

Ueber den Einfluss der Metaphosphorsäure auf die Krystall-
 form des Gipses beim Aufschluss v. Rohphosphat m. Schwefelsäure.

In dem Laboratoriumsbericht : "Ueber den Aufschluss verschiedener Rohphosphate mit Schwefelsäure" wurde eine Reihe von Rohphosphaten und Rohphosphatgemischen mit Schwefelsäure behandelt, um die Verwendungsmöglichkeit der Rohphosphate für das Dekantationsverfahren zu prüfen. In der Hauptsache wurde hierbei die Absetzgeschwindigkeit und der Absetzungsgrad des bei der Reaktion anfallenden Gipses bestimmt.

Es zeigte sich bei den Rohphosphaten und Rohphosphatgemischen nach der Reaktion mit Schwefelsäure, dass für die Trennung von Gips und Phosphorsäure nach dem Dekantationsverfahren nur amerikanische Phosphate und hiervon nur Pebblephosphate zu verwenden sind.

Eine grosse Reihe von Versuchen wurde angestellt, um diese Erscheinung des absetzungsgrades des Gipses bei Pebblephosphaten und des Nichtabsetzens bei afrikanischen und anderen Phosphaten zu erklären. Die Versuche, die unter den verschiedensten Bedingungen und mit den verschiedensten Zusätzen gemacht wurden, ergaben, ebenso wie die Röntgenspektren der verschiedenen Phosphate, keinen Aufschluss über die Ursache der ganz verschiedenartigen Form des Gipses. Es wurde damals gezeigt, dass gut absetzender Pebblephosphatgips im Mikroskop kleinkörnig war, während der schlecht absetzende Gips anderer Phosphate, wie Marokko, M-dilla, Kosseirphosphat u.s.w. eine feinnadelige Form hatte.

Da nun bei der betriebsmässigen Herstellung von Phosphorsäure aus Pebblephosphat die Dekantation des Gipses wegen abwechselnder Absetzgeschwindigkeit desselben grosse Schwierigkeiten machte und am letzten Endes nicht nur auf Pebblephosphat bei der Verarbeitung angewiesen zu sein, wurden weitere Versuche angestellt, um diese sehr merkwürdige Erscheinung der verschiedenartigen Gipsformen zu klären.

Es wurde nun gefunden, dass sich die monokline langnadelige Gipskristallform während der Reaktion durch geringe Mengen Metaphosphorsäure in die gut absetzende, kleinkörnige Form umwandeln lässt.

Im Folgenden soll nun insbesondere über die Bedeutung der Meta-

Metaphosphorsäure bei dem Phosphataufschluss für die Gipsform be-
richtet werden.

Als Zusätze wurden :

Metaphosphorsäure	HPO_3 ,
Natriummetaphosphat	NaPO_3 ,
Calciummetaphosphat	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

verwendet.

Das durch Glühen von Superphosphat auf etwa $400 - 450^\circ$ herge-
stellte, durch Gips verunreinigte Calciummetaphosphat hatte, wie
die Analyse ergab, einen Gehalt von etwa 10-12 % PO_3 , während chem.
reine HPO_3 98.76 % P O_3 und reines NaPO_3 77.45 % P O_3 enthält.

Versuchsausführung :

=====

Die Aufschlüsse wurden in analoger Weise durchgeführt wie sie
im ersten Bericht bereits angegeben sind, Die einzelnen Rohphos-
phate und Rohphosphatgemische werden in Gemenge von Phosphorsäure
und Schwefelsäure von solcher Konzentration eingetragen, dass die
entstandene H_3PO_4 noch 1 - 2 Vol.-% H_2SO_4 hat. Es wurde verschie-
dene Stärke der Aufschlußsäure gewählt, da die Absetzgeschwindig-
keit des Gipses nicht nur von seiner Kristallform, sondern auch
von der Konzentration der Reaktionsflüssigkeit abhängig ist.

Die Zusätze, wie HPO_3 , NaPO_3 oder $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ wurden entweder vor
dem Umsatze in der Aufschlußsäure gelöst oder zusammen mit dem Roh-
phosphat in das Reaktionsgemisch eingetragen. Bei einer Temperatur
von $60-70^\circ \text{C}$ ist der Umsatz nach 2 Stunden vollständig ; das Reak-
tionsgut wird alsdann in einen Messzylinder von 1 Liter Inhalt mit
6 cm Durchmesser gebracht und in regelmässigen Zeitintervallen die
klare Flüssigkeitsmenge abgelesen.

Die Ergebnisse der in dieser Art durchgeführten Versuche sind
folgend zusammengestellt :

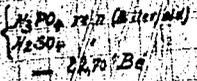
I.

Hier sind jene Versuche angegeben, bei denen die Umsetzungen mit

GRUPPE I

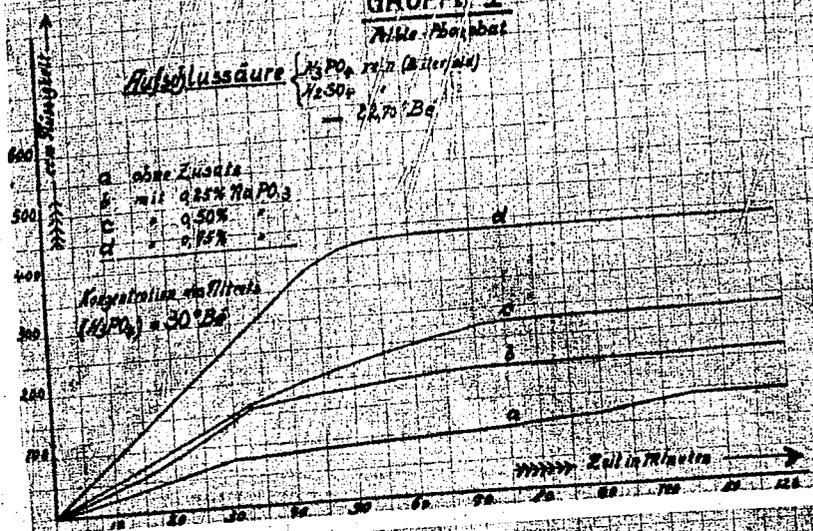
Phosphat

Auflösungsgeschwindigkeit



- a ohne Zusatz
- b mit 0,25% $NaPO_3$
- c " 0,50% "
- d " 0,75% "

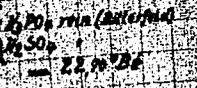
Konzentration des Nitrats
(HNO_3) = 30 % B₂



GRUPPE II

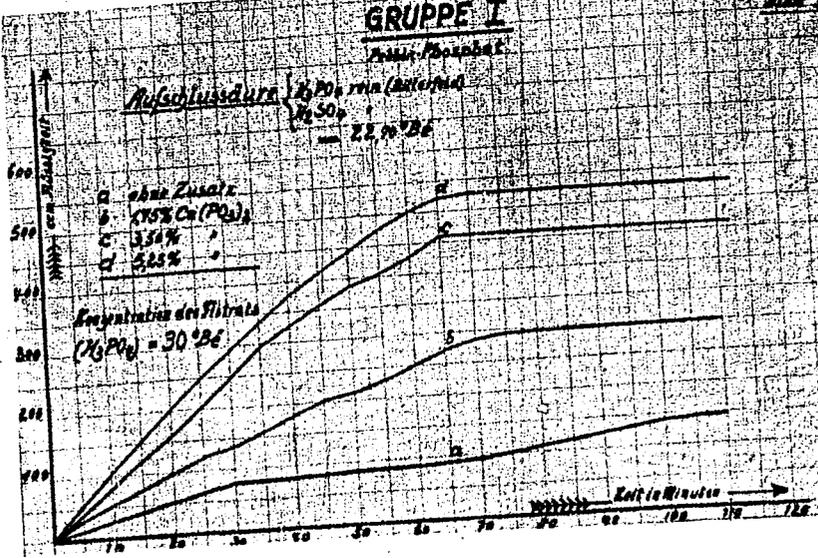
Phosphat

Auflösungsgeschwindigkeit



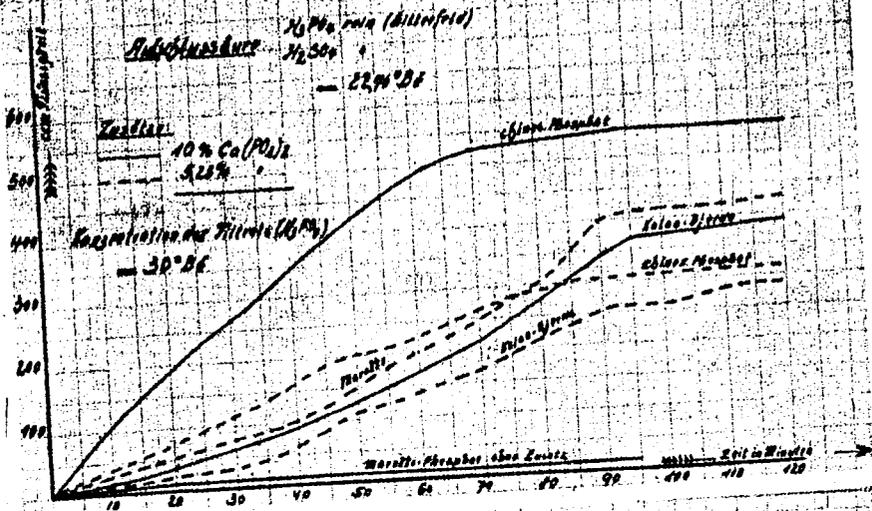
- a ohne Zusatz
- b 1,75% $Ca(PO_3)_2$
- c 3,50% "
- d 5,25% "

