



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 59077

C (45) Patentti myönnetty 10.06.1981
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 01 B 25/22, 25/46

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökn. 1342/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 26.04.73
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 26.04.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 27.10.73
(44) Nähtäväläpänön ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 27.02.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 26.04.72
02.10.72 Englanti-England(GB) 19476/72,
45380/72

- (71) Albright & Wilson Limited, 1 Knightsbridge Green, London SW1X 7QD,
Englanti-England(GB)
(72) Thomas Alan Williams, Beckermets, Cumberland, Frank Michael Cussons,
Little Broughton, Cumberland, Englanti-England(GB)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Menetelmä märkämenetelmäfosforihapon puhdistamiseksi - Förfarande för
rening av våtprocessfosforsyra

Keksinnön kohteena on menetelmä märkämenetelmäfosforihapon puhdistamiseksi, esimerkiksi elintarvikkeisiin sopivaksi, monivaiheisella menetelmällä. Märkämenetelmässä rikkihapon annetaan reagoida fosfaattimineraalin kanssa, jolloin saadaan fosforihappoa. Tällaista happoa kutsutaan "märkämenetelmäfosforihapoksi".

Ehdotukset märkämenetelmäfosforihapon puhdistamiseksi liuottimella uuttamalla ovat vähintään 40 vuotta vanhoja. Alkujaan ehdotetut liuottimet (esim. US-patentissa 1 968 544) olivat veteen sekoitettavia (esim. alkoholit ja asetonit), jotka edellyttävät tislauksen puhdistetun hapon vapauttamiseksi. Vaihtoehtoisesti ehdotettiin veteen sekoittumattomia, lyhytketjuisia alkoholeja, joiden tehokas uutto edellytti useita vaiheita.

Viime vuosina on yritetty ottaa käyttöön märkämenetelmäfosforihapon liuotinuuttomenetelmiä. Nämä ovat kuitenkin suureksi osaksi rajoittuneet menetelmiin, (kuten esim. GB-patentin 805 517 mukaiseen menetelmään, jossa käytetään butanolia ja GB-patentin 953 378 mukaiseen menetelmään, jossa käytetään alkyylifosfaatteja),

joissa joko kloridi-ioneja on erikoisesti lisätty happoon tai kloridi-ioneja on läsnä käytettäessä fosforihapon valmistuksessa kloorivetyhappoa rikkihapon asemesta. Kloridi-ionien läsnäolo edistää suolausta irti liuoksesta, mikä osaltaan edistää fosforihapon siirtymistä orgaaniseen faasiin.

Eräät viimeaikaiset ehdotukset koskevat tiettyjen eetterien käyttöä liuottimina, jotka eetterit uuttavat fosforihappoa vesiliuoksista, kun liuoksen fosforihappopitoisuus ylittää raja-arvoksi mainitun 35 % H_3PO_4 , mutta eivät uuta lainkaan happoa liuoksen fosforihappopitoisuuden alittaessa tämän raja-arvon. Ensimmäinen näistä ehdotuksista sisältyy GB-patenttiin 1 112 033, jossa yllä mainittujen eetterien lisäksi mainitaan muita mahdollisuuksia, mm. ketoneja. Esitetyssä menetelmässä edellytetään hapon uuton ja vapauttamisen tapahtuvan oleellisesti eri lämpötilassa. Uutto suoritetaan suhteellisen alhaisessa lämpötilassa ja uutetta kuumennetaan ilman vettä tai lisäämällä sitä hieman hapon vapauttamiseksi. GB-patentin 1 112 033 lisäpatentissa GB-patentissa 1 240 285 kuvataan samaa menetelmää, mutta siinä käytetään liuotinseosta, josta eräänä esimerkkinä on eetterin ja ketonin seos. Edullisena ketonina mainitaan sykloheksanoni. Liuotinryhmän kolmas ehdotus, jossa raja-arvona on 35 % H_3PO_4 , on esitetty US-patentissa 3 556 739, jossa kuvataan useiden alifaattisten esterien, alifaattisten ja sykloalifaattisten ketonien ja glykolieetterien käyttöä. Vaikka ko. kuvaus koskee vain GB-patentin 1 112 033 tyyppistä menetelmää, jossa uutetta kuumennetaan hapon vapauttamiseksi, viitataan myös mahdollisuuteen vapauttaa happo isotermisesti, jolloin liuotinuutteen annetaan joutua kosketukseen veden kanssa yhdessä vaiheessa. Kuitenkaan ei mainita, mitä monista ehdotetuista liuottimista on käytettävä lämpötilaa kohottavan menetelmän yhteydessä eikä mainita liuottimeen liittyviä lämpötiloja.

