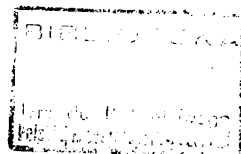


21 listopada 1932 r.

C05b 1/04

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16814.

KL. 16a 1/04
16r.

Francesco Carlo Palazzo
(Florencja, Włochy)
i Fortunato Palazzo
(Florencja, Włochy).

Sposób wytwarzania superfosfatów stężonych oraz superfosfatów mieszanych.

Zgłoszono 18 lipca 1929 r.
Udzielono 7 września 1932 r.

Otrzymywanie superfosfatów stężonych, t. zw. „potrójnych”, o bardzo wysokiej zawartości (48 do 51%) przyswajalnego bezwodnika fosforowego (częściowo lub całkowicie rozpuszczalnego w wodzie) z superfosfatu zwykłego, można uniezależnić od konieczności wytwarzania kwasu fosforowego, którego otrzymywanie dotychczas uważano za niezbędne dla osiągnięcia wysokiej zawartości kwasu fosforowego w produkcie.

Superfosfaty potrójne otrzymywane sposobem według wynalazku, umożliwiającym stosowanie wyciągów wodnych, otrzymywanych przy ługowaniu superfosfatu zwykłego, nie są wytwarzane zapomocą wyparowywania tych wyciągów; z powodu słabej

stosunkowo rozpuszczalności fosforanu jednowapniowego i ze względu na niską zawartość jego w wymienionych wyciągach odparowywanie byłoby kosztowne i nie dawałoby produktów o pożądanych właściwościach, ponieważ pozostałość po odparowaniu składałaby się nietylko z fosforanu jednowapniowego, lecz zawierałaby zawsze pewną ilość wolnego kwasu fosforowego.

Wynalazek niniejszy pozwala uniknąć tej podwójnej niedogodności, wynikającej z odparowywania wyciągów. W celu lepszego wyjaśnienia nowego sposobu przytoczono poniższe rozważania teoretyczne.

Zgodnie z wynalazkiem wyzyskuje się zasadniczo reakcję między kwasem fosforo-

z nowym a fosforanem dwuwapniowym, zmierzającą do tworzenia się fosforanu jednowapniowego w myśl równania:



Superfosfat zwykły obrabia się w taki sposób, iż otrzymuje się z niego dwie substancje, niezbędne do wymienionej reakcji.

Jak wiadomo, do roztwarzania fosforytów stosuje się w zwykłych warunkach kwas siarkowy w pewnym nadmiarze. Jakkolwiek w każdym fosforanie, oprócz przypadków wyjątkowych, istnieje zawsze wolny kwas fosforowy, to w produktach, nieobrobionych odpowiednio i nieuszlachetnionych, ilość ta może być tak duża, iż stanowi znaczną część całkowitego kwasu fosforowego. Tę właśnie ilość wolnego kwasu fosforowego wyzyskuje się w sposobie według wynalazku.

Prowadząc ługowanie fosforanu zwykłego (o stosunkowo wysokiej lub nawet średniej zawartości wolnego kwasu fosforowego) odpowiednio do zamierzonego celu, otrzymuje się dwa rodzaje wyciągów wodnych: jeden mocno stężony (*a*), nasycony fosforanem jednowapniowym i zawierający prócz tego znaczną ilość wolnego kwasu fosforowego, drugi o słabym stężeniu (*b*), zawierający bardzo małą ilość wolnego kwasu fosforowego, przyczem całkowita zawartość bezwodnika fosforowego (pochodząca z kwasu wolnego oraz z fosforanu jednowapniowego) w tym roztworze jest nawet mniejsza od ilości odpowiadającej nasyconemu roztworowi fosforanu jednowapniowego.

Z wyciągu (*b*) o słabym stężeniu, z którego odparowywanie byłoby kosztowne, strąca się kwas fosforowy zapomocą odpowiedniego dodatku mleka wapiennego; wytrąca się przytem fosforan dwuwapniowy, który następnie wprowadza się do reakcji z wyciągiem (*a*) o mocnym stężeniu.

