

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238274**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428687**

(51) Int.Cl.  
**C01B 25/238 (2006.01)**  
**C01B 25/234 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **28.01.2019**

(54)

**Sposób oczyszczania kwasu fosforowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**10.08.2020 BUP 17/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**02.08.2021 WUP 18/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY  
CHEMICZNE POLICE SPÓŁKA AKCYJNA,  
Police, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PRZEMYSŁAW ŁOŚ, Warszawa, PL  
ANETA ŁUKOMSKA, Warszawa, PL  
JAKUB LACH, Warszawa, PL  
KAMIL WRÓBEL, Warszawa, PL  
IZABELLA JASIŃSKA, Stobno, PL  
MONIKA ZIENKIEWICZ, Mierzyn, PL  
AGNIESZKA BELCYR, Szczecin, PL**

**PL 238274 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania kwasu fosforowego z zanieczyszczeń jonami metali, zwłaszcza metali ciężkich, z roztworów przemysłowych. Procesowi temu można poddawać zanieczyszczone roztwory zawierające kwas fosforowy pochodzący z procesu ługowania fosforytów i apatytów, przeznaczone do produkcji nawozów sztucznych lub innych związków zawierających fosfor kwasu fosforowego pochodzącego z procesu ługowania fosforytów i apatytów, przeznaczonego do produkcji nawozów sztucznych lub innych związków zawierających fosfor.

Średnia zawartość pierwiastków śladowych w nawozach bazujących na kwasie fosforowym wymieniona w malejącej kolejności jest następująca: Cd < Cu < Pb < Ni < Zn. Pod względem największej toksyczności i najwyższej zdolności do mobilności w glebie największe zagrożenie dla biosfery stanowi kadm, dlatego bardzo istotne jest usuwanie tego pierwiastka z nawozów fosforowych i surowców do ich produkcji.

Z danych literaturowych wynika, że w ostatnich latach nie nastąpił istotny rozwój technologii dotyczących odkadniania fosforytów. W publikacjach B. Cichy, H. Jaroszek, A. Paszek, A. Tarnowska, CHEMIK 2014, 68, 10, 837–842; Decadmiation Workshop, Fertilizer International, 458, January-February 2014; Terry L. Roberts, Procedia Engineering, 2014, 83, 52–59, opisano metody usuwania kadmu z surowca fosforowego. Istnieją dwie realne możliwości zmniejszania zawartości kadmu w nawozach fosforowych: oczyszczanie surowca fosforowego przed przeróbką lub oczyszczanie półproduktu (ekstrakcyjny kwas fosforowy). Obie wymagają przerobu dużych strumieni zawierających relatywnie małe ilości kadmu, dlatego, choć wydajne, wiążą się ze znacznymi kosztami.

Efektywną metodą usuwania kadmu z surowca fosforowego jest kalcynacja, a postać, w jakiej usuwany jest kadm zależy od warunków ogrzewania. Proces ten był przez pewien czas stosowany w przemyśle do oczyszczania fosforytu Nauru ze względu na specyfikę jego składu. Kalcynacja może prowadzić do zmniejszenia reaktywności fosforytu i emisji kadmu do atmosfery i obecnie jest uznawana za nieekonomiczną.

Wśród metod usuwania kadmu z kwasu ekstrakcyjnego, najczęściej wymieniane są: współstrącanie, strącanie, ekstrakcja i wymiana jonowa. Obecnie brakuje informacji o ich wdrożeniach na skalę przemysłową w produkcji nawozów.

Aktualnie prezentowane na świecie technologie zmniejszania zawartości kadmu w nawozach mineralnych pokazują, że w ciągu ostatnich 30 lat nie dokonał się w tej kwestii istotny postęp. Przedstawiane metody dotyczą głównie badań laboratoryjnych, których przydatność technologiczna i efektywność ekonomiczna jest trudna do oceny.

Metoda elektrochemicznego odkadniania z wykorzystaniem katody w postaci złoża fluidalnego została przedstawiona w opisie patentowym US 4,975,162. Metoda ta jednak nie znalazła zastosowania praktycznego głównie ze względu na skomplikowany i kosztowny charakter elektrolizy z zastosowaniem złoża fluidalnego.

Z polskiego opisu patentowego PL 212865 znany jest sposób otrzymywania proszków i nanoproszków miedzi metodą elektrolizy potencjostatycznej (elektrolizy z kontrolowanym potencjałem) z elektrolitów przemysłowych, także stanowiących odpady z galwanizerni, z przemysłu chemicznego, wydobywczego i hutniczego.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie metody oczyszczania kwasu fosforowego, bez konieczności stosowania kosztownych i złożonych metod oczyszczania kwasu fosforowego, często generujących dodatkowe odpady.

