



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

204 404 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 07 79

(21) PV 8054-78

(51) Int. Cl. C 01 B 25/18

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)

Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.

NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc.

TEREN JÁN ing.

JUHÁS MILAN ing., BRATISLAVA

(54)

⁴
Sposob čistenia extrakčných kyselín fosforečných

1

Vynález sa týka spôsobu čistenia extrakčných kyselín fosforečných.

Extrakčná kyselina fosforečná obsahuje rozpustené aj suspendované látky organického i anorganického pôvodu, ktoré pri skladovaní a transporte kyseliny vylučujú vo forme ťažko resuspendovateľných kalov. Zdrojom týchto nečistôt sú samotná fosfátová surovina, prostriedky používané na zušľachtovanie a rozklad fosfátu kyselinou sírovou (flotačné, dispergačné a odpeňovacie prostriedky) a technologické zariadenie podliehajúce korózii.

V súčasnosti sa obsah tuhých (suspendovaných) nečistôt znižuje ešte v technologickom procese výroby extrakčnej kyseliny fosforečnej voľnou sedimentáciou, ktorá však vyžaduje veľké skladovacie objemy. Malú sedimentačnú rýchlosť suspendovaných látok možno zvýšiť prísadou jemne mletého fosfátu prídavkom vhodných flokulačných činidiel na báze fenolu, krezolu a ich derivátov (USA pat. č. 3 637 348 /1972/), alebo na báze sulfonovaného polystyrénu (USA pat. č. 3 644 091 /1972/). Bežne sú používané aj flokulačné činidlá zahraničnej výroby na báze polyakrylamidov, známe pod obchodným názvom Praestol, Separan a Tiofloc.

Podľa vynálezu sa zistilo, že extrakčné kyseliny fosforečné možno účinne čistiť od suspendovaných tuhých a koloidných podielov spôsobom, pri ktorom čistenie môže prebiehať prípadne v prítomnosti organického rozpúšťadla miešateľného s vodou a draselného alebo

204 404

amónneho katiónu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že k čistenej extrakčnej kyseline fosforečnej sa na každých 100 hmot. dielov pridá 0,5 až 50,0, s výhodou 1,0 až 10,0, hmot. dielov predkondenzačnej zmesi a) močoviny alebo melamínu alebo anilínu a b) formaldehydu v molárnom pomere $a : b = 0,2$ až $2,5$.

Zistilo sa, že prídavkom predkondenzačnej zmesi močoviny alebo melamínu, alebo anilínu a formaldehydu k extrakčnej kyseline fosforečnej dochádza k adsorbácii a strhávaniu suspendovaných nečistôt a vyčisteniu kyseliny vznikajúcim kondenzátom. Navrhnutým spôsobom fyzikálneho čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej možno napríklad z kyselín tzv. čierneho typu získať číre kyseliny zelenej farby.

Postup podľa vynálezu má tieto prednosti:

- kondenzáty močoviny, melamínu, anilínu a aldehydu sú v porovnaní s flokulačnými činidlami ekonomicky výhodnejšie a používané látky sú vo všeobecnosti ľahko dostupné;
- čistiacim procesom možno získať z čiernych extrakčných kyselín fosforečných číre, väčšinou zelené kyseliny zbavené podstatného podielu suspendovaných látok i koloidne rozptýlených uhľíkatých zvyškov;
- vylúčený tuhý podiel, tvorený zmesou kondenzátu a strhnutých nečistôt, je možné využiť ako tuhé alebo suspenzné viaczložkové hnojivo, obsahujúce pomaly uvoľňujúci dusík.

Následujúce príklady objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do sulfonačnej banky opatrenej miešadlom sa predložilo 250 hmot. dielov extrakčnej kyseliny fosforečnej tzv. čierneho typu o zložení:

27,7 % celkového P_2O_5 ,

0,170 % Fe,

0,130 % Al.

V kadičke sa pri teplote nie vyššej ako $40^{\circ}C$ pripravilo 32,6 hmot. dielov predkondenzátu zmiešaním kryštalickej močoviny a 37,77 %ného vodného roztoku formaldehydu v molárnom pomere $CO/NH_2/2 : HCOH = 0,9$.

