

リン酸精製技術の動向〔1〕

渡 辺 修
菊 地 光 雄

Recent Tendency of Purification Technology for Wet Process Phosphoric Acid (Part I)

Osamu WATANABE
Mitsuo KIKUCHI

In recent years much interest has been focused on the purification of crude phosphoric acid by solvent extraction and a large number of patents dealing with this problem have appeared. As the selection of solvent is crucial in the extraction process and the solvent determines essentially the characteristic of the process, these patents should be scrutinized with respect to the solvent systems involved. Solvents so far reported as adequate include aliphatic alcohols, ketones, ethers, alkylamines, and trialkyl phosphates.

It is the purpose of this review to give a brief survey of the recent trends in purification technology for phosphoric acid; in scope, it classifies the patent literature according to the types of solvents employed and summarizes the characteristics of the solvents and new techniques for extraction.

1. はじめに

湿式リン酸の精製に極性溶媒 (polar solvent) を使用する研究は、すでに1920年に行なわれ、C. H. Milligan によって特許¹⁾²⁾³⁾が提出されている。Milligan が提案した方法は、水の代りに有機溶媒 (例えば、n-ブタノール) によって石膏からリン酸を分離するものであり、今日、我々が言う“精製技術”とはかなり意味が異なる。

IMI が開発した塩酸法⁴⁾は、1962年に東洋曹達で工業化され、その後の改良開発により溶媒抽出法は精製技術として確立した。しかし、このプロセスは鉱石の塩酸分解と連結し、安価な副生塩酸の入手の可能な立地に制限を受けるため、硫酸法の開発研究が進められ、1969年東洋曹達は同法による工場を建設した。又、硝酸分解-溶

媒抽出法⁵⁾⁶⁾⁷⁾も塩酸法と同じく特殊な存在である。

乾式法リン酸はエネルギーコストの占める比率が大きく、石油ショック以後の鉱石、電力費の高騰で湿式法に対する競争力がとみに低下しつつあり、この影響は特に日本、西欧において大きい。この背景もあり、1970年代から硫酸法湿式リン酸を対象とする本格的な溶媒抽出による精製法の開発が活発化しており、市販品の品質は乾式法リン酸と同等になっている。他方、鉱石の品位が年々低下していく傾向の中で、液体肥料用のための精製技術も必要性がますます高まり、その開発も進んできている。前者の精製リン酸の製造法は、東洋曹達、Budenheim (西独)⁸⁾ により工業化され、後者の例としては IMI の Cleaning process があり、その工業化はメキシコの Fertilizants Fosfatados Mexicanos⁹⁾ で実施されている。

Table 1 Classification of patents in the purification process

Methods	Application (Assignee)		Before 1970		1970		1971		1972		1973		1974		1975		Total		
	(J)	(F)	(J)	(F)	(J)	(F)	(J)	(F)	(J)	(F)	(J)	(F)	(J)	(F)	(J)	(F)	(J)	(F)	
Prepurification	Removal of SO ₄	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	7	4	
	Removal of F and Si	2	5	1	1	1	1	1	2								5	10	
	Removal of organic matter	1	1	1	1											1	2	3	
	Oxidation decolorization		1															1	
	Pre-Extraction		1											1				2	
Solvent extraction	Partial neutralization		4		1	1						1				2	1	8	
	Urea phosphate												1			1		2	
	Clarification		3															3	
	Alcohols	4	21	4	5	1	2	4			2	2	1	2	2	3	18	35	
	Esters	3	9			2											1	5	10
	Ethers		5									2						7	
	Water-miscible solvents		1		8				1			3	4	3	1	2	5	18	
	Amines		4		2							1						7	
	Mixed solvents		1									2						3	
	Other solvents		4		3		2											9	
Concentration	Solid-liquid extraction		1					1									1	1	
	Solvent-phosphoric acid complex																	2	
	Crystallization	1	1					1				1			2		2	2	
	Solvent extraction and crystallization																1	1	
	Removal of F by silica gel		2						2					1			1	2	
	Removal of F by steam																	2	
	Removal of As and organic matter											1						1	
	Ion exchange resin		2	11			2					1						1	
	Solvent extraction and ion exchange resin		2															4	11
	Electrodialysis		1															2	2
Total	96	26	26	15	15	26	11	14	18	20	20	14	18	18	56	144			

(J)..... Japanese (F)..... Foreigner

さらに、パイロットプラントの試験結果についても、A. P. C. (フランス)¹⁰⁾、Albright & Wilson (イギリス)¹¹⁾、日本鋼管¹²⁾等の報告がある。

この様な状況下において、湿式リン酸の精製に関する特許出願件数は **Table 1** に示す様に急速に増加しており、特に溶媒抽出を応用する精製法が多い。又、湿式リン酸中の特定の不純物 (SO_4 , F, Si, R_2O_3 , Organic

matter 等) だけを対象とする精製法、及び清澄化等の物理的・化学的方法は、古くから提案され実施もされていたが、溶媒抽出による精製技術が発展するにつれ、これらの方法も精製法の組合せの不可欠な要素になってきている。