Nieoczekiwanie okazało się, że zanieczyszczone roztwory zawierające kwas fosforowy można skutecznie oczyszczać z jonów metali, w tym metali ciężkich, jeśli podda się je elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu, z zastosowaniem ultramikroelektrod, zespołów ultramikroelektrod lub elektrod o konwencjonalnych rozmiarach.

Sposób oczyszczania kwasu fosforowego z jonów metali, zwłaszcza metali ciężkich, z elektrolitów przemysłowych, przez elektrochemiczne osadzanie metali, tlenków metali lub ich soli na katodzie lub w postaci osadu tlenków i soli tych metali według wynalazku polega na tym, że roztwór elektrolitu zawierający kwas fosforowy o stężeniu  $P_2O_5$  w zakresie od 25 do 52% oraz zanieczyszczenia metaliczne o łącznej zawartości w zakresie od 0,5 do 50 g/L poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu, przy zastosowaniu katody o wartości potencjału katody znajdującym się w zakresie wydzielania wodoru, wynoszącym od -2,0 V do -10,0 V, przy czym korzystnie jako katodę stosuje się obrotową lub statyczną ultramikroelektrodę, zespół ultramikroelektrod lub elek-

trodę z drutu, siatki, blachy lub folii ze złota, platyny, aluminium, miedzi, grafitu lub ze stali kwasoodpornej, oraz anody, gdzie jako anodę korzystnie stosuje się blachę lub siatkę tytanową lub irydowo-tytanową. Proces elektrolizy prowadzi się w temperaturze od 15 do 50°C, w czasie trwania pulsu katodowego powyżej 1 s.

Korzystnie w sposobie według wynalazku roztwór elektrolitu poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu z impulsem w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie trwania pulsu katodowego od 1 s do 72 h.

Korzystnym jest również w sposobie według wynalazku, że roztwór elektrolitu poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu z impulsem w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie  $t_k$  od 1 s do 24 h, powtarzając cykl elektrolizy po wymianie katody, przy czym ilość powtórzeń cykli może wynosić od 2 do 1000 razy.

Korzystnie również w sposobie według wynalazku roztwór elektrolitu poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu z impulsem w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie  $t_k$  od 1 s do 24 h, powtarzając cykl elektrolizy z przerwą między cyklami wynoszącą od 1 min do 1 h, przy czym ilość powtórzeń cykli może wynosić od 2 do 1000 razy.

W sposobie według wynalazku można stosować elektrody o standardowych rozmiarach, tj. o powierzchni co najmniej  $1 \text{ cm}^2$ , zaś ultramikroelektrody mogą mieć średnicę od 10 do 100  $\mu\text{m}$ . Suma powierzchni zespołu takich ultramikroelektrod może wynosić od  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$  do 10 000  $\text{cm}^2$ . Zespoły ultramikroelektrod w postaci blaszek mogą mieć powierzchnię od  $1 \text{ cm}^2$  do 10 000  $\text{cm}^2$ . Czas przebywania w elektrolizie katody zarówno obrotowej, jak i statycznej, równy jest czasowi jednorazowego cyklu elektrolizy.

Proces elektrolizy kontrolowany jest przez proces wymiany ładunku pomiędzy elektrodą metaliczną a jonami, transportem masy i jonów do elektrody oraz reakcjami chemicznymi towarzyszącymi procesowi wydzielania wodoru gazowego *in statu nascendi*.

Znaczącą zaletą sposobu według wynalazku jest to, że w tym samym procesie elektrolitycznego oczyszczania roztworu kwasu fosforowego można usunąć Cd do stężenia 1 mg/l, oraz w znacznym stopniu inne metale takie jak: Fe, Mg, Al, Cu, As, Mn, Zn, Ni, Cr i As.

