



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38840

Kl. 121, 31

120, 25/18

Łódzki Związek Spółdzielni Pracy*)

Łódź, Polska

Sposób oczyszczania technicznego kwasu fosforowego

Patent trwa od dnia 29 kwietnia 1955 r.

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania technicznego kwasu fosforowego w celu otrzymania kwasu fosforowego czystego.

Techniczny kwas fosforowy oczyszcza się od zanieczyszczeń, stanowiących głównie jony SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , As^{3+} , metale ciężkie, krzemionkę oraz organiczne związki redukujące, kilkoma metodami. Jedną z nich polega na destylacji kwasu fosforowego w wysokiej próżni w temperaturze około $200^\circ C$, przy czym oczyszczony kwas fosforowy odbiera się z destylatu jako jedną z frakcji, a sam proces wymaga zastosowania aparatury wykonanej z tworzywa odpornego na działanie stężonego kwasu fosforowego w temperaturze wysokiej, co następuje dużo trudności produkcyjnych.

Druga metoda polega na zobojętnianiu kwasu fosforowego amoniakiem, kilkakrotną krystalizacją fosforanu, który następnie przez ogrzewanie z zastosowaniem próżni ulega rozkładowi z wydzieleniem amoniaku. Przy zobojętnianiu innymi związkami zasadowymi wytwarzane fos-

forany poddaje się krystalizacji kilkakrotnie, a wolny kwas fosforowy wydziela się za pomocą kwasu siarkowego i poddaje krystalizacji.

Metoda ta jest bardzo kosztowna, ponieważ wymaga zobojętniania całej ilości kwasu fosforowego, przy czym następują duże straty przy kilkakrotnej krystalizacji soli oraz kwasu fosforowego, a wydestylowywanie amoniaku z fosforanu amonowego wymaga zastosowania kosztownej aparatury.

Inna znowu metoda polega na bezpośrednim utlenianiu fosforu białego, oczyszczonego uprzednio przez destylację z parą wodną, za pomocą związków utleniających, np. kwasu azotowego. Metoda ta wymaga stosowania należyte oczyszczonego fosforu białego, praca z którym jest niebezpieczna i wymaga również zastosowania specjalnej aparatury. Sam proces utleniania

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są inż. Jeremiasz Jeszke, inż. Wiesław Józefowicz i inż. Jerzy Szczerbiński.

również jest bardzo kłopotliwy, ponieważ wymaga zastosowania aparatury odpornej na działanie tlenków azotu.

Stwierdzono, że otrzymuje się kwas fosforowy czysty o wymaganych normach zanieczyszczeń, jeżeli techniczny kwas fosforowy, np. 50%-owy kwas fosforowy o gęstości 1,4 — 1,45 zawierający 5 — 10% wagowych zanieczyszczeń, poddawać stopniowemu oczyszczaniu przez usuwanie kolejne wyżej wymienionych zanieczyszczeń, przy zastosowaniu aparatury łatwo dostępnej z tworzywa kamionkowego, szkła i żelaznych naczyń emaliowanych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że najpierw usuwa się jon Ca^{++} za pomocą kwasu siarkowego. Pożądane jest stosowanie kwasu siarkowego rozcieńczonego wodą w stosunku 2 : 1 w temperaturze 50° — 80°C. Kwasu siarkowego dodaje się w ilości stechiometrycznej obliczonej na jony Ca^{++} : przy uwzględnieniu kwasu siarkowego obecnego jako zanieczyszczenie w kwasie fosforowym. Po oddzieleniu osadu siarczanu wapnia przepuszcza się przez kwas fosforowy siarkowodór w celu usunięcia jonów As^{+++} i metali ciężkich. Reakcję przeprowadza się w temperaturze pokojowej. Po oddzieleniu osadu siarczków kwas fosforowy ogrzewa się do temperatury 140°C w celu usunięcia siarkowodoru i zateżenia kwasu.

Po usunięciu siarkowodoru kwas fosforowy nasycza się chlorowodorem, przy czym temperatura wzrasta samoczynnie wskutek pochłaniania chlorowodoru. Przepuszczanie chlorowodoru prowadzi się tak długo, aż przestaną wydzielać się osady chlorku sodowego.

