



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.02.78 (P. 204417)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.10.79

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1982

Int. Cl.²

C01B 25/22

CENIA

Urząd Patentowy

Twórcy wynalazku: Piotr Hassa, Maria Klimek, Kazimierz Łach

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu fosforowego przez rozkład surowca fosforowego kwasem siarkowym z zastosowaniem dwóch obiegów cyrkulacji pulpy.

W znanych metodach, cyrkulacja zawiesiny odbywa się zwykle w jednym strumieniu. W procesie tym drobno zmieloną rudę i kwas siarkowy dodaje się w sposób ciągły do pulpy reakcyjnej. Fosforyt na ogół dozuje się na powierzchnię zawiesiny a urządzenia mieszające powodują jego rozprowadzenie wewnątrz reaktora. Przy rozkładzie fosforytów węglanowych piana powoduje zawieszanie się cząstek rudy na powierzchni, co utrudnia przenikanie jej do strefy reakcyjnej. Stosowane jest również wstępne zarabianie fosforytów z popłuczkami w oddzielnych aparatach, zwanych premikserami, które stanowią dodatkowe wyposażenie wytwórni. Wstępne zawilżanie surowca ułatwia jego rozkład i przemieszczanie w głąb zawiesiny.

Głównym problemem utrudniającym otrzymywanie dużych i regularnych kształtów jest powstawanie lokalnych przegrzań i przesycień zawiesiny jonami SO_4^{2-} . Z tego względu sposób doprowadzenia kwasu siarkowego i jego wymieszanie z zawiesiną jest bardzo ważne dla procesu produkcyjnego. Stosowane rozwiązanie techniczne w praktyce przemysłowej do rozpraszania H_2SO_4 albo stanowią urządzenia rozpraszające kwas siarkowy na powierzchnię pulpy reakcyjnej, a dalsze rozprowa-

2

dzenie kwasu w całej masie odbywa się przez intensywne mieszanie, albo są to urządzenia rozpraszające kwas siarkowy wewnątrz pulpy (opis patentowy austriacki nr 263699). Urządzenia te są trudne w eksploatacji z uwagi na ich zarastanie osadami i wymagają częstego czyszczenia. Wspólną wadą tych urządzeń jest wprowadzenie i rozpraszanie H_2SO_4 w strefie reakcyjnej przesyczonej jonami Ca^{2+} . Stężenie kwasu siarkowego wprowadzonego do pulpy reakcyjnej podyktowane jest bilansem materiałowym i cieplnym, rozwiązaniem konstrukcyjnym samego reaktora itp.

Na ogół stosuje się kwas o stężeniu od 50 do 96%, z przewagą stężeń niższych od 55 do 65% H_2SO_4 . Różnica stężeń kwasu siarkowego doprowadzonego, do wolnego H_2SO_4 w pulpie reakcyjnej jest bardzo duża i wynosi powyżej 50%. W tej sytuacji, aby nie dopuścić do lokalnych wzrostów stężenia H_2SO_4 w pulpie reakcyjnej, szybkość i stopień rozpraszania muszą być bardzo duże, w przeciwnym razie na skutek lokalnych wzrostów stężenia siarczanów, następuje blokowanie reakcji rozkładu oraz wytrącanie nadmiernej ilości zarodków krystalicznych i bardzo dużej ilości mikrokryształów iglastych, o złych właściwościach filtracyjnych, uciążliwych do odmycia z resztek kwasu fosforowego.

Znane są sposoby obniżenia stężenia wprowadzonego kwasu przez wstępne wymieszanie z popłuczkami zawracanymi do procesu, (A. V. Slack,

Phosphoric Acid, New York (1968 r.), Tom I, Część I, str. 216, 263). Jednak rozpowszechnienie tej metody jest ograniczone, gdyż proces ten stwarza nowe problemy technologiczne, aparaturowe i korozyjne. W stosowanych dotychczas metodach H_2SO_4 dodaje się do pulpy o największej zawartości wapnia.