湿式リン酸の精製技術において、溶媒の選択が、本質的な意味でプロセス全体の技術思想を決定するので、

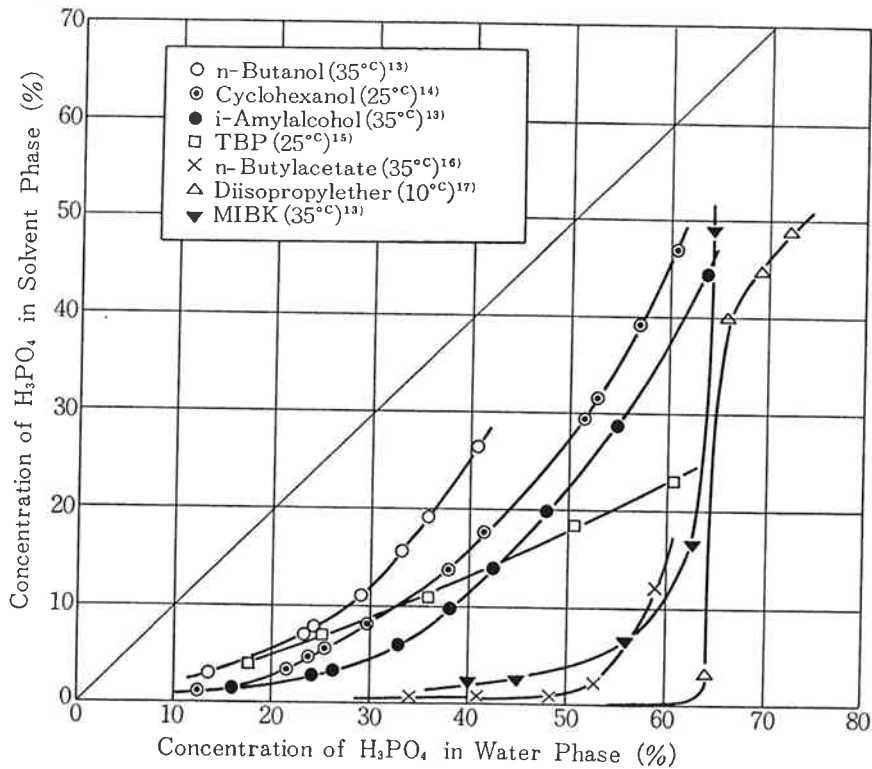


Fig. 1 Distribution curve of H_3PO_4 in various solvents

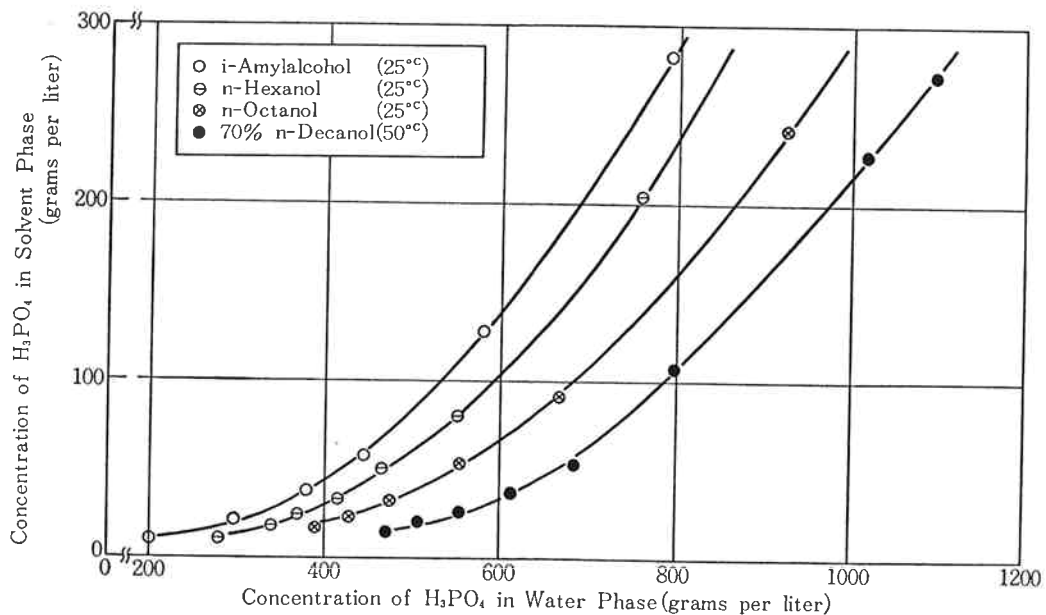


Fig. 2 Distribution curve of H_3PO_4 in the system crude acid - aliphatic alcohol¹⁸⁾ (Using crude acid produced from Moroccan phosphate rock.)