GB-patentissa 1 063 248 on kuvattu myös menetelmä typpihapon poistamiseksi fosforihapon ja typpihapon vesiseoksesta, joka on saatu hajottamalla fosfaattimineraalia typpihapolla. Tässä menetelmässä typpihappo uutetaan ketonilla, jolloin fosforihappo jää vesifaasiin epäpuhtaana. Tällaista happoa voidaan käyttää vain väkilannoitteen valmistukseen.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle märkämenetelmäfosforihapon puhdistamiseksi esim. elintarvikkeisiin sopivaksi on tunnusomaista seuraavien vaiheiden yhdistelmä

(a) märkämenetelmäfosforihappo, jonka happopitoisuus on 70-85 %, saatetaan kosketukseen metyyli-isobutyryliketonin kanssa liuotin:happo-painosuhteessa 0,5:1-2:1, jolloin saadaan H_3PO_4 :ää sisältävä orgaaninen uute, jonka happopitoisuus on 28-40 paino-% ja vesipitoinen raffinaatti,

(b) uute erotetaan raffinaatista,

(c) uute pestään,

(d) pesty orgaaninen uute saatetaan kosketukseen veden kanssa kahdessa tai useammassa vastavirtavaiheessa, jolloin uute erottuu vesipitoiseksi puhdistetuksi fosforihappofaasiksi, joka sisältää alle 100 ppm metalliepäpuhtauksia ja orgaaniseksi faasiksi,

(e) erotetaan vesipitoinen happofaasi ja orgaaninen faasi,

(f) vesifaasin konsentraatio kohotetaan pitoisuuteen 84,9-92 % H_3PO_4 ,

(g) väkevöityä happoa puhdistetaan edelleen kiteyttämällä alle 20°C:een, edullisesti 8-12°C:een, jäädytetystä haposta $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$ -kiteitä, ja kiteet erotetaan epäpuhtaammasta emäliuoksesta,

(h) saatuun emäliuokseen lisätään vettä, ja se saatetaan uudelleen kiertoon vaiheen (c) pesuliuoksena.

Olemme nyt havainneet, että jos liuottimena käytetään metyyli-isobutyylimetyleketonia, on mahdollista tehokkaasti puhdistaa märkämenetelmähappo kaupallisella konsentraatio-alueella. Tämä koskee sekä uuttoa että hapon vapauttamista ympäristön tai suhteellisen lähellä sitä olevassa lämpötilassa. Tämä edellyttää, että happoa on jäädytettävä ennen uuttovaihetta tai uutteen lämpötilaa on kohotettava ennen vapauttamisvaihetta, jolloin happoliuotinsysteemin viskositeetti on sopiva menetelmän toteuttamiseksi.

Käytettävä ketoni on metyyli-isobutyylimetyleketoni, jota ei ole mainittu US-patentissa 3 556 739. Tämä on odottamatonta, koska analytiikassa tällä ketonilla tunnetusti uutetaan fosforihaposta vesifaasiin jääviä metallisia epäpuhtauksia. Olemme kuitenkin havainneet, että metyyli-isobutyylimetyleketoni pystyy uuttamaan lähes kaiken fosforihapon alla määritellyllä tavalla kaupallisesta märkämenetelmäfosforihaposta, jonka happopitoisuus on noin 70-85 %.

Suurimolekyyllisemmät ketonit edellyttävät syötteen suurempaa fosforihappopitoisuutta, jotta ne uuttaisivat vastaavan määrän fosforihappoa. Siten ennen tällaisten ketonien käyttöä olisi välttämättä suoritettava ylimääräinen hankala hapon väkevöimisvaihe. Metyyli-isobutyylimetyleketonin lisäetuna on korkeampi leimahduspiste pienempimolekyyllisiin ketoneihin verrattuna. Se muodostaa atseotroopin, jonka riittävän alhainen kiehumispiste mahdollistaa liuottimen helpon talteenoton tislaamalla. Lisäksi metyyli-isobutyylimetyleketonin liukoisuus fosforihappovesiliuokseen on vähäinen (n. 1-2 %), joten tuotteessa on vapauttamisvaiheessa vain vähän metyyli-isobutyylimetyleketonia, joka muihin ketoneihin verrattuna voidaan poistaa suhteellisen helposti muodostuneen atseotroopin koostumuksesta ja kiehumispisteestä johtuen. Lisäksi se mahdollistaa fosforihappopitoisuudeltaan 55-65 % olevan vesipitoisen raffinaatin valmistuksen, jota mukana olevien pienten metyyli-isobutyylimetyleketonimäärien poistamisen jälkeen voidaan käyttää seuraavassa vaiheessa.

