

リン酸精製技術の動向〔3〕*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 菊 | 地 | 光 | 雄 |
| 平 | 賀 | 要 | 一 |
| 渡 | 辺 | | 修 |

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

Mitsuo KIKUCHI
Yoichi HIRAGA
Osamu WATANABE

6. 代表的な精製プロセスの紹介

第1報では溶媒抽出法を溶剤別に分類して出願特許を基にその内容を紹介し、第2報では溶媒抽出法以外の精製手段、特に結晶化法、イオン交換法、透析法、および特定成分の除去について詳述した。

本報では提案されている数多くのプロセスのうちから工業化実績のあるプロセスをとくに紹介してみたい。

これらのプロセスのうちには、かなり詳しく公表されているものもあれば、特許以外にその内容を窺い知ることのできないものもある。その場合は特許明細書から推定したフローシートに基き注釈を記した。そのため正確さを欠く点もあることをあらかじめおことわりしておきたい。

本報で紹介する精製プロセスは以下の通りである。

- [1] Toyo process
- [2] Budenheim process
- [3] A. P. C. process
- [4] A & W process
- [5] IMI Cleaning process

〔1〕 Toyo process

(1) 開発経緯

第1報で記載した如く IMI が実験室段階で開発した塩酸法は1962年東洋曹達工業(株)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。当初蒸発工程の材質、抽出工程のエマルジョンによる相分離不良、スケーリングトラブル、品質、溶剤損失等の種々の問題点に遭遇したが、これらを解決してきた。

その後安価な副生塩酸の入手がむずかしくなったこと、および濃縮費用が大ということもあり、1965年より硫酸法粗リン酸を原料とした精製技術の開発を開始し、工業化試験を経て1969年に年産 10,000 t P₂O₅ の設備を完成し生産を開始した。これは世界で最初の wet acid の本格的精製プラントであり、1979年には P₂O₅ 19,000 t/y (能力) に増設を完了、food grade の高純度リン酸を安定供給している。

東洋曹達の開発したプロセスは2つあり、1つは部分精製法であり、もう1つは全精製法である。前者を P-3 プロセス、後者を P-4 プロセスと呼んでいる。P-3、P-4 プロセスの比較を Table 1 に示す。

P-3 プロセスは抽出率が 50—70% であり、抽出残液 (raffinate) を肥料に利用するため、肥料工場との結合を

* 英文要旨、第1章 はじめに、第2章 溶媒抽出法は、東洋曹達研究報告第22巻第2号 (1978) に掲載済み、第3章 結晶化法、第4章 イオン交換樹脂法及び透析法、第5章 特定成分の除去は、東洋曹達研究報告第23巻第1号 (1979) に掲載済み。

Table 1 Comparison of P-3 and P-4 process

| | |
|---|-----------------------------|
| Stage Number | P-4 > P-3 |
| Chemicals | P-4 > P-3 |
| Extraction yield of P ₂ O ₅ | P-3 : 50-70% P-4 : 97% |
| Residual acid as P ₂ O ₅ | P-3 : 12-25% P-4 : <0.7% |

必要とするが精製のためのケミカルスが安価で抽出段も少なくすむという利点がある。P-4 プロセスは抽出率 97%以上と非常に高い反面、P-3 プロセスに比較するとケミカルスは高く抽出段も多く必要とする。東洋曹達ではリン酸肥料工場を有していないためP-4 プロセスを採用しプラントを建設した。

以後、全精製法 (P-4 プロセス) について述べる。プロセスの開発にあたっては特に以下の項目を解決すべく研究を進めた。

- a) 高純度品質のリン酸 (food grade) を狙う
(とくに Ti, Zn, SO₄, 有機物の除去)
- b) 高抽出率の達成
- c) 分相速度の改善
- d) 廃液の処理技術の確立
- e) 抽出器の選択とその改良
- f) 連続操作であること
- g) ソルベントロスの低減

(2) Toyo process の概要

Toyo P-4 プロセスのフローを Fig. 1 に示した。Toyo プロセスは4つの工程、すなわち一次精製、抽出、濃縮、最終精製からなり立っている。粗リン酸は P₂O₅ 30-50%濃度が使用可能で、まず一次精製で化学的処理と汜別により SO₄, Si, F を除去する。次いで抽出工程で feed acid を有機溶剤 (例えばブタノール) と向流多段で接触させ、feed acid 中の P₂O₅ 量の97-98%を抽出する。Extract を少量の純リン酸で洗浄し、Extract 中の不純物の大部分を除去し、その後純水でリン酸分を水相に移し回収する。溶剤は水相から分離して循環使用する。えられる希薄リン酸液は P₂O₅ 20-25%で、この濃度は feed acid の濃度によってかわる。

濃縮後 P₂O₅ 54%の technical grade acid ができ、さらに food grade にするために最終精製工程が設置されている。一方 raffinate 中には不純物が濃縮され、粗リン酸中の約 2-3%の P₂O₅ を含有しているが、溶剤回収のあと廃水処理工程で処理して排出する。