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego przez rozkład surowca fosforowego kwasem siarkowym według wynalazku polega na tym, że surowiec fosforowy i kwas siarkowy wprowadza się do dwóch różnych obiegów cyrkulacyjnych, przy czym surowiec fosforowy po wymieszaniu z pierwszym obiegiem pulpy dojrzałej kieruje się do strefy rozkładu surowców w reaktorze a kwas siarkowy po wymieszaniu z drugim obiegiem pulpy dojrzałej kieruje się do strefy krystalizacji siarczanu wapniowego.

Mieszanie pulpy cyrkulacyjnej z rudą fosforową prowadzi się w oddzielnym urządzeniu, w strumieniu pulpy dojrzałej a ilość pulpy kierowanej do strefy rozkładu wynosi od 8 do 80 części na 1 część rudy w zależności od jej reaktywności i zdolności pianotwórczych.

Również w oddzielnym urządzeniu w strumieniu pulpy dojrzałej prowadzi się mieszanie pulpy cyrkulacyjnej z kwasem siarkowym, zachowując przyrost stężenia kwasu siarkowego w pulpie dojrzałej w granicach od 3 do 15%.

Sposób według wynalazku przedstawiono schematycznie na rysunkach 1 i 2, gdzie fig. 1 przedstawia schemat układu reakcyjnego do otrzymywania kwasu fosforowego, fig. 2 — mieszalnik fosforytu a fig. 3 mieszalnik strumieniowy kwasu siarkowego: ochłodzoną cyrkulacyjną pulpę dojrzałą, to jest pulpę o najniższej w całym układzie zawartości jonów Ca^{2+} rozdziela się na dwa strumienie w zbiorniku rozdzielczym 2, tworząc dwa różne obiegi cyrkulacji w układzie reakcyjnym.

Jeden strumień kieruje się poprzez mieszalnik fosforytów 4 do strefy rozkładu surowca w reaktorze 1 w mieszaninie z surowcem fosforowym, a drugi strumień kieruje się poprzez mieszalnik 3 do strefy krystalizacji siarczanu wapniowego w reaktorze 1 w mieszaninie z kwasem siarkowym. Rozproszenie kwasu siarkowego w pulpie dojrzałej następuje w mieszalniku strumieniowym, przedstawionym schematycznie na fig. 3, przy czym wymieszanie mediów odbywa się w strumieniu bezpośrednio po wyjściu z urządzenia. Proces rozkładu rudy fosforowej oraz krystalizacji dwuwodnego siarczanu wapniowego przeprowadza się w reaktorze 1. Reakcja przebiega w pulpie, to jest w zawieszynie fosfogipsu i kwasu fosforowego o zawartości P_2O_5 — 33—35% wag. ciała stałego oraz zawartości P_2O_5 — 28—30% wag. i SO_4^{2-} — 1—3% wag. w temperaturze 70—80°C.

Surowiec fosforowy doprowadza się w sposób ciągły do reaktora przez mieszalnik 4. Do mieszalnika doprowadza się schłodzoną w wyparce adiabatycznej zawieszynę dojrzałą w ilości od 8 do 80 części na 1 część rudy, przykładowo 15 kg surowca miesza się z 120—1200 kg zawieszyny oraz zwracany z filtru rozcieńczony kwas fosforowy o stężeniu 22—26% wag. P_2O_5 . Powstała zawieszyna

spływa do reaktora 1 gdzie następuje wymieszanie z całą zawartością komory pierwszej i dalszy rozkład surowca fosforowego. Dalej zawieszyna reakcyjna przepływa do strefy dozowania kwasu siarkowego i krystalizacji siarczanu wapniowego. Kwas siarkowy w ilości potrzebnej do przereagowania rudy wprowadza się w sposób ciągły do mieszalnika strumieniowego 3 gdzie następuje wymieszanie z pulpą dojrzałą doprowadzoną do mieszalnika ze zbiornika rozdzielczego 2, przy czym ilość pulpy musi zapewniać żądany przyrost siarczanów w zakresie stężeń od 3—15% wag. SO_4^{2-} , przykładowo dla równoważnej ilości 15 kg surowca fosforowego ilość pulpy dojrzałej potrzebna do rozproszenia kwasu siarkowego waha się w zakresie od 2000—120 kg.

