

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 800021 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 800021

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B 25/10
C01B 25/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 03.01.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 03.01.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.01.1979 US 000,987

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Climax Chemical Company, P.O. Box 1595, Hobbs, New Mexico United States, TOWN UNKNOWN,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cannon, Curtis W., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Hall, Robert N., TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä fosforihapon valmistamiseksi.
Förfarande för framställning av fosforsyra.

CLIMAX CHEMICAL COMPANY, P.O. Box 1595, Hobbs, New Mexico,
88240, USA

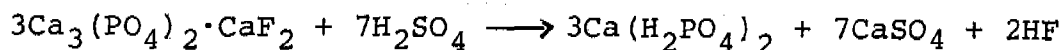
Menetelmä fosforihapon valmistamiseksi - Förfarande för framställning
av fosforsyra

Tämä keksintö koskee fosforihapon valmistusta. Tarkemmin sanoen keksintö koskee parannettua menetelmää haihtuvien fosforiyhdisteiden valmistamiseksi ja niiden myöhempää konversiota fosforihapoiksi.

Oleellisesti kaikki Yhdysvaltojen fosfaattiesiintymät, joista käytetään nimitystä raakafosfaatti, ovat apatiitin, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ muunnelmia vallitsevien esiintymien ollessa fluoriapatiittia, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Fluoriapatiitti on luonnonmuodossaan erittäin liukenematon ja sitä on kemiallisesti käsiteltävä hapolla fosforin muuttamiseksi liukoiseen muotoon. Raakafosfaatin päämarkkinat ovat raaka-aineena lannoitteiden valmistukseen, vaikka huomattavia markkinoita esiintyy "elintarvikelaatua olevalla fosforihapolla. Lannoiteteollisuudessa fosforipitoisuuteen viitataan normaalisti P_2O_5 -ekvivalenttina, eikä alkuainefosforipitoisuutena.

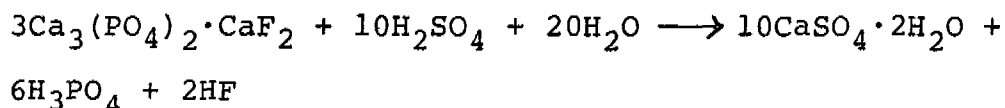
Yksinkertaisin raakafosfaatin käsittely fosforin tekemiseksi käyttökelpoiseksi kasviravinteena on hapottaa rikkihapolla

normaalin superfosfaatin tuottamiseksi seuraavasti:



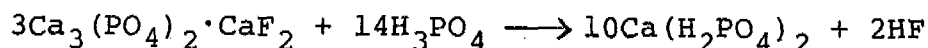
Tämän prosessin haittana on materiaalin käsittely siten, että P_2O_5 -ekvivalentti tuotteessa on tavallisesti keskimäärin vain n. 20,00 %; ts. pääaineosa on kalsiumsulfaatti, jolla ei ole oleellisesti mitään arvoa tuotteena.

Toinen fosfaattilannoiteteollisuudessa käytetty menetelmä on "märkäprosessi"-fosforihapon valmistus, jossa käytetään suhteellisen laimeaa rikkihappoa, mutta riittävä määrä fosforihapon vapauttamiseksi seuraavasti:



Näin saadun "vihreän" fosforihapon, jota nimitetään vihreäksi sen väristä johtuen, väkevyys on normaalisti n. 32,00 % P_2O_5 -ekvivalenttina, joka voidaan väkevöidä haihduttamalla suuremmiksi vahvuuksiksi. Tämän prosessin haittoja ovat pitkä viipymisaika ja vaiheet, joita vaaditaan sopivankokoisten kipsikiteiden muodostumiseen suodattamisen helpottamiseksi, fosforihappokierron tarve reaktion helpottamiseksi ja suuri laitteisto, joka vaaditaan erittäin syövyttävissä olosuhteissa kipsin erottamiseen fosforihaposta ja suhteellisen laimean fosforihapon väkevöimiseen pitoisuuksiin, joita kaupallisesti normaalisti käytetään.

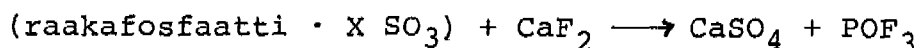
Markkinoilla nykyään oleva pääfosfaattilannoite on kolmois-superfosfaatti, joka on valmistettu raakafosfaatin reaktiolla väkevän märkäprosessifosforihapon kanssa seuraavasti:



Tuotteen P_2O_5 -ekvivalentti on normaalisti n. 47,00 %. Prosessin päähaitta on se, että reagenssiksi vaaditaan suhteellisen kallista fosforihappoa ja suhteellisen suuria määriä kalsiumia ja muita epäpuhtauksia on vielä mukana tuotteessa. Kosteuden ja piihapon läsnäollessa, joita tavallisesti on mukana, HF reagoi edelleen muodostaen tuotteita, joilla on mitätön arvo.

