

4 stycznia 1929 r.

2



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C05/b 11/08

Nr 9497.

Frans Georg Liljenroth
(Stockholm, Szwecja).

Kl. 16-5

16a 11/08

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych fosforanów.

Zgłoszono 21 grudnia 1927 r.

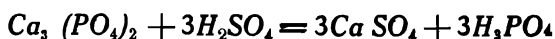
Udzielono 9 października 1928 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1926 r. dla zastrz. 1, 2, 4—10; 15 lutego 1927 r. dla zastrz. 3 (Szwecja).

Przy wytwarzaniu fosforanu amonowego albo rozpuszczalnych fosforanów innych zasad postępowano dotychczas w ten sposób, że w pierw wytwarzano wolny kwas fosforowy z fosforanu surowego, a następnie kwas zobojętniano amonjakiem albo jakąkolwiek inną zasadą. Jeżeli przytem wytwarza się kwas fosforowy z fosforanu surowego na mokro, to wyługowuje się fosforan surowy przynajmniej taką ilością rozcieńczonego kwasu siarkowego, że całkowite wapno fosforanu surowego wiąże się jako siarczan wapniowy i całkowity kwas fosforowy w roztworze otrzymuje się jako wolny kwas fosforowy.

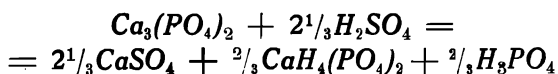
Pominąwszy stosunkowo małą ilość kwasu siarkowego, która niezbędna jest do wiązania na siarczan wapniowy wapna fo-

sforanu surowego, związanego jako węglan względnie fluorek, pominąwszy również kwas siarkowy, który wchłaniają zanieczyszczenia, składające się z tlenku żelazowego, tlenku glinowego i innych zasad, które zwykle w małych ilościach znajdują się w fosforanie surowym, niezbędne są, jak wynika z następującego wzoru, do wytwarzania dwóch cząsteczek kwasu fosforowego względnie dwóch cząsteczek fosforanu amonowego, nie mniej niż trzy cząsteczki H_2SO_4 :



Wynalazek niniejszy ma na celu zmniejszyć tę dużą ilość kwasu siarkowego. Wynalazek opiera się na doświadczeniu, że do

wyłączenia całkowitej, zawartej w fosforanie surowym, ilości kwasu fosforowego nie jest niezbędne dodawać tyle kwasu siarkowego, że całkowity kwas fosforowy fosforanu surowego otrzymuje się jako wolny kwas fosforowy, lecz raczej można zmniejszyć ilość kwasu siarkowego z $3H_2SO_4$ na mniej więcej $2\frac{1}{3} H_2SO_4$ na cząsteczkę $Ca_3(PO_4)_2$. Przytem odbywa się wyługowanie mniej więcej według następującego wzoru:



Otrzymuje się więc roztwór, który całkowity kwas fosforowy fosforanu surowego zawiera jako fosforan jednowapniowy i wolny kwas fosforowy mniej więcej w stosunku, podanym w równaniu reakcyjnym, to znaczy $\frac{2}{3}$ kwasu fosforowego znajdują się jako fosforan jednowapniowy i $\frac{1}{3}$ jako wolny kwas fosforowy. Przy dalszych usiłowaniach zmniejszenia ilości kwasu siarkowego, pozostaje całkowity stosunek między zawartymi w roztworze fosforanem jednowapniowym i wolnym kwasem fosforowym przeważnie niezmienny, i niecałkowita ilość kwasu fosforowego fosforanu surowego rozpuszcza się. Nie można jednakowoż oszczędności na kwasie siarkowym tak wyzyskać, aby dodać amonjak albo inną zasadę do otrzymanego roztworu, ponieważ wtedy zawarte w roztworze wapno strąca się natychmiast odpowiednią ilością kwasu fosforowego jako nierozpuszczalny fosforan wapniowy.

Niniejszy wynalazek natomiast umożliwia całkowite zaoszczędzenie kwasu siarkowego przy wytwarzaniu fosforanu amonowego albo innego fosforanu rozpuszczalnego bez straty kwasu fosforowego.