本報では特許を溶媒別に分類し興味ある新しい精製法の紹介をしながら、リン酸精製技術の動向について述べる。

2. 溶媒抽出法 (溶媒の種類別)

[1] 脂肪族アルコール

特許において一番多く使用される溶媒は脂肪族アルコールであり、そのうちでも、炭素数4~6の低級脂肪族アルコールが大部分である。具体的には、n-ブタノール、イソブタノール、イソアミルアルコールが特に広く知られている。

これらの溶媒の特徴で重要な点は Fig. 1 が示す様に、他の溶媒に比較してリン酸の抽出能力が極めて大きいことである。しかし、炭素数が増加し、オクタノール、デカノール等の高級脂肪族アルコールになると低濃度の領域でのリン酸の抽出能力はほとんどなくなる (Fig. 2)。

低級脂肪族アルコールの特徴を列記すると、

長所：1) 低濃度の領域でもリン酸の抽出能力が大きい。

2) 陽イオン不純物の除去に優れている (Table 2 Fig. 3)。

3) P_2O_5 濃度 25~40% の湿式リン酸の精製に適している (Fig. 4)。

4) 分相性が良い。

5) 溶媒が汎用性であり、安価である。

短所：1) 陰イオン不純物の除去が不十分である (Table 2, Fig. 3)。

2) 水への溶解度が大きいので溶媒回収に、費用がかかる。

3) 高濃度酸の精製には不適當であり、得られる精製リン酸は低濃度である。

溶媒抽出によるリン酸精製法は、溶媒の種類に関係なく、基本的には、抽出 (Extraction)-精製 (Purification)-逆抽出 (Washing) の順でプロセスが組立てられ、モデル

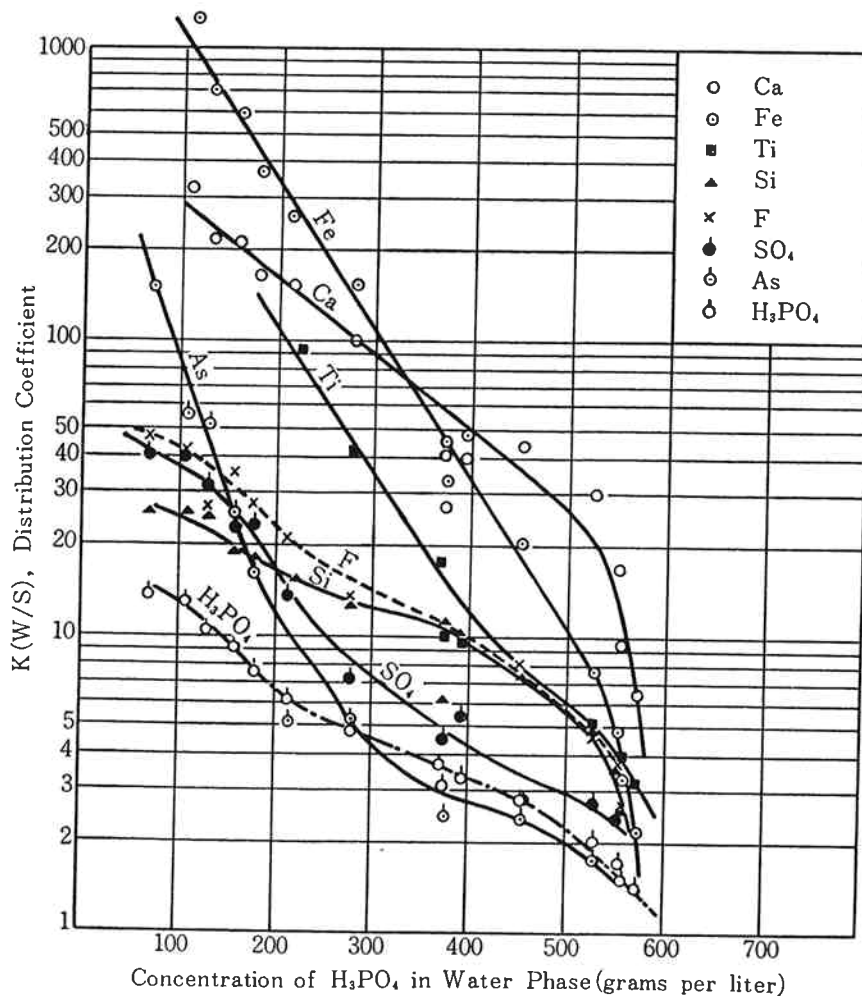


Fig. 3 Variation of distribution coefficient of impurities in the system crude acid—n-butanol¹⁹⁾ (Using crude acid produced from Moroccan phosphate rock.)

Table 2 Selectivity of impurities in alcohol¹²⁾

Alcohol	Temperature	K _{H₃PO₄} *	Selectivity**				
			βFe	βAl	βSO ₄	βSi	βF
n-Butyl	25°C	0.454	3.85	3.66	1.52	2.84	3.24
	60	0.464	2.95	10.8	1.26	1.32	2.04
i-Butyl	25	0.414	5.52	5.59	1.51	3.00	3.54
	60	0.384	3.76	8.93	1.10	1.25	2.02
i-Amyl	25	0.287	6.52	1.58	1.78	2.14	2.96
	60	0.254	6.40	8.15	1.04	0.63	1.89

* Distribution coefficient, K_M

$$K_M = \frac{M \text{ in solvent phase (grams per liter)}}{M \text{ in water phase (grams per liter)}}$$