Fosforihappoa voidaan tuottaa myös sähköuunialkuainefosforin kautta raakafosfaatin suoralla pelkistyksellä, mitä seuraa fosforin hapetus P_2O_5 :ksi ja sen jälkeinen hydrolyysi H_3PO_4 :ksi. Tässä teknologiassa esiintyy kuitenkin suuria taloudellisia epäkohtia, koska suuria määriä sähköenergiaa kulutetaan ja vaaditaan kalliita korkean lämpötilan uuneja.

Vaihtoehtoinen prosessi (US-patentti n:o 3 402 019), jota ilmeisesti ei ole kaupallistettu, on ehdotettu ja siinä raakafosfaatti saatetaan kosketukseen SO_3 :n kanssa, kalsiumfluoridia (tai muuta metallifluoridia) lisätään, asetetaan suljettuun säiliöön, kuumennetaan useita tunteja $200-600^{\circ}C$:ssa ja reaktiotuotteet johdetaan sitten ulos ja otetaan talteen, yleensä seuraavan reaktion mukaisesti:



Höyrymäisestä tuotteesta, joka sisältää fosforioksifluoridia, fosforihappi ja fluorivetyhappo voidaan ottaa talteen hydrolyysillä. Jos piitä sisältäviä yhdisteitä on läsnä, piitetrafluoridia, vaikka sillä on rajoitettu kaupallinen arvo, voidaan myös ottaa talteen.

Fosforyylifluoridin ja difluorifosforihapon valmistusta käsittelemällä fosfaattilähteitä, kuten raakafosfaattia, fosforihappoa ja metallifosfaatteja fluorisulfonihapolla, on kuvattu US-patentissa n:o 3 428 422. US-patentti n:o 3 429 659 koskee samojen haihtuvien fosforiyhdisteiden valmistusta fluorisulfonaattisuolasta, kun taas US-patentissa n:o 3 592 594 kuvataan fosforipentafluoridin valmistusta fosforyylifluoridista käsittelemällä rikkiatrioksidilla ja fluorivedyllä.

Tämän keksinnön eräänä tarkoituksena on erottaa fosfori mal-
mista haihtuvina yhdisteinä, jotka kyetään hydrolysoimaan
tai hydrolysoimaan ja hajottamaan termisesti niin, että fos-
foria sisältävät höyryt saadaan suhteellisen vapaina vähem-
män haihtuvista jäännöskomponenteista, kuten rikkihaposta,
kalsiumsulfaattista ja piihaposta, mikä sallii näin korkealaa-
tuisen fosforihapon ja fluorivedyn tuotannon.

Keksinnön lisätarkoituksena on suuresti yksinkertaistaa laitteistoa, joka vaaditaan fosforihapon valmistukseen, eli-minoimalla fosforihapon kierron, kiteiden kasvatusongelmat, syövyttävät laimeat hapot, haihdutusvaatimukset fosforihappo-pitoisuuden väkevöimiseksi ja vaikeudet ja kustannukset, jotka liittyvät fosforihapon suhteellisen pienten tilavuus-määrien tehokkaaseen talteenottoon tilaa vievästä kalsium-sulfaattijäännöstuotteesta, erottamalla fosforisisältö höy-rynä eikä nestemäisenä fosforihappoliuoksena, mikä on luon-teenomaista märkäprosessissa.

Menetelmä fosforihapon valmistamiseksi, jossa saatetaan raemainen kalsiumfosfaattimateriaali kosketukseen riittävän ylimäärän kanssa fluorisulfonihappoa kontrolloidun vesimäärän läsnäollessa materiaalin fosfaattisisällön muutta-miseksi haihtuvaksi fosforipentafluoridiksi ja fosforioksi-fluoridiksi sekä difluorifosforihapoksi, erotetaan sen jälkeen haihtuvat fosforiyhdisteet reagoimatto-masta ylimääräisestä fluorisulfonihaposta ja jäännösaineesta, erotetaan reagoimaton fluorisulfonihappo jäännösaineesta ja palautetaan erotettu fluorisulfonihappo takaisin kalsiumfos-faattimateriaalin käsittelemiseksi, hydrolysoidaan fosforipentafluoridi, fosforioksifluoridi ja difluorifosforihappo ortofosforihapon ja fluorivedyn tuot-tamiseksi, tai vaihtoehtoisesti hydrolysoidaan haihtuvat fosforia sisältä-vät höyryt mono-fluorifosforihapoksi, joka pyrolysoidaan metafosforihapoksi ja fluorivedyksi, ja yhdistetään fluorivety rikkiatrioksidin kanssa fluorisulfoni-hapon muodostamiseksi prosessia varten.

Aineena oleva menetelmä koskee pääasiassa parannettua menetel-mää käsitellä fosfaattimalmeja, mukaanluettuna fluoriapa-tiitti, fluorisulfonihapon ylimäärillä ja pienillä määrillä vettä, jossa menetelmässä 98,0 % tai enemmän fosforista va-pautuu malmista, pääasiassa fosforipenta^{flu}oridin ja fosfori-oksifluoridin muodossa. Nämä haihtuvat yhdisteet on helppo hydrolysoida fluorivetyhapoksi ja ortofosforihapoksi tai ne voidaan hydrolysoida fluorivedyksi ja mono-fluorifosforihapok-si, joka voidaan pyrolysoida meta-fosforihapoksi ja fluorive-

dyiksi. Piidioksidia ei kiinnity huomattavasti fluorisulfonihappoon, joten osa malmin fluoridisisällöstä voidaan vapauttaa myös fluorivetynä. Näistä lähteistä saadun hydratoitumattoman fluorivedyn annetaan reagoida rikkitrioksidin kanssa fluorisulfonihapon täydennykseen vaaditulla tavalla niin, että prosessi kuluttaa oleellisesti vain sen rikkitrioksidin, joka tarvitaan reaktioon malmikiven kanssa. Fluorisulfonihapon ylimäärät otetaan talteen ja palautetaan takaisin prosessiin.

Laboratoriossa on osoitettu, että ainakin hivenmäärät vettä ovat välttämättömiä reaktioiden katalysoimiseksi. Lisäämällä veden määrää suositetaan fosforipentafluoridin tuotantoa.

Tässä keksinnössä selostettu prosessi johtaa fosforihapon talteenottoihin, jotka lähestyvät 100,00 %:a malmissa olevasta fosforista, kun taas talteenotot US-patentin n:o 3 428 422 menetelmässä olivat vain luokkaa 50,00 - 70,00 % malmissa olevasta mahdollisesta fosforista, mikä puhuu sitä vastaan, että tässä patentissa selostetulla menetelmällä olisi kaupallista merkitystä fosforihapon valmistuksessa. Itse asiassa fosforihapon ehdotettu käyttö lähtöaineena haihtuvien fosforiyhdisteiden valmistuksessa osoittaa selvästi, että fosforihapon valmistus ei ollut US-patentin n:o 3 428 422 suojapiirissä.

Fluoriveden palauttaminen takaisin prosessiin ja fluoriapatiittimalmista tuotetun fluorivedyn käyttö prosessihäviöiden korvaamiseen ovat asianmukaisia fosforihappojen valmistuksen taloudellisuudelle. Oleelliset ylimäärät fluorisulfonihappoa malmiin nähden ovat välttämättömiä fosforin tehokkaalle talteenotolle haihtuvien yhdisteiden muodossa verrattuna US-patentin n:o 3 428 422 mukaiseen menetelmään, jossa käytetään mieluummin fluorisulfonihapon vajausta. Ylimääräisen fluorisulfonihapon talteenotto ja kierrätys ovat välttämättömiä taloudelliselle fosforihappoprosessille.

Menetelmässä, jota kuvaamme, opetetaan pääasiassa fosforipentafluoridin ja fosforioksifluoridin valmistusta. Molemmat nämä yhdisteet ovat erittäin haihtuvia ja helposti hydroly-

soitavia, kun taas difluorifosforihappoyhdiste, jota valmistetaan US-patentissa n:o 3 428 422 kuvatulla menetelmällä, tislataan puhtaana aineena vain alipaineessa. Pääasiassa näiden kahden haihtuvan fosforiyhdisteen tuotanto puheena olevalla menetelmällä saavutetaan fluorisulfonihapon ylimäärillä ja veden lisäyksellä reaktioon.

US-patentissa n:o 3 428 422 nähdään suositeltavaksi saattaa fosfaattilähteen kuuma kerros kosketukseen fluorisulfonihapon kanssa höyryfaasissa mieluummin 350°C :ssa, kun taas tässä keksinnössä kuvatussa menetelmässä uutetaan raakafosfaatti nestemäisen fluorisulfonihapon ylimäärien läsnäollessa lähellä sen kiehumispistettä ($165,5^{\circ}\text{C}$ normaalipaineessa), minkä uskotaan olevan vastuussa fosforisisällön haihtuvuuden suuresta hyötysuhteesta. Reaktio on suositeltavaa suorittaa lämpötilassa välillä n. $150-300^{\circ}\text{C}$.

Keksintö, että fosforipentafluoridia voidaan valmistaa suoraan fosfaattimalmista saattamalla se kosketukseen fluorisulfonihapon ylimäärien kanssa veden läsnäollessa, yksinkertaistaa fosforipentafluoridin valmistusta verrattuna tavanomaiseen halogeenivaihtoprosessiin tai kuten on selostettu US-patentissa 3 592 594, muodostamalla fosforyylifluoridi-rikkitrioksidididduktia.

Kyseessä olevan keksinnön toteutusmuodossa ylimäärin fluorisulfonihappoa ja rakeista raakafosfaattia yhdistetään lietteen muodostamiseksi. Vaikka malmin reaktio fluorisulfonihapon kanssa suoritetaan tehokkaammin lietteenä, on ymmärrettävää, että malmihiukkaset voidaan helposti dispergoida kokaroitumisen minimoimiseksi siirtämällä malmihiukkaset suspensiona höyryssä tai kaasussa, kuten höyrystetyssä fluorisulfonihapossa, fluorivedyssä tai rikkitrioksidissa kosketukseen lieteväliaineiden kanssa imurin tai muun mekaanisen laitteen avulla hyvän jakautumisen, tehokkaan kosketuksen ja fosforiyhdisteen suuren talteenoton varmistamiseksi. Kontrolloidun vesimäärän luokkaa yhdestä kahdeksaan paino-osaa läsnäolo kalsiumfosfaatista laskettuna (mukaanluettuna se, joka on kosteutena raakafosfaatissa, reaktion sivutuotteissa ja lisätty vetenä) edistävät fosforipentafluoridin tuotantoa. Reaktio voidaan suorittaa kuumentamalla reagenssit jäljellä

olevan fluorisulfonihapposeoksen kiehumispisteeseen. Kiehuminen auttaa poistamaan haihtuvan fosforipentafluoridin ja fosforioksifluoridin systeemistä. Haihdutettu fluorisulfonihappo voidaan erottaa haihtuvista fosforiyhdisteistä fraktioimalla uudelleenkäytettäväksi prosessissa. Ylimääräinen fluorisulfonihappo ja rikkihappo erotetaan jäännösaineesta ja fluorisulfonihappo otetaan talteen tislamalla kierrätettäväksi malmikäsittelyyn. Rikin poltosta rikkitrioksidin valmistusprosessissa saatu lämpö on suuren lämpö määrän lähde, jota voidaan käyttää fluorisulfoni- ja rikkihapon höyrystämiseen kalsiumsulfaattijäännösaineesta.

Fosforin talteenotto malmista haihtuvien fosforiyhdisteiden muodossa ylittää 98,0 % malmissa olevasta fosforista, kun fluorisulfonihapon ja malmin lietteen annetaan reagoida lähellä fluorisulfonihapon kiehumispistettä ($165,5^{\circ}\text{C}$ normaali-paineessa). Fluorisulfonihapon ja malmin kalsiumfosfaattisäällön välinen suhde on luokkaa 2-8 paino-osaa, jotta varmistettaisiin fosforin oleellisesti täydellinen höyrystyminen haihtuvana yhdisteenä.

Fosforipentafluoridi, fosforioksifluoridi ja difluorifosforihappo, mikäli sitä on läsnä, hydrolysoidaan sitten fluorivetyä ja ortofosforihapon saamiseksi. Hydrolyysi suoritettiin laboratoriossa 80,0 %:sen fosforihapon kiehumispisteessä, jolloin fluorivety poistui itse asiassa täydellisesti ortofosforihaposta panosmaisessa prosessissa lisäämällä vettä kiehuvaan fosforihappoon 80,0 %:n väkevyyden ylläpitämiseksi. Epäilemättä suurempia väkemyksiä voitaisiin odottaa vastavirtastriippausperaatiossa, joka soveltuisi laitoksen toimintaan.

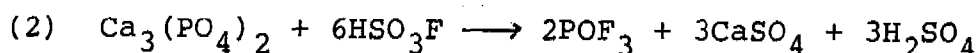
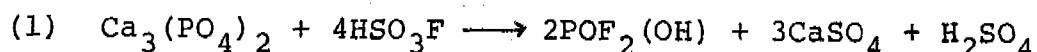
Hydrolyysistä saatu fluorivety voidaan tehdä oleellisesti vedettömäksi, mutta se pitäisi johtaa dehydratointivaiheen läpi varovaisuustoimenpiteenä ennenkuin sen annetaan reagoida rikkitrioksidin kanssa fluorisulfonihapon valmistamiseksi. Jonkin verran vettä voi olla läsnä hydrolyysin viimeisistä vaiheista. Fosforihappoa, rikkihappoa tai muuta kuivausainetta voidaan käyttää. On osoitettu, että jos hydrolyysi lopetetaan ennen päättymistään, fosforihappo, joka sisältää mono-fluori-

fosforihappoa, voidaan pyrolysoida n. 343°C:ssa vedettömän fluorivedyn ja metafosforihapon tuottamiseksi. Tällä tavoin saadaan vedetöntä fluorivetyä sekä hydrolyysistä että pyrolyysistä, mikä poistaa dehydratointivaiheen tarpeen.

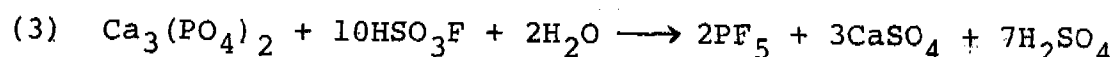
Veden ylimäärät helpottavat fosforiyhdisteiden täydellistä hydrolyysiä fluorittomaksi fosforihapoksi, mutta tuottavat tietysti fluorivedyn loppuosan (jonkin verran alle 10 %) vesiliuoksena. Tämä voidaan helposti väkevöidä tislamalla veden ja vesi-fluorivetyaseotteen erottamiseksi. Aseotrooppi voidaan palauttaa hydrolyysireaktion alkuvaiheisiin niin, että fluorivedyn talteenotto vedettömässä muodossa kierrätettäväksi fluorisulfonihapon valmistusvaiheeseen saavutetaan ilman aseotroopille tarkoitettuja erikoishydratointimenetelmiä.

Näihin aloihin peräytyneille on ilmeistä, että menetelmää voidaan käyttää luufosfaatin ja vastaavien materiaalien käsittelyyn, jotka eivät sisällä huomattavia määriä fluoria tai piihappoa, fosforipentafluoridin ja fosforioksifluoridin tuottamiseksi myöhempää hydrolyysiä varten.

On osoitettu, että fluorisulfonihappo (HSO_3F) reagoi voimakkaasti kalsiumfosfaatin kanssa seuraavien kokonaisyhtälöiden mukaisesti:



Lisäämällä pieni määrä vettä reaktioprosessiin ja käyttämällä riittävästi fluorisulfonihappoa, pääasiassa fosforipentafluoridia voidaan tuottaa, kuten esitetään yhtälössä:



Koska fosforioksifluoridi ja fosforipentafluoridi ovat erittäin haihtuvia ja helposti hydrolysoitavia, ne ovat toivottavia haihtuvia fosforiyhdisteitä sisältävien kaasujen komponentteja, kun taas yhtälön (1) difluorifosforihappo on haihdutettava tyhjiössä tai alennetussa osapaineessa. Siitä sei-

kasta, että fosforioksifluoridilla ja fosforipentafluoridilla on suuri fluorisisältö, ei ole erityistä taloudellista haittaa, koska fluori hydrolysoituu helposti fluorivedyksi ja käytetään uudelleen fluorisulfonihappo-fosfaattimalmi-prosessissa.

Raakafosfaatin kosketukseen saattaminen tehdään ympäristön paineessa tai sen yläpuolella, kuten haihtuvien kaasujen käsittelylle on toivottavaa. Kosketuksessa muodostunut liete kuumennetaan fluorisulfonihapposeoksen kiehumispisteen yläpuolelle malmin uuttamiseksi fosforia sisältävien komponenttien höyrystämiseksi ja strippaamiseksi jäännöslietteestä. Ylimääräin oleva fluorisulfonihappo erotetaan ja palautetaan takaisin käsittelyyn. Jos on toivottavaa ottaa talteen rikkihappokomponentit, jäännösaine voidaan kohottaa riittävään lämpötilaan jäännökseen liittyvän rikkihapon ^{hiilidioksidin} haihduttamiseksi.

Tehtiin sarja ajoja optimilämpötilan määrittämiseksi raakafosfaatin saattamiseksi reagoimaan fluorisulfonihapon kanssa haihtuvien fosforiyhdisteiden tuottamiseksi. Jokaisessa ajossa 20 g malmin sekoitettiin lähellä huoneen lämpötilaa suunnilleen 48 g:an fluorisulfonihappoa ja annettiin reagoida tunnin ajan samalla, kun nostettiin lämpötilaa haihtuvien fosforituotteiden höyrystymisen loppuunsaattamiseksi ja fluorisulfonihapon ylimäärien talteenottamiseksi. Taulukossa n:o 1 esitetään tämän koesarjan tulokset.

Taulukko 1

Prosenttia koko fosforista

<u>Reaktio- lämpötila, °C</u>	<u>Uutettu jäännös</u>	<u>Jäännöksen vesiuute</u>	<u>Prosenttia fos- forista haihdutettu</u>
82	0,07	25,2	74,73
128	0,44	21,9	77,66
182	0,52	0,37	99,11
239	0,07	0,15	99,78
293	0,22	4,2	95,58

Tästä koesarjasta vedettiin se johtopäätös, että reaktio pitäisi suorittaa HSO_3F :n kiehumispistettä, $165,5^\circ\text{C}$ ylempänä olevassa minimilämpötilassa, mutta alle 300°C :ssa, sillä

korkeampi lämpötila osoitti, että fosforin haihtumatonta muotoa muodostui.

Se osoittaa myös että niinkin pientä fluorisulfonihapon ja malmin välistä painosuhdetta kuin 2,4 voidaan käyttää ja höyrystää tehokkaasti fosforisisältö.

Testityössä käytetyn tyypillisen Floridan apatiittimalmin analyysi jauhettuna -50 meshin kokoon, on seuraava:

<u>Malmin alkuaineanalyysi</u>		<u>Malmin likim. kemiallinen koostumus</u>	
P	15,28 %	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	77,99 %
F	3,58 %	CaF_2	7,36 %
C	0,98 %	Fe_2S_3	1,21 %
S	0,56 %	SiO_2	7,92 %
SiO_2	7,92 %	CaCO_3	8,17 %
			102,65 % *

* Kokeellisen virheen puitteissa.

Seuraavat kaksi esimerkkiä osoittavat fosforihapon tehokasta talteenottoa käytettäessä tätä parannettua menetelmää ja sen vaikutusta fosforipentafluoridin saantoon vettä lisättäessä ja ilman sitä.

Esimerkki I

20 g:an jauhettua Floridan fosfaattimalmia sekoitettiin 114,6 g fluorisulfonihappoa, joka sitten kuumennettiin kiehuvaaksi ja refluksoitui haihtuvien fosforiyhdisteiden, pääasiassa fosforipentafluoridin ja fosforioksifluoridin karkoitamiseksi. Haihtuvat fosforiyhdisteet sisälsivät 30,2 % fosforipentafluoridia ja 69,2 % fosforioksifluoridia, mikä osoittaa 100,0 %:n saantoa. Fosforin materiaalitasapainon vahvistettiin olevan kokeellisen virheen puitteissa jäännöksen fosforipitoisuuden ollessa 0,12 % verrattuna pitoisuuteen malmissa, joka oli 15,28 %. Käytetystä 114,6 g:sta fluorisulfonihappoa 37,64 g käytettiin teoreettisesti reaktiossa, kun taas 77,0 g saatiin talteen tislauksessa. Jäännöksen analyysi osoitti 99,3 %:n hyötysuhdetta käytössä ja ylimääräisen fluorisulfonihapon talteenotossa.

Nostamalla edelleen jäännöksen lämpötilaa jäännösriikkihapon höyrystämiseksi ja kondensoimiseksi talteenotto lähestyi 100,0 %:a kokeellisen virheen puitteissa sen jälkeen, kun on otettu huomioon reaktio malmin kalsiumfosfaatti-, -fluoridi- ja -karbonaattisisällön kanssa.

Malmissa käytettävissä olleesta 0,751 gramaamasta fluoria 45,2 % tuli esiin fluorivetyä sen sijaan, että olisi ollut piiyhdisteiden muodossa.

Esimerkki II

Esimerkissä I kuvattu koe toistettiin käyttäen 125,6 g fluorisulfonihappoa, johon lisättiin 2,5 g vettä sen vaikutuksen osoittamiseksi fosforipentafluoridin saantoon, kun sen annettiin reagoida 20,0 g:n kanssa malmia samalla tavoin. Haihtuvat fosforiyhdisteet sisälsivät 88,2 % fosforipentafluoridia ja 11,8 % fosforioksifluoridia. Fosforin materiaallitasapainon varmistettiin olevan koevirheen puitteissa jäännöspitoisuuden malmissa ollessa 0,0041 g verrattuna malmin fosforisisältöön, joka oli 15,28 g. Käytetystä 125,7 g:sta fluorisulfonihappoa 60,2 g käytettiin teoreettisesti reaktioon, kun taas 65,5 g otettiin talteen tislauksessa. Jäännöksen analyysi osoitti 0,07 g fluorisulfonihappoa, mikä osoittaisi suunnilleen 99,9 %:n hyötysuhdetta käytössä ja ylimääräisen fluorisulfonihapon talteenotossa.

Veden lisäyksen vaikutus tuottaa 88,2 %:n määrän fosforipentafluoridia (PF_5) verrattuna esimerkkiin I, joka tuotti 30,2 % PF_5 ilman veden lisäystä, osoittaa suhteellisen pienen vesimäärän arvoa PF_5 :n tuottamisessa pääasiallisena haihtuvana fosforikomponenttina.

Malmissa käytettävissä olleesta 0,716 g:sta fluoria 31,6 % tuli esiin fluorivetyä sen sijaan, että se olisi ollut piiyhdisteiden muodossa.

Haihtuvien fosforiyhdisteiden hydrolyysiä kuvataan seuraavissa yhtälöissä välituotteiden kautta kuin myös fluorivety- ja fosforihappolopputuotteina.

- (1) $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{POF}_3 + 2\text{HF}$
- (2) $2\text{POF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{HF}$
- (3) $\text{POF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HF}$
- (4) $\text{POF}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{POF}_2(\text{OH}) + \text{HF}$
- (5) $\text{POF}_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{POF}(\text{OH})_2 + \text{HF}$
- (6) $\text{POF}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$

Kuten yllä olevissa yhtälöissä on osoitettu, haihtuvien fosforiyhdisteiden hydrolyysi voi olla täydellinen tai osittainen. Laboratoriokokeissa on osoitettu, että hydrolyysi voidaan aikaansaada yhtälöissä (1), (4) ja (5) esitetyllä tavalla, jolloin vain vedetöntä fluorivetyä muodostuu. Lopuliseen hydrolyysiin yhtälössä (6) voi liittyä jonkin verran vesihöyryn kehitystä ja se tekee välttämättömäksi käyttää kuivausvaihetta fluorivedylle, jota käytetään fluorisulfonihapon valmistuksessa. Fosforiyhdisteiden hydrolyysiä on täydellisemmin selostanut Willie Lange ^{*}).

Suoritettiin lisäkokeita, jotta osoitettaisiin, että väkevää fosforihappoa voitaisiin valmistaa suhteellisen vapaana fluorista. Tulokset olivat tässä esitetyn kaltaiset:

^{*}) Viite "The Chemistry of Fluoro Acids".

Esimerkki III

Valmistettiin seos 36,4 g:sta 85,9 %:sta H_3PO_4 :a ja 36,9 g:sta 49,0 %:sta (suunnilleen) HF:n vesiliuosta. HF:n vesiliuos tislattiin seoksesta normaalipaineessa samalla, kun lisättiin vettä tipottain tislauskolviin hieman vähemmän kuin tislausnopeudella. Näytteitä kerättiin ja seurattiin F-ionin suhteen, kunnes F⁻ oli alle 1 ppm:n tasolla. Tisleen kokonaistilavuus oli suunnilleen 170 ml. Tisle ja tislauskolvineste analysoitiin ja niiden havaittiin olevan seuraavanlaiset:

Tisle:	HF alunperin (teoreettinen)	18,08 g
	HF otettu talteen	18,02 g
	Talteenotto (ei fosforia)	99,7 %

Kolvin jäännösneeste:

H_3PO_4 :n vesiliuos	45,0 %
F-ioni	< 1 ppm

Esimerkki IV

Difluorifosforihappoa (POF_2OH_2) käsiteltiin suunnilleen 1 moolilla vettä, jolloin kehittyi vedetöntä HF:a, kun tapahtui hydrolyysi mono-fluori-fosforihapoksi $\text{POF}(\text{OH}_2)$. Sen jälkeen lisättiin noin 4 moolia vettä ja HF:n vesiliuosta tislattiin lisäten tipottain vettä tislaukolviin tislatus veden korvaamiseksi suurin piirtein. Kun tislauks oli lopetettu, tislaukolvin jäännöksen havaittiin olevan 78,0 %:sesti H_3PO_4 :n vesiliuosta, jossa oli 12,6 ppm fluoridi-onia. Tislauks H_3PO_4 :n edelleen väkevöimiseksi olisi edelleen pienentänyt fluoriditasoa.

Tehtiin testikokeilu mono-fluorifosforihapon pyrolysoinnista 343°C :ssa, joka yhdiste on fosforipentafluoridin ja fosforioksisfluoridin hydrolyysin välituote. Terminen pyrolyysi johti fluorittomaan meta-fosforihappoon ja fluorivetyyn.

Ne jotka ovat perehtyneet fosforihapon valmistukseen kalsiumfosfaatti-raaka-aineista, tietävät, että muodostuu lukuisia satunnaisia epämieluisia kaasuja, kuten hiilidioksidia, piitetrafluoridia ja malmin mukana syötettyjä inerttejä yhdisteitä, jotka on erotettava prosessista. Nämä epämieluisat kaasut poistuvat reaktiovyöhykkeestä haihtuvien fosforikaasujen virrassa, joka sisältää fosforipentafluoridia ja fosforioksisfluoridia ja ne on välttämättä erotettava ennen hydrolyysiä fosforipentafluoridista ja fosforioksisfluoridista, mikäli jompi kumpi tai molemmat näistä kahdesta haihtuvasta fosforikaasusta ovat toivottuja lopputuotteina. Epämieluisat kaasut voidaan erottaa helpommin hydrolyysin jälkeen, kun fosforihappo on toivottu lopputuote.

Seuraava kiehumispisteiden taulukko auttaa ymmärtämään toivotuimman kohdan prosessissa näiden epämieluisien kaasujen erottamiseen:

<u>Yhdiste</u>	<u>Kiehumispiste</u>
HF	+ $19,5^\circ\text{C}$
CO_2	- 78°C
SiF_4	- $95,5^\circ\text{C}$
HSO_3F	+ $165,5^\circ\text{C}$
POF_3	- $39,1^\circ\text{C}$
PF_5	- $84,5^\circ\text{C}$

On ilmeistä, että epämieluisat kaasut on erotettava POF_3 :sta ja PF_5 :sta kun niitä tuotetaan lopputuotteina. Hydrolyysin jälkeen haihtuvat epämieluisat kaasut tulevat olemaan hydrolyysivaiheesta tulevassa kaasumaisessa fluorivetyvirrassa, jossa vaiheessa suhteellisen haihtumaton fosforihappo on valmistettu. HF :n kiehumispiste ($19,5^\circ\text{C}$) tekee mahdolliseksi kondensoida ja alijäähdyttää sen helposti niin, että epämieluisat kondensoitumattomat kaasut voidaan laskea ulos ilman fluorivedyn merkittävää häviötä.

Nämä epämieluisat haihtuvat kaasut voidaan vielä helpommin erottaa HF :n ja SO_3 :n reaktion jälkeen fluorisulfonihapon muodostamiseksi ~~tapaturvan reaktion jälkeen~~ johtuen sen oleellisesti korkeammasta kiehumispisteestä ($165,5^\circ\text{C}$) ellei lämmöllä, joka syntyy suorassa kosketuksessa fluorivedyn ja rikkitrioksidin reaktiosta fluorisulfonihapon muodostamiseksi, ole taloudellista merkitystä prosessille. Kuitenkin nykyisillä polttoainekustannuksilla huomattavalla lämmön vapautumisella fluorisulfonihapon valmistuksessa havaitaan tavallisesti olevan taloudellista merkitystä suuremmissa teollisuuslaitoksissa. Tämä lämmön vapautuminen voidaan helpommin käyttää hyväksi HF :n ja SO_3 :n suoralla kosketuksella reaktio- tai höyrystysvaiheessa. Näiden kaasujen looginen erotuskohta on tällöin välittömästi hydrolyysivaiheen jälkeen fraktioimalla HF :stä niiden poistamiseksi ja kierrätteeseen kerääntymisen välttämiseksi prosessissa.