当初基礎研究段階において種々の溶剤を検討したが、リン酸抽出のための有機溶剤としてブタノールが適していることを見出した。しかしこの溶剤によるリン酸の抽

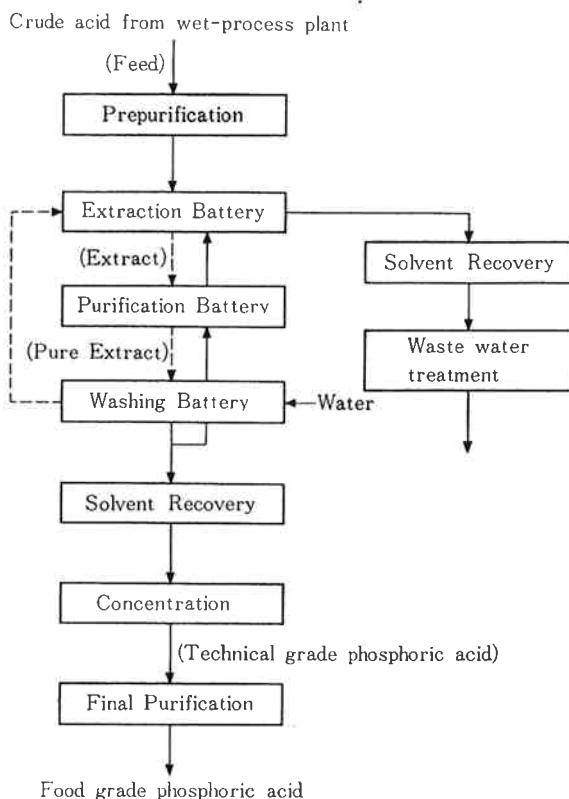


Fig. 1 Flow Diagram of Toyo process

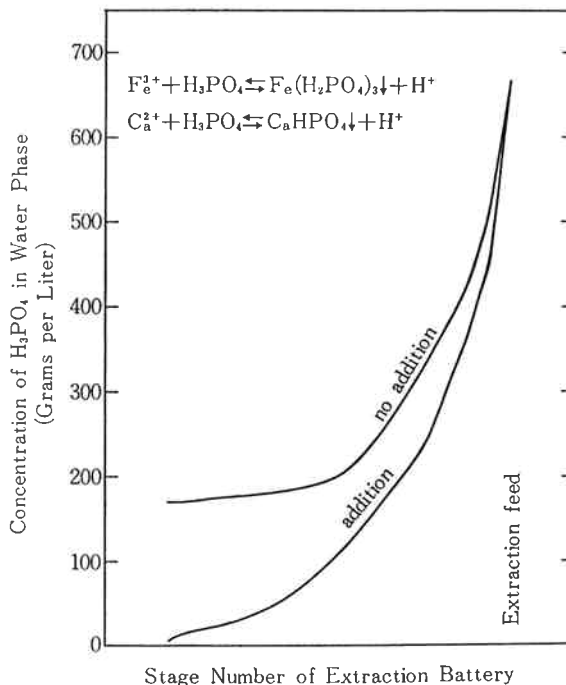


Fig. 2 Effect of HCl Addition on Extraction of H₃PO₄

出は、抽出が進行するにつれてリン酸の分配係数は低下し、さらにリン酸塩、例えば FePO₄, CaHPO₄ の析出も避けられず、通常の抽出法では抽出限界値は50-70%に

とどまる。このため溶剤相中に HCl を共存させてリン酸塩を遊離リン酸に変えながら抽出する反応抽出技術を開発し、抽出率を 98% まで高めることを可能にした。

Fig. 2 にこの効果の実験例を示した。

次に粗リン酸中の約 30 種におよぶ不純物の抽出工程での分配挙動を解析した。溶媒抽出では概して Fe, Al, Ca, Mg およびアルカリ金属はリン酸との分離が容易であるが、アニオン不純物や Ti は分離が難しいことを明らかにした。とくに Ti は微量濃度になるとリン酸の分配係数に近似してくるので、 Fe^{3+} イオンの共存によって K_{Ti} を変化せしめ、リン酸と分離する方法を考案している¹⁾。この場合 Fe^{2+} イオンは効果がないことは興味ぶかい。

更には Zn, Cd は少量の塩酸共存によって、Fig. 3 のように著しく分配係数が変化することを利用して、抽出操作のみで除去分離している²⁾。

この他、排液中でのリン酸含量を 0.1 ppm 以下にするための処理条件³⁾、および廃液中の P_2O_5 を有用なリン酸ソーダとして回収する方法 (Selective Precipitation and Caustification)⁴⁾ を開発しており、後者を結合すれば精製酸収率は 99.5% 以上に達する。有機物の除去については pre-extraction 法⁵⁾ および活性炭などの吸着剤では除去しにくい低分子量フミン質有機物の酸化分解⁶⁾⁷⁾、微量 SO_4 の連続除去⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾、さらに耐蝕材料の選択、界面分離トラブルの対策、溶剤損失の低減など工業化に際して不可欠の関連技術を開発している。

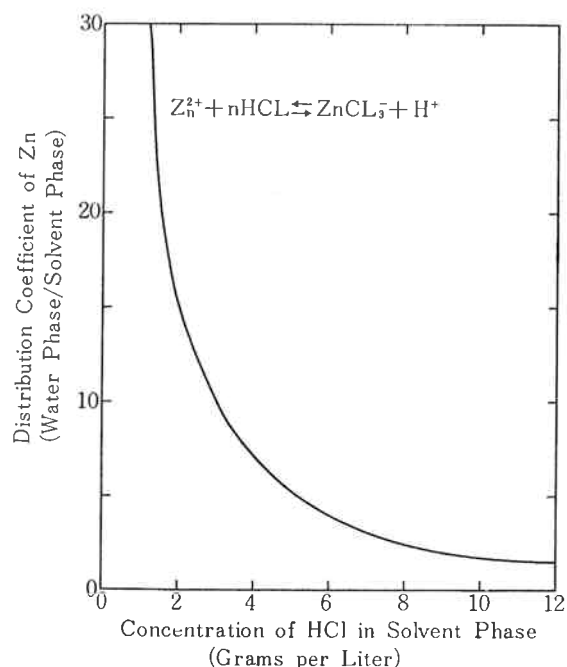


Fig. 3 Effect of HCl on Distribution Coefficient of Zn

Toyo process の特徴を要約してみると次の如くである。

- i) 高純度の製品品質 (food grade)
製品品質を Table 2 に示した
- ii) 高抽出率

Table 2 Product quality (Toyo process)