Konzentration des Nitrats
(HNO_3) = 30 % B₂



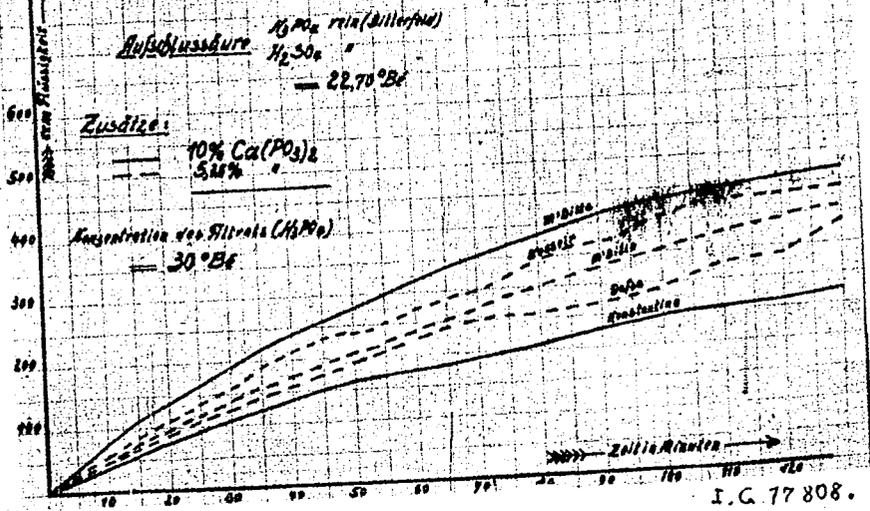
GRUPPE I

Seite 2



GRUPPE I

Seite 3



einem Säuregemisch ausgeführt wurden, das aus reiner, über Phosphor hergestellten Phosphorsäure und reiner Schwefelsäure bestand. Es sollte festgestellt werden, ob durch Zusatz von Metaphosphorsäure zu einer von Beimengung vollständig freien Reaktionssäure eine Vergrößerung der Absetzgeschwindigkeit der Rückstände aus den verschiedenen Phosphaten eintritt. Bei diesen Versuchen wurde ein Phosphorsäuregemisch genommen, das sich aus 700 ccm 25grädiger und 350 ccm 18grädiger reiner Phosphorsäure zusammensetzt. Dieses Mengenverhältnis der beiden Säuren wurde deshalb gewählt, um einen analogen Verdünnungsgrad für das Reaktionsgut zu erhalten, wie er bei der betriebsmässigen Gewinnung von Phosphorsäure vorliegt. Hier wird die Säure mit der höheren Konzentration dem ersten Eindicker entnommen und in passender Menge kontinuierlich neuen Umsetzungen zugeführt. Die schwächere Säure fällt bei der Kläranlage im ersten Auswaschbehälter an und wird laufend zu weiteren Aufschlüssen verwendet. Auf diese Weise wird jenes Flüssigkeitsvolumen erreicht, das für eine gute Absetzung des Gipses notwendig ist.

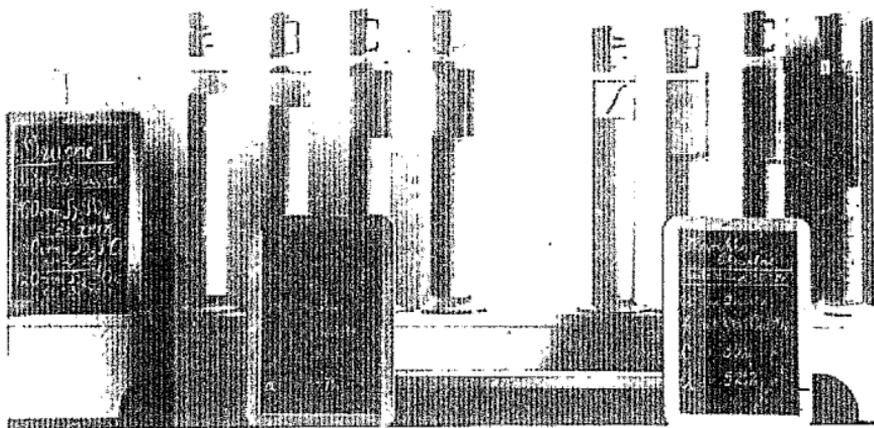
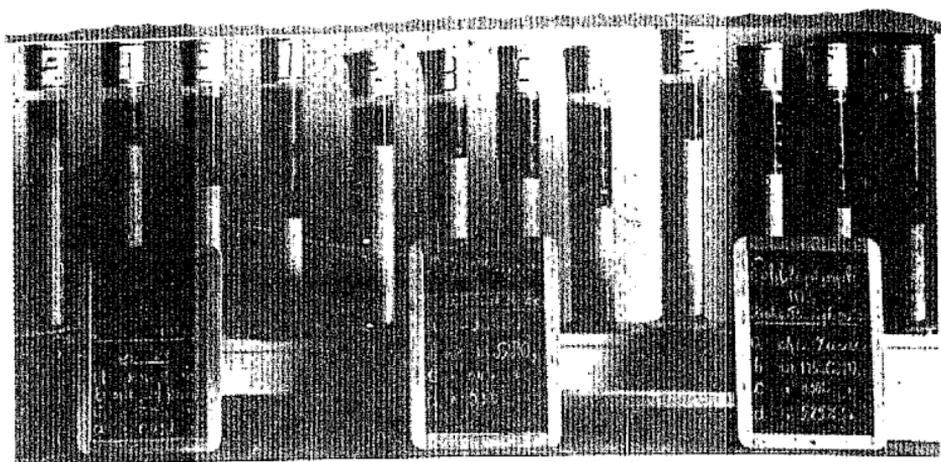
Bei den in dieser Gruppe angegebenen Umsätzen wurde das Metaphosphat in die 60 - 70° heisse Reaktionssäure gegeben, worauf das Rohphosphat in einer bestimmten Zeit - nach 2 - 3 Minuten - eingetragen wurde.

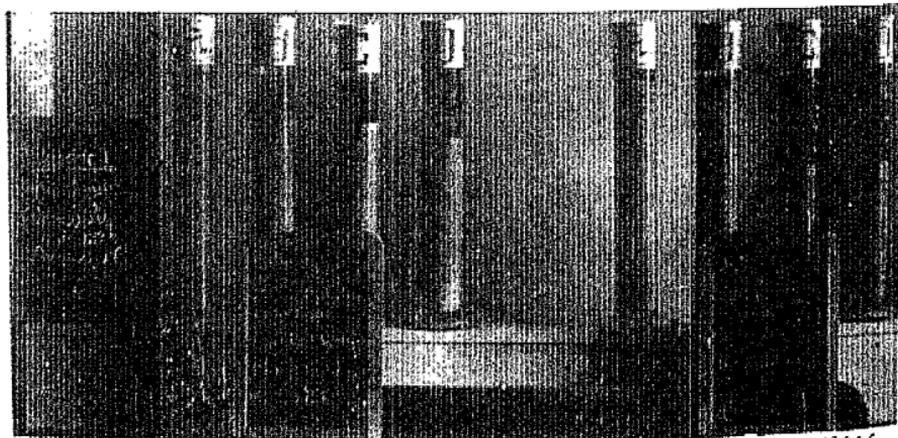
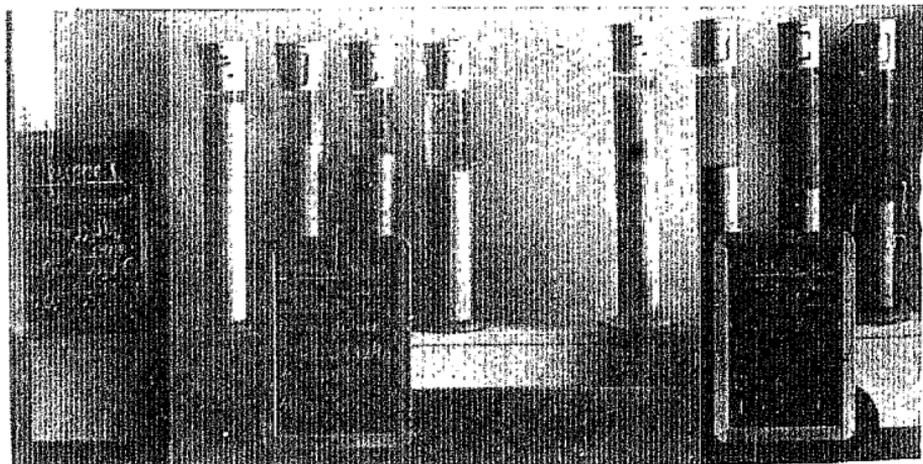
Die erhaltenen Absetzgeschwindigkeiten der Niederschläge sind graphisch in den mit Gruppe I bezeichneten Blättern I - IV eingetragen.

Auf Blatt I und II ist die Absetzgeschwindigkeit des Gipses vor Pebblephosphat angegeben, die eintritt, wenn dem Aufschluss NaPO_3 oder Calciummetaphosphat hinzugefügt wird.

Auf Blatt III und IV sind die Absetzungsgrade der Festteile verschiedener Rohphosphate aufgetragen, die bei Anwendung von Calciummetaphosphat bei der Reaktion erhalten werden.

