wymaganą dokładność odfluorowania. Przy zateżnianiu kwasu fosfo-

rowego zwłaszcza od stężenia około 30% P_2O_5 do stężenia co najmniej 58% okazało się w pewnych przypadkach, że nastąpiło w wysokim stopniu odfluorowanie. Dalsze badania wykazały, że w odfluorowaniu współdziała obecność wolnego jonu SO_4 , która powinna wynosić powyżej 1%, a korzystnie około 2% wagowych.

Sposobem według wynalazku, kwas fosforowy techniczny otrzymany z rozkładu minerałów fosforowych kwasem mineralnym, czy ze spalania fosforu i pochłaniania P_2O_5 , jeżeli jest do dyspozycji o stężeniu niższym zagęszcza się w wyparce bezprzeponowej z zanurzonym palnikiem gazowym do stężenia co najmniej 58% P_2O_5 a następnie dozuje się ten kwas do stałego sproszkowanego węgla wapniowego przy ciągłym mieszaniu, aż do wydzielania dwutlenku węgla i pary wodnej, powstającej na skutek nagrzewania się masy reakcyjnej ciepłem reakcji. W wyniku powyższej operacji uzyskuje się sypki fosforan dwuwapniowy.

Gdy chodzi o uzyskanie fosforanu dwuwapniowego paszowego z kwasu zanieczyszczonego fluorem, kontroluje się w kwasie analitycznie zawartość jonu SO_4^{--} i w miarę potrzeby uzupełnia w tym kwasie zawartość wolnego jonu SO_4^{--} do około 2% wagowych.

Sposób według wynalazku prowadzi się w znanym układzie urządzeń. Układ ten składa się ze znanej wyparki bezprzeponowej, zawierającej wewnątrz zanurzony palnik gazowy, oraz ze znanego mieszalnika w postaci koryta ze ślimakiem lub z dwoma wałami zaopatrzonymi w łopatki mieszające i przesuwające mieszaninę. Na początkowym odcinku mieszalnika wynoszącym na przykład 1/3 długości koryta znajdują się przewody doprowadzające kwas, w postaci szeregu dysz, sít lub rur dzierkowanych. Na dalszym odcinku koryta zachodzi wykończenie reakcji i wydzielanie reszty dwutlenku węgla i wody z mieszaniny reakcyjnej. Przy prawidłowym dozowaniu uzyskuje się z kory-

ta gotowy produkt w stanie sypkim, który po ostygnięciu i zmieleniu nadaje się do workowania i wysyłki.

Urządzenie, w którym prowadzi się proces według wynalazku, przedstawione jest schematycznie na rysunku.

Ze zbiornika 1 kwasu fosforowego o niższym stężeniu kwas prowadzi się do wyparki 2 zaopatrzonej w palnik 3 zanurzonej w cieczy. Kwas zatężony zbiera się w zbiorniku 4, z którego poprzez zawór regulacyjny 5 i rotametr 6 szeregiem natrysków 7 wprowadza się go do wnętrza mieszalnika 8. Mieszalnik przedstawiony na rysunku jest typu łopatkowego, to jest posiadającego wał 9 z łopatkami 10. Do mieszalnika wprowadza się mielony kamień wapienny poprzez dozownik 11, a odbiera gotowy produkt na taśmie 12. Mieszalnik 8 jest zaopatrzony w przewody 13 do odprowadzania dwutlenku węgla i pary wodnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sypkiego fosforanu dwuwapniowego na drodze działania na suchy, sproszkowany węgiel wapniowy kwasem fosforowym **znamienny tym**, że suchy sproszkowany węgiel wapniowy traktuje się kwasem fosforowym o stężeniu wynoszącym co najmniej 58% wagowych P_2O_5 podczas intensywnego mieszania.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się kwas fosforowy uzyskany przez zatężanie kwasu o mniejszym stężeniu na drodze bezprzeponowego odparowywania tego kwasu płomieniem gazowym zanurzonym w kwasie.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że zatężaniu poddaje się kwas zawierający powyżej 1%, korzystnie około 2% wagowych wolnego jonu SO_4^{--} .