** Selectivity, β

$$\beta = \frac{K_{H_3PO_4}}{K_{Fe}(\text{or } K_{Al})}$$

としては、Fig. 5 に示す様な Flow diagram になる。脂肪族アルコールに関する特許は多種多様であるので、便宜上、特許の特徴を工程別に分類し新しい精製法について述べる。

(1) 抽出工程に特徴のある特許

湿式リン酸からリン酸分を抽出する際、リン酸濃度が

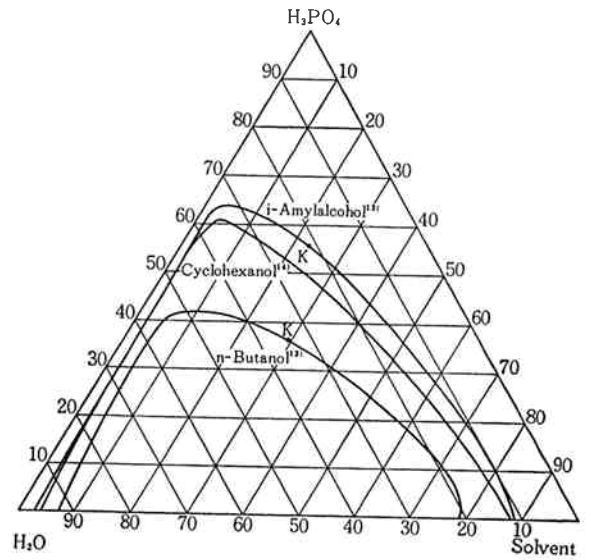


Fig. 4 Solubility curve

低くなると、分配係数 K(S/W) が小さくなり抽出に限界があること及び結合態リン酸は、沈澱物として析出してくることが問題となる。したがって、抽出工程の改良は、抽出率を高めることに焦点が絞られているといえよう。一例として、水未飽和溶媒を使用して抽出率を高める方法が提案されている²⁰⁾。飽和水分量の40~50%の水分を含有する溶媒（例えば、イソブタノール）を使用すると、リン酸の抽出の際、水が溶媒に移行するため

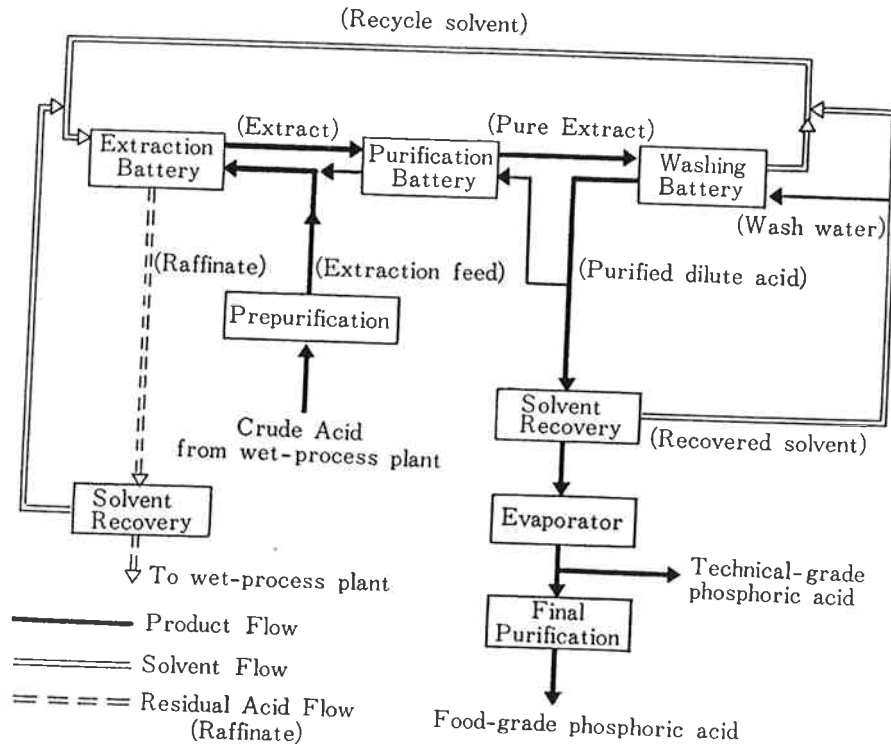


Fig. 5 Flow diagram for wet acid purification process¹⁹⁾

Table 3 Effect of water content in isobutanol on the distribution coefficient of H_3PO_4 ²⁰⁾

P_2O_5 in acid treated	K(S/W) in isobutanol saturated with 16% of water	K(S/W) in isobutanol with 8% of water
30%	0.17	0.26
20%	0.12	0.20
10%	0.06	0.14
5%	0.05	0.12

The tests were performed at 25°C by mixing phosphoric acid with five times its weight of the water-containing solvent.