Produkty elektrolizy, tj. osadzone na katodzie metale, tlenki metali lub ich sole mogą być usuwane z powierzchni elektrody za pomocą silnego strumienia wprowadzonego pod ciśnieniem inertnego gazu lub cieczy lub może być usuwany z powierzchni elektrody mechanicznie za pomocą urządzenia zbierającego o ostrej krawędzi. Część produktów elektrolizy stanowią osady tlenków metali i ich sole na dnie elektrolizera, skąd są zbierane.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest zastosowanie bardzo szerokiego zakresu potencjałów, tj.  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , mimo, że zwykle wydzielanie metali prowadzi się przy potencjałach katodowych niższych, czyli w zakresie potencjałów kiedy nie zachodzi współwydzielanie wodoru. Współwydzielanie wodoru w procesie oczyszczania kwasu fosforowego jest zjawiskiem bardzo korzystnym, ponieważ możliwa jest redukcja jonów metali wodorem *in statu nascendi*, a przy tym dodatkowo podwyższenie pH w przestrzeni katodowej powoduje, że wytrącają się osady zawierające metale, tlenki metali i sole, które opadają na dno elektrolizera skąd mogą być zbierane mechanicznie. Tak powstające do dalszej przeróbki koncentraty metali można poddać dalszej obróbce hydrometalurgicznej i elektrometalurgicznej prowadzącej do otrzymania czystych metali lub tlenków (np. MgO czy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o znaczeniu komercyjnym. Otrzymanie takich cennych produktów może przynieść dodatkowy przychód dla producentów kwasu fosforowego lub nawozów azotowych.

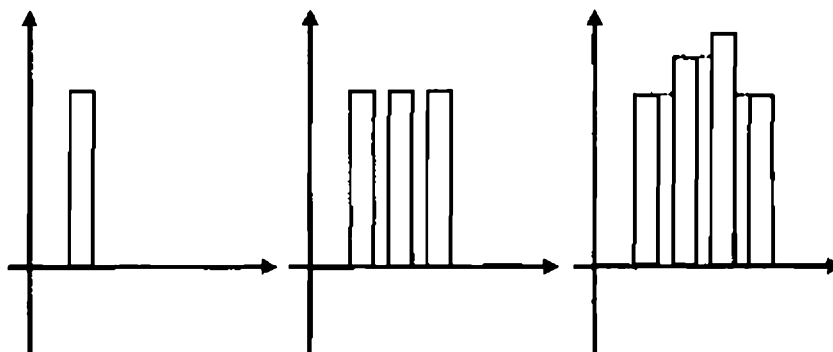
Istotną zaletą metody według wynalazku jest brak odpadów, ponieważ na katodzie wydzielają się metale i wodór, a na anodzie tlen. Metoda nie wymaga stosowania żadnych dodatkowych, kosztownych odczynników, jak ma to miejsce w metodach ekstrakcji rozpuszczalnikowej, wytrącania osadu czy w wymianie jonowej.

Proces elektrooczyszczania kwasu fosforowego ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) z roztworów przemysłowych można prowadzić w układzie dwuelektrodowym otwartym oraz z zastosowaniem materiałów katodowych takich jak: platyna, aluminium, złoto, stal kwasoodporna, grafit, miedź. Czas przebywania katod w elektrolizie równy jest czasowi jednorazowego cyklu elektrolizy. Po każdym cyklu elektroda jest usuwana z roztworu i oczyszczana z osadu katodowego i może zostać ponownie użyta w kolejnym cyklu, bądź nowa elektroda jest zanurzana do roztworu kwasu fosforowego. Rodzaje pulsów potencjałowych sto-

sowanych w sposobie elektrolitycznego oczyszczania kwasu fosforowego, przedstawiono poniżej na rysunku, gdzie:

$E_k$  – potencjał pulsu katodowego,

$t_k$  – czas trwania pulsu katodowego.



– w części a): impuls w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej i w czasie trwania pulsu katodowego, oznaczonego jako  $t_k$ , od 1 s do 72 h,

– w części b): impuls w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie trwania pulsu katodowego, oznaczonego jako  $t_k$ , od 1 s do 24 h, po wymienieniu katody i powtórzeniu elektrolizy,

– w części c): impuls w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie trwania pulsu katodowego, oznaczonego jako  $t_k$ , od 1 s do 24 h, po powtórzeniu elektrolizy z przerwą między cyklami elektrolizy wynoszącą od 1 min do 1 h w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ .

Największą efektywność oczyszczania z metali roztworów kwasu fosforowego osiąga się prowadząc sposób według wynalazku przy użyciu ultramikroelektrod lub zespołów ultramikroelektrod, ponieważ ze względu na zwiększoną szybkość transportu jonów do tych elektrod (na skutek dyfuzji nieliniowej) można na nich wydzielić więcej metali niż w przypadku elektrod o konwencjonalnych rozmiarach. Gęstość prądu uzyskiwana na ultramikroelektrodach jest o kilka rzędów wielkości większa niż w przypadku elektrod konwencjonalnych i silnie zależy od rozmiaru ultramikroelektrody.