Koska tavallisen kaupallisen happopitoisuuden omaavan fosforihapon sisältämä

H_3PO_4 uuttuu lähes täysin metyyli-isobutyryliketoniin tavallisesti mukavassa ja toivottavassa työskentelylämpötilassa (so. $25-50^\circ\text{C}$, jolloin viskositeetti on sopiva), on tavallisesti lisättävä hieman vettä käsiteltävissä olevan raffinaatin saamiseksi. Tämä tapahtuu joko lisäämällä vettä syötteen mukana tai syötteeseen tai mieluiten syöttämällä fosforihappovesiliuosta, joka on saatu uutteen epäpuhtausien vähentämiseksi suoritetusta pesuvaiheesta, prosessin alkuun, jossa ketoni lisätään märkämenetelmähappoon.

On myös suositeltavaa, päinvastoin kuin US-patentissa 3 556 739 esitetään, että joko fosforihapon uutto märkämenetelmäfosforihaposta orgaaniseen liuottimeen, metyyli-isobutyryliketoniin, ja puhdistetun hapon vapauttaminen veteen tai molemmat suoritetaan monivaiheisena. Syyksi tähän olemme havainneet, että epäpuhtausasteen ollessa määrätynlainen raffinaatin fosforihappopitoisuus on yksivaiheuutossa suurempi kuin kaksivaiheuutossa. Siten kaksivaiheuutossa joutuu vähemmän fosforihappoa raffinaattiin. Kaksivaiheuutto on mukavinta suorittaa syöttämällä happo kaksivaiheisen vastavirtasekoittimen ja laskeutumisuuttimen toiseen sekoitusyksikköön ja ketoni toiseen yksikköön. Pesuvaiheessa uudelleenkierrätetty pesuneste syötetään samaan yksikköön kuin happosyöte. Vapautettaessa monivaiheisesti saadaan enemmän fosforihappoa sisältävää vesiliuosta.

Tällaisissa menetelmissä on tavallista, että rikkihapon reagoidessa fosfaattimineraalin kanssa ei muodostu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vaan $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ joko yhdessä tai kahdessa vaiheessa, so. tästä on seurauksena kiteytettäessä tavanomaisin menetelmin saatu suspensio. Käytettäessä metyyli-isobutyryliketonia, hapon happopitoisuus on sopivasti 70-85 % ja edullisesti n. 74-79 % fosforihapoksi laskettuna. Tässä yhteydessä hapon happopitoisuus määritellään siinä olevan fosforihapon ja rikkihapon kokonaisprosenttimääräksi. Tämä yksinkertainen yhteenlasku on mahdollista, koska sekä fosforihapon että rikkihapon molekyylipaino on 98. Niinpä hapon, jossa on 74 % fosforihappoa ja 5 % rikkihappoa, happopitoisuus on 79 %. Hapon pitoisuutta voidaan lisätä vapauttamalla happo monivaiheisesti. Näin toimien saadaan esim. metyyli-isobutyryliketoniututteesta 55-58 % fosforihappoa.

Keksinnön mukaista puhdistusta varten fosforihappo saadaan suodattamalla tai muulla tavoin eristämällä kalsiumsulfaatti rikkihapon ja fosfaattimineraalin reaktiosta saadusta suspensiosta. Sellaisenaan se sisältää runsaasti epäpuhtauksia, joista osa, esim. fluoridit, sulfaatti ja liuennut orgaaninen aines voidaan haluttaessa poistaa haposta ennen liuotinuuttoa. Muita epäpuhtauksia, esim. rautaa, kromia, magnesiumia ja muita metallikationeja ei kuitenkaan voida poistaa tällaisen esikäsittelyn avulla.

On sopivinta jäähdyttää reaktiovaiheesta saatua happoa mahdollisimman paljon mukana olevien epäpuhtauksien jälkisaostamiseksi. Tavallisesti happo jähdytetään 25-30°C:seen.

Liuotinuuton optimilämpötila riippuu hapon pitoisuudesta. Olemme kuitenkin havainneet, että 50°C:n alittava lämpötila, so. 25-50°C sopii normaalisti kaikille happopitoisuuksille. Erityisen sopiva lämpötila metyyli-isobutyryliketonille käytettäessä happopitoisuudeltaan 70-85 %:ista happoa on 35-40°C.