Takto pripravený predkondenzát sa kvantitatívne preniesol do sulfonačnej banky, obsahujúcej navážku extrakčnej kyseliny fosforečnej. Vznikajúca suspenzia močovinoformaldehydovej živice v kyseline sa miešala 30 minút a potom nechala stáť v kľude po dobu 12 hodín. Vylúčená tuhá fáza, tvorená zmesou močovinoformaldehydovej živice a strhnutých nečistôt, sa od vyčistenej kyseliny fosforečnej oddelila vákuovou filtráciou. Získalo sa 253,4 hmot. dielov vyčistenej kyseliny fosforečnej jasno zelenej farby a 29,2 hmot. dielov tuhej fázy vo forme hnedých granuliek, obsahujúcej 0,12 % hmot. voľného HCOH.

Čírosť získanej kyseliny fosforečnej stanovená priepustnosťou vzhľadom na nulovú priepustnosť nevyčistenej kyseliny meraním na kolorimetri pri vlnovej dĺžke 400 nm bola 15 %.

Príklad 2

Postupovalo sa takým istým spôsobom ako v príklade 1, len k 250 hmot. dielom extrakčnej kyseliny fosforečnej sa pridalo 23,9 hmot. dielov zmesi kryštalickej močoviny a 37,77 %ného vodného roztoku formaldehydu v molárnom pomere $\text{CO}/\text{NH}_2/2 : \text{HCOH} = 0,40$.

Získalo sa 256,8 hmot. dielov tmavozelenej farby a 17,1 hmot. dielov tuhej fázy vo forme hnedých granuliek, obsahujúcej 0,08 % hmot. voľného HCOH .

Priepustnosť nevyčírenej kyseliny fosforečnej: 0 %.

Priepustnosť vyčírenej kyseliny fosforečnej: 32 %.

Príklad 3

Postupovalo sa spôsobom uvedeným v príklade 1 s tým rozdielom, že k 250 hmot. dielom extrakčnej kyseliny fosforečnej sa pridalo 17,6 hmot. dielov predkondenzačnej zmesi anilínu a formaldehydu v molárnom pomere anilín : formaldehyd = 1 : 1.

Získalo sa 253,5 hmot. dielov vyčírenej kyseliny trihydrogénfosforečnej zelenkavej farby a 12,9 hmot. dielov tuhej fázy.

Priepustnosť nevyčírenej kyseliny fosforečnej: 0 %.

Priepustnosť vyčírenej kyseliny fosforečnej: 12 %.

Príklad 4

Do sulfonačnej banky opatrenej intenzívnym mechanickým miešaním sa predložilo 250,0 hmot. dielov extrakčnej kyseliny fosforečnej tzv. čierneho typu, špecifikovanej nasledovne:

52,51 % P_2O_5 ,

0,389 % Fe,

0,300 % Al.

Do kyseliny fosforečnej sa cez sklennú kapiláru, pripojenú na tlakovú fľašu s amoniakom, nadávkovalo za stáleho miešania 6,5 hmot. dielov plynného amoniaku, zodpovedajúce molárnemu pomeru $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,413$. Množstvo dávkovaneho amoniaku sa určilo z prírastku hmotnosti sústavy. K čiastočne zneutralizovanej kyseline sa za stáleho miešania pridalo 32,6 hmot. dielov tzv. predkondenzátu, pozostávajúceho zo zmesi kryštalickej močoviny a 37,77 %ného roztoku formaldehydu, zodpovedajúce molárnemu pomeru $\text{CO}/\text{NH}_2/2 : \text{HCOH} = 0,90$ a ihneď sa k reakčnej zmesi zadávkovalo 508,0 hmot. dielov čistého acetónu, zodpovedajúce hmotnostnému pomeru acetón : P O = 3,87. Vzniknutá suspenzia sa miešala 30 minút a nechala v kľude stáť 12 hodín.

Vylúčená tuhá fáza, tvorená zmesou dihydrogénfosforečnanu amónneho, fosforečnanov Fe a Al, močovinoformaldehydovej živice a suspendovaných látok z kyseliny, sa oddelila vákuovou filtráciou. Z filtrátu sa po oddestilovaní acetónu (t. v. 56,3 °C) izolovalo 191,1 hmot. dielov chemicky i fyzikálne prečistenej kyseliny trihydrogénfosforečnej,

204 404

zelenej farby o zložení:

51,8 % P_2O_5 ,

0,018 % Fe,

0,014 % Al.