Elektrochemicznym sposobem według wynalazku, możliwe jest oczyszczenie kwasu fosforowego z kadmu nawet do poziomu ok. 1 mg/L (albo poniżej 4% zawartości początkowej) nawet w warunkach laboratoryjnych. Przy czym kadm w procesie elektrolizy z kontrolowanym potencjałem wydziela się głównie jako metal na katodzie.

Oczyszczanie kwasu fosforowego sposobem według wynalazku zilustrowano w poniższych przykładach.

### Przykład I

Proces oczyszczania 26% roztworu kwasu fosforowego o zawartości metali jak w Tabeli 1 realizowano w układzie dwuelektrodowym, otwartym, o objętości elektrolitu wynoszącej 200 ml, w warunkach braku mieszania elektrolitu i w temperaturze pokojowej.

T a b e l a 1. Zawartość metali w roztworze wyjściowym.

Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Fe	Al	Mg
27,1	6,5	249	18,7	292	4,76	7040	2300	7470

Badana próbka została poddana elektrolizie potencjostaticznej pulsowej przy użyciu drutu i siatki platynowej jako katod o rozmiarach podanych w Tabeli 2. Elektrody były podłączone do urządzenia mierniczego – potencjostatu kontrolowanego za pomocą specjalnego programu komputerowego. Po elektrochemicznym osadzeniu metali, po każdym pulsie zbadano strukturę i skład osadu katodowego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL JSM-6490 LV z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Na podstawie otrzymanych wyników w osadzie katodowym stwierdzono obecność: miedzi, kadmu, żelaza, cynku, niklu, arsenu oraz niewielkie ilości tlenu, fosforu, siarki. Oznacza to, że zawartość wyżej wymienionych pierwiastków odpowiednio zmniejszyła się w badanej próbce kwasu fosforowego.

Warunki procesu, ilość pulsów, potencjał i czas trwania pulsu – przedstawia Tabela 2.

T a b e l a 2. Warunki procesów elektrowydzielania metali z próbki roztworu kwasu fosforowego o zawartościach metali jak w Tabeli 1.

L.p.	Katoda		Anoda		Potencjał	Czas	Analiza EDS osadu katodowego
	Material	Powierzchnia	Material	Powierzchnia			
1	Pt (siatka)	~20 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 80 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	24h	Cd:35-46%; Cu:30-40%; As:5-10%;
2	Pt (siatka)	~20 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 80 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	72h	Cd:32-46%; Cu:27-48%; As:20-27%
3	Pt (siatka)	~19 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	46h	Cu:80-94%; Cd:3-5%; Si:2-9%; O:2-6%
4	Pt (siatka)	~19 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	9,5h	Cu:55-64%; Cd:14-34%; Si:3-17%; O:2-11%
5	Pt (drut)	~5 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	24h	Cu:43-64%; Cd:23-25%; Fe:4-5%; Si:3-13%; O:3-14%
6	Pt (drut)	~1 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	19h	Cu:55-59%; Cd:4-16%; Si:16-23%; O:13-14%
7	Pt (drut)	~1 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	0,5h	Cu:3-5%; Cd:6-7%; Fe:56-59%; Zn:26-27%; O:4-5%

Zawartość wybranych metali przed i po elektrolitycznym oczyszczeniu roztworu kwasu fosforowego według sposobu przedstawionego w Tabeli 2 przedstawia Tabela 3.

T a b e l a 3. Wyniki analiz metodą FAAS porównujące zawartości metali w próbce przed i po elektrolizach.

Próbka	Zawartość [mg/l]									
	Al	Mg	Zn	Cr	Fe	Cu	Mn	Ni	Cd	
przed elektrolizami	2320	8000	248	302	6980	6,2	142	20,9	27,8	
po elektrolizach	2075	6890	211	254	5690	4,5	130	18,0	7,3	
<b>Zawartość metali po elektrolizach względem próbki przed elektrolizami</b>										
	89%	86%	85%	84%	81%	72%	92%	86%	26%	

### Przykład II

Proces oczyszczania 26% roztworu kwasu fosforowego o zawartości metali jak w Tabeli 4 realizowano w układzie dwuelektrodowym, otwartym, o objętości elektrolitu wynoszącej 200 ml, w warunkach braku mieszania elektrolitu i w temperaturze pokojowej.

T a b e l a 4. Zawartość metali w roztworze wyjściowym.

Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Fe	Al	Mg
23,2	15,6	308	55,7	289	17,8	8400	4020	4300
mg/kg								

Badana próbka została poddana elektrolizie potencjostaticznej pulsowej przy wykorzystaniu drutów platynowych jako katod oraz siatki platynowo-tytanowej jako anody o rozmiarach podanych w Tabeli 5. Elektrody były podłączone do urządzenia mierniczego – potencjostatu kontrolowanego za pomocą specjalnego programu komputerowego. Po elektrochemicznym osadzaniu metali, po

pierwszych 3 pulsach zbadano strukturę i skład osadu katodowego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL JSM-6490 LV z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Następnie badana próbka została poddana 14 dwugodzinnym pulsom potencjostatycznym przy zastosowaniu oczyszczonej powierzchni katody, którą był drut platynowy.

Na podstawie otrzymanych wyników w osadach katodowych stwierdzono obecność: miedzi, kadmu, żelaza, cynku, niklu, arsenu oraz niewielkie ilości tlenu, fosforu, siarki. Oznacza to, że zawartość wyżej wymienionych pierwiastków odpowiednio zmniejszyła się w badanej próbce kwasu fosforowego.

Warunki procesu, ilość pulsów, potencjał i czas trwania pulsu – przedstawia Tabela 5.

T a b e l a 5. Warunki procesów elektrowydzielania metali z próbki roztworu kwasu fosforowego o zawartościach metali jak w Tabeli 4.

Obszar z obrazu SEM	Katoda		Anoda		Napięcie	Czas	Analiza EDS osadu katodowego
	Materiał	Powierzchnia	Materiał	Powierzchnia			
1	Pt (drut)	~1 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	2h	Fe:46%; Cd:28%; Cu:18%; As:5%; Ni:1%; Zn:1%; pozostałe (O, C, S)
2	Pt (drut)	~1 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	2h	Cd:43%; Cu:31%; Fe:13%; As:5%; Ni:1%; pozostałe (O, C, S)
3	Pt (drut)	~1 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	3h	Fe:42-51%; Cd:18-25%; Cu:17-21%; As:7-9%; Ni:2%; pozostałe (O, C): 3-4%
4-17	Pt (drut)	~1 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	2h	

Zawartość wybranych metali przed i po elektrolitycznym oczyszczaniu według sposobu przedstawionego w Tabeli 5 przedstawia Tabela 6.

T a b e l a 6. Wyniki analiz metodą FAAS porównujące zawartości metali w próbce przed i po elektrolizach.

Próbka	Zawartość [mg/l]							
	Al	Mg	Zn	Cr	Fe	Cu	Ni	Cd
przed elektrolizami	4020	4300	308	289	8410	15,6	55,7	23,2
po elektrolizach	4060	4050	271	268	7140	0,94	49,7	0,91
-	-	94%	88%	92%	85%	6%	89%	4%

### Przykład III

Proces oczyszczania 26% roztworu kwasu fosforowego o zawartości metali jak w Tabeli 7 realizowano w układzie dwuelektrodowym, otwartym, w elektrolizerze z rozdzieloną przestrzenią anodową i katodową w warunkach braku mieszania elektrolitu i w temperaturze pokojowej. Objętość elektrolitu w każdej przestrzeni wynosiła 100 ml.

T a b e l a 7. Zawartość metali w roztworze wyjściowym.

Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Fe	Al	Mg
mg/kg								
30,8	10,5	303	48,7	374	6,15	10800	5530	7230

Badana próbka została poddana elektrolizie potencjostaticznej pulsowej przy wykorzystaniu zespołów ultramikroelektrod stalowych, blachy stalowej oraz drutu platynowego jako katod oraz siatki platynowo-tytanowej jako anody o rozmiarach podanych w Tabeli 8. Elektrody były podłączone do urządzenia mierniczego – potencjostatu kontrolowanego za pomocą specjalnego programu komputerowego. Po elektrochemicznym osadzeniu metali, po pierwszych trzech pulsach zbadano strukturę i skład osadu katodowego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL JSM-6490 LV z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Następnie badaną próbkę poddano czterem dwugodzinnym pulsom potencjostaticznym w potencjale -4,2 V używając czystych zespołów ultramikroelektrod stalowych z aktywną elektrochemicznie drugą stroną, którą była powierzchnia stalowa oraz dwóm trzygodzinnym pulsom używając czystych zespołów ultramikroelektrod stalowych z aktywną elektrochemicznie drugą stroną, którą była powierzchnia stalowa. W dalszym etapie zastosowano jeden trzygodzinny puls w potencjale -4,5 V używając drutu platynowego jako katody.

Na podstawie otrzymanych wyników w osadach katodowych stwierdzono obecność: miedzi, kadmu, żelaza, cynku, niklu, arsenu oraz niewielkie ilości tlenu, fosforu, siarki. Oznacza to, że zawartość wyżej wymienionych pierwiastków odpowiednio zmniejszyła się w badanej próbce kwasu fosforowego.

