



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

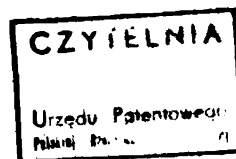
Int. Cl.⁴ C01B 25/238

Zgłoszono: 84 10 17 (P. 250083)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 08 27

Opis patentowy opublikowano: 88 03 30



Twórcy wynalazku: Henryk Górecki, Helena Górecka, Kazimierz Grabas,
Stefan Zięba, Stefan Przepiera, Antoni Kuzko

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wytwarzanego metodą dwuwodnianową przez rozkład surowców fosforowych kwasem siarkowym. Oczyszczanie ma na celu uzdatnienie tego półproduktu dla potrzeb technologii soli fosforowych, w tym przede wszystkim trójpolfosforanu sodowego.

Znane są z publikacji w Przemysle Chemicznym (Schroeder J., Skudlarska W., Tendaj B., Zieliński S., Szczepanik A., Sikorska E.: „Oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w procesie dwuwodnianowym“, Przem. Chem. 1971, **50**, 417) metody strąceniowe oczyszczania kwasów fosforowych. Wprowadzenie do surowego kwasu fosforowego soli metali alkalicznych, substancji zawierających jon wapniowy, kwas borny lub jego sole, a także wprowadzenie związków przyspieszających osadzanie zanieczyszczeń, prowadzi do usuwania związków fluoru, krzemu, siarczanów, a przede wszystkim związków żelaza i glinu. W sposobach tych powstaje znaczna ilość odpadów o ograniczonym zastosowaniu zawierających dużą ilość P_2O_5 . Sposoby te mimo tych niedogodności i niskiej wydajności fosforanowej stosuje się powszechnie w technologiach wytwarzania trójpolfosforanu sodowego.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 119 209 sposób równoczesnego wytwarzania wieloskładnikowego nawozu mineralnego i fosforanu mocznika, w którym oczyszczanie kwasu fosforowego następuje w wyniku wydzielania krystalicznego fosforanu mocznika praktycznie pozbawionego zanieczyszczeń. Niedogodnością sposobu jest konieczność dalszego przetwarzania wysolonego osadu fosforanu mocznika, przy czym zastosowanie wytworzonych z tego półproduktu soli ogranicza się wyłącznie do celów nawozowych i paszowych.

Z polskiego opisu patentowego nr 100 380 znany jest sposób oczyszczania kwasu fosforowego metodą wysalania zanieczyszczeń poprzez wprowadzenie do kwasu polarnych rozpuszczalników organicznych o nieograniczonej rozpuszczalności z wodą i kwasem fosforowym. Wprowadzenie do kwasu metanolu, etanolu lub acetonu powoduje wysolenie soli w formie siarczanów, fluorokrzemianów oraz fosforanów.

Znany jest z opisu patentowego USA nr 4 053 564 sposób oczyszczania kwasu fosforowego metodą ekstrakcji kationów, w którym stosuje się jako organiczny ekstrahent naftowe roztwory nie

mieszających się z wodą organicznych kwasów sulfonowych zbudowanych przynajmniej z 12 atomów węgla i przynajmniej jednego mono- lub di-podstawowego estru, kwaśnego estru lub organicznego kwasu fosforowego. Przedstawione mieszaniny mają działanie synergistyczne, w których dodatek związku fosforoorganicznego potęguje zdolność ekstrakcyjną mieszaniny.

W przykładzie 2 w/w opisu na podstawie analizy możliwości ekstrakcji zanieczyszczeń mineralnych z kwasu fosforowego zawierającego 666 g P_2O_5 /litr, co odpowiada 44% P_2O_5 /litr naftowym roztworom kwasu di-/etyloheksylofosforowego DEHPA/20%/, (tab. 5, próbka 8), wykazano, że zawartość kationów w fazie organicznej jest minimalna, współczynnik potencjału K wynosi zaledwie 0,0001, a więc układ taki nie nadaje się do oczyszczania kwasu fosforowego. Niedogodnością tego sposobu jest energochłonny sposób regeneracji rozpuszczalnika, który musi być odparowany z fazy ciekłej i ponownie użyty do procesu wysalania.

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wytwarzanego metodą dwuwodnianową przez rozkład surowców fosforowych kwasem siarkowym od zanieczyszczeń kationowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zanieczyszczenia kationowe z odfiltrowanego od fosfogipsu kwasu fosforowego o stężeniu 20–32% P_2O_5 usuwa się na drodze ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, w przeciwnieprądowym układzie co najmniej 4-stopniowym za pomocą kwasów alkilofosforowych oraz mieszanin ich estrów, bądź kwaśnych estrów o stężeniu od 0,3 do 2 moli/dm³, prowadząc proces ekstrakcji w temperaturze od 20 do 50°C przy stosunku objętościowym fazy wodnej do organicznej od 1 do 10.