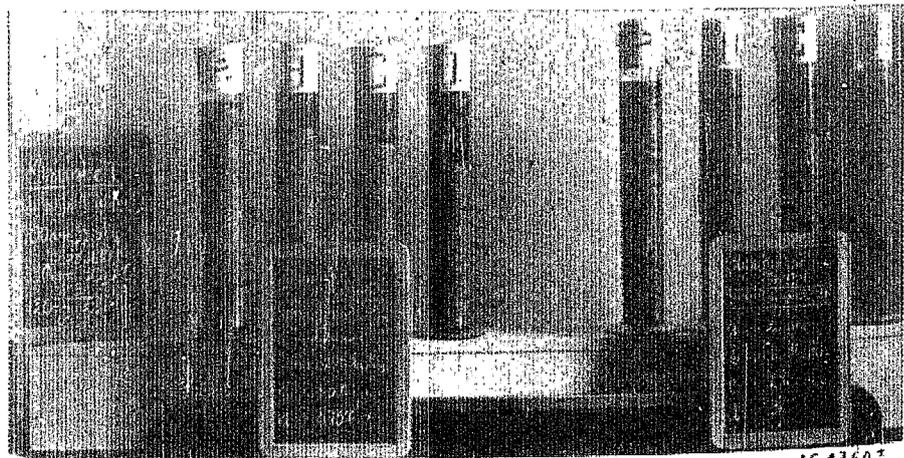
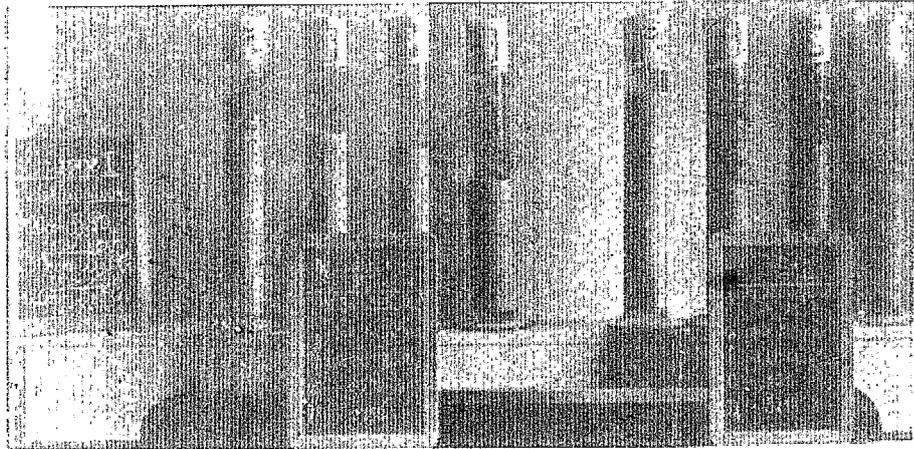
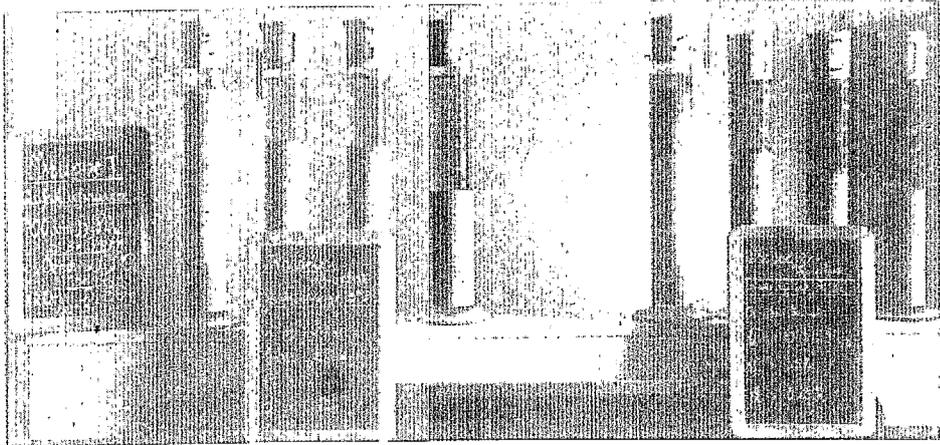
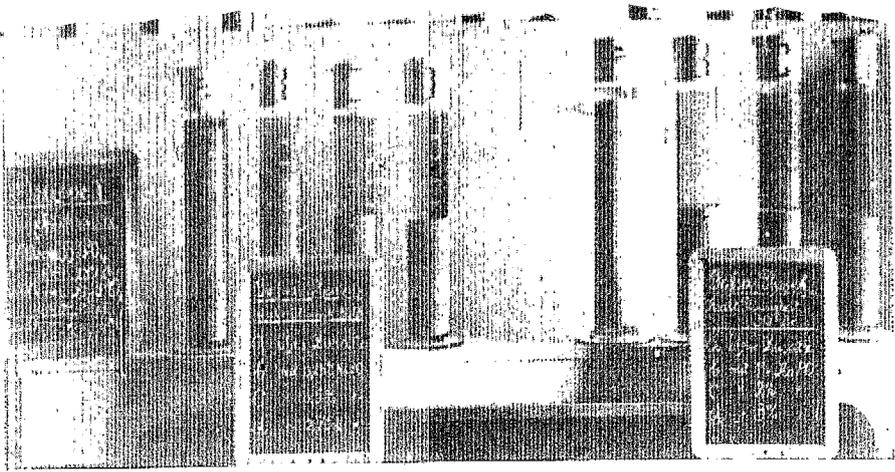
Die Kurven zeigen, dass die Trennung zwischen Schlammbrei und klarer Lösung selbst bei Pebblephosphat sehr gering ist, wenn die Reaktion ohne Zusatz ausgeführt wird. Werden dagegen dem Aufschluss mit reinen Säuren 0.25 % NaPO_3 oder 1.75 % $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ hinzugefügt, so wird der Absetzungsgrad des Gipses aus Pebblephosphat etwa doppelt so gross, als bei der ohne Zusatz erfolgten Umsetzung. Eine weitere wesentliche Steigerung der Geschwindigkeit tritt ein, wenn die Katalysatormenge etwa um den zweifachen Betrag erhöht wird. Bei Anwendung von 5.25 % Calciummetaphosphat erfolgt nochmals eine Geschwindigkeitsvergrößerung, die sich aber durch weiteren Zusatz





16 17606

8466



von Metaphosphat nur unwesentlich erhöht.

Werden demnach zum Aufschluss von 100 g Pebblephosphat zur Beschleunigung der Absetzgeschwindigkeit des Rückstandes bei reinem Säuregemisch etwa 4 g Calciummetaphosphat verwendet, so wird dadurch der grösstmögliche Absetzungsgrad des Niederschlages erzielt.

Die übrigen Rohphosphate, wie Marokko, M'Dillaphosphat, liefern hier nach der Umsetzung mit reinen Säuren Rückstände, die sich aus dem Reaktionsgut fast nicht oder nur sehr langsam abscheiden. Die Kurven der Absetzungsgrade fallen daher mit der Abzissenachse beinahe zusammen. Bei Anwendung von 5.25 % Calciummetaphosphat wird bei Marokkophosphat ungefähr dasselbe Ergebnis erhalten, wie bei Pebblephosphat mit 3,5 % Zusatz.

Kalaa-Djerdaphosphat erfordert grössere Zusatzmengen um brauchbare Absetzgeschwindigkeiten zu erhalten.