| | crude acid (moroccan) | product acid |
|------------------|-----------------------|--------------|
| Specific Gravity | 1.39 | 1.58 |
| P_2O_5 (%) | 33.5 | |
| H_3PO_4 (%) | | 75.2 |
| Cl (ppm) | 200 | 1 |
| SO_4 | 10000 | 5 |
| HM (as Pb) | 250 | 3 |
| Fe | 1500 | 1 |
| As | 10 | <0.01 |
| Ca | 1500 | 3 |
| Mg | 1500 | 1 |
| Na | 250 | 7 |
| Al | 2300 | 1 |
| Ti | 160 | 1 |
| V | 150 | <0.2 |
| Cr | 230 | 0.04 |
| Mn | 10 | 0.1 |
| Cu | 33 | 0.1 |
| Zn | 200 | 0.1 |
| Cd | 7 | <0.01 |
| Ni | 35 | <0.1 |
| Ba | | 0 |
| Pb | 2 | <0.1 |
| F | 24000 | 1 |
| SiO_2 | 14000 | 20 |
| Hg | 0.1 | <0.001 |
| Sb | 2 | <0.01 |
| Co | | <0.4 |
| U | 100 | <1 |

Table 3 Comparative Energy Consumption for Furnace-process & Wet-purification process

| | Furnace-process | Wet-process | Exchange rate |
|-------------------|-----------------|-------------|---------------|
| Electricity(tcal) | 5980 | 500 | 0.86 tcal/KWH |
| Oil " | 1664 | | 8000 tcal/kℓ |
| Coke " | 4200 | | 7000 tcal/t |
| Steam " | 74 | 2457 | 540 tcal/t |
| Total " | 11918 | 2957 | |

- iii) 高稼動日数 (実績355日/年) で安定した運転
- iv) 安全性が高く無事故 (10年間無事故)
- v) 溶剤損失が少ない (3 kg/t-P₂O₅)
- vi) 乾式法に較べ省エネルギープロセスである
乾式法, 湿式法のエネルギー消費量の比較を **Table 3** に示した
- vii) プラント実績がある
- viii) 世界で最初の commercial plant である
- ix) 連続操作である
- x) 精製コストが安価である

[2] **Budenheim process** (Budenheim 社: 西独)

(1) 開発経緯

Budenheim 社は乾式法の replace を狙って1967年頃湿式リン酸精製法の開発に着手した。従来溶媒抽出法では、リン酸を完全に溶解しうるが水とは部分的にしか溶解しない溶剤をもちいるのが一般的であり、常識化された感があったが、同社の精製法では *i*-PrOH という水に完全溶解する溶剤を選んだ点で特徴的である。

同社の開発経緯を特許から眺めてみると、まず湿式リン酸中の不純物を不溶性の塩として析出させるいわゆる Solvent precipitation に関する改良が初期に多い。すなわち粗リン酸に Ca²⁺ を添加したのち *i*-PrOH で希釈して、石膏および不純物のリン酸塩を析出させ、そのあと *i*-PrOH を蒸留で分離する方法¹¹⁾, Ca²⁺ の代りに Ba²⁺ を添加する方法¹²⁾, NH₄⁺ の共存下で *i*-PrOH を添加してリン酸塩スラッジの分離性を改善させたもの¹³⁾ や、NH₄⁺ と Ca²⁺ の両者を添加する方法¹⁴⁾ 等である。

Solvent precipitation そのものは、これより以前に既に提案されており¹⁵⁾ とくに目新しいものではなかったが、品質的にはせいぜい液体肥料用程度にしか精製されなかった。そこで同社は *i*-PrOH-H₃PO₄ の混合液をH型カチオン交換樹脂で処理しカチオン不純物を除去したのち *i*-PrOH を蒸留で分離して純度向上をはかっている¹⁶⁾。

その後 *i*-PrOH-H₃PO₄ 混合液を濃厚リン酸塩液 (例えば約46%リン酸ソーダ液) と接触させれば塩析作用で2液相を形成し、通常の溶媒抽出が行なえることを見出して¹⁷⁾ ほぼ現状のプロセスに到達したものと思われる。

本プロセスは P₂O₅ 300 kg/day のパイロットを経て1974年春、日産 100 t のプラントが建設された。プラントは最初種々のトラブルがあったが現在は順調に運転中といわれている。原料酸は Kola 鉱からのものを使用しており、製品は STPP その他のリン酸塩製造用に使用されている。