W myśl wynalazku wyługowuje się fosforan surowy mniejszą ilością kwasu siarkowego, aniżeli byłoby to niezbędne do po-

łączenia całkowitego wapna fosforanu surowego jako siarczanu wapniowego względnie do rozpuszczenia całkowitej ilości kwasu fosforowego fosforanu surowego jako wolnego kwasu fosforowego, dzięki czemu część wapna fosforanu surowego wraz w przybliżeniu z całkowitą ilością kwasu fosforowego rozpuszcza się tak, że otrzymuje się roztwór, zawierający fosforan jednowapniowy i wolny kwas fosforowy. Z roztworu strąca się wapno jako siarczan wapniowy siarczanem amonowym albo naogół rozpuszczalnym siarczanem zasady, którego rozpuszczalny fosforan ma być wytworzony. W roztworze otrzymuje się wtedy mieszaninę tego fosforanu i wolnego kwasu fosforowego. Po wydzieleniu siarczanu wapniowego zubożeniu się roztwór amonjakiem albo jakąkolwiek inną zasadą, poczem ostatecznie się ją wyparowuje. Należy siarczan wapniowy wprzód wydzielić z roztworu, zanim go się zubożni, ponieważ obojętny roztwór fosforanu amonowego albo innego fosforanu rozpuszczalnego z siarczanem wapniowym przetwarza się w nierozpuszczalny fosforan wapniowy i siarczan amonowy, względnie rozpuszczalny siarczan obojętnej zasady. Niezbędne jest oprócz tego dodać przynajmniej tyle siarczanu, żeby wydzielić całkowitą ilość wapna, można jednakowoż, stosować siarczan w nadmiarze. Taka nadwyżka znajduje się wtedy w produkcie ostatecznym niezmienną, jako mieszanina rozpuszczalnego fosforanu i rozpuszczalnego siarczanu.

Z powyższego równania wynika, że ilości kwasu siarkowego i siarczanu, np. siarczanu amonowego, teoretycznie niezbędne do wyługowania i strącania, wynoszą $2\frac{1}{3} H_2SO_4$ i $\frac{2}{3} Am_2SO_4$ na każdą cząsteczkę $Ca_3(PO_4)_2$. Według powyższego sposobu możnaby więc oszczędzić kwas siarkowy najwyżej w ilości 22%. W praktyce zaoszczędzenie wynosi cokolwiek mniej, około 20%, gdyż kwas siarkowy zużytkowuje się

też do osadzenia związanego jako węglan i fluorek wapna oraz do połączenia tlenku żelazowego, tlenku glinowego i innych zasad.

Zamiast, jak wyżej opisano, do wyługowania fosforanu surowego stosować zniżkę kwasu siarkowego i wytwarzać w ten sposób wpięrw rozczyzn, zawierający jedno-fosforan wapniowy i wolny kwas fosforowy, i strącić następnie z tego rozczyynu wapno rozpuszczalnym siarczanem, można dodać siarczan na początku reakcji, to znaczy można fosforan surowy wyługować rozczyznem, zawierającym kwas siarkowy i siarczan.

W tym przypadku można pracować ze znacznie większą zniżką kwasu siarkowego i w ten sposób otrzymać znacznie większą oszczędność (mniej więcej półtora raza większą, to znaczy 30% zamiast mniej więcej 20%) kwasu siarkowego, niż podano wyżej. Okoliczność ta stanowi dużą zaletę w tej postaci wykonania wynalazku i polega na tem, że wapno, jeżeli stosuje się środek strącający wspólnie z kwasem wyługowującym, bezpośrednio wiąże się na siarczan wapniowy i że bezpośrednio otrzymuje się wolny od wapna rozczyzn, który zawiera fosforan jednoamonowy i wolny kwas fosforowy i w danym razie niez użytą nadwyżkę środka strącającego, zamiast rozczy-nu, zawierającego jednofosforan wapniowy i wolny kwas fosforowy, jak to ma miejsce, jeżeli środek strącający dodaje się dopiero po wyługowaniu kwasem siarkowym. Aby zapobiec przetworzeniu fosforanu jednoamonowego w rozczyźnie rodzaju pierwszego z utworzonym siarczanem wapna, przyczem strąca się nierozpuszczalny fosforan wapniowy, niezbędna jest w rozczyźnie znacznie mniejsza kwasowość względnie stosunkowo mniejsza ilość wolnego kwasu fosforowego, aniżeli byłaby niezbędna do zapobieżenia strąceniu z rozczyynu nierozpuszczalnego

