

5 lipca 1932 r.

C05b 11/06

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 16169.

Kl. 16-5

16a 11/06

Odda Smelteverk A/S
(Odda, Norwegja)
i Erling Johnson
(Odda, Norwegja).**Sposób przetwarzania surowego fosforanu wapniowego na związki rozpuszczalne,
przy jednoczesnem oddzielaniu wapnia od kwasu fosforowego.**

Zgłoszono 12 września 1929 r.

Udzielono 4 kwietnia 1932 r.

Pierwszeństwo: 27 października 1928 r. (Norwegja).

Znane są różne sposoby przetwarzania surowych fosforanów na związki rozpuszczalne zapomocą kwasu siarkowego. Proponowano również zastąpienie kwasu siarkowego kwasem azotowym, przyczem nie traci się na azocie, ponieważ kwas azotowy wiąże się z wapniem.

Znane sposoby pracy z kwasami stężonymi posiadają wiele wad, a przytem są drogie. Pracowano również roztworami stosunkowo rozcieńczonemi, przyczem wydzielano całkowitą zawartość wapnia surowego fosforanu w postaci siarczanu wapnia

zapomocą strącania roztworem siarczanu amonu lub podobnego związku.

Dalszy sposób polegał na stosowaniu nadmiernej ilości silnie stężonego kwasu azotowego, przyczem 50 części drobno mielonego surowego fosforanu rozpuszczano w 45 częściach kwasu azotowego o ciężarze gatunkowym 1.52 (99.67% HNO_3), względnie kwasu o zawartości 80% i wyżej. Celem umożliwienia całkowitej przemiany koniecznem było prowadzenie reakcji przy ciągłem mieleniu surowego fosforanu, a więc w młynie. Z otrzymanego produktu

reakcji, zupełnie suchego i zawierającego saletrę wapniową w postaci stałej, wymywa się powstający kwas fosforowy nadmierną ilością kwasu azotowego, np. dalszemi 150 częściami wagowemi. Stężenie kwasu azotowego i warunki przebiegu reakcji są jednak takie, że tylko nieznaczna ilość powstającej saletry wapniowej przechodzi w roztwór, a produkt, otrzymywany po wymyciu kwasu fosforowego, nie tworzy kryształów, dających się łatwo filtrować i zawierających teoretyczną ilość wody, odpowiednio do wzoru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Według niniejszego wynalazku stosuje się kwas azotowy o takim stężeniu i w takiej ilości, że wapień surowego fosforanu otrzymuje postać rozpuszczalną, przyczem dla przeprowadzania reakcji zbędne są młyny kulowe lub podobne urządzenia. Oprócz tego, dzięki utrzymywaniu odpowiedniego stężenia i odpowiednich temperatur, w danym wypadku przy odpowiednim ochładzaniu, możliwem jest wydzielenie prawie całkowitej zawartości wapnia zapomocą wykryształizowania z roztworu, otrzymywanego przez traktowanie surowego fosforanu kwasem azotowym, przyczem powstające kryształy posiadają skład $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Przemiana surowego fosforanu jest więc pod względem technicznym i ekonomicznym o wiele korzystniejsza, niż przemiana, przeprowadzana dotychczas znanymi sposobami.

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie dla kwasu azotowego, otrzymywanego przez spalanie amoniaku syntetycznego i pochłanianie powstających tlenków azotu w wodzie. Otrzymywanie 50%-wych kwasów, stosowanych według wynalazku, jest bardzo łatwe.

Okazało się, że traktowanie surowych fosforanów rozcieńczonym kwasem azotowym w ilości, która teoretycznie konieczną jest dla przemiany fosforanu i węglanu wapniowego, umożliwia otrzymywanie roz-

tworu o takim stężeniu, że zostaje wykryształizowany zupełnie czysty azotan wapniowy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, którego ilości przy odpowiedniem chłodzeniu wynoszą 50% i wyżej zawartości wapnia. Wydzielony azotan wapniowy zostaje bardzo łatwo w stanie suchym odsączony lub odwirowany i może być dalej przerabiany znanymi sposobami. Ług macierzysty, składający się ze stosunkowo silnie stężonego roztworu kwasu fosforowego i małej ilości saletry wapniowej, zawierającej, ewentualnie, nadmierną ilość wolnego kwasu azotowego, może być przerabiany w rozmaity sposób na nawozy, kwas fosforowy, fosforany amonowe i alkaliczne i podobne produkty.

Sposób ten umożliwia więc łatwe i tanie przetwarzanie surowego fosforanu na wartościowe produkty, jak nawóz azotowy, saletra wapniowa i stężony kwas fosforowy.

Prawdopodobnie łatwa rozpuszczalność saletry wapniowej stała dotychczas na przeszkodzie tak korzystnemu oddzielaniu składników surowego fosforanu, przy którym wyzyskuje się bezpośrednio zarówno kwas, jak też zasadę tego związku. Zaleta sposobu według wynalazku w porównaniu ze sposobami topienia polega na stosowaniu zwykłej temperatury i prostego urządzenia, jak też na małym zapotrzebowaniu siły. Również koszty odparowania są niskie, ponieważ, w przeciwieństwie do sposobu stosującego kwas siarkowy, pracuje się roztworami o stosunkowo silnem stężeniu.