三井東圧化学は1977年6月本法の技術導入を決め、

1978年末に山口県彦島にプラントを完成させている。

(2) **Budenheim process** の概要

プロセスの詳細な内容は公表されていないので、特許からの推定フローを **Fig. 4** に示した。

原料粗リン酸は P₂O₅ 30—54%が使用可能であるが、P₂O₅ 濃度が低下するにしたがって *i*-PrOH の量が増加するので高濃度程好ましい。

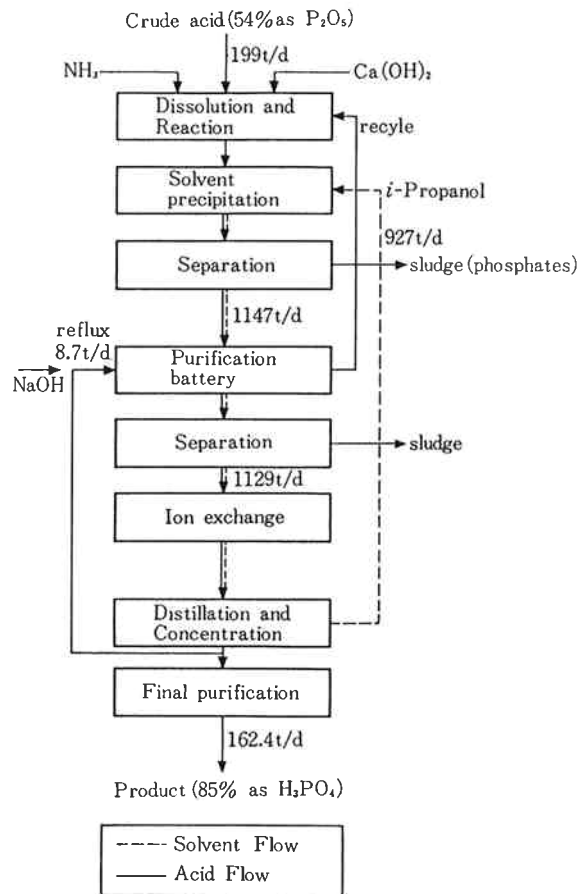


Fig. 4 Flow diagram of Budenheim process (base: 100 t/d as P₂O₅)

Table 4 Composition of stream in Budenheim process

| Constituent | Crude acid | After filtration | After Solvent Extraction | Product acid |
|-----------------------------------|------------|------------------|--------------------------|--------------|
| P ₂ O ₅ (%) | 55.1 | 9.0 | 8.9 | 54.0 |
| H ₂ SO ₄ " | 1.8 | 0.002 | 0.0005 | 0.003 |
| HF " | 0.7 | 0.001 | 0.0005 | 0.002 |
| Na " | | | 0.04 | 0.001 |
| Fe " | 0.2 | 0.001 | 0.0001 | 0.0005 |
| Al " | 0.2 | 0.09 | 0.0001 | 0.0005 |
| Ca " | 0.08 | 0.001 | 0.0001 | 0.0005 |
| <i>i</i> -PrOH " | | 72.3 | 72.3 | |

粗リン酸に対し約5倍量(容量)の *i*-PrOH と NH_3 を P_2O_5 に対して0.06—0.12(モル比)加えて不純物をリン酸塩として沈澱せしめる。沈澱物を濾過分離し、リン酸のイソプロパノール液をえる。 P_2O_5 濃度は9%である。この組成および以後の主要な液組成を **Table 4** にまとめた。

ついでこの液を46%リン酸ソーダ液で向流洗浄する。洗浄は10段のミキサーセトラ抽出装置で行い、流量比は70:1である。この洗浄により Fe, Al, Ca 等のカチオン不純物は効果的に水相側に移行する。

ただ Na^+ が溶存しているので、つぎにこのアルコールリン酸液をH型カチオン交換樹脂に通し Na^+ を除く。このあと蒸留により *i*-PrOH を分離し濃厚リン酸をえる。*i*-PrOH は循環使用する。食品級純リン酸とするにはさらに最終精製工程で処理する。

またリン酸塩を製造する場合には Na, K, NH_4 , Ca 等の水酸化物あるいは炭酸塩をアルコールリン酸液に添加すればよい。この場合は *i*-PrOH がリン酸塩水溶液と分離できるので、蒸留によって分離する必要がなくスチーム消費量は少なく済む¹⁸⁾。

Solvent precipitation でのスラッジは肥料用に再利用する。しかし粗リン酸中の H_2SO_4 含量が高い場合は、スラッジに石膏が多量混入し、スラッジの P_2O_5 含量が低下するので硫酸含量の低い粗リン酸程好ましい。添加した NH_3 および洗浄にもちいたリン酸ソーダ液の利用については、何等触れていないので不明であるが系外にパージするものと思われる。

Budenheim process の特徴を要約してみると、

i) 水と完全混合型の溶剤(*i*-PrOH)をもちいている。したがって溶媒抽出法とは工程の構成がかなり異っている。本法は溶媒抽出法というよりはむしろ Solvent precipitation と称するのが適切のようである。

ii) 廃液量が少ない。

不純物の大部分はリン酸鉄、リン酸アルミ等のリン酸塩スラッジの形態で排出される。

iii) 高品質のプロダクト酸が得られる。(Table 4 参照)