fosforanu wapniowego. Z tego powodu można w przypadku pierwszym ilość kwasu siarkowego praktycznie zmniejszyć tak dalece, że otrzymuje się rozczyzn, w którym prawie całkowita ilość kwasu fosforowego połączona jest z amonjakiem jako fosforan jednoamonowy i obecna jest mniejsza ilość wyłącznie jako wolny kwas fosforowy. Dlatego rozczyzn po wydzieleniu siarczanu wapniowego nie wymaga wcale dodatku środka zobojętniającego albo też wymaga tylko nieznacznego dodatku. Można więc, jeżeli środek strącający dodaje się do kwasu siarkowego przed wyługowaniem, praktycznie zmniejszyć ilość kwasu siarkowego z $3 H_2SO_4$ na $2 H_2SO_4$ na każdą cząsteczkę $Ca_3(PO_4)_2$ i jednak rozpuścić całkowitą ilość kwasu fosforowego zawartego w fosforanie surowym.

Nie jest koniecznem całkowitą ilość siarczanu niezbędną do strącenia wapna dodać przy wyługowaniu, lecz można część dodać przy wyługowaniu, a resztę później. Najlepiej jednak jest dodać całkowitą ilość siarczanu już przy wyługowaniu, to znaczy, że płyn wyługowujący ma zawierać przynajmniej tyle siarczanu, że związana w siarczanie ilość kwasu siarkowego odpowiada zniżce wolnego kwasu siarkowego. Aby z całą pewnością spowodować całkowite strącenie rozpuszczonego wapna, należy w praktyce stosować ilość siarczanu, przewyższającą ilość teoretyczną, przyczem ewentualna nadwyżka znajduje się w produkcie ostatecznym niezmienną.

Zamiast do ługowania stosować mieszaninę kwasu siarkowego i siarczanu, można wpięrw ługować taką ilością kwasu siarkowego, że otrzymuje się kwas fosforowy, zawarty w fosforanie surowym jako wolny kwas fosforowy, i następnie do tego kwasu fosforowego dodać rozczyzn odnośnego siarczanu i wkońcu rozczyznem tym wyługować dalszą ilość fosforanu surowego. Zamiast dodać rozczyzn siarczanu do wolnego kwa-

su fosforowego i następnie doprowadzić fosforan surowy można w pierw dodać fosforan surowy, a następnie roztwór siarczany.

Gdy do strącania stosuje się siarczan amonowy, sól tę wytwarza się najlepiej w ten sposób, że strącony siarczan wapniowy, po wydzieleniu go z roztworu, przetwarza się amonjakiem i kwasem węglowym, przy czym poza roztworem siarczany amonowego otrzymuje się osad węglanu wapniowego. Kwas węglowy niezbędny do przemiany może z tego węglanu wapniowego być regenerowany najlepiej przez nagrzewanie albo zapomocą oddziaływania kwasem, np. chłorowodem albo kwasem azotowym. Jeżeli jako produkt ostateczny wymagana jest mieszanina fosforanu amonowego z siarczanem amonowym, można siarczan wapniowy, strącony przy wylugowaniu wolnym kwasem siarkowym, jak i siarczan wapniowy, otrzymany przy strąceniu siarczanem amonowym, stosować mniej lub więcej całkowicie do wytwarzania siarczany amonowego i w ten sposób otrzymany roztwór siarczany amonowego dodać od razu do roztworu, otrzymanego zapomocą wylugowania fosforanu surowego, względnie do stosowanego do wylugowania kwasu surowego. Gdy całkowity siarczan wapniowy zużytkowuje się w powyższy sposób i przy zobojętnianiu dodaje się tyle amonjaku, że tworzy się fosforan dwuamonowy, otrzymuje się po wyparowaniu produkt, zawierający mniej więcej 22% N_2 i 22% P_2O_5 .

Jeżeli wymagany jest nawóz mieszany, zawierający oprócz tego potas, można wspomniany produkt, otrzymany zapomocą wyparowania, w sposób zwykły zmieszać z materiałem, zawierającym potas, albo można materiał, zawierający potas, już przed wyparowaniem dodać do roztworu lub też, jeżeli to jest wymagane, do kwasu siarkowego przed wylugowaniem w ten sam sposób, jak to opisano odnośnie do siarcza-

nu amonowego. Jeżeli np. dodaje się chlorek potasowy w odpowiedniej ilości, można w ten sposób otrzymać nawóz mieszany, zawierający np. mniej więcej 15% N_2 , 16,5% P_2O_5 i 15% K_2O .