Warunki procesu, ilość pulsów, potencjał i czas trwania pulsu – przedstawia Tabela 8.

T a b e l a 8. Warunki procesów elektrowydzielania metali z próbki roztworu kwasu fosforowego o zawartościach metali jak w Tabeli 7.

L.p.	Katoda		Anoda		Potencjał	Czas	Analiza EDS osadu katodowego
	Materiał	Powierzchnia	Materiał	Powierzchnia			
1	Zespół ultramikroelektrod oraz blacha stalowa (druga strona zespołu ultramikroelektrod)	4 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	160 cm <sup>2</sup>	-4,2 V	2h	Osad zdjęty: Cd:70-75%; Cu:12-15%; As:1-2%; Pozostałe (O, C, P)
2	Blacha stalowa	4 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	160 cm <sup>2</sup>	-4,2 V	2h	Osad zdjęty: Cd:65%; Cu:25%; Fe: 1-2%, As:1-2%; Pozostałe (O, C, P)
3	Blacha stalowa	4 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	2h	Cd, Cu, As, Zn oraz Fe, Cr, Ni (z podłoża) pozostałe (O, C, P)
4-9	Zespół ultramikroelektrod oraz blacha stalowa (druga strona zespołu ultramikroelektrod)		TiPt (siatka)	160 cm <sup>2</sup>	-4,2 V	2h	Osad zdjęty: Cd:50%; Cu:32-38%; Zn:1-2%; Pozostałe (O, C, P)
10	Drut platynowy	~1 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	100 cm <sup>2</sup>	-4,5 V	3h	Cd:6-8%; Cu:6-10%; Fe: 37-40%; As:1-3%; Zn:1-3%. Ni:0.5-1%: pozostałe (O, C, P)

Zawartość wybranych metali przed i po elektrolitycznym oczyszczeniu według sposobu przedstawionego w Tabeli 8 przedstawia Tabela 9.

T a b e l a 9. Wyniki analiz metodą FAAS porównujące zawartości metali w próbce przed i po elektrolizach.

Próbka	Zawartość [mg/l]								
	Al	Mg	Zn	Cr	Fe	Cu	Mn	Ni	Cd
przed elektrolizami	5530	7230	303	374	10800	10,5	288	48,7	30,8
po elektrolizach 1-6	4170	5480	241	268	6090	3,55	239	44,4	5,7
po elektrolizach 1-10	2970	4490	195	189	3800	2,1	182	39,0	1,7
Zawartość metali po elektrolizach względem próbki przed elektrolizami									
	54%	62%	64%	50%	35%	20%	63%	80%	5%

**Przykład IV**

Proces oczyszczania 26% roztworu kwasu fosforowego o zawartości metali jak w Tabeli 10 realizowano w układzie dwuelektrodowym, otwartym, o objętości elektrolitu wynoszącej 200 ml w warunkach braku mieszania elektrolitu i w temperaturze pokojowej.

T a b e l a 10. Zawartość metali w roztworze wyjściowym.

Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Fe	Al	Mg
mg/kg								
20,4	23,1	298	39,4	298	15,2	8300	2690	5030

Badana próbka została poddana elektrolizie potencjostatycznej pulsowej przy wykorzystaniu drutów platynowych jako katod oraz siatki platynowo-tytanowej jako anody o rozmiarach podanych w Tabeli 11. Elektrody były podłączone do urządzenia mierniczego – potencjostatu kontrolowanego za pomocą specjalnego programu komputerowego. Po elektrochemicznym osadzeniu metali, po każdym pulsie zbadano strukturę i skład osadu katodowego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL JSM-6490 LV z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Na podstawie otrzymanych wyników w osadach katodowych stwierdzono obecność: miedzi, kadmu, żelaza, cynku, niklu, arsenu oraz niewielkie ilości tlenu, fosforu, siarki. Oznacza to, że zawartość wyżej wymienionych pierwiastków odpowiednio zmniejszyła się w badanej próbce kwasu fosforowego.

Warunki procesu, ilość pulsów, potencjał i czas trwania pulsu – przedstawia Tabela 11.

T a b e l a 11. Warunki procesów elektrowydzielania metali z próbki roztworu kwasu fosforowego o zawartościach metali jak w Tabeli 10.