Zawieszyna wzbogacona w jon siarczanowy spływa do drugiej komory reaktora 1 gdzie następuje wymieszanie z całą zawartością reakcyjną i wytworzenie kryształów siarczanu wapniowego. W tym sposobie mała różnica stężeń kwasu siarkowego doprowadzonego do strefy reakcyjnej w stosunku do stężenia wolnego kwasu siarkowego w pulpie reakcyjnej eliminuje lokalne przesycenia jonami SO_4^{2-} co stanowi podstawowy warunek tworzenia dużych i jednorodnych kryształów fosfogipsu. Sposób przedstawiony nadaje się do stosowania zarówno w układzie jedno jak i wieloreaktorowym.

Przykład I — Proces wytwarzania kwasu fosforowego z rudy fosforowej i kwasu siarkowego przeprowadza się w reaktorze 1. Reakcja przebiega w pulpie, to jest w zawieszynie siarczanu wapniowego i roztworu kwasu fosforowego o zawartości 34% wag. ciała stałego oraz stężeniu P_2O_5 i SO_4^{2-} w fazie ciekłej odpowiednio 30% wag. i 2,0% wag. w temperaturze 75°C. Apatyt doprowadza się w sposób ciągły do reaktora 1 przez mieszalnik 4.

Do mieszalnika doprowadza się 15 kg/godz. apatytu, 448,7 kg/godz. zawieszyny dojrzałej ze zbiornika rozdzielczego 2 oraz 38,4 kg/godz. rozcieńczonego kwasu fosforowego zwracanego z układu filtracji. W mieszalniku 4 następuje wymieszanie apatytu z zawieszyną i rozcieńczonym kwasem fosforowym przy czym stosunek wagowy ilości zawieszyny dojrzałej do ilości apatytu wynosi 20,9 części na 1 część apatytu. Powstała zawieszyna w ilości 502,1 kg/godz. spływa do reaktora 1, gdzie następuje jej wymieszanie z całą zawartością komory pierwszej i dalszy rozkład apatytu.

W reaktorze 1 zaopatrzonym w mieszadła zawieszyna przepływa następnie do strefy dozowania kwasu siarkowego i krystalizacji siarczanu wapniowego. Kwas siarkowy doprowadza się w sposób ciągły do reaktora 1 przez mieszalnik strumieniowy 3.

Do mieszalnika doprowadza się 23 kg/godz. kwasu siarkowego o stężeniu 60% wag. i 6000 kg/godz. zawieszyny dojrzałej ze zbiornika rozdzielczego 2. W mieszalniku strumieniowym 3 następuje wymieszanie kwasu siarkowego z zawieszyną dojrzałą przy czym dodawany kwas siarkowy powoduje przyrost stężenia jonów SO_4^{2-} w pulpie dojrzałej o 3,15% wag., to jest z 2,0% wag. do 5,15% wag. SO_4^{2-} . Wzbogacona w jon siarczanowy zawieszyna

w mieszalniku 3 spływa do reaktora 1 gdzie następuje jej wymieszanie z całą zawartością komory drugiej. W wyniku reakcji jonów SO_4^{2-} i Ca^{2+} tworzy się siarczan wapniowy oraz kwas fosforowy. W tej strefie reakcyjnej następuje obniżenie zawartości SO_4^{2-} w fazie ciekłej zawiesiny do wartości 2,0% wag.

Przereagowaną zawiesinę za pomocą pompy cyrkulacyjnej odprowadza się z reaktora 1 do wyparki adiabatycznej. Wypływająca z wyparki zawiesina w ilości 1121,7 kg/godz. spływa do zbiornika rozdzielczego 2, skąd skierowana jest do mieszalników 3 i 4 oraz do układu filtracji w ilości 73 kg/godz. z czego otrzymuje się 18,8 kg/godz. kwasu fosforowego o stężeniu 30% wag. P_2O_5 i 32 kg/godz. wilgotnego kryształu dwuwodnego siarczanu wapniowego t.zw. fosfogipsu.

Przykład II — Do zawiesiny o zawartości 33,5% wag. ciała stałego, 29,0% wag. P_2O_5 i 2,8% wag. SO_4 w temperaturze 75°C doprowadza się w sposób ciągły fosforyt i kwas siarkowy. Fosforyt doprowadza się do reaktora 1 przez mieszalnik 4 w ilości 20 kg/godz. W mieszalniku 4 następuje wymieszanie fosforytu z 800 kg/godz. pulpy dojrzałej oraz 64,6 kg/godz. rozcieńczonego kwasu fosforowego zawracanego do procesu ekstrakcji z układu filtracji. Stosunek wagowy ilości zawiesiny dojrzałej do ilości fosforytu wynosi 40 części na 1 część fosforytu.