供給リン酸濃度より高い領域で抽出操作を行なったことになり、リン酸の分配係数 $K(S/W)$ も高くなる利点がある (Table 3)。又、水未飽和溶媒を得るには、溶媒を苛性ソーダ水溶液で処理すればよく、したがって、精製リン酸とリン酸塩の併産プロセスの際に有利となる。

抽出率を高める他の方法として、抽出工程に塩酸²¹⁾又は、硫酸²²⁾²³⁾を添加し、結合態リン酸を溶媒相へ抽出可能なリン酸に変化させる提案がある。塩酸を使用する場合、クロロ錯イオンを形成する Zn 等の金属の除去が問題となるので、最適な塩酸添加量に調整する。又、硫酸を使用する場合は、硫酸根の除去が問題となり、Extract を Ca 化合物で処理したり²²⁾、抽出工程の流量比及び硫酸の添加量を調整し²³⁾、精製リン酸に混入する硫酸根を減少させる工夫が必要である。

(2) 精製工程に特徴のある特許

抽出相の精製は、水又は希リン酸液で向流洗滌するという基本的な考え方に変化はなく、特に興味をひく提案はない。水洗滌²⁴⁾²⁵⁾の他に、イオン交換樹脂²⁶⁾、アミンによる精製法²⁷⁾があり、錯体形成を利用して分配係数を変化させる方法²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾や酸化還元で価数を変えて精製度をあげる方法³¹⁾³²⁾³³⁾が目新しいところである。

低級脂肪族アルコールの場合、通常、溶媒抽出操作の前 (Prepurification) で Ca 化合物によって硫酸根を除去するが³⁴⁾、Extract を直接、Ba 化合物で処理して、溶媒相中に懸濁する $BaSO_4$ を分離する方法も提案されている³⁵⁾³⁶⁾。この他、脱フッ素、脱シリカも類似な考え方で、 Na_2SiF_6 としてあらかじめ沈殿、分離した供給酸を用いるか、Extract 中で除去するかがあり³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾、大きな差異はない。今後の研究の動向は、陰イオンとの選択度が大きい溶媒の開発、あるいは既知の溶媒での陰イオンの除去率の向上にある。

(3) 逆抽出工程に特徴のある特許

通常、精製リン酸を得る場合は、水が stripping 剤と

して使用され、リン酸塩を得る場合はアルカリ溶液が使用される⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾。stripping 剤として水を使用する場合、得られる精製リン酸が供給酸に比べて希薄なため、第2溶媒を使用する提案がある。第2溶媒としては、プロパン、ブタン、ベンゼン等の炭化水素⁴³⁾、エチレンジクロライド、トリクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素⁴⁴⁾であり、これらの溶媒を逆抽出工程へ供給し、濃厚な精製リン酸を分離させた後、蒸留によって混合溶媒から第2溶媒を回収する方法である。

第2溶媒を使用する考え方自体はそれほど新しいものではない。実用化の例をみないのは、第1溶媒と第2溶媒を完全に分離する必要があることと、第2溶媒を比較的多量に供給しなければ効果がないことにある。

以上述べた低級脂肪族アルコールに比べて、2-オクタノール、n-ヘプタール等の高級脂肪族アルコールに関する提案は少なく⁴⁵⁾⁴⁶⁾、溶媒の特性上、後述の高濃度用溶媒 (エーテル、ケトン、エステル) のプロセスに似ている。不純物の選択度は優れているが、低濃度の領域ではほとんどリン酸を抽出する能力がないため、供給酸を P_2O_5 濃度 50% 以上に濃縮しなければならない。それでも、抽出率には限界があるのがこの溶媒の弱点である。

[2] リン酸エステル

リン酸エステル類の溶媒で、湿式リン酸の精製に使用されるものとして、TBP (Tributyl phosphate) があり、この溶媒はウランの抽出溶媒としても広く知られている。湿式リン酸の精製で TBP を重点的に研究している会社は、Dow Chemical (アメリカ)、FMC (アメリカ)、Pechiney-Saint-Gobain (フランス)、セントラル硝子の4社であり、抽出率95~96%の高収率プロセスや硫酸根の低い製品を指向していることが注目される。

TBP の特徴の重要な点は Fig. 1 に示される様に、広範囲なリン酸濃度において、リン酸の抽出能力が大きく、しかも硫酸根の選択性が優れていることである。

TBP の特徴を列記すると

- 長所：1) 広範囲のリン酸濃度においてリン酸の抽出能力が大きい。
2) 金属不純物の選択度が良くさらに硫酸根、フッ素の除去も優れている (Table 4)。
3) 高濃度酸でも適用可能である (Fig. 6)。
4) 水への溶解度が0.04%であり溶媒回収が比較的容易である。

短所：1) 高価である。

- 2) Cl, NO_3 イオンによって加水分解が促進される⁴⁶⁾。

Table 4 Comparison of selectivity of impurities⁴⁷⁾

Selectivity	T B P	n-butanol
βSO_4	6.85	2.11
βF	8.06	3.05
βFe	66.2	4.48
βAs	2.16	1.52