L.p.	Katoda		Anoda		Napięcie	Czas	Analiza EDS osadu katodowego
	Material	Powierzchnia	Material	Powierzchnia			
1	Pt (drut)	~1,5 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	8h	Cd:47-50%; Cu:35-40%; Fe:1%; pozostałe (O, C, P)
2	Pt (drut)	~1,5 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	5,5h	Cd:32-34%; Cu:25-28%; Fe:10-12%; pozostałe (O, C, P)
3	Pt (drut)	~1,5 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	5,5h	Cd:32-34%; Cu:25-28%; Fe:10-12%; pozostałe (O, C, P)
4	Pt (drut)	~1,5 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	6,5h	Cd:32-35%; Cu:30-35%; Fe:12-14%; pozostałe (O, C, P)
5	Pt (drut)	~1,5 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 160 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	8h	Cd:32-34%; Cu:30-32%; Fe:1-3%; pozostałe (O, C, P)

Zawartość wybranych metali przed i po elektrolitycznym oczyszczaniu według sposobu przedstawionego w Tabeli 11 przedstawia Tabela 12.

T a b e l a 12. Wyniki analiz metodą FAAS porównujące zawartości metali w próbce przed i po elektrolizach.

Próbka	Zawartość [mg/l]							
	Al	Mg	Zn	Cr	Fe	Cu	Ni	Cd
przed elektrolizami	2690	5030	298	298	8300	23,1	39,4	20,4
po elektrolizach	2790	4750	304	296	7710	1,9	41,7	2,6
Zawartość metali po elektrolizach względem próbki przed elektrolizami								
-	-	94%	-	-	92%	8%	-	13%

### Przykład V

Proces oczyszczania 26% roztworu kwasu fosforowego o zawartości metali jak w Tabeli 13 realizowano w układzie dwuelektrodowym, otwartym, o objętości elektrolitu wynoszącej 60 ml w warunkach braku mieszania elektrolitu i w temperaturze pokojowej.

T a b e l a 13. Zawartość metali w roztworze wyjściowym.

Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Fe	Al	Mg
27,1	6,5	249	18,7	292	4,76	7040	2300	7470

Badana próbka została poddana elektrolizie potencjostatycznej pulsowej w potencjałach z zakresu  $-2,0 \text{ V} \div -10,0 \text{ V}$ , względem anody platynowo-tytanowej przy wykorzystaniu elektrod o konwencjonalnych rozmiarach, ultramikroelektrod oraz zespołów ultramikroelektrod z platyny, aluminium, złota, stali, grafitu o rozmiarach podanych w Tabeli 14. Elektrody były podłączone do urządzenia mierniczego – potencjostatu kontrolowanego za pomocą specjalnego programu komputerowego. Po elektrochemicznym osadzaniu metali, po każdym pulsie zbadano strukturę i skład osadu katodowego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL JSM-6490 LV z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Na podstawie otrzymanych wyników w osadzie katodowym stwierdzono obecność: miedzi, kadmu, żelaza, cynku, niklu, arsenu oraz tlenu, fosforu, siarki.

Warunki procesu prowadzonego w różnych warunkach elektrochemicznych, potencjał i czas trwania pulsu – przedstawia Tabela 14.

T a b e l a 14. Warunki procesów elektrowydziałania metali z próbki roztworu kwasu fosforowego o zawartościach metali jak w Tabeli 13.

L.p.	Katoda		Anoda		Napięcie	Czas	Analiza EDS osadu katodowego
	Materiał	Powierzchnia	Materiał	Powierzchnia			
1	Pt (drut)	0,47 cm <sup>2</sup>	TiPt	~ 40 cm <sup>2</sup>	-2,0 V	2h	Cu: 75-80%; pozostałe (O, C, )
2			(siatka)		-2,5 V	2h	Cd: 10-15%; Cu:65-75%; pozostałe (O, C)
3					-2,8V	2h	Cd: 20-30%; Cu:48-58%; pozostałe (O, C)
					50°C		
4					-4,0 V	2h	Brak mieszania: Cd: 40-45%; Cu:10-12%; Fe:25-30%; As:1-3%; Zn:1-3%; pozostałe (O, C, S)
					-5,0 V	2h	Brak mieszania: Cd: 24-31%; Cu:4-7%; Fe:35-50%; As:1-3%; Zn:7-13%; Ni 0,5-1% pozostałe(O, C, S)
5					-5,0 V	2h	Mieszanie Cd:41-45%; Cu:6-8%; Fe:40-46%; As:1-3%; Zn:2-3%; Pozostałe (O, C, S)