溶剤相の洗浄に飽和リン酸ソーダ液を用いて通常の液々向流抽出を可能ならしめ、さらにイオン交換樹脂による純度向上をはかったところに特色がある。

iv) 抽出率が比較的高い。

粗リン酸中の R_2O_3 含量によって抽出率は異なるが、Kola 鉱、Morocco 鉱では92—93%、Florida 鉱では90%が達成されるという。

v) 比較的少ない段数で済む。

vi) リン酸塩とくにリン酸ソーダを製造する場合は、スチーム消費量が少なく済み経済的である。

vii) プラント実績がある。

であるが、他方同法にも残された技術的課題ともいえるべきものがかなりあるように思える。そのいくつかを列挙してみると

i) 原料酸は濃縮酸(P_2O_5 50%以上)にはほぼ限定される。

ii) 濃縮酸をもちいても、*i*-PrOH を全量蒸留するので、スチーム消費量が大きい。

iii) リン酸塩スラッジおよび不純リン酸ソーダ液が副生するので有効活用する必要がある。とくに肥料部門との結合を必要とする。

iv) 抽出率はほぼ93%が限度であろう。

v) イオン交換樹脂処理は吸着容量が小さく、且つリン酸濃度を高くできない欠点がある。

vi) 溶剤相中でスラッジを遠心分離するので溶剤損失防止にかなり工夫が要る。

などである。

しかし本法は水と完全溶解型の溶剤を精製法に導入した点でユニークさを有し評価されるべきものと思われる、今後の改良が期待される。

〔3〕 Phorex process (A. P. C. 社: 仏)

(1) 開発経緯

A. P. C. 社 (Azotes et Produits Chimiques S. A) の開発技術の特許からみると、初期は硝酸分解酸に関するものが多い。硝酸分解酸はリン酸と硝酸カルシウムを含有しているので、冷却晶出で $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を分離したのち溶剤で H_3PO_4 を抽出する方法¹⁹⁾あるいは溶剤として有機スルフォキンド(例えばジブチルスルフォキンド)²⁰⁾の提案や、リン酸尿素複塩の品出による精製法²¹⁾も検討している。その後飽和溶解度に対して50—60%の水分を含むいわゆる水未飽和溶剤(イソブタノール)をもちいる抽出法²²⁾が提案されており、これが同社の精製法(Phorex process)の骨格をなしている。

A. P. C. 社は1970年代の初め頃 Toulouse 工場内に、日産1tのパイロットプラントを建設し硝酸分解酸の精製を検討したが、すぐに硫酸分解酸用に改造し、その後3ケ年の運転を経て工業化技術を完成したという。しかし Commercial plant を移動したという情報はない。

(2) Phorex process の概要

溶媒抽出工程は Extraction (リン酸抽出), Washing (洗浄), Stripping (逆抽出) の3 Battery からなり立っている。これは他のプロセスでも基本的には同一である。フローを Fig. 5 に示した。

溶剤としてはイソブタノールをもちいる。全精製法

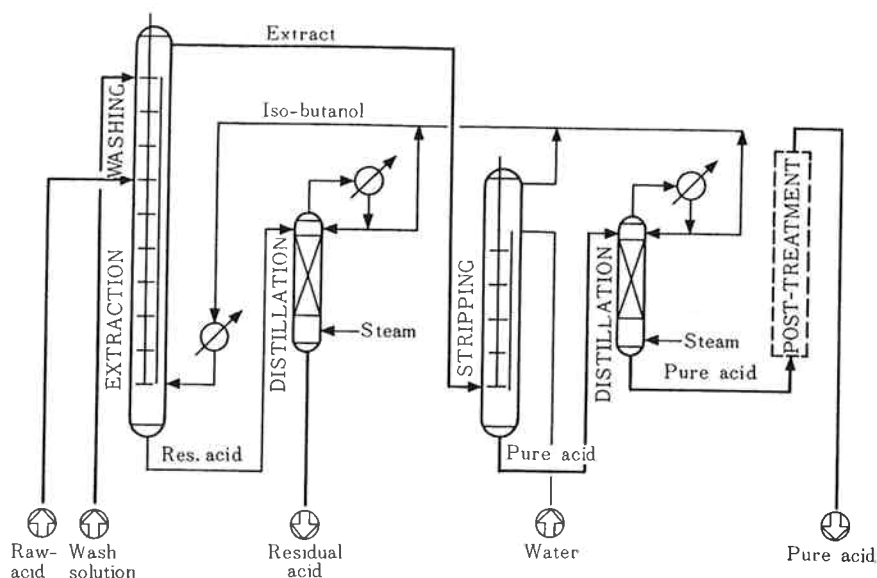


Fig. 5 Flowsheet of the Phorex acid plant

(total) と部分精製法 (partial) があり、部分精製法は原料酸の濃度に関係なく抽出率は70—85%であるが、全精製法の抽出率は原料酸の濃度によって変化する。P₂O₅ 34—45%の場合は90—96%の収率であり、原料酸が P₂O₅ 35%以下のときは、あらかじめ濃縮する必要がある。(Table 5 参照)

抽出工程の流量比は50% P₂O₅ 粗リン酸のときは4 : 1, 30% P₂O₅ 酸のときは10 : 1であり、抽出段数は部

Table 5 Process Parameters of Phorex process

| Crude acid % P ₂ O ₅ | Extent of Extraction | Yield of P ₂ O ₅ % | Product acid P ₂ O ₅ % |
|--|----------------------|--|--|
| >45 | Partial | 70—85 | 24—25 |
| 35—45 | " | 70—85 | 22—23 |
| <35 | " | 70—85 | 21—22 |
| >45 | Total | 96—97 | 21—24 |
| 35—45 | " | 92—96 | 20—22 |
| <35 | " | Only after pre-concentration | |

Table 6 Product quality, industrial grade

| | Crude acid | Product acid | Product salt (NaH ₂ PO ₄) |
|---------------------------------|------------|--------------|--|
| P ₂ O ₅ % | 53.6 | 60 | 26 |
| Fe | 0.35 | 0.0012 | 0.0005 |
| Al | 0.84 | 0.0005 | 0.0002 |
| Mg | 0.85 | 0.0005 | 0.0002 |
| Ca | 0.013 | 0.0015 | 0.0006 |
| SO ₄ | 2.11 | 0.12 | 0.50 |
| F | 0.34 | 0.0060 | 0.15 |