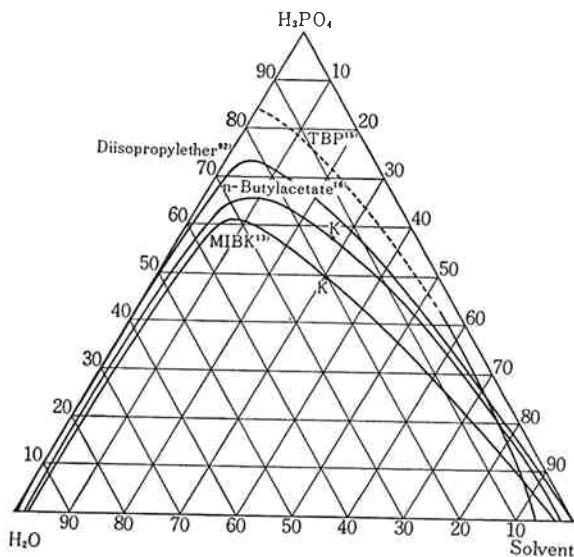


Fig. 6 Solubility curve

Table 5 Purification of phosphoric acid using TBP (Example of patent)

Constituent (P_2O_5 basis)	Pechiney-Saint-Gobain ⁵⁰⁾		Central Glass ⁴⁸⁾	
	Acid Feed*	Product	Acid Feed*	Product
SO_3	3.18%	0.41%	8.58%	32 ppm
Fe	1.6%	60 ppm	1.71%	6 ppm
V	247 ppm	4 ppm	—	—
Mn	298 ppm	1.8 ppm	—	—
Ca	4,050 ppm	44 ppm	—	—
Mg	1,920 ppm	37 ppm	—	—
F	9,700 ppm	1,500 ppm	1.13%	160 ppm
Al	6,600 ppm	16 ppm	1.09%	3 ppm
SiO_2	4,000 ppm	1,500 ppm	4,100 ppm	320 ppm
Cr	208 ppm	8 ppm	—	—

* Crude acid was defluorinated using sodium ion.

3) 比重及び粘度が高いため分相性が悪く、一般には、クロシン、n-ヘキサン等で希釈して使用される。

TBP のリン酸に対する抽出特性は、低級脂肪族アルコールと比較的類似しているため、プロセス構成も類似

したものが多い⁴⁷⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾。抽出率を高めるために、硫酸を抽出工程内に添加するのも脂肪族アルコール系と同じだが、硫酸を過剰に添加すると製品リン酸中の硫酸根混入量が増加し、硫酸根の選択度の高い TBP の特性を殺すことになる。そこで、湿式リン酸を Ca 化合物で脱硫酸根した後、抽出工程の途中段へ硫酸を添加し、Extract への硫酸根混入を防ぐ工夫がされている⁴⁹⁾。TBP による精製例は Table 5 に示す様に、硫酸根の低い製品が得られている。

又、TBP の分配係数が負の温度係数をもつことを利用して (Fig. 8), 抽出を低温で操作し、逆抽出を高温で行なって高濃度のリン酸を得る提案もある⁴⁷⁾⁴⁸⁾。後述のエーテル系に比べるとその温度効果は小さいので、加熱—冷却サイクルプロセスが有利かどうかむずかしいところである。

セントラル硝子は、TBP より硫酸根の選択性が優れかつ高濃度の領域でリン酸の抽出能力の大きい溶媒として、最近、TBXP (トリブトキシエチルフォスフェート) を提案している⁵²⁾。この溶媒も TBP と同様分配係数が負の温度係数をもち (Fig. 7), 加熱—冷却サイクルプロセスを利用でき興味ある溶媒だが、溶媒の比重が 1.020 (20/20°C) であるため stripping 剤として希リン酸を使用しなければならないデメリットがある。

〔3〕 エーテル

湿式リン酸の精製法の溶媒として、エーテルを有名にしたのは IMI の Cleaning process であり、前述した様に、メキシコで工業化の実績がある。エーテルのうちでも、工業的には、ジイソプロピルエーテル (i-Pr₂O) が有力である。

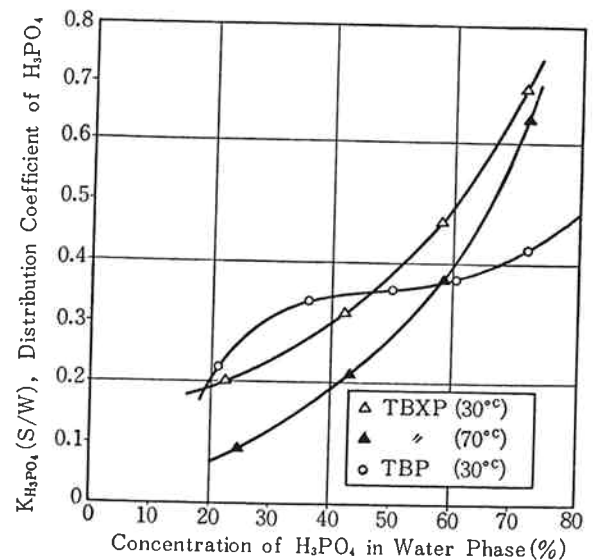


Fig. 7 Distribution coefficient of H_3PO_4 in the system $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O—TBXP}$ ⁵²⁾