Niewielki nadmiar odpowiednio stężonego kwasu azotowego, umożliwia również wydzielanie stałej saletry wapniowej i utrzymywanie przez zubożenie, np. amoniakiem, nawozu mieszanego, który wymaga jeszcze tylko zwykłego osuszenia.

Przy przeprowadzanych próbach stosowano fosforan algerski o zawartości 35% P_2O_5 , względnie 76.4% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, i 10% CaCO_3 .

Reakcja z kwasem azotowym wiąże na 100 części surowego fosforanu:

$93.2 + 12.6 = 105.8$ części HNO_3 , t. j. 23.5 części N . Przy zastosowaniu 50%-wego kwasu azotowego o ciężarze gatunkowym 1.317 zapotrzebowanie teoretyczne wynosi 211.6 części wagowych lub 160 części objętościowych. Dla każdej próby stosowano 80 części surowego fosforanu, wymagających teoretycznie 169.3 części wagowych lub 128 części objętościowych kwasu azotowego.

Przykład I. 80 części surowego fosforanu rozpuszczono, mieszając w 200 częściach 50%-wego kwasu azotowego, co odpowiada w przybliżeniu nadmiarowi w wysokości 15%. Ciepło reakcji ogrzało mieszaninę do 60—70°C, a po upływie krótkiego czasu składniki rozpuszczalne surowego fosforanu zostały rozpuszczone. Kwas węglowy przytem ulatnia się i powstaje piana, która może być powodem pewnych trudności. Zanieczyszczenia nierozpuszczalne wydzielono przez filtrowanie, które trwało jednak czas dłuższy, a to z powodu drobnych, prawie koloidalnych nierozpuszczalnych cząstek, częściowo organicznych, częściowo nieorganicznych. Otrzymany produkt przerabiano w sposób niżej opisany.

Przykład II. Mieszaninę reakcyjną, otrzymaną według przykładu I, pozostawiono w spokoju przez 24 godziny przy temperaturze 30°—40°C, a następnie filtrowano w stanie ciepłym. Filtrowanie było łatwiejsze. Przeróbka roztworu odbywała się sposobem, opisanym w przykładzie III.

Przykład III. Surowy fosforan wyżarzo słabo przed przeróbką kwasem azotowym celem zniszczenia materiałów organicznych i innych zanieczyszczeń, które powodują powstawanie piany i utrudniają filtrowanie. Oprócz tego zapobiega się w ten sposób tworzeniu się tlenków azotu.

80 części fosforanu, zawierającego 75% produktu wyżarzonego, traktowano szybko

200 częściami 50%-wego kwasu azotowego, przyczem nie powstawała prawie zupełnie piana, jak również nie wytwarzały się tlenki azotu.

Filtrowanie produktu reakcyjnego, przeprowadzone celem wydzielenia zanieczyszczeń nierozpuszczalnych, było stosunkowo łatwe. Na filtrze pozostał osad, którego ilość przed wymyciem, po osuszeniu wynosiła 8.5 części wagowych. Wodę wymywającą, która stanowi roztwór rozcieńczonej saletry wapniowej i kwasu fosforowego, doprowadza się do urządzenia, służącego do wytwarzania kwasu azotowego zapomocą pochłaniania gazów azotowych.

Przesącz, zawierający przeważnie wolny kwas fosforowy, nadmierną ilość kwasu azotowego i azotan wapniowy, został ochłodzony do 10°C poniżej zera. Po dodaniu do roztworu kryształu azotanu wapniowego nastąpiło natychmiastowe wykryształizowanie azotanu wapniowego, jako $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, który następnie odfiltrowano. Otrzymano 130 części azotanu wapniowego, który bezpośrednio po filtrowaniu wykazywał 11.4% azotu i zawierał tylko małe ilości kwasu fosforowego, przylegającego do powierzchni kryształów. Przez powolne ochładzanie łatwo otrzymywano czyste wielkie kryształy o zawartości 11.8% azotu, podczas gdy zawartość teoretyczna wynosi 11.86%.

Ilość kryształów azotanu (130 części) odpowiada nieco więcej niż 80% zawartości wapnia, z którego teoretycznie otrzymaby 158.9 krystalicznego azotanu. Silniejsze ochładzanie, jak też szybsze i skuteczniejsze filtrowanie, np. na wirówkach, umożliwia otrzymywanie znacznie większych ilości wydzielonego azotanu wapnia, jak również prawie całkowite oddzielanie ługu macierzystego.

Odfiltrowany azotan wapnia, kwaśny z powodu ługu macierzystego, zmieszany z małą ilością sproszkowanego wapna, gąszonego wapna, lub amonjaku, względnie

węglań amonu, można bezpośrednio prażyć i przetwarzać na biały i czysty produkt handlowy o zawartości 13.0—15.5% N. Przesącz zawiera resztę wapnia surowego fosforanu, nadmierne ilości wolnego kwasu azotowego i kwas fosforowy. Otrzymano przesącz w ilości 95 części objętościowych o ciężarze właściwym 1.4, a więc 133 części wagowych.