Käsiteltävänä olevassa menetelmässä käytettävä happo saadaan joko tarvittavan väkevänä tai sitä väkevöidään ko. tasolle esim. vakuumitistaamalla ennen puhdistusta. Happopitoisuudeltaan 74-79 %:inen happo on nykyään tavallisimmin saatavissa oleva kaupallinen happo. Niinpä tavallisesti käytetään happopitoisuudeltaan n. 79 %:ista happoa, esim. 75 % fosforihappoa ja 4 % rikkihappoa tai 78 % fosforihappoa ja 1 % rikkihappoa. Uutosketoni lisätään märkämenetelmäfosforihapon vesiliuokseen painosuhteessa 0,5:1-2,0:1, edullisesti painosuhteessa 1,0:1-1,5:1, optimisuhteen ollessa 1,2:1-1,4:1 yksivaiheutossa.

Voidaan käyttää 2,0:1 suurempaa suhdetta, mutta tämä edellyttää suurempia astioita. Kaksivaiheutossa voidaan käyttää hieman suurempaa ketonisyöttöä, so. 1,3:1-1,6:1. Olemme havainneet, että minimikokoisessa tehtaassa voidaan saada puhtainta fosforihappovesiliuosta fosforihapon syöteyksikköä kohti, jos ketonifaasissa on 28-40 paino-% fosforihappoa.

Ketoni voidaan lisätä happoon tavanomaisissa laitteissa, esim. laskeutumisekoittimissa ja vastavirtakolonneissa. Normaalisti käytetään yllä mainituista syistä kahdella tai kolmella, mieluiten kahdella todellisella tai teoreettisella vastavirtavaiheella varustettua uuttolaitetta, joskin yksivaihe toiminta on mahdollista.

Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää muita laitteita, esim. halutun määrän teoreettisia vaiheita sisältäviä liuske, pyörivä kiekko tai sykkivä kolonni tyyppisiä uuttolaitteita.

Hyvin puhdasta fosforihappoa sisältävää uutetta pestään toistuvasti antamalla sen joutua kosketukseen pienen määrän kanssa pesunestettä, jona mieluiten on erittäin puhdas fosforihappovesiliuos kationisten epäpuhtauksien uuttamiseksi fosforihappovesifaasiin. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää vettä, joka ensimmäisessä kosketuksessa uuttaa uudelleen jonkin verran fosforihappoa, jonka jälkeen sen annetaan joutua kosketukseen epäpuhtaan lisä uutteen kanssa, jolloin se toimii fosforihapon pesunesteenä. Pesuun käytetyn fosforihapon epäpuhtauspitoisuuden on oltava suhteellisen pieni, jotta se pystyisi uuttamaan epäpuhtauksia ketoniuutteesta.

Fosforihappopitoisuuden on oltava pienempi kuin 56 %, jotta fosforihappoa ei siirtyisi pesunesteestä uutteeseen. Sopivimmin pesuun käytetään menetelmän vapauttamisvaiheesta saatua emäliuosta, johon lisätään vettä ja saatetaan uudelleen kiertoon pesuliuksena.

Orgaanisen uutteen pesunesteenä käytetyn, valmiin tai fosforihapon osittain-uuttumisessa veteen muodostuneen fosforihapon määrä on normaalisti vähintään 10 % orgaanisessa faasissa olevan fosforihapon määrästä. Suositeltava määrä on 30-50 %. Tämä merkitsee sitä, että pesunesteen ja uutteen painosuhte on normaalisti 0,25-0,5:1, kun heksanonia, metyyli-isobutyryliketonia, käytettäessä fosforihappopitoisuus on n. 56 %.