Fazę organiczną regeneruje się w procesie reekstrakcji prowadzonym stężonym kwasem fosforowym zawierającym od 38% do 54% P_2O_5 , przetwarzanym następnie na nawozy wieloskładnikowe, przy czym proces ten prowadzi się w układzie przeciwnieprądowym wielostopniowym, w temperaturze od 40 do 60°C, przy stosunku fazy wodnej do organicznej od 2 do 10. W wyniku procesu ekstrakcji do fazy organicznej przemieszcza się ponad 90% zawartych zanieczyszczeń kationowych, przy czym niezbędne jest prowadzenie procesu w baterii zawierającej co najmniej 5 ekstraktorów. Ekstrakcję prowadzi się naftowym roztworem mieszaniny kwasów mono- i di-/2-etyloheksylofosforowych/ charakteryzujących się tą własnością, że współczynnik podziału K, określony stosunkiem stężenia kationów w fazie organicznej do stężenia w fazie wodnej jest dla kwasu surowego o stężeniu 20–32% P_2O_5 co najmniej 5-krotnie większy niż dla kwasu fosforowego o stężeniu powyżej 38% P_2O_5 .

Efekt ten wykorzystuje się w procesie regeneracji ekstrahenta, prowadzonym metodą reekstrakcji przeciwnieprądowej, w której fazę wodną stanowi zatężony do stężenia co najmniej 38% P_2O_5 kwas fosforowy, do którego przemieszcza się ponad 80% zanieczyszczeń kationowych zawartych w ekstrakcie organicznym. Kwas ten jest bocznikowany z instalacji nawozowej i po procesie reekstrakcji kierowany jest do wytwórni nawozowej. Proces reekstrakcji prowadzony jest w temperaturze od 40 do 60°C i przy stosunku fazy wodnej do organicznej od 5,0 do 1,0. Fazę organiczną stanowiącą naftowy roztwór mieszaniny kwasów mono- i di-/2-etyloheksylofosforowych/ kieruje się do procesu reekstrakcji.

Sposób może być zastosowany do oczyszczania części kwasu fosforowego wytwarzanego w wytwórniach nawozowych. Ze względu na ograniczoną możliwość wzrostu zanieczyszczeń w nawozie, sposób można zastosować do oczyszczania około do 20% ilości kwasu w przeliczeniu na P_2O_5 . W wyniku takiego sprzężenia zanieczyszczenia mineralne przemieszczone ze strumienia kwasu oczyszczonego do strumienia kwasu nawozowego, powodują wzrost zawartości zanieczyszczeń w nawozie nie więcej niż 0–20%, co nie powoduje obniżenia jakości nawozu i jego przydatności agrochemicznej.

W sposobie będącym przedmiotem wynalazku przez zastosowanie procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z surowego filtratu będącego kwasem fosforowym o stężeniu od 20 do 32% mas. i sprzężonego z nim procesu reekstrakcji zatężonym kwasem fosforowym o stężeniu ponad 38% P_2O_5 , uzyskuje się efekt wydzielenia z ekstrahowanego kwasu zanieczyszczeń kationowych i przemieszczenie ich w procesie reekstrakcji do strumienia kwasu przeznaczonego do wytwarzania nawozu. Sposób umożliwia wytwarzanie kwasu o czystości umożliwiającej jego bezpośrednie zastosowanie w metodzie wytwarzania soli fosforowych, w tym głównie trójpolifosforanu sodowego używanego w przemyśle środków piorących. Zaletą sposobu jest oczyszczanie kwasu fosfo-

rowego bez wydzielania osadów i szlamów, które w znanych metodach zmniejszają znacznie sprawność fosforanową, gdyż opady te z reguły zawierają anion fosforanowy. Sposób nie wymaga stosowania energochłonnych rozwiązań umożliwiających regenerację ekstrahenta, a także nie wymaga działań technologicznych związanych z przygotowaniem fazy wodnej w procesie reekstrakcji. Nie jest również konieczna cyrkulacja fazy wodnej w procesie reekstrakcji.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony na przykładzie oczyszczania kwasu fosforowego uzyskiwanego w procesie rozkładu surowca fosforowego kwasem siarkowym.

Przykład I. $7,5 \text{ m}^3$ surowego kwasu fosforowego o gęstości $1,285 \text{ kg/dm}^3$ wytworzonego z surowca Floryda 72 BPL, o stężeniu 27,8% P_2O_5 , zawierającego 0,35% Fe, po oddzieleniu zawiesiny w trakcie magazynowania poddaje się 5-stopniowej ekstrakcji w układzie baterii ekstraktorów mieszalnikowo-odstojnikowych przy zachowaniu średniego czasu przebywania w mieszalniku 0,5 godziny. Proces prowadzi się w temperaturze 35°C , przy czym $1,5 \text{ m}^3$ fazy organicznej wprowadza się w sposób przeciwpływowy jako roztwór naftowy kwasu di-/2-etyloheksylofosforowego/ o stężeniu 1,5 mola/ dm^3 utrzymując w czasie ekstrakcji stosunek faz równy 5,0. W wyniku procesu ekstrakcji uzyskuje się na wyjściu z baterii ekstraktorów oczyszczony kwas fosforowy zawierający 27,8% P_2O_5 i 0,0175% Fe.