Przez bezpośrednie zobojętnianie amoniakiem i następujące osuszanie otrzymano np. nawóz mieszany, zawierający 28.8% kwasu fosforowego i 20.95% azotu, z czego 26.6% kwasu fosforowego było rozpuszczalnego w wodzie, a 2.2% w cytrynianie amonowym, podczas gdy azot składał się z 8.65% azotu w postaci azotanów, a 12.3% azotu w postaci połączenia amonowego. Produkt zawierał więc w przybliżeniu 50% środków odżywczych dla roślin w postaci bardzo skutecznej, posiadając bardzo korzystne fizyczne właściwości jako produkt suchy i dający się rozsypywać.

Kwas fosforowy zawarty jest głównie w postaci fosforanu jednoamonowego. Przez dalszą domieszkę amoniaku otrzymuje się fosforan dwuamonowy oraz małe ilości fosforanu dwuwapniowego, które jako nawozy są również skuteczne. Azot znajduje się częściowo w postaci azotanu amonowego, a częściowo fosforanu amonowego. Stosunek składników może zmieniać się w szerokich granicach, zależnie od ilości kwasu azotowego, stosowanego dla rozkładu, ilości wykrystalizowanego azotanu, ilości amoniaku, stosowanej do zobojętnienia, oraz podobnych czynników.

Sposób według wynalazku może być prowadzony w sposób rozmaity. Stężenie, np. kwasu azotowego może być większe lub mniejsze, niż stężenie wyżej podane, nie jest jednak korzystnem pod względem technicznym i ekonomicznym stosowanie stężenia powyżej 80% i poniżej 40%. Najwłaściwsze jest stężenie 45—65%.

Jeżeli surowy fosforan zawiera stosun-

kowo wielkie ilości zanieczyszczeń, jak związków glinu i żelaza, fluorku wapniowego i podobnych, korzystnem jest stosowanie kwasu azotowego tylko w ilości, wystarczającej do związania fosforanu wapniowego i węglań wapniowego, ewentualnie w ilości nieco mniejszej, tak że w pierwszym przebiegu procesu małe ilości jednofosforanu wapniowego nie rozkładają się, przyczem prawie wszystkie zanieczyszczenia zostają nie rozpuszczone i zatrzymane przez filtr. Po usunięciu zanieczyszczeń można dodać podczas drugiego przebiegu procesu dalsze ilości kwasu azotowego przed wykrystalizowaniem saletry wapniowej. Jeżeli jednak surowy fosforan zawiera stosunkowo małe ilości nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, zbędnem jest, ewentualnie, filtrowanie, a otrzymany produkt reakcyjny może być bezpośrednio ochładzany celem wykrystalizowania saletry wapniowej. Będzie ona w tym przypadku zawierała zanieczyszczenia nierozpuszczalne. Jeżeli jednak zanieczyszczenia te nie są szkodliwe, produkt może nadawać się dla pożądaných celów, nawet jeżeli filtrowanie wydzielonej saletry wapniowej nie odbywa się we właściwy sposób.

Stopień ochładzania może również zmieniać się w szerokich granicach aż do punktu zamarzania roztworu. Przy stosowaniu silniej stężonego roztworu ochładzanie już do +5°, +10°C powoduje wydzielanie znacznych ilości azotanu wapniowego.

Jeżeli do rozkładu stosuje się kwas rozcieńczony, np. 30%-wy, należy przed krystalizowaniem odparować produkt aż do otrzymania odpowiedniego stężenia, celem wydzielienia większych ilości saletry wapniowej.

Kwaśny ług macierzysty, zawarty, ewentualnie, w odfiltrowanych kryształkach saletry wapniowej, zostaje usunięty przez przemycanie ochłodzonym roztworem azotanu amonowego.

Sposób według wynalazku nadaje się

również dla produktów, powstających z reakcji surowych fosforanów i tlenków azotowych w obecności wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przetwarzania surowego fosforanu wapniowego na związki rozpuszczalne, przy jednoczesnem oddzielaniu wapnia od kwasu fosforowego, zapomocą roztwarzania surowego fosforanu kwasem azotowym o stężeniu poniżej 80%, najwłaściwiej 45—65%, znamienny tem, że z wytworzonego roztworu zapomocą ochładzania wydziela się prawie całkowitą ilość wapnia, zawartego w fosforanie, w postaci

kryształów $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, otrzymane kryształy odfiltrowuje się, poczem ług macierzysty, składający się z kwasu fosforowego i reszty wapnia, zostaje w znany sposób przetwarzany na produkty, zawierające kwas fosforowy lub ten kwas i azot.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wydzieloną saletrę wapniową wymywa się zimnym roztworem azotanu amonowego.

Odda Smelteverk A/S.

Erling Johnson.

Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.