Pesun jälkeen fosforihappo vapautetaan orgaanisesta faasista antamalla sen joutua kosketukseen veden kanssa. Tavallisimmin käytetään monivaiheista vapautamista, normaalisti kahta todellista tai teoreettista vaihetta. Käytetyn veden määrän on oltava sellainen, että fosforihappo lähes täysin siirtyy orgaanisesta faasista vesifaasiin. On toivottavaa, että orgaaniseen faasiin jää fosforihaposta enintään 3 %, edullisesti enintään 1 %. Käyttämällä vapauttamisessa kaksivaiheista vastavirtauuttoa saadaan fosforihappovesiliuoksen pitoisuudeksi lämpötilasta riippuen 55-59 %, esim. 56 % veden lämpötilan ollessa 20°C. Haluttaessa voidaan käyttää muissa lämpötiloissa olevaa vettä, esim. lauhdevettä vakuumiväkevoimislaitteen kuumennusuuttolaitteesta. Vapauttamisvaiheen tyypillinen lämpötila-alue on 20°-40°C. Kaksivaiheisessa vapauttamisessa uute syötetään kaksivaihevastavirtasekoituslaskeutusyksikön sekoitusyksikköön ja vesi toiseen yksikköön. Joskin tämän väkevyyistä happoa voidaan käyttää moniin tarkoituksiin, on normaalisti toivottavaa väkevoidä sitä kuljetuksen vuoksi. Kaksivaihevapauttamisessa käytetyn veden määrä voi olla 0,10:1-0,3:1 uutteen painosta laskettuna. On tietenkin selvää, että haluttaessa laimeampaa happoa on käytettävä enemmän vettä.

Saatu tuote saattaa sisältää pienen määrän käytettyä ketonia. Haluttaessa tämä voidaan vapauttaa esim. tislamalla. Niinpä keksinnön menetelmä normaalisti tuottaa tässä vaiheessa kaksi fosforihappovirtaa. Toinen liuottimen avulla saatu, joka sisältää n. 50-70 % lähtöaineksessa olleesta fosforihaposta ja jonka kokonaismetallipitoisuus on alle 100 ppm fosforihaposta laskettuna sekä epäpuhtaampi virta, joka sisältää orgaaniseen faasiin uuttumatonta fosfaattia ja jota voidaan käyttää väkilannoitteen valmistukseen. Vaihtoehtoisesti voidaan valmistaa puhdistettu, mutta epäpuhtaampi virta, joka sisältää esim. 95 % alkuperäisestä fosforihappopitoisuudesta käyttämällä happosyötteen suurta väkevyyttä ja vähäistä pesua.

Keksinnön mukaisesti puhdistettua fosforihappoa, joka sisältää alle 100 ppm metalliepäpuhtauksia puhdistetaan edelleen jotta se sopisi esim. elintarvikkeisiin

kiteyttämällä happo uudelleen. Tällöin happo väkevöidään vakuumihaihduttimessa, esim. nopeutetulla kierrätyksellä toimivassa haihduttimessa fosforihappopitoisuuden vähintään 84,9 %, usein pitoisuuteen 84,9-88 %. Vaihtoehtoisesti voidaan alkuainefosforia polttamalla saatua fosforipentoksidia liuottaa liuotinuuttamalla puhdistettuun happoon tai lämpöprosessin avulla saatua väkevää fosforihappoa voidaan sekoittaa puhdistettuun happoon halutun väkevyyden saavuttamiseksi. Joka tapauksessa saatu halutun väkevyinen happo jäädytetään esim. alle 20°C lämpötilaan, jolloin muodostuu $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$ -kiteitä. Fosforihappokiteiden valmistusta on äskettäin kuvattu japanilaisessa patenttijulkaisussa n:o 44 - 14692, julkaistu 1969, jossa kiteyttämällä on pyritty parantamaan märkämenetelmäfosforihappoa, josta rikki ja fluori on poistettu aikaisemmin. Itse asiassa tätä ehdotusta ei voida käyttää puhtaiden fosforihappokiteiden valmistamiseksi, koska lähtöaine on liian epäpuhtasta. Lisäksi kiteitä on vaikea eristää hyvin viskoosista emäliuoksesta. Joskin on tunnettua, että jäädyttämällä hapon vesiliuos alle väkevyyden 92 % fosforihappoa se kiteytyy muodossa $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$ (ks. Thorpe's Dictionary of Chemistry, Fourth Edition, Volume IX, s. 503) tämä koskee lämpöprosessin avulla valmistettua happoa. Koska näin valmistettua happoa ei tarvitse puhdistaa, kysymys on pelkästään akateeminen.

Kiteet erotetaan epäpuhtaammasta emäliuoksesta. Sopivaan väkevyyteen laimentamisen jälkeen kiteytyksen emäliuos voidaan edullisesti käyttää liuotinuutteen pesunesteenä. Koska happo alkuperäisen märkämenetelmäfosforihapon valmistamiseksi fosfaattimineraalista on rikkihappo, sisältää liuotinuutettu happo huomattavan osan rikkihappoa, so. 0,5-1,0 % rikkihappoa 85-%:isesta fosforihaposta laskettuna. Olemme havainneet, että tämä epäpuhtaus ei häiritse kiteytymistä. Jos kuitenkin tarpeettoman suuri nestemäärä, mikä merkitsee suurta pitoisuutta, tarttuu kiteisiin emäliuoksesta esim. sentrifugoimalla eristämisen yhteydessä, se on helposti poistettavissa pesemällä.