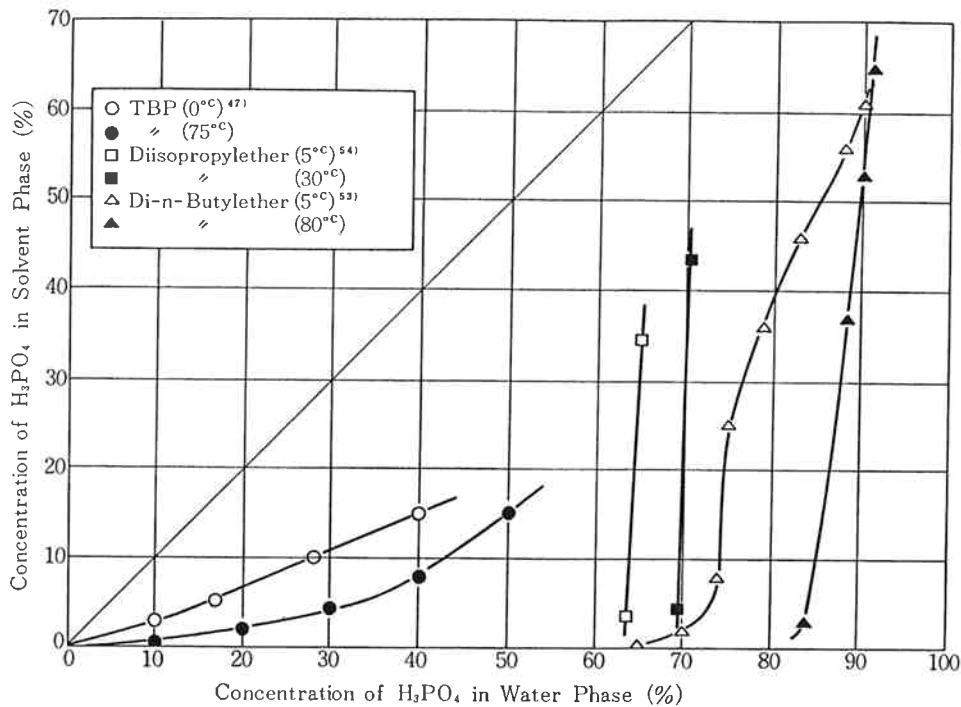


Fig. 8 Effect of temperature on distribution curve of H₃PO₄

エーテルの特徴の重要な点は Fig. 1 からわかる様に、低濃度の領域ではほとんどリン酸を抽出しないが、高濃度の領域では飛躍的な抽出能力を有することと、温度によってリン酸の抽出能力が大きく変化することである (Fig. 8)。

エーテルの特徴を列記すると

- 長所：1) 高濃度の領域での抽出能力が大きい。
 2) 抽出能力は、温度によって大きく変る。
 3) 陽イオン不純物の除去に優れている。
 4) 沸点が低く (68.5°C), 蒸発潜熱が非常に小さいため (6.82 cal/g) 溶媒の回収が経済的である。

- 短所：1) 抽出率が最高60~65%である。
 2) 火災・爆発が起りやすいため、取扱いがむずかしい。
 3) 陰イオン不純物の除去が不十分である。

IMI の Cleaning process は エーテルの特性を巧みに利用した精製法であり、Fig. 9 に示す様な加熱-冷却サイクルプロセスである⁵³⁾⁵⁴⁾。精製リン酸 (Clean acid) の用途は液体肥料用を狙ったものであり、次の品質特性を有する⁵³⁾ (Table 6)。

- 1) Clean acid を NH₃ で、pH 7 まで中和しても、析出固形分が生じない。
- 2) Clean acid を間接加熱によって、100% H₃PO₄ まで濃縮しても熱交換器にスケーリングを生じない。

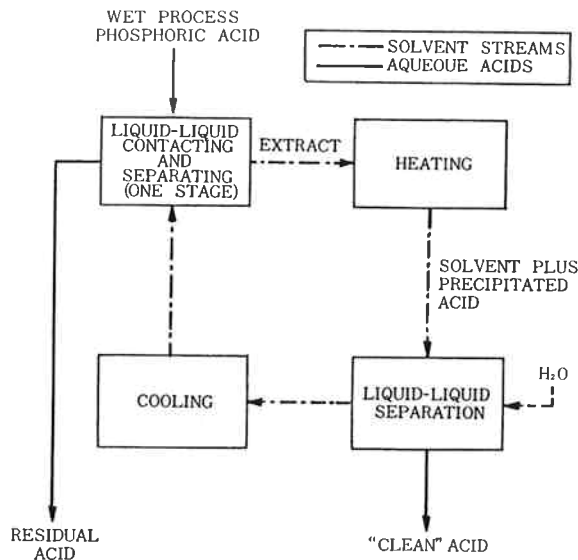


Fig. 9 Flow diagram of Cleaning process⁵³⁾

い。

又、Cleaning process の改良として、抽出率を高めるため硫酸を添加する方法や⁵⁵⁾、エーテルに脂肪族アルコールを混合する方法の提案がある¹⁷⁾。後者の混合溶媒は低濃度ではアルコールの特性を有し、高濃度ではエーテルの特性を減少することなく活用できる点が興味ある (Fig. 10)。又、同様な考え方で、i-Pr₂O 95%, TBP 5% の混合溶媒を使用する提案もある⁵⁶⁾。

エーテルに関する他の特許として、三相領域を形成さ

Table 6 Product quality achieved in Cleaning process⁹⁾

Constituent	Case A*		Case B**	
	Feed Acid	Clean Acid	Feed Acid	Clean Acid
P ₂ O ₅ , %	53	49	55.1	48.2
SO ₄ , %	3.2	0.83	2.5	1.0
F, ppm	3,500	370	9,000	800
Fe, ppm	9,600	46	8,500	80
Al, ppm	3,300	3	8,800	30
Ca, ppm	100	3	500	20
Mg, ppm	5,100	2.5	2,500	3

* Wet-process phosphoric acid produced from calcined North Carolina phosphate rock; IMI cleaning process having four backwash stages, and an overall yield of more than 60%.