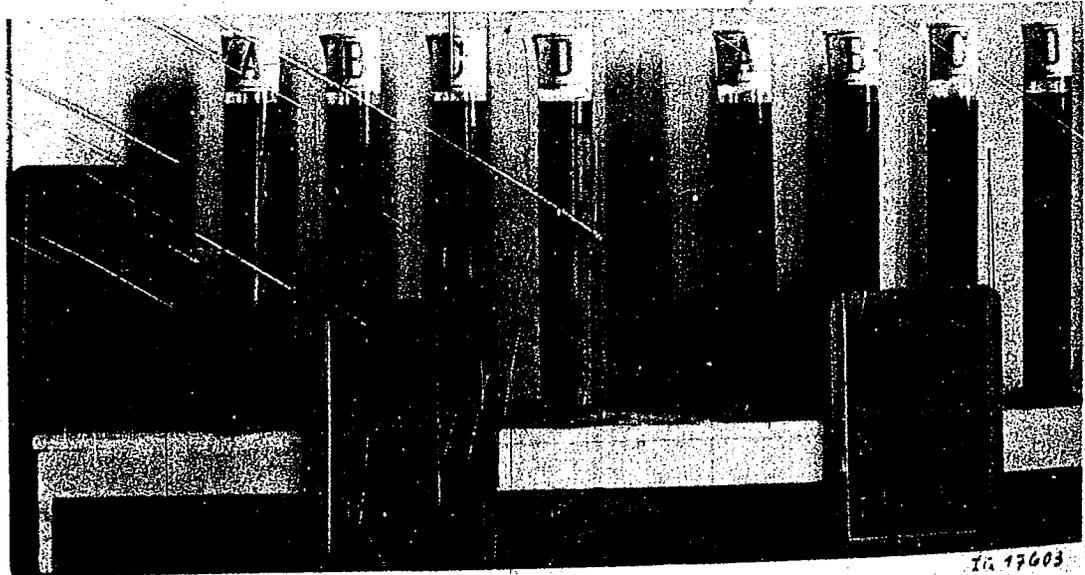
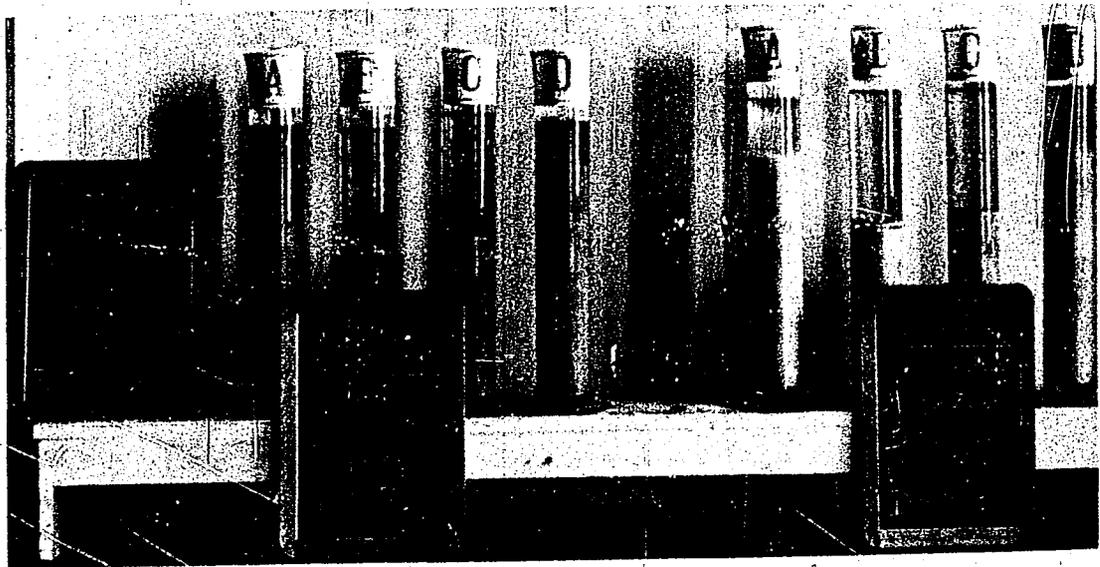
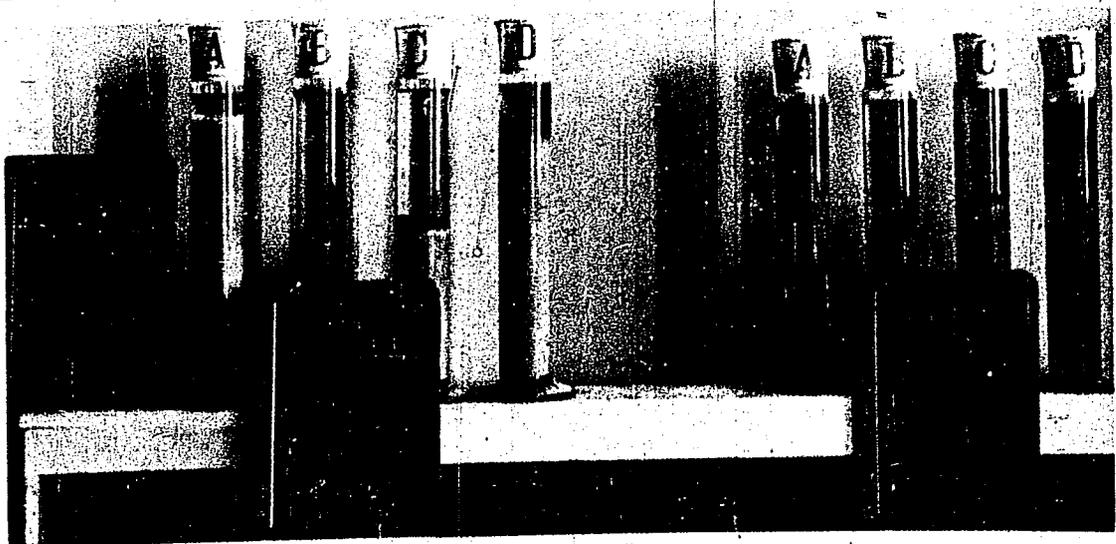
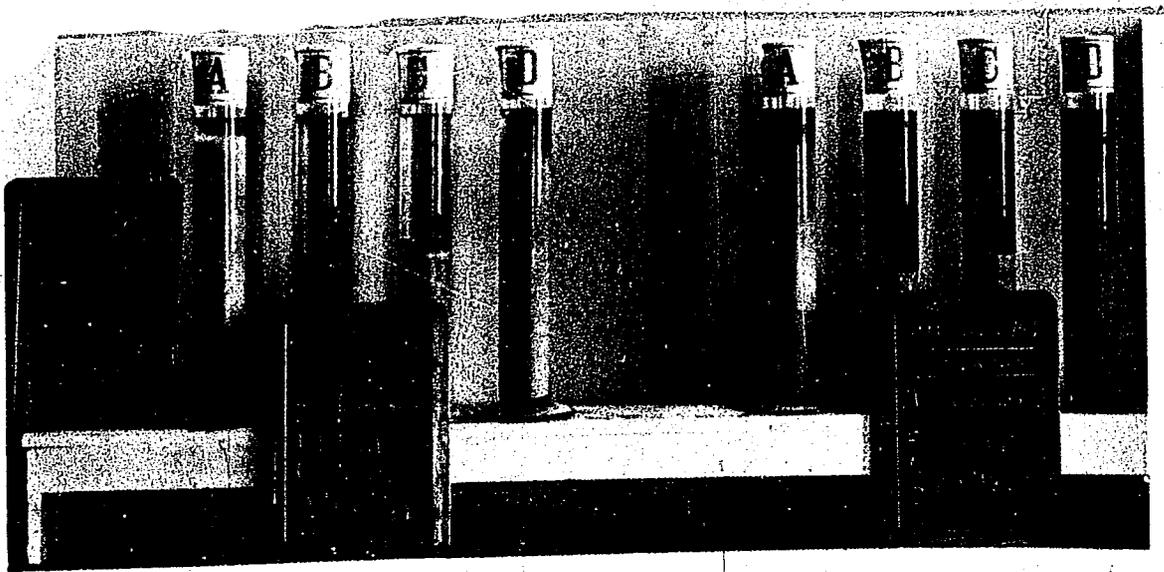
Chinesisches Phosphat liefert Schlammbrei mit grosser Absetzgeschwindigkeit, wenn genügend Metasalz zur Umsetzung verwendet wird.

Gafsa-, Kosseir- und M'Dillaphosphat ergeben bei gleichen Metaphosphatzusätzen ungefähr dieselben Absetzgeschwindigkeiten ihrer Niederschläge, während bei Konstantinephosphat zur Erreichung des nämlichen Absetzungsgrades wesentlich mehr Metaphosphat notwendig ist. Die Photographien (mit Gruppe I bezeichnet) lassen den Absetzungsgrad des Gipses erkennen, nachdem eine vollständige Trennung der Festteile von der Flüssigkeit erfolgt ist.

Sowohl die Kurven, als die Blätter der Gruppe I zeigen ferner, dass äquivalente Mengen Metaphosphorsäure aus Natriummetaphosphat oder Calciummetaphosphat ungefähr die gleiche Absetzgeschwindigkeit hervorrufen.

Da Calciummetaphosphat über Superphosphat hergestellt, durch die Verunreinigung des Gipses nur etwa 10-12 % PO_3 enthält, benötigt man für die gleich starke Reaktionsbeeinflussung ungefähr den acht- bis 10-fachen Betrag der freien Metaphosphorsäure.

8468



10 17603

II.

Da Metaphosphorsäure bekannterweise besonders in der Wärme leicht zu Orthophosphorsäure hydratisiert wird, so ist die Lösungszeit, die für die Umwandlung des Metaphosphates, insbesondere des Calciummetaphosphates, in Metaphosphorsäure notwendig ist, - vor der Ausführung der eigentlichen Reaktion zwischen Rohphosphat und Schwefelsäure - von grossem Einfluss auf die Absetzverhältnisse des Schlammbreies.

Es wurden deshalb eine Reihe von Aufschlüssen unter gleichen Bedingungen wie bei I ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass die Zeit zum Lösen für das verwendete Calciummetaphosphat in der Reaktionsäure variiert wurde.

Das Säuregemisch bestand wieder aus reiner, über Phosphor gewonnenen Säure und reiner Schwefelsäure und hatte die gleiche Konzentration, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind auf den Bildern der Gruppe II und dem entsprechenden Kurvenblatt - Gruppe II - veranschaulicht. Gelangt so das Metaphosphat und das Rohphosphat miteinander oder unmittelbar hintereinander in die Aufschlußsäure, so bleibt der Katalysator unwirksam.

Sämtliche Bilder A dieser Gruppe zeigen, dass sich nur geringe Schlammengen abgesetzt haben. Es war somit die Reaktionsdauer zum Lösen des Calciummetaphosphates, bzw. zur Bildung freier Metaphosphorsäure zu gering, um eine katalytische Wirkung während der Reaktion auf die Gipsbildung auszuüben. Die Bilder D lassen die Zustände erkennen, die eintreten, wenn die Rührdauer des Metaphosphates 30 Minuten beträgt. Ein Vergleich der Bilder A und D lehrt, dass bei beiden Aufschlüssen etwa gleiche Absetzmengen des Gipses entstanden sind. Bei D wurde die entstandene Metaphosphorsäure bereits in Orthophosphorsäure umgewandelt, so dass aus diesem Grunde eine katalytische Beeinflussung der Gipskristalle nicht erfolgte. Die Absetzgrösse des Gipses bei zu kleiner oder zu langer Lösungsdauer von Calciummetaphosphat oder selbst Metaphosphorsäure ist gleich jener, die eintritt bei einem ohne Zusatz ausgeführten Aufschlusse.