Keksinnön menetelmää kuvataan seuraavien esimerkkien avulla. Esimerkeissä käytetyn happosyötteen koostumus oli seuraava:

Tiheys	1,66
H_3PO_4	77,4 %
H_2SO_4	1,6 %
Fe	0,23 %
Mg	0,25 %

Esimerkki 1A. UttovaiheVaihtoehto 1

Kuvaus tapahtuu viitaten kuvion 1 virtauskaavioon. Menetelmässä sekä fosforihapon alku-uutto metyyli-isobutyryliketoniin että lopullinen vapauttaminen veteen tapahtuu kaksivaihelaskeutumissekoiittimessa (1 ja 2 kuviossa). Liuotinuute eristään puhdastuotteen vesiliuoksesta ja pestään, kun sitä syötetään laskeutumis-sekoitinsarjan 3 kautta kationisten epäpuhtauksien uuttamiseksi liuotinuutteen. Pesunesteenä on vapauttamislaseutumissekoiittimesta 2 saatu puhdas happo.

Happo syötetään ensimmäiseen laskeutumissekoiittimeen lämpötilassa n. 25°C. Lämpötila nousee, koska fosforihapon uuttuessa ketoniin vapautuu lämpöä.

Virtauskaaviosta ilmenevät menetelmän kunkin vaiheen tarkat olosuhteet.

Vaihtoehto 2

Ensimmäinen laskeutumissekoiitin voi olla myös yksivaiheinen. Tätä on kuvattu kuviossa 2. Syötetyn hapon lämpötila oli jälleen 25°C. Eri vaiheiden ja virtausten koostumusten tarkat olosuhteet ilmenevät kuviosta 2.

B. Kiteytysvaihe

Edellä vaihtoehtoon 1 mukaisesta liuotinuutosta saatua erotettua vesipitoista puhdistettua fosforihappotuotetta 33,6 l/h vesihöyrytislattiin täytetyssä vastavirtakolonissa, jolloin saatiin 31,8 l/h tiheydeltään 1,43 olevaa happoa, jossa oli 42,0 % fosforipentoksidia ja vähemmän kuin 50 ppm ketonia. Otettiin talteen 0,9 l/h sekä ketonia että vettä keskenään kyllästyneinä.

Tätä lähes liuotinvapaata fosforihappoa konsentroidaan nopeutetussa kierrätysshaihduttimessa 80°C:ssa ja vakuuissa, jolloin saadaan 18,2 l/h tuotetta, joka sisälsi

62,0 % P_2O_5

1,0 % SO_3

40 ppm Fe

alle 10 ppm Mg

alle 50 ppm F

tiheys 1,70/20°C

ja joka 30°C:seen jäähtyneenä syötettiin 8°C-12°C:ssa jatkuvatoimiseen kiteyttimeen. Muodostunut suspensio sentrifugoitiin, jolloin saatiin 14,2 kg/h kiteistä fosforihappohemihiydraattia ($H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$), jonka koostumus oli

66 % P_2O_5

alle 500 ppm SO_3

alle 5 ppm Fe, Mg, F

sekä myös 16,2 kg/h fosforihapon vesiliuosta, jonka koostumus oli

58 % P_2O_5

1,9 % SO_3

alle 100 ppm Fe, Mg, F

Kiteisen tuotteen puhtautta voidaan edelleen parantaa pesemällä sitä vesiannoksella, johon on liuotettu kiteitä. Tämä tietenkin vähentää kidesaantoa.

Kiteet sulatetaan siirtämällä ne sekoitettuun säiliöön, jonka lämpötila pidetään yli 30°C fosforihapon kuljettamiseksi nestemäisenä. Emäliuoksen muodostava happo voidaan myydä sellaisenaan.

