



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 096 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 94 03505

(22) A bejelentés napja: 1993. 06. 07.

(30) Elsőbbségi adatok:

92/2650 1992. 06. 08. FI

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/FI 93/00245

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 93/25472

(51) Int. Cl.⁶

C 01 B 25/234

(40) A közzététel napja: 1995. 06. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 12. 29.

(72) Feltalálók:

Kari, Esko, Espoo (FI)

Karjalainen, Timo, Kuopio (FI)

(73) Szabadalmaz:

Kemira Oy, Espoo (FI)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

Eljárás foszforsav tisztítására

(57) KIVONAT

Eljárás vasnak nedves eljárással előállított foszforsavból
történő eltávolítására.

Az eljárás során a foszforsavban szennyezésként je-

lenlévő Fe^{3+} ionokat Fe^{2+} ionokká redukálják, majd a
 Fe^{2+} ionokat a foszforsavból kationos ioncserével eltá-
volítják.

A találmány tárgya eljárás vasnak nedves eljárással előállított foszforsavból történő eltávolítására.

A foszforsavat a nedves eljárással úgy állítják elő, hogy egy ásványi savat, általában kénsavat kalcium-foszfát-koncentrátummal reagáltatnak, így egy híg, körülbelül 30 tömeg% foszfor-pentoxidot tartalmazó foszforsav-oldatot kapnak, és kalcium-szulfát csapadék válik ki. Szűrés után a sav sokféle anionos szennyezést – például szulfátokat és fluorvegyületeket –, kationos szennyezéseket – amelyek közül legfontosabbak a vas, alumínium, magnézium és kalcium – valamint szerves szennyezéseket tartalmaz.

A szennyezések mennyisége és minősége elsősorban a kiindulási anyagként használt nyersfoszfáttól függ.

A híg savas oldatot körülbelül 50–60 tömeg% foszfor-pentoxid-tartalmúra bepárolják, ezáltal az illékony szennyezések, például a fluorvegyületek a vízgőzzel együtt eltávoznak, az egyéb szennyezések koncentrációja viszont növekszik.

A nedves eljárással előállított foszforsav tisztítására sok olyan módszert dolgoztak ki, amelyekkel a szennyezések koncentrációja oly mértékben csökkenthető, hogy az így kapott sav műtrágyák gyártásán kívül más célra is felhasználható legyen.

Ismert például egy elektrotermikus tisztítási eljárás. Ezzel alacsony vastartalmú foszforsav állítható elő, de az eljárás sok energiát igényel, ezért költséges.

Az 1,588,413 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás olyan módszert ismertet vasnak nedves eljárással előállított foszforsavból történő eltávolítására, amelynek során a vasat valamilyen alkálifém-ferrocianid vagy ammónium-ferrocianid alkalmazásával kicsapatják. Ez az eljárás azonban a cianidok, főként pedig a hidrogén-cianid mérgező hatása miatt nem előnyös.

További ismert eljárás, hogy a foszforsavat szerves oldószerekkel extrahálják, ezekből valamilyen vizes fázisba extrahálják, majd az így kapott oldatot bepárolják. A vas nagy része a vizes fázisban marad, ebből a raffinátummal együtt eltávolítható. Az extrahálással azonban nem érhető el kellőképpen alacsony vaskoncentráció, szükséges egy további tisztítási lépés, például a vas eltávolítása a szerves fázisból anionos ioncserélő gyanta alkalmazásával (ezt ismerteti az 5,006,319 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalom leírása), vagy más – például a 327,234 számú európai szabadalmi bejelentés szerinti – műveleteket kell végrehajtani. Az eljárás további hátránya, hogy költséges. A kapott extraktum a foszforsavra nézve híg, tehát be kell párolni. Az oldószert reextrahálással vagy desztillálással vissza kell nyerni. A szerves fázist gyakran további kezeléssel tisztítani kell. A raffinátumok tisztítása költséges, továbbá a szerves maradékokat el kell távolítani, hogy a termék víztiszta legyen. Ezenkívül a szerves oldószerek kezelése ipari higiéniai problémákat okozhat, és tűzveszéllyel járhat.

Ugyancsak ismert, hogy a foszforsav vizes oldatából a vas kationos ioncserélő gyantával nem távolítható el, mert a Fe^{3+} ion a foszforsavval olyan erős komplexeket képez, amelyek az ioncserélő kezelésen változatlanul áthaladnak.