Następnie po usunięciu osadu, kwas fosforowy ogrzewa się do wrzenia, w celu usunięcia przeważającej ilości chlorowodoru, i po ostudzeniu do temperatury 60 — 70°C ewentualnie dodaje się rozpuszczalnej soli barowej, w celu usunięcia nadmiaru jonów SO_4^{--} wprowadzonych przy usuwaniu wapnia przez przedawkowanie kwasu siarkowego. Po wytrąceniu siarczanu barowego dodaje się do kwasu fosforowego w temperaturze 60 — 70°C. żelazocyjanku sodowego w ilości stechiometrycznej do zawartości żelaza. Proces ten łączy się z poprzednią czynnością usuwania jonów SO_4^{--} przez jednocześnie wytrącanie żelaza razem z siarczanami. Wytrącające się koloidalne osady adsorbują poważną część zanieczyszczeń organicznych.

Po usunięciu osadu, którego tworzenie się i koagulacja trwa czas dłuższy, np. 10 dni, kwas fosforowy poddaje się dotlenieniu za pomocą nadmanganianu potasowego w temperaturze 70—

100°C. Nadmanganianu potasowego dodaje się w pewnym nadmiarze w stosunku do ilości obliczonej według wstępnej analizy redukcyjności kwasu fosforowego, w celu zapewnienia przebiegu reakcji dotleniania do końca. Nadmiar nadmanganianu redukuje się perhydrolem do Mn^{++} , który wytrąca się żelazocyjankiem sodowym stosowanym w ilości stechiometrycznej do ilości użytego nadmanganianu. Wytrącanie manganu prowadzi się w temperaturze 60 — 70°C, przy czym łącznie wytrąca się również ewentualną pozostałość jonów Fe^{+++} .

Po usunięciu osadu zateża się kwas fosforowy do gęstości $d = 1,75$ i po ostudzeniu nasycza na zimno chlorowodorem w celu usunięcia jonów sodu w postaci chlorku sodowego. Z tak stężonego kwasu fosforowego wypadają również inne zanieczyszczenia pozostałe w małych ilościach. W celu dokładnego ich wydzielenia kwas fosforowy pozostawia się w spokoju na okres kilku dni w temperaturze pokojowej. Po oddzieleniu osadu usuwa się chlorowodór przez kilkakrotne kolejne rozcieńczanie kwasu fosforowego wodą destylowaną i zateżanie go do gęstości $d = 1,7$. Jest rzeczą pożądaną połączenie procesu zateżania kwasu z przedmuchiwaniem powietrza, które przyspiesza proces usunięcia chlorowodoru.

Kwas fosforowy poddaje się następnie zateżeniu do gęstości $d = 1,83$ i pozostawia w pomieszczeniu o temperaturze około 0°C. Po wykrytym krystalizowaniu kwasu fosforowego oddziela się kryształy przez dokładne odsączenie i rozpuszcza je w obliczonej ilości wody destylowanej, w celu otrzymania kwasu fosforowego o gęstości $d = 1,7$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania technicznego kwasu fosforowego, znamienny tym, że kwas fosforowy traktuje się kwasem siarkowym w temperaturze 50 — 80°C, oddziela osad siarczanu wapnia, a przez przesącz przepuszcza się siarkowodór, oddziela siarczki i ogrzewa do temperatury 140°C, po czym nasycza się chlorowodorem, oddziela wydzielony chlorek sodowy, usuwa chlorowodór przez ogrzewanie, ochładza do temperatury 60—70°C, dodaje żelazocyjanku sodowego, ewentualnie z dodatkiem soli barowej, rozpuszczalnej w kwasie fosforowym, oddziela wytrącone sole żelaza i siarczany, następnie dotlenia kwas fosforowy za pomocą nadmanganianu potasowego w temperaturze 70 — 100°C, redukuje nadmiar nadmanganianu perhydrolem, usuwa jony Mn^{+++} .

za pomocą żelazocyjanku sodowego, a po usunięciu osadu zatęża kwas fosforowy do gęstości 1,75, powtórnie nasycza chlorowodem w temperaturze pokojowej, usuwa wydzielające się osady, po czym usuwa się chlorowodór przez kilkakrotne rozcieńczanie wodą i zatężanie do ostatecznej gęstości 1,83, wreszcie oziębia i utrzy-

muje się w niskiej temperaturze zbliżonej do 0°C, oddziela wykrystalizowany kwas fosforowy i rozpuszcza kryształy w wodzie destylowanej.

Ł ó d z k i Z w i ą z e k
S p ó ł d z i e l n i P r a c y

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych