



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

213 473 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 12 80

(21) PV 8813-80

(51) Int. Cl.³ B 08 B 3/04

(40) Zverejnené 10 09 81

(45) Vydané 01 03 84

(75)

Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.,
TEREN JÁN ing.,
NÁDVORNÍK ROBERT ing.CSc.,
OBRŽÁLKOVÁ JANA ing.,
HERMANN LUBOŠ, BRATISLAVA

(54) Spôsoby čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej

Spôsob čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej cez dihydrogénfosforečnan urónia, pripravený z močoviny a extrakčnej kyseliny fosforečnej reakciou dihydrogénfosforečnanu urónia v prítomnosti vody s formaldehydom tak, že na každý mól močoviny pripadá 0,5 až 1,5 mólu s výhodou 0,9 až 1,1 mólu formaldehydu a prečistená kyselina trihydrogénfosforečná sa od reakciou vytvoreného močovinoformaldehydového kondenzátu oddelí sedimentáciou, odstredení alebo filtráciou.

Vynález sa týka spôsobu čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej cez kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia - fosforečnan močoviny, reakciou s formaldehydom.

Jedným z najzávažnejších problémov pri výrobe fosforečných solí, krmných fosfátov, detergentov a tiež kvapalných viaczložkových hnojív je zabezpečenie vyhovujúcej kvality kyseliny fosforečnej.

Rozpustné prímеси, predovšetkým kationické /Fe, Al, Mg, As, Se a iné/ a nerozpustené, suspendované nečistoty často znemožňujú priame spracovanie extrakčnej kyseliny fosforečnej na fosforečné soli, krmné fosfáty, detergenty a kvapalné viaczložkové hnojivá bez jej predchádzajúcej úpravy. Odborná a patentová literatúra je bohatá na procesy čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej od kalotvorných, najmä kationických nečistôt. Okrem veľkého počtu priamych čistiacich procesov založených na vysolení týchto nečistôt organickými rozpúšťadlami sú prepracované i nepriame procesy rafinácie extrakčnej kyseliny fosforečnej využívajúce jej schopnosť tvoriť s močovinou kryštalickú adičnú produkty. V prvom stupni sa reakciou močoviny s kyselinou trihydrogénfosforečnou pripraví adukt dihydrogénfosforečnanu urónia $/CO/NH_2/NH_3H_2PO_4/$, pri kryštalizácii ktorého sa podstatná časť kationických nečistôt kumuluje v kryštalizačnom lúhu /Villard A. : Franc.patent 2 264 774 /1975//. Z kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia obsahujúceho len malú časť kationických prímеси sa prečistená kyselina trihydrogénfosforečná uvoľňuje konverziou $/CO/NH_2/2 NH_3H_2PO_4/$ s kyselinou dusičnou /Franc.patent 2 264 774, Mc Cullough J.F.: US patent 3 967 948 /1976//, pričom získaný dusičnan močoviny sa spracováva amoniakom na kvapalné dusíkaté hnojivo. Trihydrogénfosforečnú kyselinu možno z aduktu $/CO/NH_2/2 NH_3H_2PO_4/$ uvoľniť aj kyselinou šťavelovou, pričom vedľajší produkt oxalát močoviny sa termicky spracováva na oxamid, ktorý je cenným dusíkatým hnojivom /US pat. 4 169 882 /1979//.

Uvedené spôsoby izolácie čistej trihydrogénfosforečnej kyseliny za použitia kyseliny dusičnej kladú nároky na voľbu konštrukčného materiálu technologického zariadenia s ohľadom na jeho koróznú odolnosť alebo v prípade použitia kyseliny šťavelovej na relatívne obmedzenú dostupnosť suroviny v potrebných množstvách.

Popísané nevýhody čistiacich procesov v plnej miere rieši spôsob čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej podľa vynálezu.

Teraz sa zistilo, že kyselinu fosforečnú obdobnej čistoty ako uvádzajú spomenuté práce možno získať spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia pripravený reakciou močoviny a extrakčnej kyseliny fosforečnej sa po separácii od kryštalizačného lúhu nechá reagovať v prítomnosti vody s formaldehydom tak, že na každý mól močoviny pripadá 0,5 až 1,5 mólov s výhodou 0,9 až 1,1 mól formaldehydu a prečistená kyselina fosforečná sa oddelí od vytvoreného močovino-formaldehydového kondenzátu sedimentáciou, odstránením alebo filtráciou.

Kryštalický dihydrogénfosforečnan močoviny získaný v prvom stupni z extrakčnej kyseliny fosforečnej a močoviny sa po oddelení od kryštalizačného lúhu rozpustí alebo disperguje vo vode pri teplote 20 °C až 60 °C a k roztoku alebo suspenzii obsahujúcej len malý podiel nečistôt sa pridá formaldehyd, pričom vzniká močovinoformaldehydový kondenzát a voľná tri-

hydrogénfosforečná kyselina. Reakcia je mierne exotermická a prebieha prakticky autotermne.