Beträgt die Reaktionszeit des Metaphosphates im Säuregemische etwa 1 Minute, ehe man das Rohphosphat einträgt, so erreicht der

Gips das Maximum seiner Absatzgeschwindigkeit- und grösse. Die Feststellung wird deutlich in den Bildern B ausgedrückt.

In der graphischen Darstellung der Absatzgeschwindigkeit der verschiedenen Gipsarten, wird das gleiche Ergebnis wie auf den Photographien veranschaulicht.

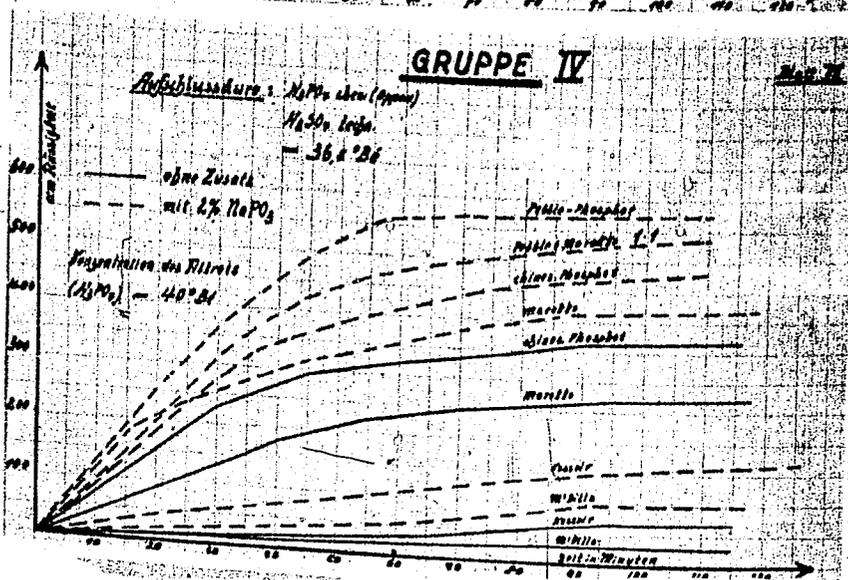
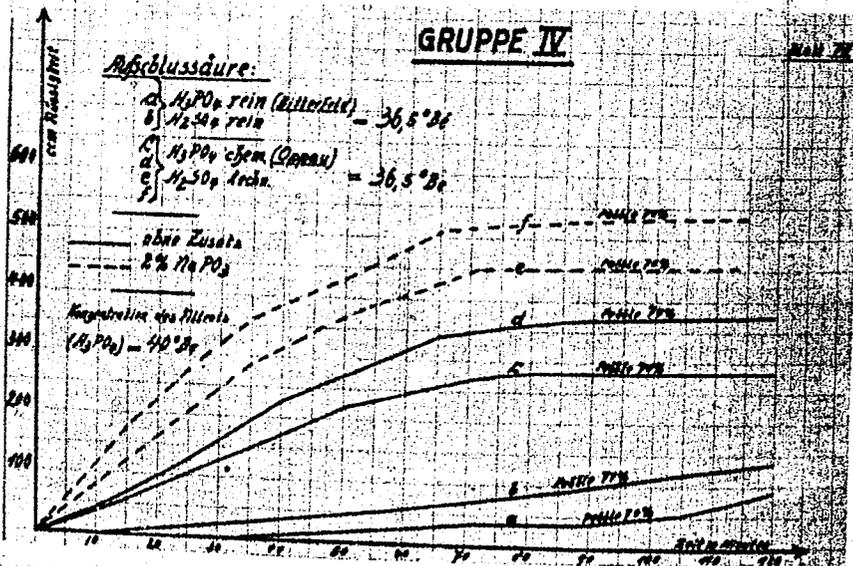
III.

Bei den folgenden Versuchen war zu ermitteln, ob sich die aus Rohphosphat mit Schwefelsäure betriebsmässig gewonnene Phosphorsäure - sogenannte Phosphorsäure chemisch - die beim Versuchsaufschluss hier als Verdünnungsmittel für die konzentrierte Schwefelsäure verwendet wird, ebenso verhält, wie die reine Phosphorsäure, die bei den Versuchen der Gruppe I und II zugesetzt wurde.

Die Reaktionsbedingungen bei diesen Versuchen, wie Konzentration der Säuregemische und Temperatur waren die gleichen, wie bei den vorhergehenden Versuchsgruppen.

Aus den Kurvenblättern und den Bildern der Gruppe III ist folgendes zu erschen :

Die Linie a der graphischen Darstellung dieser Gruppe III gibt den Verlauf der Absatzgeschwindigkeit an, die der Gips bei Verwendung von Betriebsphosphorsäure - Phosphorsäure chemisch - aber ohne Verwendung von Metaphosphorsäure hat. Es wird hier somit gezeigt, dass ohne Zusatz von Metaphosphorsäure bereits durch Verwendung von Phosphorsäure chemisch zum Aufschluss ein relativ hoher Absetzungsgrad der Schlammbrühe erreicht wird, der gleichgross derjenigen ist, die sich einstellt bei Reaktionen mit reinem Säuregemisch unter Zusatz von 2-3 % Calciummetaphosphat. Diese Erscheinung ist so zu erklären, dass Phosphorsäure chemisch, die wir im Betrieb aus Pebblephosphat herstellen, bereits Metaphosphorsäure enthält. Bei qualitativer Prüfung dieser Säure auf HPO_3 mit Eiweiss konnten ganz geringe Mengen HPO_3 festgestellt werden. Dieses HPO_3 stammt aus dem Pebblephosphat, bei dem eine Feststellung von Metaphosphat selbst infolge der leichten Hydratisierung der HPO_3 nicht nachweisbar ist. Von anderer Seite ist bis jetzt



bei Pebblephosphat, wie bei allen Rohphosphaten niemals Metaphosphorsäure festgestellt worden.

Wird nun zum Aufschluss von Pebblephosphat, als Verdünnungsmittel Betriebsphosphorsäure angewandt, so kann durch besonderen Zusatz von Metaphosphat ein noch rascheres Absetzen des Gipses in der Schlammbrühe verursacht werden. Jedoch wächst die Geschwindigkeitsvergrößerung durch diese Zugabe des Katalysators nicht mehr in dem Masse, wie bei der Reaktion mit reinem Säuregemisch.

Diese Versuche der Gruppe III liefern das Ergebnis, dass durch Anwendung von Phosphorsäure chemisch und gleichzeitigem Zusatz von Metaphosphorsäure in 30grädiger Reaktionsflüssigkeit höhere Absetzgeschwindigkeiten des Gipses erzielt werden, als bei Umsetzungen, die mit reinem Säuregemisch und derselben Katalysator menge durchgeführt werden.

IV.