Tehát a találmány tárgya olyan eljárás vasat gyakorlatilag nem tartalmazó foszforsav előállítására, amely mérsékelt költséggel, környezeti kockázatok nélkül végrehajtható.

Azt tapasztaltuk, hogy a Fe^{3+} ion a foszforsavban szennyezésként jelenlévő fluoridionokkal meglepő módon erősebb komplexeket képez, mint a Fe^{2+} ion. Ugyanakkor a foszforsavban a Fe^{3+} ion foszfát-komplex alakjában is jelen lehet. Minthogy a vasionok komplexként kötődnek, kationos ioncserélő gyantán ionként nem adszorbeálódnak. Anionos ioncserélő gyantával a vas szintén nem távolítható el hatékonyan.

A találmány szerinti eljárás során a Fe^{3+} komplexeket úgy bontjuk fel, hogy a vasionokat két vegyértékűvé redukáljuk. A Fe^{2+} ionnak fluorid- és foszfáttionnal képzett komplexei sokkal kevésbé stabilak, mint a Fe^{3+} ion megfelelő komplexei. Redukálás után a Fe^{2+} ionok kationos ioncserével eltávolíthatók.

A Fe^{3+} ionokat elektrolitikus úton redukálhatjuk. Az elektrolitikus redukció előnye a tisztaság: a tisztítandó savba további vegyszereket nem kell bevinni, ez pedig megnöveli a kihasználható ioncserélő kapacitást. További előnyt jelent, hogy az elektrolitikus redukció könnyen szabályozható, valamint az, hogy a redukció lényegében teljes mértékben végrehajtható. Kémiai redukciót is alkalmazhatunk.

Az elektrolitikus redukció egy cellában megy végbe, amelyben a katód- és az anódkamrát diafragma vagy ioncserélő membrán választja el egymástól. Ennek célja, hogy a katódon redukálódott Fe^{3+} ionok az anódon ne oxidálódhassanak vissza. Az elektromos áramot az elektrodokhoz vezetjük, melyeknek anyagát úgy választjuk meg, hogy a mellékreakciók aránya és az energiavesztés minimális legyen. A redukálandó szennyezést tartalmazó sav katódfolyadékként szolgál, amelyet a katódkamrában cirkuláltatunk.

Mikor a feszültséget az elektrodokra ráadjuk, a Fe^{3+} ionok a katódon Fe^{2+} ionokká redukálódnak. Anódfolyadékként használhatunk a katódon redukálandó savhoz hasonló foszforsavat vagy valamilyen más, elektromosan vezetőképes oldatot.

A redukció előrehaladását kémiai elemzéssel vagy redox-elektroddal követhetjük. Amikor a redukció a kívánt mértékig végbement, a savat átviszük az ioncsere fázisba. Szükség esetén a redukciós és az ioncserélési lépések megismételhetők.

A redukció után az ioncsere egy kationos ioncserélő anyaggal hajtjuk végre. A tisztítandó savat egy sav formájú ioncserélő gyantán vezetjük át, a kationok a gyantán megkötődnek. Mikor a gyanta a kationokkal telítődött, egy alkalmas regeneráló oldattal regeneráljuk, majd szükség esetén az új ioncserélő ciklus megkezdése előtt a regeneráló oldat esetleges maradékait a gyantából kimossuk.

A kationos ioncserélő gyanta lehet Na^+ vagy K^+ formájú is, ez esetben a tisztított foszforsav felhasználható tiszta alkáli-foszfátok előállítására.

A sav koncentrációja széles határok között változhat. Ugyancsak változhat a szennyezésként jelenlévő Fe^{3+} ionok koncentrációja is.

A redukció és/vagy az ioncsere végrehajtásának hőmérsékletét a felhasznált anyagok szerint választjuk meg. Az elektrolitikus redukció és az ioncsere magasabb hőmérsékleten gyorsabb, mint szobahőmérsékleten.

Az alábbi kiviteli példák csak a találmány illusztrálására szolgálnak.