** Phosphoric acid made from uncalcined Florida rock; IMI process having fewer backwash stages, but an overall yield of about 65%.

せる方法や⁵⁷⁾, Extract よりリン酸とエーテルの付加化合物を形成させる方法がある⁵⁸⁾。後者の精製法は、ジソプロピルエーテルによる Extract を濃縮後、3°C に冷却して、リン酸とエーテルの付加化合物結晶を析出させ、これを分離して純水で溶解して精製リン酸を得るも

ので、結晶化により陰イオンも除去される。又、高濃度酸に 1,4-ジオキサンを加え、リン酸 2 分子に対して 1,4-ジオキサン 1 分子が付加した結晶を沈澱させ、これを分離し真空蒸留で溶媒を回収し、リン酸を精製する方法も提案されている⁵⁹⁾。この様に、抽出と晶出の組合せも今後面白い展開をしていくものと期待される。

〔4〕 ケトン及び脂肪族エステル

ケトン又は、脂肪族エステルを溶媒として使用する特許は極めて少なく、Fig. 1 からわかる様にリン酸の抽出特性は前述のエーテル系に似ている。

特許では、MIBK (メチルイソブチルケトン)⁶⁰⁾ や酢酸エステルの混合溶媒 (酢酸ブチル80%, 酢酸プロピル及びエチル各10%)⁶¹⁾ を使用する精製法が提案されているが、共に、高濃度酸を対象とし、抽出率は60~70%が限界であり、得られる精製リン酸は tech. grade である。

〔5〕 アミン及びアミド

アミンは、湿式リン酸の精製においてリン酸を抽出する溶媒としてより、陰イオン交換液として、陰イオン不純物の除去に利用され^{27) 62) 63) 64)}、特に脱鉄の手段としての提案が多い^{65) 66) 67)}。この他、縮合リン酸を選択的に抽出する方法や⁶⁸⁾、亜リン酸を選択的に抽出、分離する方法⁶⁹⁾及びラフィネートの沈澱を防止する工夫にも⁷⁰⁾、アミン溶媒が利用されている。

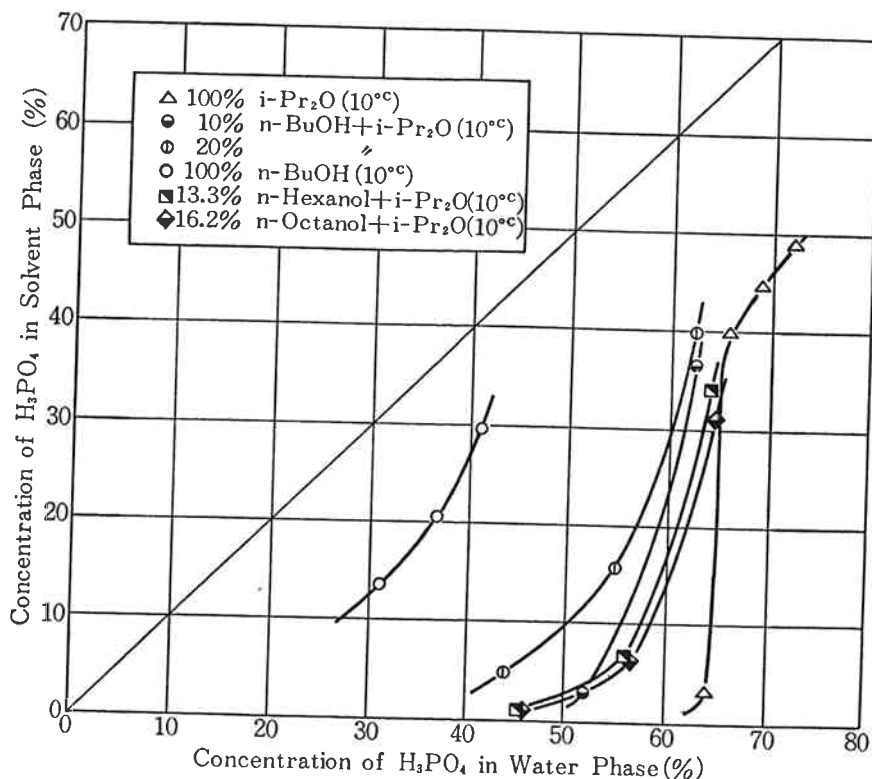


Fig. 10 Distribution of H₃PO₄ between water and mixed solvent¹⁷⁾