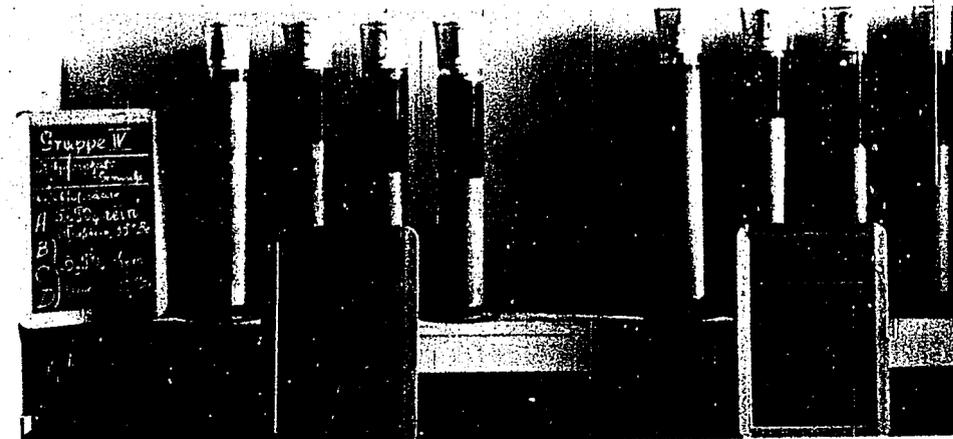
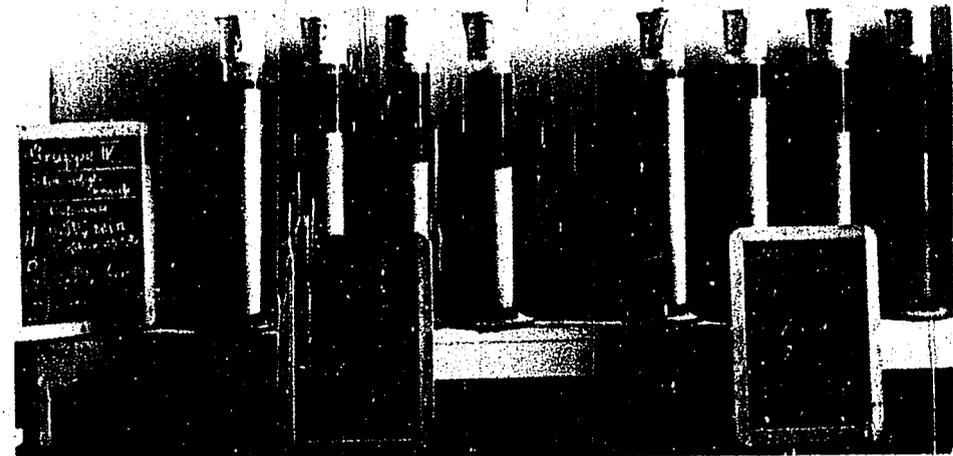
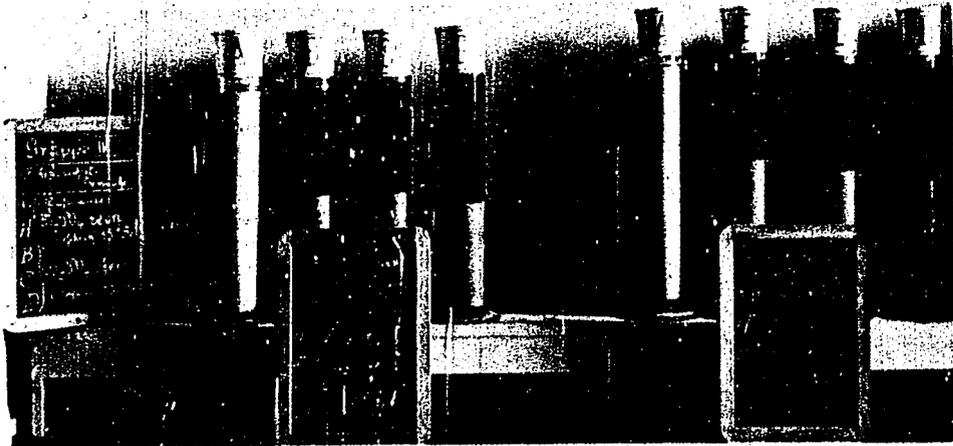
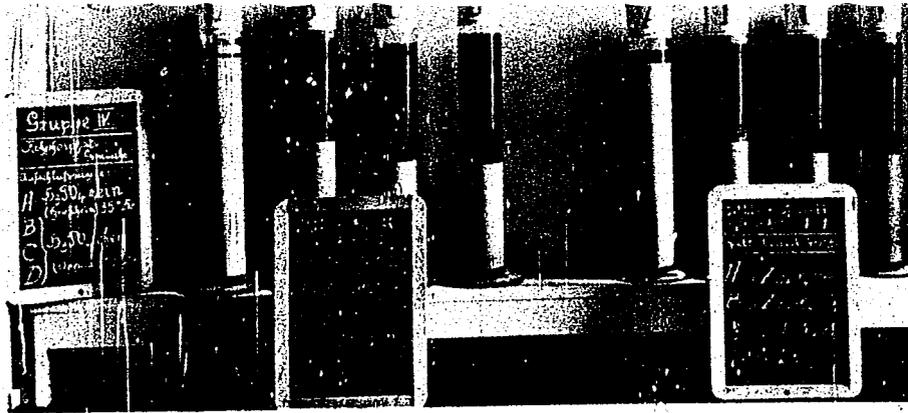
Bei der betriebsmässigen Herstellung von Phosphorsäure nach dem Klärverfahren, bei welchem man bis jetzt nur Pebblephosphat verarbeiten kann, lässt sich die Konzentrationsflüssigkeit nicht über 28 - 30° Bé steigern.

Es wurden nun weitere Aufschlüsse mit Betriebssäure unter Zusatz von Metaphosphat ausgeführt, um hier zu prüfen, ob in einer Phosphorsäure von 38 - 40° Bé für das Dekantationsverfahren für die verschiedensten Rohphosphate noch geeignete Absetzungsgrade erlangt werden können. Vergleichsweise wurden auch Rohphosphate mit reinem Säuregemisch von der gleichen Konzentration umgesetzt.

Die Rohphosphate wurden in ein Säuregemisch von 35° Bé starker Phosphorsäure und 60grädiger Schwefelsäure eingetragen, sodass die Dichte der Reaktionsflüssigkeit 40° Bé betrug. Zur Beschleunigung der Absetzgeschwindigkeit wurde wieder Calciummetaphosphat benützt, das für die technische Verwendung am einfachsten herzustellen ist.

Die Kurven der erhaltenen Absetzgeschwindigkeiten dieser Gruppe IV und die Absetzmengen der entsprechenden Bilder lehren folgendes :

8475



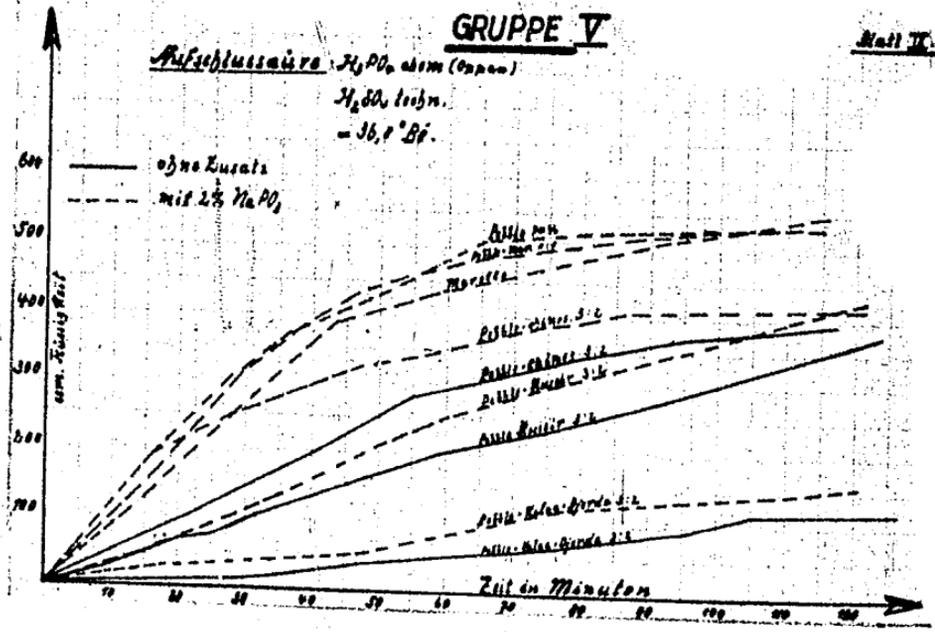
17604.

8476

GRUPPE V

Blatt IX

Aufschlussart H_2PO_4 abgem. (Gross)
 H_2SO_4 techn.
 = 36,8° Bf.



I.G. 17207.

Wenn das Aufschlussgemisch aus reinen Säuren besteht, so ist die Absetzbewegung des Gipses aus Pebblephosphat sehr gering. Der Absetzgrad des Niederschlages aus den übrigen untersuchten Phosphaten ist gleich Null.

Wird aber beim Aufschluss die Verdünnung der Schwefelsäure durch chemische Phosphorsäure bewirkt, die wie vorhergehend bewiesen wurde aus dem Pebblephosphat HPO_3 enthält, so setzt sich der Rückstand auch in der starken Phosphorsäure verhältnismässig rasch ab. Eine beträchtliche Steigerung der Absetzgeschwindigkeit erfolgt auch jetzt wieder, wenn zu der mit Phosphorsäure chemisch ausgeführten Umsetzung noch Metaphosphat hinzugefügt wird.

Bei Marokko und chinesischem Phosphat werden bei Anwendung genügender Mengen Metaphosphorsäure Geschwindigkeiten ihrer Rückstände erzielt, die etwa gleich gross derjenigen sind, die bei den Niederschlägen aus Pebblephosphaten auftreten. Es ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskurven bei Marokko und chinesischem Phosphat ungefähr in der gleichen Höhe liegen, wie bei Pebblephosphat.

Es werden also, selbst in konzentrierter Phosphorsäure, für das Dekantationsprinzip brauchbare Absetzgeschwindigkeiten erhalten, wenn zum Aufschlusse ausser Phosphorsäure chemisch noch genügende Mengen Metaphosphorsäure verwendet werden. Diese Feststellung ist für die fabrikmässige Herstellung von Phosphorsäure von grosser Bedeutung, da auf diese Weise in einer Kläranlage Phosphorsäure mit einer Konzentration von etwa 38° Bé gewonnen werden könnte.

V.

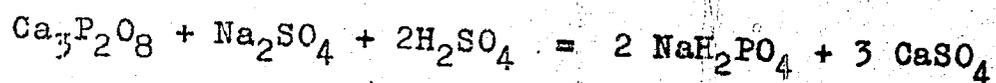
Des weiteren wurden nun Gemische von Phosphaten unter denselben Bedingungen aufgeschlossen, wie sie in der letzten Gruppe angegeben sind.

Die Kurven auf Blatt der Gruppe V und die Bilder der gleichen Gruppe zeigen, dass beim gemeinsamen Aufschluss von Pebblephosphat mit anderen Phosphaten die Abwärtsbewegung der Festteile ebenfalls wesentlich erhöht wird, wenn bei der Umsetzung der Kohphosphate die Verdünnung der Schwefelsäure mit chemischer Phosphorsäure unter Zusatz von Metaphosphorsäure erfolgt.