分精製法で2—5段、全精製法では14理論段が必要である。

Dilute product acid は P₂O₅ 21—24%の濃度で、溶剤回収後に SO₄, F の除去のための化学処理工程および脱色、さらには濃縮工程を設けて60% P₂O₅ 酸とする。チュニジア鉱を使用した場合の品質の分析値を Table 6 に示した。食品級純リン酸に較べるとかなり不純物が多い。

全精製法では抽出率をあげるための工夫が必要であるが、その詳細な発表はない。循環溶剤中の水分含有量を減少させてから粗リン酸と接触させ、水相から溶剤相への H₂O の移行を利用して raffinate 流量を減少させ抽出率を向上させる方法²²⁾を採用していると思われるが、これのみでは90%以上の抽出率を達成するのは困難なよ

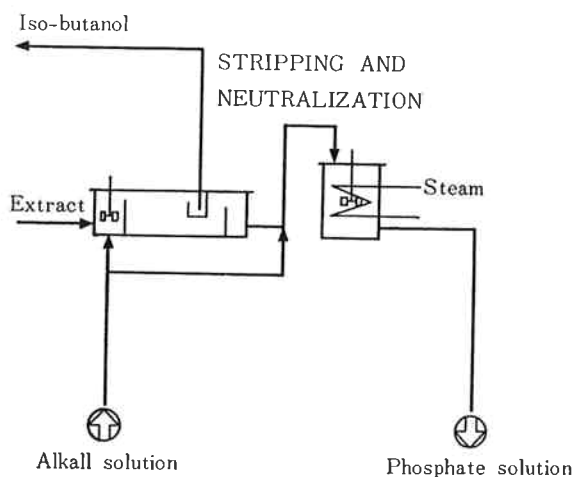


Fig. 6 Partial flowsheet of the Phorex salt plant

うに思われる。

技術的な見地からみれば本法の特徴は、

- i) 溶剤がイソブタノールであること。
- ii) 未飽和水分の溶剤をもちいて抽出率をあげるこ
と。
- iii) 抽出器としては回転円板式抽出塔を開発したこ
と。

にあるといえよう。

酸の替りに直接リン酸塩を取得したいときは、アルカリ水溶液で逆抽出する。この場合は塔式ではなく、ミキサーセトラ型抽出器をもちいる。(Fig. 6)

本法の Consumption data を Table 7 に示した。

Table 7 Consumption data of Phorex process
(per ton P_2O_5 of the product)

| | Acid | NaH_2PO_4 |
|--------------------------------|-------|-------------|
| Raw acid (ton P_2O_5) | 1.03 | 1.03 |
| Sodium Hydroxide (ton Na) | | 0.33 |
| Isobutanol (ton) | 0.010 | 0.010 |
| Auxiliary Materials (\$ U. S.) | 10 | 6 |
| Activated Carbon (ton) | 0.004 | |
| Heating Steam (ton) | 3.0 | 0.20 |
| Electricity (KWH) | 100 | 52 |
| Cooling Water (cu.m) | 185 | 20 |
| Process Water (cu. m) | 4.0 | 1.2 |

〔4〕 A & W process (Albright & Wilson 社 : 英)

(1) 開発経緯

A & W 社は湿式法および乾式法リン酸の両設備を有し種々のリン酸誘導体の製造もしている。1970年代の初めより Marchon Div. で湿式リン酸の精製に取り組んでおり、精製酸の品質としては乾式酸と湿式リン酸の中間グレードを最初から指向している。これは中間グレードで十分な分野に止むなく使用してきた乾式酸の replace を狙ったものと思われる。

開発の初期は水に可溶性の溶剤 (例えばアセトン又は *i*-PrOH) をもちいる Solvent precipitation を検討している¹⁵⁾。すなわち湿式リン酸に水可溶性溶剤を混合し、ついで縮合リン酸塩 (例えば STPP) を添加して不純物の富んだ水相を形成させてアセトン- H_3PO_4 均一相を向流洗浄しカチオン不純物を除去する。ついで蒸留でアセトンを分離する。この方法は Budenheim 社より早い時期に出願されている。

その後溶剤として $C_5 \sim C_6$ のケトンをもちいた溶媒抽出法²³⁾、さらにこの方法で得たリン酸から $H_3PO_4 \cdot 1/2$

H_2O の結晶を晶出させて純度向上をはかる方法²⁴⁾ の出願が続いている。この特許が A & W process の基本的なものである。

この後さらにジイソプロピルエーテルと H_3PO_4 の複塩晶出 (m. p. 28—29°C) を利用した精製法²⁵⁾ や, raffinate の肥料化に際してあらかじめリン酸塩水溶液と接触させ塩析効果で溶剤の溶解度を下げて分離し溶剤回収を容易にする等の改良特許²⁶⁾ が出願されている。

結局 A & W 社は MIBK を溶剤とする溶媒抽出精製法を採用し 1 t/d のパイロットを経て 1976 年 P_2O_5 40,000 t/y の精製プラントを Whitehaven に建設し現在に至っている。

(2) A & W process の概要

A & W 社は湿式法 165,000 t/y 能力のプラントを有しており、このうち 40,000 t/y を精製酸とし、副生する 20,000 t/y の不純抽出残液 (raffinate) は同社の肥料プラントで使用している。このように本法は典型的な部分精製法であり、IMI Cleaning process と生産編成が類似している。