Nastavením vzájomných pomerov medzi močovinou a formaldehydom, možno pri vhodnom obsahu vody v sústave získať okrem prečistenej kyseliny fosforečnej močovinoformaldehýdový kondenzát vo forme jemnozrnej zrazeniny, ktorý pri kondenzácii strháva a na svojom povrchu adsorbuje aj koloidne rozptýlené organické nečistoty ako aj zvyšok dispergovaných anorganických nečistôt. Výhodou spôsobu čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej podľa vynálezu je, že umožňuje získať kyselinu fosforečnú súčasne chemicky i fyzikálne prečistenú, zbavenú nielen rozpustných ale aj koloidne rozptýlených a suspendovaných nerezpustných prímesí.

Veľkou výhodou navrhovaného čistiacoho procesu je, že predstavuje bezodpadový technologický proces, pretože vedľajším produktom je močovinoformaldehýdový kondenzát, ktorý je cenným hnojivom obsahujúcim pomaly sa uvoľňujúci dusík a fosfor. Močovinoformaldehýdový kondenzát vznikajúci pri čistiacom procese je možné priamo aplikovať vo forme prášku, tvarovaných hnojív alebo suspenzií, bez predchádzajúceho mletia.

Kryštalizačný lúh možno s formaldehydom a amoniakom, prípadne hydroxidom draselným spracovať na suspenzné NP, NPK hnojivo v zmysle A.O.Š.FV 8838 - 80. Druhou možnosťou využitia kryštalizačného lúhu je konverzia s formaldehydom za vzniku močovinoformaldehýdového kondenzátu a čiastočne prečistenej kyseliny trihydrogénfosforečnej, ktorú možno vraciť do procesu prípravy fosforečnanu močoviny.

Spôsob čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej podľa vynálezu je technologicky nenáročný proces, nevyžaduje zvýšené teploty ani tlaky, pričom požiadavky na technologické zariadenie sú minimálne.

Nespornou výhodou navrhovaného čistiacoho procesu je surovinová aj cenová dostupnosť potrebnej reakčnej zložky - formaldehydu.

Uvedené príklady čistiacoho procesu objasňujú ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1.

Do banky opatrenej intenzívnym miešaním a teplomerom sa predložilo 519,09 hmotových dielov extrakčnej kyseliny fosforečnej čierneho typu s následovným zložením:

54,69 % celkového P_2O_5

0,499 % Fe

0,310 % Al

Za stáleho miešania sa postupne zadávkovalo 240,2 hmotových dielov kryštalickej močoviny, reakčná zmes sa miešala 1 hodinu a potom sa nechala voľne vychladnúť. Vylúčený kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia sa oddelil do kryštalizačného lúhu filtráciou cez Büchnerov lievnik. Zloženie dihydrogénfosforečnanu urónia po vysušení bolo nasledovné:

42,63 % P_2O_5

17,32 % dusíka amidického

0,063 % Fe

0,096 % Al

0,80 % H_2O .

200 hmotových dielov kryštallického fosforečnanu močoviny sa pridalo ku 93,5 hmotovým dielom vody pri teplote $50^{\circ}C$ a za stáleho miešania sa zadávkovalo 103,1 hmotových dielov technického formaldehydu obsahujúceho 36,84 % CH_2O . Po 2 hodinách miešania sa močovinoformaldehýdový kondenzát vylúčená vo forme jemnozrnej kryštallickej zrazeniny oddelil filtráciou od čirej, fyzikálne i chemicky prečistenej kyseliny fosforečnej, zelenej farby, ktorá obsahovala :

31,8 % P_2O_5 celkového

0,035 % Fe

0,050 % Al

menej ako 0,08 % CH_2O ,

0,17 % N NH_2

čo zodpovedá 87,9 %-nému stupňu vyčistenia kyseliny od Fe, alebo 72,2 %-nému stupňu vyčistenia od Al.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob čistenia extrakčnej kyseliny fosforečnej cez dihydrogénfosforečnan urónia , pripravený z močoviny a extrakčnej kyseliny fosforečnej vyznačený tým, že dihydrogénfosforečnan urónia sa nechá reagovať v prítomnosti vody s formaldehydom tak, že na každý mól močoviny pripadá 0,5 až 1,5 mólu, s výhodou 0,9 až 1,1 mólu formaldehydu a prečistená kyselina trihydrogénfosforečná sa od reakciou vytvoreného močovinoformaldehýdového kondenzátu oddelí sedimentáciou, odstredením alebo filtráciou.