Gleichzeitig veranschaulichen die Linien a, b und c auf dem zweiten Bilde der Gruppe IV Blatt , dass die Absetzgeschwindigkeiten bei dem Marokko-Pebblephosphatgemisch, sich annähernd additiv aus den Geschwindigkeiten zusammensetzt, mit denen sich die Rückstände der einzelnen Phosphatkomponenten absetzen.

Nachdem, wie aus obigen Versuchen zu ersehen ist, die Metaphosphorsäure oder Salze derselben bei der Reaktion von Rohphosphat und Schwefelsäure zwecks Herstellung von Phosphorsäure für die Gipsform von so grosser Bedeutung ist, war es von Interesse festzustellen, ob bei anderen Reaktionen, bei welchen CaSO_4 oder Sulfate der Erdalkalien entstehen, die Metaphosphorsäure die gleiche katalytische Wirkung bei der Fällung ausübt.

So wurden Versuche angestellt, Rohphosphat mit Na_2SO_4 und Schwefelsäure nach der Gleichung :



aufzuschliessen. Es ist dies eine Reaktion, die in kleinerem Massstabe zwecks Herstellung von Natriummonophosphat vielerorts ausgeführt wird und wobei man auch bei Pebblephosphat stets einen dickbreiigen, schlecht filtrierbaren Gips erhält. Auch hier zeigte sich, bei Zusatz von HPO_3 oder Calciummetaphosphat, dass das PO_3 -ion sehr günstig auf die Gipsform einwirkt und man dadurch einen schönen, körnigen Niederschlag erhält.

Interessant ist noch, dass man bei den Reaktionen, bei welchen Ba- oder Sr-Sulfat anfällt, wie zum Beispiel bei Einwirkung von Na_2SO_4 auf $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in Gegenwart von ganz geringen Mengen HPO_3 man ebenfalls einen sehr körnigen, sich schnell absetzenden Sulfatniederschlag erhält, sodass man die katalytische Wirkung des PO_3 -ions auf die Kristallform der Sulfate der Erdalkalien verallgemeinern kann.

Die hier angeführten, verschiedenen Feststellungen der besonderen Einwirkung des PO_3 -ions auf die Kristallform der Sulfate der Erdalkalien, wurde in folgenden Patentanmeldungen niedergelegt.

In der Patentanmeldung i 31 688 IV ist das Verfahren zur Gewinnung von Phosphorsäure aus Rohphosphat durch Umsatz mit Schwefelsäure in Gegenwart von Metaphosphorsäure oder ihren Salzen beschrieben.

Die Herstellungsweise von sauren Alkaliphosphaten durch Behandlung von Rohphosphaten mit Alkalibisulfaten in Gegenwart von Metaphosphorsäure ist in der ersten Zusatzanmeldung von i 31 688 IV beschrieben.

In der zweiten Zusatzanmeldung von i 31 688 IV ist die allgemeine Anwendbarkeit der Metaphosphorsäure für die Fällung der Erdalkalisulfate in Gegenwart von Metaphosphorsäure niedergelegt.

Wie bereits einleitend angeführt, ist für die technische Gewinnung von Phosphorsäure durch Umsatz von Rohphosphat mit Schwefelsäure eine leichte Trennung des Gipses von der Reaktionsflüssigkeit von grosser Bedeutung. Nach dem Dekantationsprinzip, dem hier billigsten Filtrationsverfahren, das betriebsmässig in Op. 70 ausgeführt wird, konnte bis jetzt nur Pebblephosphat verarbeitet werden, da alle übrigen Rohphosphate Rückstände mit zu geringer Absetzgeschwindigkeit liefern.

Da der Absetzungsgrad des Gipses aus dem gleichen Rohprodukt nicht konstant ist, so bilden sich selbst bei Verwendung von Pebblephosphat zuweilen Rückstände von solcher Beschaffenheit, dass ihre Trennung von der Phosphorsäure nach dem Klärprinzip grosse Schwierigkeiten bereitet. Zur Erreichung normaler Verhältnisse in der Dekantationsanlage ist erforderlich, dass das spezifische Gewicht des aus dem ersten Absetzbehälter abgepumpten Schlammbreies etwa 1,58 - 1,60 beträgt. Es tritt nun öfters die Erscheinung auf, dass das Litergewicht des Gipsschlammes aus dem Phosphorsäureeindicker wesentlich steigt, wodurch sich die Absetzgeschwindigkeit dieses sandigen, körnigen Rückstandes bedeutend vergrössert. Die Trennung der festen Bestandteile von der Flüssigkeit erfolgt dann so rasch, dass Betriebsstörungen, wie Verstopfen der Pumpenleitungen und dergleichen auftreten.

Jedoch ist die Bildung eines Gipsbreies mit zu hohem spezifischem Gewicht verhältnismässig selten, wogegen ungleich häufiger der Fall eintritt, dass aus Pebblephosphaten Rückstände entstehen, deren geringe Litergewichte eine volle Belastung der Dekantationsanlage nicht ermöglichen. Die Abwärtsbewegung des Gipses in dem Reaktionsgemisch erfolgt dann so langsam, dass eine starke Leistungsverminderung der Phosphorsäureanlage notwendig ist. Selbst bei normalem Verlauf des Klärbetriebes treten fast täglich in der Absetzgeschwindigkeit des Gipses Schwankungen auf, wodurch das gleichmässige Auswaschen des Niederschlages in den Eindickern stark erschwert wird.

Nun haben die beschriebenen Versuche gezeigt, dass durch Zusatz von Metaphosphorsäure zur Aufschlussäure die Form des anfallenden Gipses geändert wird und dass aus demselben Phosphat durch Anwendung gleicher Katalysatormengen Rückstände von stets gleichbleibender Absetzgeschwindigkeit erzielt werden. Da nämlich der Absetzungsgrad von der vorhandenen Katalysatormenge abhängig ist, liegt die Ursache

der stetigen Änderung der Absatzgeschwindigkeit in der wechselnden Konzentration der HPO_3 in der Reaktionsflüssigkeit. Es wurden deshalb in einer Reihe von Bestimmungen der Gehalt an HPO_3 in der Phosphorsäure festgestellt, um zu erkennen, welche PO_3 -Ionen-Konzentration für das Dekantationsverfahren zur Erlangung geeigneter Schlammgewichte am günstigsten ist.

Eine quantitative Bestimmung von HPO_3 neben Orthophosphorsäure auf gravimetrische Weise ist infolge der leichten Hydratation der Metaphosphorsäure äusserst schwierig und ungenau.

Da Eiweiss bei passender Verdünnung des zu untersuchenden Säuregemisches nur von HPO_3 ausgeflockt wird, so wurde auf diese Weise eine colorimetrische Bestimmungsart ausgearbeitet, die es gestattet, ziemlich gute Werte zu erzielen.

Man verwendet hier eine dünne Eiweisslösung von möglichst gleichbleibender Konzentration. Als Vergleichsflüssigkeit diene eine Lösung von vollkommen reinem 100%igen Natriummetaphosphat, das durch Erhitzen von Natriumammoniumphosphat hergestellt wurde.

Diese Versuche wurden von Herrn Dr. Mische ausgeführt.

Normale Absatzzeiten sind dann gegeben, wenn der Gehalt an PO_3 -Ionen in einem Liter Phosphorsäure etwa 10 - 20 mg beträgt.

Wenn der Rückstand schleimige Eigenschaften zeigt und sich nur langsam in der Phosphorsäure abwärts bewegt, sind mit der Eiweissreaktion nur noch Spuren von HPO_3 nachzuweisen.

Durch laufende Gehaltsbestimmungen des PO_3 -Ions in der Reaktionsflüssigkeit, sowie in der Phosphorsäure und des Waschwassers I konnte aus den Konzentrationsschwankungen leicht das sich stets ändernde Litergewicht des Schlammbreies festgestellt werden. Somit zeigen die HPO_3 -Analysen, welche Art Störungen in der Dekantationsanlage vorliegen und welche Massnahmen zu ihrer Beseitigung zu ergreifen sind.

Uebersteigt z. Beispiel die PO_3 -Ionen-Konzentration den normalen Betrag und ist daher ein zu hohes Schlammgewicht vorhanden, so können auf folgende Weise brauchbare Absatzzeiten erreicht werden :

1.) Pebblephosphat, das zu rasch absetzenden Gips liefert, wird im Gemisch mit solchen Phosphaten verarbeitet, die kein Metaphosphat enthalten, z. B. afrikanische Phosphate, wie Marokko-, Gafsa- und Kosseirphosphat,

2.) oder zur Aufschluppsäure wird als Verdünnungsmittel nicht nur metaphosphorsäurehaltiges Waschwasser aus dem zweiten Eindicker, sondern hier bei einem Teil des Rohphosphates nur Wasser verwendet, wodurch der Gehalt an HPO_3 für diesen Teil des Aufschluppgutes stark vermindert wird.