Kun rikkitrioksidin valmistusprosessit sijaitsevat sopivasti, reaktio fluorivedyn kanssa fluorisulfonihapon muodostamiseksi voidaan toteuttaa analogisella tavalla rikkihapon valmistuksen kanssa, mikä tekee mahdolliseksi typen ja muiden inerttien aineiden erottamisen fluorisulfonihaposta ja näin ollen välttää tarpeen suorittaa vaikeamman rikkitrioksidin erottamisen niistä inerteistä aineista, jotka on syötetty rikin polttovaiheeseen.

Kalsiumfosfaattimalmit sisältävät usein hiilipitoista ainetta, karbonaatteja ja pii- ja fluoriyhdisteitä. Fosfaattimalmien jalostukseen perehtyneille on ilmeistä, että kalsinointi- ja fluorinpoistovaiheesta malmin esikäsittelyssä on

hyötyä reagenssikulutuksen pienentämisessä ja epämieluisien kaasumaisten tuotteiden eliminoimisessa ennen pääprosessivaiheita. On erityisen edullista kalsinoida malmi tässä prosessissa hiilipitoisen materiaalin minimoimiseksi, mikä pienentää fluorisulfonihapon ja rikkitrioksidin kulutusta. Vaikka edellä oleviin määrityksiin liittyvillä kokeilla on rajoitettu suojapiiri, on ymmärrettävä, että reaktiot voidaan suorittaa laitostarkoituksiin kohtuullisissa paineissa, kuten on ilmoitettu teknilliselle konstruktiolle ja että käytettyjä fluorisulfonihapon ylimääriä voidaan muuttaa tuotteen talteenoton kokonaistalouden ja kiertomateriaalin kustannusten määräämällä tavalla.

Näihin kemian tekniikan aloihin perehtyneille on myös selvää, että rikkitrioksidin ja fluorisulfonihapon valmistukseen kuin myös haihtuvien fosforiyhdisteiden hydrolyysiin liittyy huomattavaa lämmön vapautumista, jota voidaan käyttää prosessissa suoran tai epäsuoran kosketuksen kautta reaktion, höyrystyksen ja fraktioinnin suorittamiseen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä fosforihapon valmistamiseksi käsittelemällä kalsiumfosfaattimateriaalia fluorisulfonihapolla, t u n n e t t u siitä, että saatetaan kalsiumfosfaattimateriaali kosketukseen riittävän ylimäärän kanssa fluorisulfonihappoa riittävän vesimäärän läsnäollessa reaktioiden katalysoimiseksi ja suorittamiseksi, joilla muutetaan fosfaattisisältö pääasias-
sa fosforipentafluoridiksi ja fosforioksifluoridiksi; sen jälkeen erotetaan haihtuvat fosforiyhdisteet ylimääräises-
tä fluorisulfonihaposta ja jäännösaineesta, ja hydrolysoi-
daan fosforipentafluoridi ja fosforioksifluoridi fosforihapon ja fluorivedyn muodostamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosforipentafluoridin tuotantoa säädetään reaktios-
sa läsnäolevan veden määrällä.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysistä saatu fluorivety yhdistetään rikki-
trioksidiin fluorisulfonihapon muodostamiseksi prosessia varten.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fluorisulfonihapon muodostumislämpöä käytetään
lämmön aikaansaamiseen prosessia varten.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoimaton ylimääräinen fluorisulfonihappo haihdu-
tetaan jäännösmateriaalista haihtuvien fosforiyhdisteiden kanssa ja erotetaan sen jälkeen palautettavaksi takaisin pro-
sessiin.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoimattoman ylimääräisen fluorisulfonihapon annetaan jäädä jäännösaineeseen ja erotetaan myöhemmin siitä
käytettäväksi uudelleen prosessissa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty fluorisulfonyhapon määrä on 2-8 kertaa kalsiumfosfaatin painomäärä.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila pidetään välillä 150-300°C.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jopa yksi paino-osa vettä kahdeksaa paino-osaa kohti kalsiumfosfaattia on läsnä reaktiossa materiaalin fosfaattisisäallön muuttamiseksi suurelta osin fosforipentafluoridiksi.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fluorisulfonyhapon ylimäärä on riittävä lietteen muodostamiseen.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fluorisulfonyhappoa keitetään höyryjen aikaansaamiseksi sekoittamaan reagensseja ja tislamaan haihtuva fosforipentafluoridi ja fosforioksikloridi pois lietteestä.
12. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysistä saatu kosteutta sisältävä fluorivetydehydroidaan ennen sen saattamista kosketukseen rikkitrioksidin kanssa fluorisulfonyhapon muodostamiseksi prosessia varten.
13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysissä käytetään ylimäärin vettä ja vesiylimäärä otetaan talteen fluorivedyn vesiliuoksena; sanottu fluorivedyn vesiliuos tislataan veden ja vesi-fluorivetyaseotroopin erottamiseksi, ja sanottu aseotrooppi palautetaan hydrolyysin alkuvaiheisiin ainakin osan hydrolyysissä tarvittavan veden syöttämiseksi.
14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysivaiheesta saatu fluorivety kondensoidaan satunnaisten, epämieluisien kaasujen erottamiseksi hydrolyysituotteista.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US 3.428.422 CC01Q-25/10; 3.429.659 CC01Q-25/10)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.