



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

209387

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 03 03 80

(21) (PV 1426-80)

(40) Zverejnené 27 02 81

(45) Vydané 01 07 83

(51) Int. Cl.³
C 01 B 25/234

(75)

Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing., NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc. a
TEREN JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob stupňovitého čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej

Spôsob stupňovitého čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej od kationických nečistôt pôsobením alkoholov alebo ketónov miešateľných s vodou za prítomnosti draselných alebo amónnych iónov, podstata ktorého spočíva v tom, že čistenie extrakčnej kyseliny fosforečnej alkoholmi alebo ketónmi miešateľnými s vodou prebieha za prítomnosti zrazeniny vylúčenej v predchádzajúcom stupni po ukončení čistiaceho procesu, obsahujúcej okrem draselných alebo amónnych iónov aj kationy nečistôt z prečistenej kyseliny fosforečnej, pričom zrazenina sa pridáva v množstve 5 až 100 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov prečisťovanej extrakčnej kyseliny fosforečnej, pri teplote 40 až 60 °C a celý postup sa v ďalších stupňoch opakuje až do straty čistiacej schopnosti vylučovanej zrazeniny. Vylúčená zrazenina tvorená zmesou fosforečnanov draselných, amónnych a fosforečnanov kationov sa aplikuje a čistá kyselina fosforečná sa izoluje z roztoku H_3PO_4 v organicom rozpúšťadle po jeho oddestilovaní. Pri recirkulácii zrazeniny fosforečnanov kationov sa nečistoty kumulujú vo vylučovanej zrazenine až dovtedy, kým sa neprekročí čistiaca schopnosť zrazeniny. Po dosiahnutí tohoto stavu zrazenina nie je schop-

ná viazať ďalšie podiely nečistôt z extrakčnej kyseliny fosforečnej a jej čistiaca schopnosť klesá.

Vynález sa týka spôsobu stupňovitého čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej od kationických nečistôt alkoholmi alebo ketónmi miešateľnými s vodou za prítomnosti draselných alebo amónnych kationov.

Komerčná extrakčná kyselina fosforečná obsahuje okrem malého podielu suspendovaných nečistôt, tvorených prevažne hydrátmi síranu vápenatého aj rozpustné nečistoty, hlavne kationické, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú jej vlastnosti, kvalitu a spracovateľnosť v technologických procesoch. Rozpustné kationické nečistoty, hlavne Fe, Al, Mg sa z extrakčnej kyseliny fosforečnej postupne vylučujú počas jej skladovania, transportu a spracovania vo forme ťažko rozpustných a ťažko resuspendovateľných kalov. Okrem manipulačných a technologických problémov viažu kaly aj značný podiel P_2O_5 , ktorý je v tejto forme rastlinami len málo resorbovateľný.

Zloženie kalov sa mení podľa množstva a charakteru nečistôt závislých od druhu fosfátu a technológie jeho spracovania na extrakčnú kyselinu fosforečnú. Z prevažnej miery sú tieto kaly, okrem malého množstva hydrátov $CaSO_4$, tvorené zlúčeninami obsahujúcimi Fe, Al, Mg, Si, Na, K, F a SO_4^{2-} ióny.

Mnohí autori sa zhodujú v názore, že podstatnou zložkou kalov sú fosforečnany izomorfného radu typu $(FeAl)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$. V týchto zlúčeninách sa draslík nachádza v malom množstve, avšak jeho prítomnosť je nevyhnutná.

V súčasnej odbornej a patentovej literatúre je publikované veľké množstvo prác, ktoré sa týkajú problematiky čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej od kationických nečistôt založenej na princípoch vysoťovacieho efektu organických rozpúšťadiel, na relatívne selektívnej extrakcii kyseliny fosforečnej organickými rozpúšťadlami a pod.

Najrozšírenejšie čistiace procesy sú založené na použití alkoholov a ketónov, miešateľných i nemiešateľných s vodou, na použití esterov, amínov a pod., ako sú popísané napríklad v USA patentoch 1857470, 3318661, 3684438 a 3919396, v anglickom patente 464370 a v DOSu 2047261.

Na odstránenie Fe a Al z extrakčnej kyseliny fosforečnej sa doporučuje podľa USA patentu 3684438 použiť dimetylketón a amoniak, Kelly (angl. pat. 1364710) navrhuje dimetylketón v prítomnosti kondenzovaných fosforečnanov.

Spôsob čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej podľa DOSu 2041394 je založený na dechlorácii KCl touto kyselinou pri teplotách 90–115 °C a pri zníženom tlaku s následným metanolicým zrážaním reakciou vzniknutého KH_2PO_4 spolu s kationickými nečistotami.

Spôsob čistenia podľa britského patentu 1342344 spočíva v rozpúšťaní KH_2PO_4 v extrakčnej kyseline fosforečnej a následnom zrážaní KH_2PO_4 a nečistôt metanolom.