Zgodnie z równaniem (1) przetwarza się

następnie fosforan dwuwapniowy na jednowapniowy, który z fosforanem jednowapniowym, już obecnym w wyciągu *a*, daje się otrzymać bez wielkich kosztów zapomocą wysuszenia reagującej masy, wywaru lub papki w aparacie próżniowym.

Właściwości otrzymywanego produktu zależą oczywiście od ilości fosforanu dwuwapniowego, strąconego z wyciągu słabego (*b*) i wprowadzanego do reakcji z całkowitą ilością wyciągu mocnego (*a*). Jeśli stosunek między wolnym kwasem fosforowym w tym wyciągu a użytym fosforanem dwuwapniowym jest zgodny z równaniem (1), to otrzymuje się produkt, złożony zasadniczo z fosforanu jednowapniowego; jeśli natomiast wolny kwas fosforowy z wyciągu (*a*) jest w niedomiarze, to produkt ostateczny, zamiast składać się wyłącznie z fosforanu jednowapniowego, stanowi mieszaninę fosforanu jednowapniowego i fosforanu dwuwapniowego (superfosfat mieszany).

Opierając się na powyższych wyjaśnieniach teoretycznych, poniżej opisano praktyczne wykonanie sposobu według wynalazku.

Zwykły superfosfat (otrzymywany w znany sposób z fosforytów i kwasu siarkowego, lecz korzystnie przy zachowaniu takich stosunków ilościowych, żeby otrzymać stosunkowo dużą zawartość wolnego kwasu fosforowego) wprowadza się w zetknięcie, w zwykłej temperaturze z połową jego ilości wagowej wody, a po godzinie energicznego mieszania oddziela się ciecz od nierozpuszczonej pozostałości, posługując się w tym celu filtrem komorowym. Otrzymany wyciąg, o ciężarze właściwym nie niższym od 1.23 (lub nawet większym, jeśli zawartość superfosfatu przewyższa 14 — 15%; np. 1.25 dla superfosfatu 17 — 18%) wprowadza się ponownie w zetknięcie z nowym superfosfatem o ciężarze równym objętości wyciągu; po energicznym godzinnym mieszaniu sączy się papkę przez filtr komorowy w celu otrzymania odcieku, albo też papkę

tę obrabia się w osadnikach lub rozdzielaczach, tak żeby móc szybko otrzymać możliwie dużą część stężonego roztworu (wyciąg *a*).

Roztwór ten ma zwykle ciężar właściwy nie niższy od 1.30 oraz wykazuje całkowitą zawartość bezwodnika fosforowego nie niższą od 23% (co odpowiada około 32% kwasu fosforowego), podczas gdy wartości te mogą być znacznie wyższe dla wyciągów, pochodzących z obróbki fosforanów o zawartości przewyższającej 17% oraz zawierających więcej niż zwykle wolnego kwasu fosforowego, np. 8 do 9%.

Nierozpuszczone w powyższych procesach pozostałości łączy się w jedną masę i, mieszając, poddaje się przemylaniu wodą, dzięki czemu otrzymuje się nowy wyciąg (*b*), zaś nierozpuszczone pozostałości poddaje się na tem samym cedzidle wirowem dokładnemu przemyciu wodą. Cel tege przemylania polega na tem, żeby otrzymać całkowitą ilość cieczy o objętości prawie równej objętości wody użytej do wyługowania pierwszego ładunku superfosfatu; istotnie, jeśli proces raz został puszczony w ruch pierwszą obróbkę naturalnego superfosfatu uskutecznia się zapomocą wspomnianej wody płócnej, zamiast wody czystej, podczas gdy ciecz, pochodząca z wtórnego wyługowania superfosfatu (wyciąg *b*), stosuje się do otrzymywania fosforanu dwuwapniowego. W tym celu samą ciecz utrzymuje się w energicznym ruchu i stopniowo miesza z mlekiem wapiennem w żądanej ilości, a otrzymany w ten sposób strącony osad, oddzielony przez dekantację od większej części cieczy, odwirowuje się i przemylwa w wirówce niewielką ilością wody (którą następnie stosuje się do przygotowywania mleka wapiennego).