Esimerkki 2

Tämän esimerkin kohteena oli "parannetun" kokonaisfosforihapon talteenotto kiteisenä. Esimerkin 1 uuttovaiheen vaihtoehdon 1 mukaisesti liuotinuuttamalla valmistettua fosforihappoa 66,8 l/h vesihöyrytislattiin ja konsentroitiin, jolloin saatiin 36,4 l/h tuotetta, jonka koostumus oli

61,5 % P_2O_5

1,55 % SO_3

25 ppm Fe

10 ppm Mg

alle 50 ppm F

tiheys 1,70/20°C

ja joka 30°C:een jäähtymisen jälkeen syötettiin kiteyttimeen, joka muodostuu sekoitetusta säiliöstä ja siihen urapintaisen lämmönvaihtimen välityksellä liitetystä kierrätysjohdosta. Lämpötilassa -5°C oleva suolakierrätysliuos piti lämpötilan n. 10°C:ssa.

Muodostunut suspensio sentrifugoitiin, jolloin saatiin 29,1 kg/h fosforihappohemihydraattikiteitä ja 32,7 kg/h fosforihapon vesiliuosta. Kiteitä liuotettiin veteen 5,0 kg/h, jolloin saatiin 5,4 kg/h fosforihapon vesiliuosta, jolla kiteet pestiin sentrifugissa.

Pesunesteet yhdistettiin eristettyyn fosforihappovesiliuokseen ja laimennettiin vesimäärällä 14,1 l/h, jolloin saatiin 36,8 l/h happoa liuotinuutteen pesemiseksi. Happo sisälsi 41,0 % P_2O_5 ja 2,1 % SO_3 .

Kiteet, joita muodostui 25,0 kg/h sulatettiin sekoitettuun säiliöön, jonka lämpötila pidettiin 30°-40°C:ssa, jolloin saatiin myyntiin sopivaa nestemäistä fosforihappoa, jonka koostumus oli

66 % P_2O_5

alle 200 ppm SO_3

alle 5 ppm Fe, Mg, F.

Patenttivaatimus:

Menetelmä märkämenetelmäfosforihapon puhdistamiseksi esim. elintarvikkeisiin sopivaksi, t u n n e t t u seuraavien vaiheiden yhdistelmästä:

(a) märkämenetelmäfosforihappo, jonka happopitoisuus on 70-85 %, saatetaan kosketukseen metyyli-isobutyryliketonin kanssa liuotin:happo-painosuhteessa 0,5:1-2:1, jolloin saadaan H_3PO_4 :ää sisältävä orgaaninen uute, jonka happopitoisuus on 28-40 paino-% ja vesipitoinen raffinaatti,

(b) uute erotetaan raffinaatista,

(c) uute pestään,

(d) pesty orgaaninen uute saatetaan kosketukseen veden kanssa kahdessa tai useammassa vastavirtavaiheessa, jolloin uute erottuu vesipitoiseksi puhdistetuksi fosforihappofaasiksi, joka sisältää alle 100 ppm metalliepäpuhtauksia ja orgaaniseksi faasiksi,

(e) erotetaan vesipitoinen happofaasi ja orgaaninen faasi,

(f) vesifaasin konsentraatio kohotetaan pitoisuuteen 84,9-92 % H_3PO_4 ,

(g) väkevöityä happoa puhdistetaan edelleen kiteyttämällä alle 20°C:een, edullisesti 8-12°C:een, jäädytetystä haposta $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$ -kiteitä, ja kiteet erotetaan epäpuhtaammasta emäliuoksesta,

(h) saatuun emäliuokseen lisätään vettä, ja se saatetaan uudelleen kiertoon vaiheen (c) pesuliuoksena.

Patentkrav:

Förfarande för rening av våtprocessfosforsyra för att göra den lämplig t.ex. för livsmedel, k ä n n e t e c k n a t av kombinationen av följande steg:

- (a) våtprocessfosforsyra, vars syrakoncentration är 70-85 %, kontaktas med metylisobutylketon i ett lösningsmedel:syra-viktförhållande av 0,5:1-2:1, varvid ett H_3PO_4 innehållande organiskt extrakt, vars syrakoncentration är 28-40 vikt-% och ett vattenhaltigt raffinat erhålles,
- (b) extraktet separeras från raffinatet,
- (c) extraktet tvättas,
- (d) det tvättade organiska extraktet kontaktas med vatten i två eller flera motströmssteg, varvid extraktet separeras till en vattenhaltig renad fosforsyrasfas, som innehåller mindre än 100 ppm av metallföroreningar och en organisk fas,
- (e) den vattenhaltiga syrafasen och den organiska fasen separeras,
- (f) koncentrationen av vattenfasen höjes till en koncentration av 84,9-92 % H_3PO_4 ,
- (g) den koncentrerade syran renas ytterligare genom att kristallisera från syran som har avkylts till under $20^{\circ}C$, företrädesvis till $8-12^{\circ}C$, $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$ kristaller, och kristallerna separeras från den orenare moderluten,
- (h) den erhållna moderluten tillsättes vatten och återcirkuleras som tvättlösning i steg (c).