Teraz sa zistilo, že čistú kyselinu fosforečnú rovnakej, alebo lepšej kvality, aká sa dosahuje spôsobom podľa britského patentu 1342344 alebo

technológiou podľa DOSu 2041394 možno získať technologicky výhodnejším a surovinovo úspornejším spôsobom, ak sa extrakčná kyselina fosforečná čistí stupňovite, pričom v prvom stupni sa čistí pôsobením alkoholov a/alebo ketónov miešateľných s vodou za prítomnosti draselných alebo amónnych iónov.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že čistenie extrakčnej kyseliny fosforečnej alkoholmi a/alebo ketónmi miešateľných s vodou prebieha za prítomnosti zrazeniny vylúčenej v predchádzajúcom stupni po ukončení čistiaceho procesu, obsahujúcej okrem draselných a/alebo amónnych iónov aj kationy nečistôt z prečistenej kyseliny fosforečnej, pričom zrazenina sa pridáva v množstve 5 až 100 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov prečisťovanej extrakčnej kyseliny fosforečnej, pri teplote 40 až 60 °C a celý postup sa v ďalších stupňoch opakuje až do straty čistiacej schopnosti vylučovanej zrazeniny. Vylúčená zrazenina tvorená zmesou fosforečnanov draselných, amónnych a fosforečnanov kationov sa aplikuje a čistá kyselina fosforečná sa izoluje z roztoku H_3PO_4 v organickom rozpúšťadle po jeho oddestilovaní. Pri recirkulácii zrazeniny fosforečnanov kationov sa nečistoty kumulujú vo vylučovanej zrazenine až dovtedy, kým sa neprekročí čistiaca schopnosť zrazeniny. Po dosiahnutí tohto stavu zrazenina nie je schopná viazať ďalšie podiely nečistôt z extrakčnej kyseliny fosforečnej a jej čistiaca schopnosť klesá.

Ďalej sa zistilo, že počet cyklov použitia vylúčených a odfiltrovaných kalov na čistenie extrakčnej kyseliny fosforečnej závisí od hmotnostného pomeru organického rozpúšťadla: P_2O_5 v H_3PO_4 v každom cykle čistenia a od typu kyseliny resp. od obsahu nečistôt v extrakčnej H_3PO_4 .

Výhody postupu podľa vynálezu sú nasledujúce:

- úspora suroviny (draselnej alebo amónnej zložky);
- zrazenina, ktorá po viacerých cykloch stráca čistiacu schopnosť, sa môže zhodnotiť ako tuhé alebo suspenzné PK, NP resp. NPK hnojivo pomaly uvoľňujúce živiny;
- relatívne jednoduchá technológia bez nárokov na vysoké teploty a tlaky.

Ďalej uvedené príklady objasňujú ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do trojhrdlovej banky opatrenej elektricky vyhrievaným plášťom, teplomerom, účinným miešadlom a násypkou sa predložilo 230,30 hmotnostných dielov komerčnej extrakčnej kyseliny fosforečnej tzv. čierneho typu v zložení:

53,94 % P_2O_5

0,50 % Fe

0,35 % Al

160,08 hmotnostných dielov KH_2PO_4 chemicky čistého (podľa Sörenseny), čo zodpovedalo molárnemu pomeru $K_2O : P_2O_5$ v $H_3PO_4 = 0,0675$ resp. $K_2O : P_2O_5$ celk. = 0,0632.

Reakčná zmes sa vyhriala na 40 °C a za intenzívneho miešania sa pridalo 310,6 hmotnostných dielov metanolu, čo zodpovedalo hmotnostnému pomeru $\text{CH}_3\text{OH} : \text{P}_2\text{O}_5$ celk. – 2,5 : 1.

Vylúčená tuhá fáza sa od metanolickeho roztoku prečistenej H_3PO_4 oddelila filtráciou, z filtrátu sa metanol oddelil destiláciou a vracal späť do procesu.

Destilačným zvyškom bola prečistená kyselina fosforečná o zložení:

43,10 % P_2O_5

0,038 % Fe

0,050 % Al

čo zodpovedalo odstráneniu Fe na 90,6 % a odstráneniu Al na 82,2 %. Filtráciou oddelená tuhá fáza, t. j. filtračný koláč obsahujúci zmes KH_2PO_4 a fosforečnanov Fe a Al v množstve 157,50 hmotnostných dielov, sa v druhom cykle pridal k 230,30 hmotnostným dielom nečistej extrakčnej kyseliny fosforečnej (53,94 % P_2O_5 , 0,50 % Fe, 0,35 % Al), po rozpustení tuhej fázy pri 40 °C sa za intenzívneho miešania nadávkovalo 621,20 hmotnostných dielov metanolu, čo zodpovedalo hmotnostnému pomeru $\text{CH}_3\text{OH} : \text{P}_2\text{O}_5$ v $\text{H}_3\text{PO}_4 = 5$.