Przed reakcją z kwasem fosforowym (a właściwie z wyciągiem *a*), zawierającym jednocześnie fosforan jednowapniowy i wolny kwas fosforowy) otrzymany fosforan dwuwapniowy przedewszystkiem uwalnia

się od wody w niskiej temperaturze w aparacie, pracującym pod zmniejszonym ciśnieniem, poczem miesza się ten fosforan dwuwapniowy w dowolnych stosunkach z powyższym wyciągiem (*a*).

Po kilkugodzinnem staniu wywar suszy się całkowicie w aparacie, pracującym pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze około 50°C, a przy wypuszczeniu z aparatu stały produkt proszkuje się i drobno granuluje.

Jak już zaznaczono powyżej, stosunek między fosforanem dwuwapniowym a wolnym kwasem fosforowym w wyciągu (*a*) można dobierać dowolnie tak, żeby otrzymać jako produkt ostateczny superfosfat o wysokiej zawartości bezwodnika fosforowego, lecz o charakterze mieszanym, t. j. zawierający obok fosforanu jednowapniowego pewną ilość fosforanu dwuwapniowego (rozpuszczalnego w cytrynianie amonowym), lub superfosfat z zawartością bezwodnika fosforowego całkowicie rozpuszczalnego w wodzie, t. j. złożony zasadniczo z fosforanu jednowapniowego („superfosfat potrójny”).

W tym ostatnim przypadku otrzymuje się zwykle nadmiar fosforanu dwuwapniowego; nadmiar ten, nie stosowany później do wyrobu innych produktów, lecz wypuszczany na rynek jako sztuczny nawóz, nie wymaga suszenia celem całkowitego odwodnienia; natomiast można produkt ten suszyć umiarkowanie, pozostawiając w nim większą część jego wody krystalizacyjnej. W tych warunkach zawartość bezwodnika fosforowego jest bardzo wysoka (około 38%), a rozpuszczalność w cytrynianie amonu zupełnie zadowalająca.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania superfosfatów stężonych, złożonych z fosforanu jednowapniowego, oraz superfosfatów mieszanych, złożonych z fosforanu jednowapniowego i fosforanu dwuwapniowego,

przez działanie kwasu fosforowego na precypitat fosforanu dwuwapniowego, znamieny tem, że jako kwas fosforowy stosuje się stężony przez stopniowe wzbogacenie wyciąg wodny, otrzymany przez ługowanie zwykłego superfosfatu o zawartości 14 — 19% rozpuszczalnego w wodzie bezwodnika kwasu fosforowego, zwłaszcza zaś superfosfatu nieuszlachetnionego, zawierającego znaczną część ($\frac{1}{3}$ do $\frac{1}{2}$) bezwodnika kwasu fosforowego, łącznie z fosforanem jednowapniowym, w postaci wolnego kwasu fosforowego, nasycony fosforanem jednowapniowym i zawierający znaczną ilość wolnego kwasu fosforowego tak, żeby ciężar właściwy wymienionego wyciągu nie był mniejszy od 1,30, przy całkowitej zawartości bezwodnika kwasu fosforowego nie niższej od 23%, natomiast jako fosforan dwuwapniowy precypitat, strącony z drugiego wyciągu o słabem stężeniu (wyciąg *b*), otrzymanego zapomocą przemywania wodą pozostałości po otrzymywaniu wyciągu stężonego (*a*).

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny

tem, że miesza się stężony wyciąg i część fosforanu dwuwapniowego w takim stosunku, żeby wolny kwas fosforowy, zawarty w wymienionym wyciągu, przetworzył się dokładnie na fosforan jednowapniowy, nie powodując nadmiaru fosforanu dwuwapniowego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że strąconego fosforanu dwuwapniowego dodaje się w nadmiarze w stosunku do kwasu fosforowego, zawartego w jego wyciągu.

4. Sposób według zastrz. 2, 3, znamieny tem, że masę reakcyjną, wywar lub papkę, suszy się całkowicie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 50°C.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że produkt otrzymany przez suszenie proszkuje się lub granuluje.

Francesco Carlo Palazzo.

Fortunato Palazzo.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.