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 885 266 (23-165), 3 433 592, 3 497 330 (C 01 B 25/22), 3 556 739 (B 01 d 11/04).
Muita julkaisuja:-Andra publikationer: CA VOL 71: 83090.

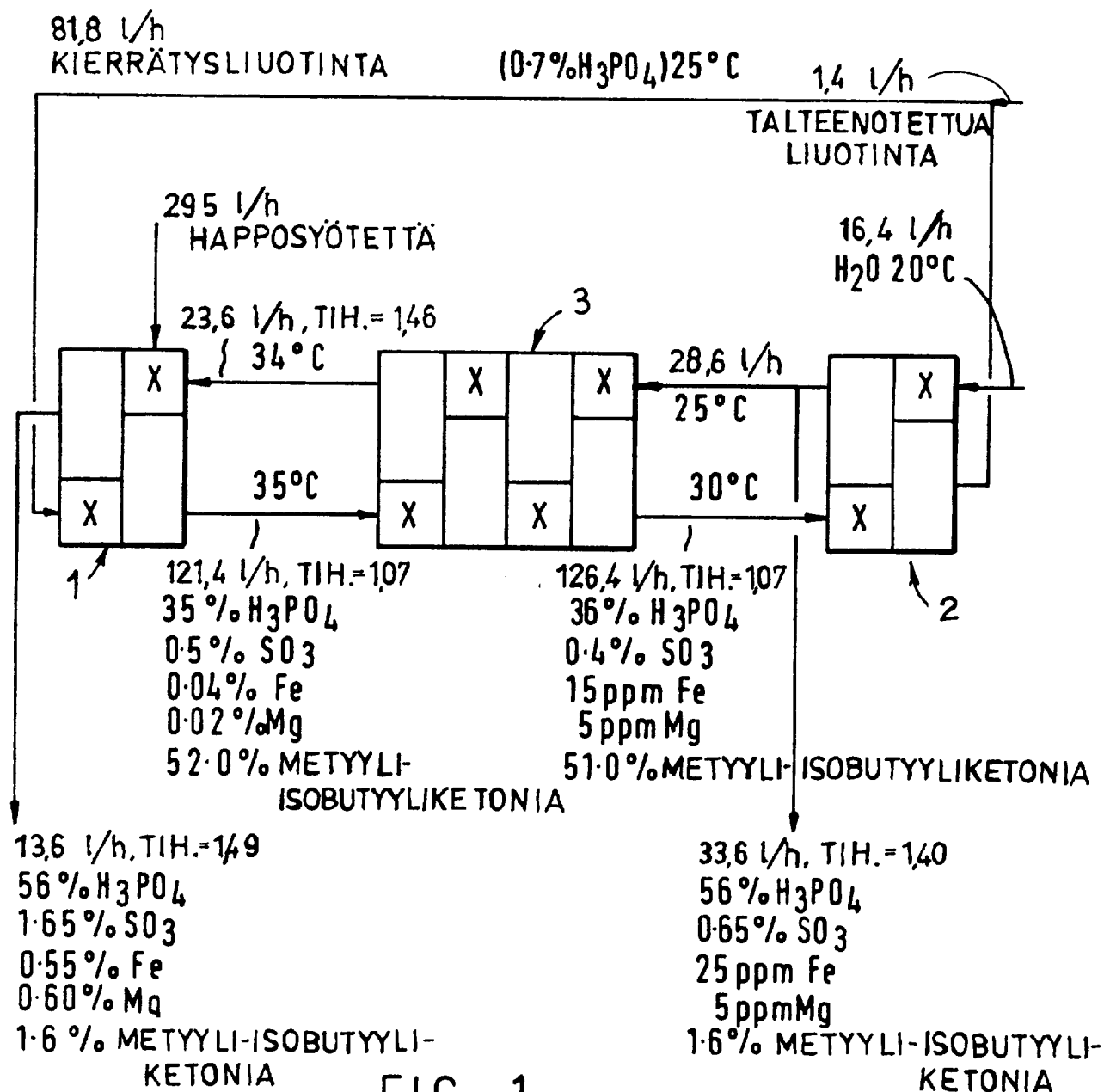


FIG. 1