Vylúčilo sa 80,21 hmotnostných dielov tuhej fázy a po jej odfiltrovaní a oddestilovaní metanolu z filtrátu sa získala prečistená H_3PO_4 o zložení: 44,75 % P_2O_5 , 0,19 % Fe, 0,17 % Al, čo predstavovalo stupeň vyčistenia od Fe $\text{SV}_{\text{Fe}} = 54,2$ % a $\text{SV}_{\text{Al}} = 41,5$ %, pričom

$$\text{SV}_{\text{Fe(Al)}} = \frac{100(a - b)}{a},$$

kde a je hmotnostný pomer Fe : P_2O_5 v nevyčistenej H_3PO_4

b je hmotnostný pomer Fe : P_2O_5 v prečistenej H_3PO_4

Obdobným spôsobom sa postupovalo v treťom cykle, v ktorom sa získala H_3PO_4 v zložení: 41,04 % P_2O_5 , 0,25 % Fe, 0,16 % Al, čo zodpovedalo odstráneniu Fe na 35,6 % a Al na 39,9 %.

Príklad 2

Postup bol analogický s postupom uvedeným

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob stupňovitého čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej od kationických nečistôt pôsobením alkoholov alebo ketónov miešateľných s vodou za prítomnosti draselných alebo amónnych iónov vyznačený tým, že v ďalšom stupni čistenie extrakčnej kyseliny fosforečnej alkoholmi alebo ketónmi miešateľnými s vodou prebieha za prítomnosti zrazeniny vylúčenej v predchádzajúcom stupni po ukončení čistiaceho procesu, obsahujúcej okrem

v príklade 1 pri zachovaní molárneho pomeru $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ v $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,0675$ resp. $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ celk. = 0,0632 s tým rozdielom, že v prvom cykle sa kationické nečistoty zrážali s metanolom zodpovedajúcim hmotnostnému pomeru $\text{CH}_3\text{OH} : \text{P}_2\text{O}_5$ v $\text{H}_3\text{PO}_4 = 5,0$.

V druhom cykle a treťom cykle sa pracovalo s hmotnostným pomerom $\text{CH}_3\text{OH} : \text{P}_2\text{O}_5$ v $\text{H}_3\text{PO}_4 = 10,0$.

Z jednotlivých cyklov sa získali prečistené kyseliny fosforečné o zložení:

1. cyklus: 44,13 % P_2O_5 ; $\leq 0,01$ % Fe; 0,04 % Al;

$\text{SV}_{\text{Fe}} \geq 97,6$ %

$\text{SV}_{\text{Al}} = 84,7$ %

2. cyklus: 41,26 % P_2O_5 ; $\leq 0,01$ % Fe; 0,06 % Al;

$\text{SV}_{\text{Fe}} \geq 97,5$ %

$\text{SV}_{\text{Al}} = 73,3$ %

3. cyklus: 43,08 % P_2O_5 ; 0,01 % Fe; 0,16 % Al;

$\text{SV}_{\text{Fe}} = 97,6$ %

$\text{SV}_{\text{Al}} = 28,2$ %

Príklad 3

Postup analogický ako v príklade 1 pri tých istých mólových pomeroch $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ s tým rozdielom, že ako organické rozpúšťadlo sa použilo také množstvo dimetylketónu (acetónu), ktoré zodpovedalo hmotnostnému pomeru $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{P}_2\text{O}_5$ v $\text{H}_3\text{PO}_4 = 5$ v prvom cykle, v druhom a treťom cykle $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{P}_2\text{O}_5$ v $\text{H}_3\text{PO}_4 = 10,0$. Získali sa prečistené kyseliny fosforečné o nasledujúcom zložení:

1. cyklus: 48,88 % P_2O_5 ; $\leq 0,01$ % Fe; 0,05 % Al;

$\text{SV}_{\text{Fe}} \geq 97,9$ %

$\text{SV}_{\text{Al}} = 82,2$ %

2. cyklus: 49,30 % P_2O_5 ; 0,01 % Fe; 0,06 % Al;

$\text{SV}_{\text{Fe}} = 97,9$ %

$\text{SV}_{\text{Al}} = 75,3$ %

3. cyklus: 48,05 % P_2O_5 ; $\leq 0,01$ % Fe; 0,05 % Al;

$\text{SV}_{\text{Fe}} \geq 97,8$ %

$\text{SV}_{\text{Al}} = 81,5$ %

draselných alebo amónnych iónov aj katióny nečistôt z prečistenej kyseliny fosforečnej, pričom zrazenina sa pridáva v množstve 5 až 100 hmotnostných dielov, s výhodou 10 až 50 hmotnostných dielov, na 100 hmotnostných dielov prečisťovanej extrakčnej kyseliny fosforečnej pri teplote 40 až 60 °C a celý postup sa v ďalších stupňoch opakuje až do straty čistiacej schopnosti vylučovanej zrazeniny.