4	UME Pt20		TiPt (siatka)	5 cm <sup>2</sup>	-3,2 V	3h	Cd:45-50%; Cu:30-35%; Fe:8-12%; As:1-3%; Zn:1-2%; Pozostałe (O, C, P)
5					-3,5 V	3h	Cd:28-33%; Cu:25-30%; Fe:15- 19%; As:1-3%; Zn:2-3%; Pozostałe (O, C, P)
6					-4,2 V	3h	Cd:28-30%; Cu:30-32%; Fe:18- 20%; As:1-3%; Zn:1-2%; Ni:0,5-1% Pozostałe (O, C, P)
7					-4,5 V	3h	Cd:25-28%; Cu:27-30%; Fe:25- 29%; As:3-4%; Zn:3-5%; Ni 0,5-1% pozostałe(O, C, P)
8	Au (drut)	0,19 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 40 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	4h	Cd:44-67%; Cu:5-15%; Fe:10-36%; Al:2-11%; As:2-3%; O:3-8% pozostałe(O, C)
9	UME Au25		TiPt (siatka)	5 cm <sup>2</sup>	-4,2 V		Cd:33-35%; Cu:27-30%; Fe: 18- 18%; As:1-2%; Ni:0,5-1%; Zn 2- 3%; pozostałe(O, C)
10	Stal	2 cm <sup>2</sup>	Ti MMO	20 cm <sup>2</sup>	-3,0 V	24h	Cd:70-72%; Cu:20-22%; Fe:1-1,3%; pozostałe (O, C, S)
11	Zespół ultramikro elektrod stalowych		TiPt (siatka)	~ 80 cm <sup>2</sup>	-4,0 V	2h	Cd:70-75%; Cu:12-15%; As:1-2%;
12	Al	2 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	5 cm <sup>2</sup>	-10,0 V	15min.	Cd: 8-16%; Fe:62-68%; Zn:18- 19%;; pozostałe(O, S):4-5%
					-7,5V	5 min	Cd: 19-22%; Cu:36-49%; Fe:25- 28%; Zn:6-13%; pozostałe (O, C, S):1-2%
13					-4,5V	1h	Cu:15%;Cd:34%;Fe:38%; Pozostałe (O, S)
14	Grafit	2,64 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 40 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	4h	Cd:59-70%; Fe:14-20%; Cu:8-11%; Ni:0,9-1,2%; O:6-8%
18	Cu	2 cm <sup>2</sup>	TiPt (siatka)	~ 40 cm <sup>2</sup>	-5,0 V	4h	Cd:74-79%; Fe:15-18%; As:2-3%; Ni:0,8-1,2%; Pozostałe (O, C, S):2-5%

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania kwasu fosforowego z jonów metali, zwłaszcza metali ciężkich, z elektrolitów przemysłowych, przez elektrochemiczne osadzanie metali, tlenków metali lub ich soli na katodzie i/lub w postaci osadu tlenków i soli tych metali, **znamienny tym**, że roztwór elektrolitu zawierający kwas fosforowy o stężeniu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w zakresie od 25 do 52% oraz zanieczyszczenia metaliczne o łącznej zawartości w zakresie od 0,5 do 50 g/L poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu, przy zastosowaniu katody o wartości potencjału katody znajdującym się w zakresie wydzielania wodoru, wynoszącym od -2,0 V do -10,0 V, i anody i w temperaturze od 15 do 50°C, oraz w czasie trwania pulsu katodowego powyżej 1 s.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katodę stosuje się obrotową lub statyczną ultramikroelektrodę, zespół ultramikroelektrod lub elektrodę o standardowych rozmiarach, z drutu, siatki, blachy lub folii ze złota, platyny, aluminium, miedzi, grafitu lub ze stali kwasoodpornej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako anodę stosuje się blachę lub siatkę tytanową lub irydowo-tytanową.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór elektrolitu poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu z impulsem w potencjale katodowym

- $E_k$  z zakresu  $-2,0\text{ V} \div -10,0\text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie trwania pulsu katodowego od 1 s do 72 h.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór elektrolitu poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu z impulsem w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0\text{ V} \div -10,0\text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie trwania pulsu katodowego od 1 s do 24 h, powtarzając cykl elektrolizy po dokonaniu wymiany katody.
  6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór elektrolitu poddaje się elektrolizie potencjostatycznej pulsowej bez zmiany kierunku prądu z impulsem w potencjale katodowym  $E_k$  z zakresu  $-2,0\text{ V} \div -10,0\text{ V}$ , względem elektrody tytanowej lub irydowo-tytanowej, w czasie trwania pulsu katodowego od 1 s do 24 h, powtarzając cykl elektrolizy z przerwą między cyklami wynoszącą od 1 min do 1 h.
  7. Sposób według zastrz. 5 albo 6, **znamienny tym**, że cykl elektrolizy powtarza się od 2 do 1000 razy.