MIBK (Methyl iso-butyl Ketone) はその抽出特性²⁷⁾ からみて P_2O_5 30% 程度の filter acid には適さず P_2O_5 54—57% の濃縮粗リン酸に限定される。

特許からの推定フローを Fig. 7 に示し、主要な工程

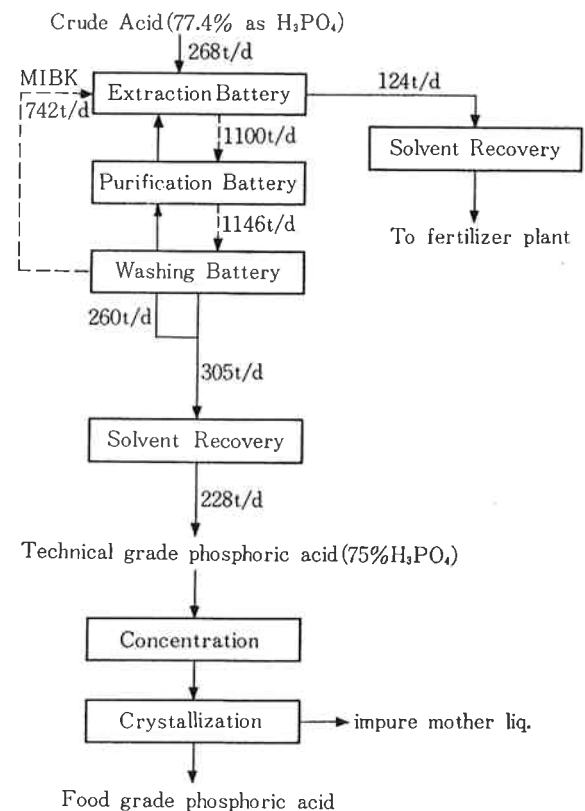


Fig. 7 Flow Diagram of A & W process
(base: 100 t/d as P_2O_5)

Table 8 Composition of stream in A
& W process

| | Crude acid | Extract | Raffinate | Pure Extract | Pure acid |
|------------------------------------|------------|---------|-----------|--------------|-----------|
| S. G | 1.66 | 1.07 | 1.49 | 1.07 | 1.40 |
| H ₃ PO ₄ (%) | 77.4 | 35 | 56 | 36 | 56 |
| SO ₃ // | 1.6 | 0.5 | 1.65 | 0.4 | 0.65 |
| Fe // | 0.23 | 0.04 | 0.55 | 0.0015 | 0.0025 |
| Mg // | 0.25 | 0.02 | 0.60 | 0.0005 | 0.0005 |
| MIBK // | | 52.0 | 1.6 | 51.0 | 1.6 |

液の組成を Table 8 にまとめた。

リン酸の抽出段は1~2段でよく、粗リン酸と MIBK の流量比は 5.8 (容量比) である。前述の如く MIBK は低濃度酸の領域では抽出能力がないので抽出段数を増加させても抽出率を高めることはできない。

Extract 相を少量の純リン酸 reflux で洗浄する。流量比 5.5 (容量比) で4段もちいる。

最後に pure-Extract を水で逆抽出する。逆抽出は脂肪族アルコール系に較べるとはるかに少ない段数で済む。抽出の操作温度は 35—40°C であり、IMI process のように抽出と逆抽出で温度を変化させる必要がない。

逆抽出後のリン酸は 56% H₃PO₄ (P₂O₅ 40.6%) である。溶解している MIBK (約1.6%) を蒸留で回収する。カチオン不純物はかなり除去されるが、H₂SO₄, HF は除去しにくい。

food grade をえるには溶媒抽出でえた酸を 85% H₃PO₄ 以上に濃縮し、H₃PO₄·1/2H₂O を晶出させる最終精製工程を追加することであるが、実プラントで実施しているかどうかは不明である。一方 raffinate は P₂O₅ 40—47% であり溶剤回収後肥料として使用する。抽出率は60—65%である。

A & W process の特徴を要約すると、

- i) MIBK を溶剤とし technical grade を狙った部分精製法の典型的なものであり合理的なプロセスだといえよう。
- ii) 原料は濃縮粗リン酸が必要で、filter acid (P₂O₅ 28—35%) は使用できない。
- iii) raffinate は P₂O₅ 40—47% でかなり高濃度であるためそのまま肥料用に利用できる。
- iv) 抽出率はほぼ65%が限度と思われる。
- v) 抽出工程の総所要段数は少なく済む。
(2 + 4 + 2 = 8段)
- vi) プラント実績がある。
- vii) MIBK の水への溶解度が小さいので溶剤回収は容易である。

viii) IMI の Cleaning process のように加温、冷却操作が必要ないことは一つの特徴である。

である。

またこのプロセスの短所というべき程ではないが、若干不利な事項を次にあげる。

- i) 本プロセスは抽出特性上部分精製法なので、肥料プラントとの結合が必須である。
- ii) 高濃度酸で抽出操作するため粘度が高く分相に時間を要するのでセトラ容積は大型となる。
- iii) food grade をえることは困難である。

仮に晶出精製と結合しても、不純リン酸母液の処置などで収率を犠牲にせざるをえないし、又一回の晶出のみでは陰イオン不純物を効果的に除去することは難かしい。

したがって本法は food grade を狙った Toyo process, Budenheim process とは狙いを異にしており、むしろ IMI Cleaning process と同様、部分精製で technical grade に適したプロセスとして評価されるべきであろう。