Čírosť získanej kyseliny stanovená meraním priepustnosti vzhľadom na nulovú priepustnosť nevyčírenej kyseliny na kolorimetri pri vlnovej dĺžke 400 nm bola 32 %.

Okrem toho sa získalo 99,0 hmot. dielov sypkého filtračného koláča, obsahujúceho 0,08 % voľného formaldehydu.

Príklad 5

Postupovalo sa spôsobom ako v príklade 4 s tým rozdielom, že k 250 hmot. dielom extrakčnej kyseliny fosforečnej sa po zadávkovaní 6,5 hmot. dielov plynného amoniaku pridalo 29,3 hmot. dielov predkondenzačnej zmesi čistého melamínu a technického 37,77 %ného formaldehydu v molárnom pomere melamín : HCOH = 2,0.

Po zadávkovaní acetónu a separácii fáz sa získalo 253,5 hmot. dielov vyčírenej zelenej kyseliny fosforečnej so zložením:

52,1 % P_2O_5 ,

0,012 % Fe,

0,009 % Al

a 25,8 hmot. dielov tuhej fázy.

Priepustnosť nevyčírenej kyseliny: 0 %.

Priepustnosť vyčírenej kyseliny: 26 %.

Príklad 6

Do sulfonáčnej banky opatrenej intenzívnym miešaním, spätným chladičom a bočným tubusom sa predložilo 250,0 hmot. dielov extrakčnej kyseliny fosforečnej tzv. čierneho typu od firmy "FFM", obsahujúcej:

52,51 % P_2O_5 ,

0,398 % Fe,

0,300 % Al.

K navážke extrakčnej kyseliny fosforečnej sa pridalo 18,2 hmot. dielov technickej draselnej soli KCl (60 % K_2O), zodpovedajúcich molárnemu pomeru $K_2O : P_2O_5 = 0,125$. Reakčná zmes sa vyhriala na teplotu 130 °C a udržiavala na tejto hodnote teploty počas 3 hodín. Po uplynutí reakčnej doby sa k reakčnej zmesi sa stáleho miešania pridalo 32,6 hmot. dielov tzv. predkondenzátu, pozostávajúceho zo zmesi kryštalickej močoviny a 37,77 %ného roztoku formaldehydu o molárnom pomere $NH_2/2CO : CH_2O = 0,90$, pripraveného za tepla. Takmer ihneď po pridaní močovinoformaldehydového predkondenzátu sa k suspenzii zadávkovalo 328,1 hmot. dielov metylalkoholu čistého 100 %ného, zodpovedajúcich hmotnostnému pomeru $CH_3OH : P_2O_5 = 2,50$. Reakčná zmes sa miešala 30 minút a nechala v kľude stáť 12 hodín. Vylúčená tuhá fáza, tvorená zmesou dihydrogénfosforečnanu draselného, močovinoformaldehydovej živice a strhnutých suspendovaných podielov z extrakčnej fosforečnej kyseliny sa oddelila vákuovou filtráciou od roztoku trihydrogénfosforečnej kyseliny v metyl-

alkohole.

Po oddestilovaní metylalkoholu (t. v. $64,7^{\circ}\text{C}$) sa izolovalo 161,2 hmot. dielov chemicky i fyzikálne prečistenej kyseliny trihydrogénfosforečnej tmavozelenej farby o zložení:

50,6 % P_2O_5 ,

0,008 % Fe,

0,011 % Al.

Priepustnosť nevyčírenej kyseliny fosforečnej: 0 %.

Priepustnosť vyčírenej kyseliny fosforečnej: 29 %.

Okrem toho sa získalo 139,6 hmot. dielov sypkého filtračného koláča, obsahujúceho 0,06 % voľného formaldehydu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Sposob čistenia extrakčných kyselín fosforečných, prebiehajúci za prípadnej prítomnosti organického rozpúšťadla miešateľného s vodou a draselného, alebo amónneho kationu, vyznačený tým, že na každých 100 hmot. dielov čistenej extrakčnej kyseliny fosforečnej sa ďalej pridá 0,5 až 50,0 hmot. dielov, s výhodou 1,0 až 10,0 hmot. dielov, dvojzložkovej predkondenzačnej zmesi, pričom prvú zložku tvorí močovina alebo melamín alebo anilín a druhú zložku formaldehyd, v molárnom pomere prvej zložky ku druhej v rozmedzí 0,2 až 2,5.