

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 99591

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.01.74 (P. 167947)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.². C01B 25/22

Twórca wynalazku: Zbigniew Szyroki

Uprawniony z patentu : Zbigniew Szyroki,
Szczecin (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką dwuwodnianą przez roztwarzanie pianotwórczych surowców fosforonośnych (fosforytów) kwasem siarkowym z udziałem związków powierzchniowo-czynnych w podwyższonym zakresie temperatur.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką dwuwodnianą przez roztwarzanie pianotwórczych surowców fosforonośnych – fosforytów, kwasem siarkowym. W procesie tym roztwarzanie fosforytów prowadzi się w podwyższonej temperaturze, najkorzystniej w zakresie temperatur 75–80°C. Do roztwarzania używa się fosforytów o bardzo dużym stopniu rozdrobnienia. Żądane rozdrobnienie w krańcowych przypadkach wynosi 90% frakcji poniżej 0,05 mm, a przeciętnie 80–90% frakcji o średnicy ziaren poniżej 0,15 mm.

Przykładowy skład granulometryczny stosowanego fosforytu podano niżej.

Wielkość ziaren w mm	Udział w %
0,15 – 0,50	15
0,075 – 0,15	25
poniżej 0,075	60

Znane jest również wprowadzanie do procesu ekstrakcji i krystalizacji związków powierzchniowo czynnych, ale w tym przypadku, w którym stosowany jest jako surowiec fosforonośny apatyt. Stosowanie

związków powierzchniowo czynnych w tym procesie jest możliwe ze względu na to, że apatyt zawierając bardzo nieznaczne ilości węglanów (około 0,2% w przeliczeniu na CO_2) nie powoduje pienienia pulpy reakcyjnej.

Niedogodnością znanych sposobów produkcji kwasu fosforowego z fosforytu jest konieczność stosowania go — jak podano wyżej — o bardzo dużym stopniu rozdrobnienia, przede wszystkim ze względu na blokadę ziaren fosforytu warstwą powstającego siarczanu wapniowego, co znacznie zwiększa straty P_2O_5 . Uzyskanie tak wysokiego stopnia rozdrobnienia pociąga za sobą konieczność budowy dużych młynowni, oraz znaczne zużycia energii elektrycznej. Dodatkowymi niedogodnościami są kłopoty związane z transportem i operowaniem tak rozdrobnionym surowcem, w szczególności: pylenie, zawieszanie się w urządzeniach magazynowych i przesypowych, oraz występowanie zjawiska płynięcia. Niedogodności stosowania surowca o dużym rozdrobnieniu są pogłębione przez wytwarzającą się w procesie roztrawiania fosforytów kwasem siarkowym pianę i procesy zachodzące w warstwie piany, szczególnie przez blokadę zawieszonych w pianie cząstek fosforytu wytwarzającym się siarczanem wapnia, niepełne przereagowanie ziaren fosforytu, oraz wzmożone zarodkowanie zachodzące w warstwie piany.

Użycie w znanych sposobach produkcji kwasu fosforowego, z fosforytów, związków powierzchniowo czynnych w sposób, w jakim mogłoby się uwidocznić ich szczególnie korzystny wpływ jako uczestników zjawisk fizyko-chemicznych zachodzących w procesie ekstrakcji i krystalizacji jest w tej sytuacji niemożliwe, gdyż zwiększyłoby to niebezpiecznie pienienie pulpy, stanowiącej i tak ogromny problem ruchowy przy pracy z fosforytami. Owa pienistość wynika ze znacznej zawartości w tym surowcu węglanów (do 6% w przeliczeniu na CO_2) i związków organicznych.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką dwuwodnianową z fosforytów, który pozwoliłby na jego intensyfikację przy pomocy środków powierzchniowo czynnych, bez powodowania niekorzystnych efektów ubocznych. Cel ten osiągnięto sposobem według wynalazku, w którym do fosforytu o rozdrobnieniu naturalnym uzyskiwanym w kopalni ze względu na proces wzbogacania i/lub odsiewu skały płonnej, przesianego jedynie przez sita o wymiarach oczek do 2,0 mm w celu oczyszczenia od przypadkowych zanieczyszczeń i odsiewu nadziarna, wprowadza się kwas siarkowy przy jednoczesnym zastosowaniu związków powierzchniowo czynnych dodatnich, przy czym proces ekstrakcji prowadzi się w zakresie temperatur 60–75°C najkorzystniej 65–70°C. Powoduje to jednoczesne zmniejszenie ilości i trwałości powstającej piany.

Aby nie ograniczać korzystnych efektów działania związków powierzchniowo czynnych szczególnie wobec dużych rozmiarów ziaren, doprowadza się je wraz z surowcem lub kwasem siarkowym, ewentualnie równolegle, w postaci rozcieńczonej, co umożliwia spełnienie ich funkcji technologicznych w procesie roztrawiania i filtracji przedłużając tym samym do maksimum czas trwania zjawisk z ich udziałem.