Przy stosowaniu niniejszego wynalazku do wytwarzania fosforanu potasowego można postępować w ten sam sposób, jak przy wytwarzaniu fosforanu amonowego, z tą tylko różnicą, że jako środek strącający stosuje się siarczan potasowy zamiast siarczany amonowego, i że do zobojętnienia zamiast amonjaku stosuje się wodorotlenek potasowy albo sól potasową kwasu, który w przeciwieństwie do kwasu fosforowego jest lotny, np. węglan potasowy albo chlorek potasowy. Gdy stosuje się chlorek potasowy, ułatwia się chlorowódor względnie zobojętnienie następuje dopiero przy nagrzewaniu, względnie gdy kwas fosforowy przy wyparowaniu stężeł do pewnego stopnia. Można więc chlorek potasowy dodać już przed wydzieleniem strąconego siarczany wapniowego i najlepiej jednocześnie z siarczanem potasowym. Rozumie się samo przez się, że można stosować więcej siarczany potasowego względnie chlorku potasowego, aniżeli niezbędne jest do strącenia i zobojętnienia.

Jeżeli w myśl wynalazku niniejszego zamierza się wytwarzać sole mieszane, zawierające np. fosforan potasowy i fosforan amonowy, można strącać siarczanem potasowym i zobojętniać amonjakiem, albo strącać siarczanem amonowym i zobojętniać potasem, albo strącać mieszaniną siarczany potasowego z siarczanem amonowym i zobojętniać amonjakiem, względnie potasem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych fosforanów, znamieny tem, że fosforan surowy wylugowuje się zniżką kwasu siarkowego tak, że otrzymuje się roztwór,

który poza całkowitą ilością kwasu fosforowego, zawartego w fosforanie surowym, część znajdującego się w nim wapna zawiera jako fosforan jednowapniowy, tak że wapno z roztworu strąca się jako siarczan wapniowy siarczanem rozpuszczalnym lub siarczanami rozpuszczalnymi zasad, tworzących z kwasem fosforowym sole rozpuszczalne, i że otrzymany osad wydziela się, następnie roztwór zobojętnia i wyparowuje się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że środek strącający do strącania wapna całkowicie lub częściowo stosuje się przy wylugowaniu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że fosforan surowy wylugowuje się roztworem, który poza ilością kwasu siarkowego, odpowiadającą związanemu jako węglan albo fluorek wapnu i zawartości tlenku żelazowego, tlenku glinowego i innych rozpuszczalnych w kwasie siarkowym związków fosforanu surowego, zawiera od 2 do $2\frac{1}{3}$ cząsteczki H_2SO_4 na każdą cząsteczkę $Ca_3(PO_4)_2$ w fosforanie surowym i poza tem przynajmniej taką ilość środka strącającego, która odpowiada nadwyżce wapna w fosforanie surowym w przeciwieństwie do zawartego w płynie wylugowującym kwasu siarkowego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że amonjak stosuje się do zobojętnienia roztworu po strąceniu i wydzieleniu wapna.

5. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem że, siarczan alkaliczny albo siarczan amonowy albo mieszaniny takich siarczanów stosuje się do strącenia wapna.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że nadwyżkę siarczanu amonowego stosuje się do strącenia wapna tak że otrzymuje się produkt ostateczny, zawierający siarczan amonowy.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że niezbędny do procesu siarczan amonowy wytwarza się zapomocą przemiany odnośnej ilości siarczanu wapniowego z amonjakiem i kwasem węglowym, przyczem strąca się jednocześnie węglan wapniowy.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że niezbędny do przemiany kwas węglowy otrzymuje się ze strąconego węglanu wapniowego zapomocą nagrzewania albo traktowania go kwasem, przeważnie kwasem azotowym albo chlorowodorem.

9. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że jako środek zobojętniający stosuje się sól alkaliczną kwasu, który w przeciwieństwie do kwasu fosforowego jest lotny.

10. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że sól potasową dodaje się przed wyparowaniem.

Frans Georg Liljenroth.

Zastępca: Inż. M. Zoch,
rzecznik patentowy.