Fazę organiczną zawierającą $23,4 \text{ g Fe/dm}^3$ poddaje się następnie procesowi regeneracji metodą reekstrakcji prowadzonej w 5-stopniowym układzie typu mieszalnik-odstojnik, przy zachowaniu stosunku fazy wodnej do organicznej równego 2,87. Zanieczyszczenia kationowe naftowego kwasu fosforowego reekstrahowane są z roztworu zatężonym do stężenia 42% P_2O_5 kwasem fosforowym w ilości $4,3 \text{ m}^3/\text{godz}$, zawierającym 0,52% Fe. W wyniku procesu reekstrakcji prowadzonego w temperaturze 50°C i przy czasie przebywania 0,5 godziny, zawartość żelaza w fazie organicznej zmniejsza się do stężenia 2 g/dm^3 , natomiast stężenie żelaza w fazie wodnej stanowiącej roztwór kwasu fosforowego o stężeniu 42% P_2O_5 wzrasta i wynosi 1,01%.

Przykład II. 10 m^3 roztworu kwasu fosforowego, wytworzonego przez rozkład surowca fosforowego Marocco II kwasem siarkowym zawierającym domieszkowy siarczan żelazowy, pobranego z węzła filtracji i przemylania fosfogipsu o gęstości $1,22 \text{ g/cm}^3$ i stężeniu 22,0% P_2O_5 , zawierającego 0,8% Fe, poddaje się 4-stopniowej ekstrakcji w przeciwpływowym układzie ekstraktorów mieszalnikowo-odstojnikowych. Ekstrakcję prowadzi się w temperaturze 50°C , przy średnim czasie przebywania w mieszalniku 0,3 godz. Zanieczyszczenia kationowe usuwa się z kwasu poprzez ekstrakcję naftowym roztworem mieszaniny kwasu mono-/2-etyloheksylofosforowego/ o stężeniu 0,4 mola/ dm^3 oraz kwasu di-/2-etyloheksylofenylofosforowego/ o stężeniu 0,8 mola/ dm^3 zachowując w procesie stosunek fazy wodnej do organicznej jak 7,5 : 1. W wyniku procesu ekstrakcji uzyskuje się na wyjściu z baterii ekstraktorów oczyszczony kwas fosforowy zawierający 21,8% P_2O_5 i 0,012% Fe.

Fazę organiczną zawierającą $73,9 \text{ g Fe/dm}^3$ poddaje się następnie procesowi regeneracji metodą reekstrakcji prowadzonej w 4-stopniowym układzie typu mieszalnik-odstojnik, przy zachowaniu stosunku fazy wodnej do organicznej równego 3,0. Fazę wodną stanowi stężony roztwór kwasu fosforowego o stężeniu 54% P_2O_5 , do którego przemieszczają się zanieczyszczenia kationowe z fazy organicznej. W wyniku procesu reekstrakcji prowadzonego w sposób ciągły, przy średnim czasie przebywania w mieszalniku równym 1,5 godz. i temperaturze 40°C stężenie żelaza w fazie organicznej zmniejsza się do $1,2 \text{ g Fe/dm}^3$, natomiast w reekstrakcie stanowiącym stężony kwas fosforowy, wzrasta o 1,6% Fe. Roztwór organiczny stosuje się ponownie w procesie oczyszczania, a fazę wodną kieruje się do produkcji nawozów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wytwarzanego metodą dwuwodnianą przez rozkład surowców fosforowych kwasem siarkowym, od zanieczyszczeń kationowych, **znamienny tym**, że zanieczyszczenia kationowe z odfiltrowanego od fosfogipsu kwasu fosforowego o stężeniu od 20 do 32% P_2O_5 usuwa się na drodze ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, w przeciwpływowym układzie co najmniej 4-stopniowym, za pomocą kwasów alkilofosforowych, mieszanin ich estrów, bądź kwaśnych estrów o stężeniu od 0,3 do 2 moli/ dm^3 , prowadząc proces ekstrakcji w

temperaturze od 20°C do 50°C przy stosunku objętościowym fazy wodnej do organicznej od 1 do 10, przy czym fazę organiczną regeneruje się w procesie reekstrakcji prowadzonym stężonym kwasem fosforowym zawierającym od 38 do 54% P_2O_5 , przetwarzanym następnie na nawozy wieloskładnikowe, przy czym proces ten prowadzi się w układzie przeciwpłdowym wielostopniowym, w temperaturze od 40 do 60°C, przy stosunku fazy wodnej do organicznej od 2,0 do 10,0.