Jednoczesne stosowanie fosforytów, a więc surowców pianotwórczych i pianotwórczych związków powierzchniowo czynnych jest możliwe dzięki zmniejszeniu burzliwości reakcji poprzez obniżenie temperatury i zwiększenie uziarnienia. Z kolei stosowanie zwiększonego uziarnienia jest możliwe dzięki ułatwionej przez związki powierzchniowo czynne penetracji kwasu w ziarna fosforytu przez naturalne pory i kapilary znamienne dla tego surowca, co powoduje że reakcja następuje nie tylko na powierzchni ziarna ale i wewnątrz, oraz dzięki zmniejszeniu przez związki powierzchniowo czynne warstewki dyfuzyjnej, otaczającej ziarna surowca i polepszeniu dyfuzji powstającego siarczanu wapniowego do roztworu.

Korzystny wpływ związków powierzchniowo czynnych na procesy dyfuzyjne zachodzące na granicy fazy stałej i ciekłej w połączeniu z obniżeniem lepkości pulpy, pozwala na prowadzenie procesów ekstrakcji w niższych temperaturach.

Zmniejszenie trwałości piany pozwala na stosunkowo łatwe jej zgaszenie, czy to sposobem chemicznym przez zastosowanie antypieniaczy, czy sposobem mechanicznym przez zastosowanie w reaktorach odpowiednich mieszadeł.

Wszystkie te czynniki dają możliwość dużej intensyfikacji procesu wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką z fosforytu, przy czym dodatkowo stwarzają możliwość uniknięcia szeregu drogich i energochłonnych zabiegów technologicznych, jakim jest rozdrabnianie i mielenie surowca, oraz kłopotliwość transportu i przeładowywania go w tej postaci.

Stosując sposób według wynalazku uzyskuje się również zwiększenie odzysku P_2O_5 i fluoru w procesie, oraz zmniejszenie zawartości osadów wtórnych w produkowanym kwasie.

Powstający jako odpad w procesie wytwarzania kwasu fosforowego sposobem według wynalazku fosfogips zawiera do 0,2% P_2O_5 rozpuszczalnego oraz do 0,15% fluoru. Fosfogips powstający przy stosowaniu znanych sposobów wytwarzania kwasu fosforowego z fosforytu zawiera odpowiednio 0,3 – 0,5% i 1,2% tych niekorzystnych dla celów dalszego przerobu na cement lub materiały budowlane pozostałości. Powodują one (fluor) blokowanie katalizatora przy dalszej przeróbce gazów na kwas siarkowy, oraz płynięcie wsadu w piecu obrotowym cementowni (P_2O_5).

Przykład. W aparaturze wytwarzającej w sposób ciągły kwas fosforowy z fosforytu typu Marokko II drogą rozpuszczania go kwasem siarkowym, wprowadza się do kwasu siarkowego kierowanego do reaktorów uprzednio przygotowany 8% wodny roztwór mieszaniny związków powierzchniowo czynnych o składzie 50% undecylobenzenosulfonianu sodowego, 25% dodecylobenzenosulfonianu sodowego, 25% heksadecylosulfonianu sodowego w ilości 0,2 kg na 1 t wprowadzonego fosforytu.

Fosforyt wprowadza się o wymiarach uzyskiwanych w kopalni ze względu na proces wzbogacenia i/lub odsiewu skały płonnej, bez dodatkowego mielenia, przesiany jedynie przez sito o wymiarach oczek 2 mm.

Skład granulometryczny stosowanego surowca podano niżej.

Wielkość ziarn w mm	Udział w %
1,0 – 2,0	59
0,50 – 1,0	12
0,15 – 0,50	25
poniżej 0,15	4

Odsiew o wielkości ziarn powyżej 2 mm stanowi 1% masy użytego fosforytu. Proces prowadzi się w temperaturze 65°C. Stosuje się równocześnie mechaniczne zbijanie piany, szczególnie łatwo z podanych wyżej przyczyn.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką dwuwodnianą polegający na ekstrakcji pianotwórczych surowców fosforonośnych kwasem siarkowym z udziałem związków powierzchniowo-czynnych w podwyższonej temperaturze, z n a m i e n n y t y m, że ekstrakcji poddaje się fosforyty o rozdrobnieniu naturalnym uzyskiwanym w kopalni ze względu na proces wzbogacania i/lub odsiewu skały płonnej, przesiane jedynie przez sita o wymiarach oczek do 2,0 mm w celu oczyszczenia od przypadkowych zanieczyszczeń i odsiewu nadziarna, przy czym proces ekstrakcji prowadzi się w zakresie temperatur 60°C do 75°C.