1. példa

(Referenciapélda)

Siilinjärvi foszfátból híg foszforsavat állítunk elő. Az ioncserélő kezelés előtt a foszfor-pentoxid koncentrációja 27,3 tömeg%, a vaskoncentráció pedig 0,22 tömeg%. A foszforsavat szobahőmérsékleten egy makropórusos, erős kationcserélő gyantán, Amberlite 200-on 100 ml/perc sebességgel átszivattyúzzuk. Az ioncserélő oszlop átmérője 0,044 m, magassága 2,93 m. Az ioncsere után a foszfor-pentoxid koncentrációja 27,3 tömeg%, a vaskoncentráció 0,17 tömeg%, tehát a vasnak 23%-át sikerült eltávolítani.

2. példa

Siilinjärvi apatitból híg foszforsavat állítunk elő. Az ioncserélő kezelés előtt a foszfor-pentoxid koncentrációja 25,5 tömeg%, a vaskoncentráció pedig 0,27 tömeg%.

A Fe^{3+} -at grafitral bélelt elektrolizáló cellában redukáljuk, amelynek elektródkamráit egy ioncserélő membrán választja el egymástól. A redukálendő oldatot a katód-részen cirkuláltatjuk. Az anód-részen ugyanolyan koncentrációjú kénsavat használunk. A cella névleges elektródfelülete 8 dm^2 , az ebből számított áramsűrűség 250 A/m^2 . Mikor a Fe^{3+} átalakulása a 99%-ot meghaladja, a redukciót megszakítjuk. A foszforsavat szobahőmérsékleten, 100 ml/perc sebességgel átszivattyúzzuk az 1. példában említett ioncserélő oszlopon. Az ioncsere után a foszfor-pentoxid koncentrációja 25,0 tömeg%, a vaskoncentráció pedig 0,007 tömeg%.

3. példa

Siilinjärvi apatitból híg foszforsavat állítunk elő. Az ioncserélő kezelés előtt a foszfor-pentoxid koncentrációja 35,0 tömeg%, a vaskoncentráció pedig 0,37 tömeg%.

A Fe^{3+} redukálását a 2. példa szerinti módon véghezvük. A foszforsavat az 1. példa szerinti ioncserélő oszlopon 70°C -on, 100 ml/perc sebességgel szivattyúzzuk át.

Az ioncsere után a foszfor-pentoxid koncentrációja 33,7 tömeg%, a vaskoncentráció pedig 0,016 tömeg%.

5 4. példa

Siilinjärvi apatitból híg foszforsavat állítunk elő. Az elektrolitikus redukció előtt a foszfor-pentoxid koncentrációja 26,2 tömeg%, a vaskoncentráció pedig 0,10 tömeg%. A Fe^{3+} ionokat olyan elektrolizáló cellában redukáljuk Fe^{2+} ionokká amelynek elektródfelülete $0,5 \text{ m}^2$. Az elektródkamrákat kerámiából készült diafragma választja el egymástól, és 180 A/m^2 áramsűrűséget alkalmazunk. A redukciós lépés végén a Fe^{3+} 99,8%-ban átalakul. A redukció után a savat szobahőmérsékleten, 200 ml/perc sebességgel vezetjük át egy $0,1 \text{ m}$ átmérőjű, $1,5 \text{ m}$ magasságú, Amberlite 200-zal töltött ioncserélő oszlopon.

Az ioncsere után a foszfor-pentoxid-koncentráció 24,5 tömeg%, a vaskoncentráció pedig 0,0015 tömeg%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás vasnak nedves eljárással előállított foszforsavból történő eltávolítására, *azzal jellemezve*, hogy a foszforsavban szennyezésként jelenlévő Fe^{3+} ionokat Fe^{2+} ionokká redukáljuk, majd a Fe^{2+} ionokat a foszforsavból kationos ioncserével eltávolítjuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a foszforsavban szennyezésként jelenlévő Fe^{3+} ionokat elektrolitikus úton redukáljuk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az elektrolitikus redukciót olyan cellában hajtjuk végre, amelyben a katód- és az anódkamrát diafragma vagy egy ioncserélő membrán választja el egymástól.
4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kationos ioncserét egy erős, sav formájú ioncserélő gyantával hajtjuk végre.
5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kationos ioncserét egy Na^+ vagy K^+ formájú ioncserélő gyantával hajtjuk végre.
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a redukciós és/vagy a kationos ioncserélési műveletet megismétljük.