Powstała zawiesina kierowana jest do pierwszej komory reaktora 1. Kwas siarkowy w ilości 19,8 kg/godz. i stężeniu 92% wag. H_2SO_4 doprowadza się do drugiej komory reaktora 1 w mieszaninie z 192,5 kg/godz. pulpy dojrzałej. Mieszanie kwasu siarkowego z pulpą dojrzałą następuje w mieszalniku 3 przy czym dodawany kwas siarkowy powoduje wzrost zawartości SO_4^{2-} w pulpie o 12,0% wag. to jest z 2,8% wag. do 14,8% wag. SO_4^{2-} . Mieszanina pulpy dojrzałej i kwasu siarkowego spływa do strefy krystalizacji reaktora 1, gdzie

następuje wymieszanie z całą zawiesiną komory drugiej. W wyniku reakcji następuje wydzielenie kryształu siarczanu wapniowego i wytworzenie kwasu fosforowego przy czym stężenie SO_4^{2-} maleje do wartości 2,8% wag.

Przereagowaną zawiesinę kieruje się do wyparki adiabatycznej skąd spływa do zbiornika rozdzielczego 2. Ochłodzona zawiesina w ilości 1092,9 kg/godz. kierowana jest do mieszalników 3 i 4, a część w ilości 100,5 kg/godz. do układu filtracji gdzie następuje oddzielanie kwasu fosforowego od kryształu siarczanu wapniowego. Rozcieńczony roztwór kwasu fosforowego pochodzący z przemycia osadu zawracany jest do procesu ekstrakcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu fosforowego przez rozkład surowca fosforowego kwasem siarkowym, **znamienny tym**, że surowiec fosforowy i kwas siarkowy wprowadza się do dwóch różnych obiegów cyrkulacyjnych, przy czym surowiec fosforowy po wymieszaniu z pierwszym obiegiem pulpy dojrzałej kieruje się do strefy rozkładu surowca w reaktorze a kwas siarkowy po wymieszaniu z drugim obiegiem pulpy dojrzałej kieruje się do strefy krystalizacji siarczanu wapniowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie pulpy cyrkulacyjnej z rudą fosforową prowadzi się w oddzielnym urządzeniu, w strumieniu pulpy dojrzałej, a ilość pulpy kierowanej do strefy rozkładu wynosi od 8 do 80 części na 1 część rudy w zależności od jej reaktywności i zdolności pianotwórczych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie pulpy cyrkulacyjnej z kwasem siarkowym prowadzi się w oddzielnym urządzeniu, w strumieniu pulpy dojrzałej, a wartość przyrostu stężenia kwasu siarkowego w pulpie dojrzałej wynosi od 3 do 15%.

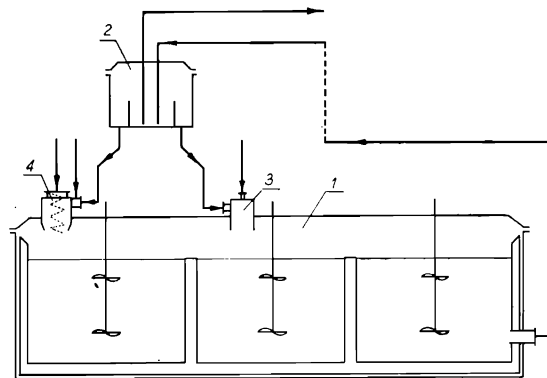


Fig 1.

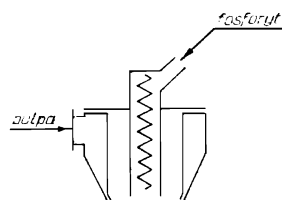


Fig 2.

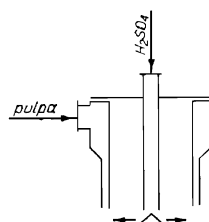


Fig 3.