Zur Beseitigung der fast täglich auftretenden leichten Schwankungen im spezifischen Gewicht des Schlammbreies wurde nun die Arbeitsmethode des Aufschlusses dahin abgeändert, dass ein gewisser Teil der im ersten Klärbehälter anfallenden Phosphorsäure kontinuierlich der Reaktion Rohphosphat und Schwefelsäure in der ersten Umsatzbütte zugeführt wird. Auf diese Weise wird die in der Phosphorsäure, die sonst als Bestandteil der zu konzentrierenden Säure für die katalytische Wirkung verloren geht, weitgehend wieder ausgenützt. Es ist im Reaktionsgemisch nur jene Menge HPO_3 neu hinzuzufügen, die der Konzentrationsverminderung an PO_3 entspricht, welche durch die Umwandlung der Meta- in die Orthoverbindung entsteht. Ausserdem hat diese Aufschluppsmethode den Vorteil, dass ein hoher Verdünnungsgrad im Reaktionsgemisch erreicht wird, wodurch ein rascher Reaktionsverlauf gewährleistet ist. Ferner ist diese Arbeitsvorschrift deshalb von grosser Bedeutung, weil durch das stetige Zurückführen der HPO_3 und die grosse Verdünnung des Reaktionsgemisches ermöglicht wird, die Konzentration der Phosphorsäure, die normalerweise in der Dekantationsanlage 28 - 30° Bé beträgt, auf 35 - 38° Bé zu steigern. Die Gewinnung einer Phosphorsäure höherer Konzentration ist von grosser Wichtigkeit, da die Phosphorsäure vor ihrer Neutralisation mit Ammoniak auf 44 - 46° Bé eingedampft werden muss.

Bei Anwendung der beschriebenen Arbeitsweise wäre zur Erlangung einer Phosphorsäure mit dem notwendigen P_2O_5 - Gehalt eine verhältnismässig kleine Konzentrationsanlage ausreichend und wesentliche Eindampfkosten würden erspart.

Die angegebene Arbeitsweise aus Rohphosphaten mit Schwefelsäure in Gegenwart von Metaphosphorsäure durch ständige Zuführung eines Teiles der erhaltenen Reaktionsflüssigkeit Phosphorsäure höherer Konzentration zu gewinnen, ist im dritten Zusatz zur Hauptpatentanmeldung i 31 688 IV/16 niedergelegt.

Zur Herstellung einer derartig konzentrierten Phosphorsäure muss ein genügend grosses System von Auswaschbehältern zur vollständigen Befreiung der Phosphorsäure vom Gips vorhanden sein. Da der

Gehalt an Phosphorsäure im letzten Klärbehälter nur etwa 0.5° Bé betragen darf, so sind hier zur fast restlosen Trennung des Schlammes von der Flüssigkeit statt 6, etwa 8 Dekantationsbehälter erforderlich.

Besitzt das Phosphat einen zu geringen Gehalt an Metaphosphat, das heisst, wird der Schlammerei zu leicht, so wird nun während der Reaktion eine passende Menge Calciummetaphosphat zugesetzt.

Die Wirkung von Calciummetaphosphat bzw. Metaphosphorsäure beim Umsatz von Rohphosphat mit Schwefelsäure beschränkt sich nicht nur auf die Erhöhung der Absetzgeschwindigkeit des Gipses aus Pebblephosphat, sondern aus allen Rohphosphaten werden durch den Zusatz Rückstände mit brauchbaren Absetzzeiten für die Klärmethode erzielt.

Die Verwendung von Calciummetaphosphat hat den Vorteil, dass bei der Umwandlung des Salzes keine fremden Stoffe im Reaktionsgemisch auftreten, da nur jene Verbindungen entstehen, die bereits in der Phosphorsäure enthalten sind.

Calciummetaphosphat kann durch Erhitzen von Superphosphat oder Doppelsuperphosphat auf etwa 450° hergestellt werden, wobei das Calciumphosphatin in Metaverbindung umgewandelt wird.

Aus betriebstechnischen Gründen wird Superphosphat verwendet, weil Doppelsuperphosphat bei höheren Temperaturen Neigung zum Schmelzen besitzt, wodurch die Trockentrommel stark verkrustet.

Die Herstellungsweise von Metaphosphorsäure über Superphosphat ist die einfachste und billigste. Bei diesem Prozess benötigt man für die Gewinnung der freien Metaphosphorsäure die gleiche Menge Schwefelsäure, wie bei der Herstellung von Phosphorsäure aus Rohphosphat. Lediglich durch die besondere Arbeitsweise für die Herstellung von Superphosphat, sowie dessen Ueberführung durch Erhitzen in Metaphosphat werden kleine Betriebskosten verursacht.

Die während des Betriebes zugesetzte Metaphosphorsäure erhält man bei der weiteren Verarbeitung infolge der leichten Hydrolyse des PO_3 -ions vollständig als Orthophosphorsäure bzw. Salz dieser Säure zurück, sodass durch Anwendung des Metaphosphats keine Phosphorsäureverluste entstehen.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die technische Herstellung von Phosphorsäure durch Umsatz von Rohphosphat mit Schwefelsäure erfordert eine einfache Filtrationsmethode zur Trennung des Gipses von der Flüssigkeit.

Die Abscheidung des Gipsrückstandes aus dem Aufschlussgemisch kann in einfacher Weise nach dem Dekantationsprinzip erfolgen, wobei es jedoch notwendig ist, dass die festen Bestandteile des Reaktionsgemisches eine bestimmte Absetzgeschwindigkeit besitzen.

Es wurde gefunden, dass die Gipskristalle je nach der Art der zum Aufschlusse verwendeten Rohphosphate ganz verschiedene Formen annehmen. Von allen bis jetzt bekannten Rohphosphaten liefert nur Pebblephosphat in ausgesprochener Weise nach dem Umsatze Rückstände von kleinkörniger Struktur, während bei den anderen Phosphaten, wie Hardrock-, Marokko-, Gafsa-, Kosseirphosphat; Ozeanphosphaten, wie Nauruphosphat u.dgl. der Gips in langen Nadeln anfällt.

Die Absetzmethode war bis jetzt nur bei Verarbeitung von Pebblephosphat brauchbar, da nur dieser kleinkörnige Gips in den Verdickungsapparaten genügend rasch zu Boden sinkt. Alle übrigen Rohphosphate dagegen sind für das Dekantationsverfahren ungeeignet, da die Abwärtsbewegung ihrer Reaktionsrückstände zu langsam erfolgt.

Es wurde gefunden, dass sich die langnadelige Form der Gipskristalle leicht in die kleinkörnige umwandeln lässt, wenn dem Umsatz von Rohphosphat und Schwefelsäure geringe Mengen Metaphosphorsäure oder ihre Salze zugefügt werden.

Die in fünf Gruppen zusammengestellten Versuche zeugen den Einfluss der HPO_3 auf die Absetzgeschwindigkeit des Gipses, der sich beim Aufschlusse der verschiedenen Rohphosphate mit Schwefelsäure oder bei ihrer Umsetzung mit Alkalibisulfaten bildet.-

1.) Die erste Gruppe zeigt die Verringerung der Absetzzeit der Reaktionsrückstände, die eintritt beim Zusatz von HPO_3 zu einem mit reinem Säuregemisch - so H_2SO_4 rein und H_3PO_4 Bitterfeld - durchgeführten Umsatze.

2.) Die zweite Gruppe enthält die Absetzungsgrade, die entstehen

wenn Pebblephosphat mit chemischer Phosphorsäure Oppau und technischer Schwefelsäure umgesetzt wird.

3.) Die dritte Gruppe lässt die verschiedenen Absetzgeschwindigkeiten erkennen, die sich ergeben, wenn zum Lösen der HPO_3 oder ihres Salzes im Säuregemisch verschiedene Zeiten gewählt werden.

4.) In der vierten Gruppe sind jene Absetzzeiten angegeben, welche die Rückstände aus verschiedenen Rohphosphaten in 40grädiger Phosphorsäure erlangen, wenn das Säuregemisch aus Betriebsphosphorsäure und technischer Schwefelsäure besteht.

5.) Aus den Versuchen der Gruppe 5 sind die Absetzgrade ersichtlich, die der Gips aus den einzelnen Pebble-Rohphosphat-Gemischen in 40grädiger Phosphorsäure durch Zusatz von Metaphosphorsäure erhält.

Die Analysemmethode zur Bestimmung der PO_3 -Ionen-Konzentration im Aufschlussgemisch, in der erhaltenen Phosphorsäure und in den einzelnen Waschwässern durch Vergleich mit einer Natriumphosphatlösung bekannten Gehaltes an HPO_3 wurde angegeben.

Es wurde erkannt, dass die Absetzgeschwindigkeit des Gipses abhängig ist von der PO_3 -Ionen-Konzentration der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag ausfällt. Somit zeigen die Werte für die jeweilige PO_3 -Ionen-Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit, ob die Filtration des Gipses in der Kläranlage störungslos verläuft.

Die Ursache für die brauchbare Absetzgeschwindigkeit des Rückstandes aus Pebblephosphat liegt darin, dass in diesem Rohprodukt bereits kleine Mengen Metaphosphorsäure als Salz vorhanden sind.

Alle übrigen Rohphosphate sind frei oder sehr arm an Metaphosphorsäure, weshalb ihre Rückstände keinen, oder nur sehr geringen Absetzungsgrad besitzen.

Durch Anwendung genügend grosser Mengen Metaphosphorsäure bei der Umsetzung können alle Rohphosphate nach dem Klärprinzip verarbeitet werden.

Die Konzentration der Phosphorsäure, die in der Dekantationsanlage normalerweise 28-30° Bé beträgt, kann durch Einhalten einer bestimmten Arbeitsweise und gleichzeitige Anwendung von Metaphosphorsäure auf etwa 38-40° Bé gesteigert werden.

Zur technischen Gewinnung eines Salzes der Metaphosphorsäure eignet sich am besten Superphosphat das durch Erhitzen auf ungefähr 400-450° C in Calciummetaphosphat umgewandelt wird.

gez. Dr. Balz , Wagner