[5] Cleaning process (Israel Mining Industries : イスラエル)

(1) 開発経緯

IMI は湿式リン酸の精製技術に関しては最も古い歴史をもっており、1950年代には溶媒抽出法による湿式リン酸の精製技術の研究を開始している。

当初はリン鉱石を塩酸で分解してえられるリン酸および塩化カルシウムの混合水溶液からリン酸を回収する目的で研究を始めたが、その後溶媒抽出の精製効果に着目し高純度リン酸の製造を目指した。

IMI の開発した精製技術を年代順に列記すると、リン鉱石を塩酸で分解し脂肪族アルコール²⁸⁾、アミド²⁹⁾をもちいて溶媒抽出法で精製リン酸をえる方法。リン鉱石を硫酸・塩酸の混酸で分解し、溶媒抽出で精製する方法³⁰⁾。抽出相中の Si, F を Na⁺ あるいは K⁺ を添加して除く方法³¹⁾。粗リン酸から Fe を除く方法³²⁾。塩化カルシウム含有量によって抽出率、精製効果を制御する方法³³⁾。H₃PO₄ 36% 以上でリン酸の抽出能力をもつ溶剤による抽出精製³⁴⁾。硫酸添加によって抽出率を向上させる方法³⁵⁾。温度差を利用した抽出操作³⁶⁾。エーテルとアルコールの混合溶剤をもちいた抽出³⁷⁾。である。

IMI の開発した精製プロセスは2つに大別され、Standard process, Cleaning process と呼称される。

Standard process はリン鉱石を塩酸で分解した湿式リン酸を原料としてもちいる方法であり、いわゆる「塩酸法」と呼ばれている。本プロセスは1960年東洋曹達工業(株)が技術導入した。同社は food grade への精製技術

Table 9 Product quality (Cleaning process)

| | | Crude acid* | Clean acid |
|-------------------------------|-----|-------------|------------|
| P ₂ O ₅ | % | 53 | 49 |
| SO ₄ | % | 3.2 | 0.83 |
| F | ppm | 3500 | 370 |
| Fe | ppm | 9600 | 46 |
| Al | ppm | 3300 | 3 |
| Ca | ppm | 100 | 3 |
| Mg | ppm | 5100 | 2.5 |

* Using calcined North Carolina phosphate rock.

Table 10 Typical utilities.

Basis : 100 t/d P₂O₅ as clean product.

| | Cleaning process | New Cleaning process |
|--|------------------|----------------------|
| WPA feed : P ₂ O ₅ % | 54 | 50 |
| Cleaning yield | 60 | 80 |
| Utilities : per ton P ₂ O ₅ in product | | |
| Steam : ton | 0.65 | 0.7 |
| Power : KWH | 70 | 65 |
| Cooling Water : m ³ | 40 | 45 |
| Process Water : m ³ | 0.55 | 0.70 |

装置材質は硬質塩ビ、又はガラス繊維補強ポリエステルが多用されており、stainless steel はポンプ、熱交換器、攪拌機等にもちいられている。

本プロセスでえられた製品は P₂O₅ 48—49% と高濃度で取得できるのが特徴で、その品質を **Table 9** に、典型的な操業データを **Table 10** に示した。

(3) New Cleaning process の概要

Cleaning process の改良法でエーテルに少量の n-ブタノールを混合した混合溶剤をもちいる。これは次の二つが主目的である。

- 精製リン酸の収率を高める。(50%→80%)
- 希い原料酸が利用できる。(P₂O₅ 54%→P₂O₅ 43%)
n-ブタノールの場合、抽出されたリン酸濃度は水相濃度により大きく変化するが、混合溶剤はエーテル単独よりも低いリン酸濃度で抽出するとともに、溶剤相中のリン酸濃度がほぼ一定であるというエーテル系の特徴をも兼ねそなえている。(Table 11 参照)

またリン酸の分配平衡が温度に強く影響をうけることは、エーテル単独のときとまったく同一である。

Cleaning process の特徴を要約すると、

- A & W process と同様 technical grade を狙っ

Table 11 H₃PO₄ Concentration on solvent free basis, In the system : *i*-Pr₂O-H₃PO₄-H₂O and *i*-Pr₂O-nBuOH-H₃PO₄-H₂O

| | Aqueous phase % H ₃ PO ₄ | Organic phase % H ₃ PO ₄ (solvent free) |
|---|---|---|
| <i>i</i> -Pr ₂ O (5°C) | 73.5 | 86.4 |
| | 72.2 | 85.9 |
| | 71.7 | 84.8 |
| | 69.7 | 84.6 |
| | 64.5 | 84.8 |
| <i>i</i> -Pr ₂ O (30°C) | 72.8 | 84.2 |
| | 70.1 | 85.4 |
| | 64.4 | 84.7 |
| Modified solvent 15% nBuOH } (30°C) 85% <i>i</i> -Pr ₂ O } | 63.5 | 83.9 |
| | 60.5 | 84.8 |
| | 58.2 | 82.6 |
| | 56.3 | 80.7 |

た部分精製法の代表的なプロセスであり、精製酸の収率は60%、改良法では80%である。

- 部分精製法であるから当然のことながら不純物の多い residual acid を副生するので、肥料プラントとの結合が必要である。
- product acid, residual acid とともに高濃度であり、スチーム消費量が極めて少なく済むのが特徴である。(product 40—50% P₂O₅, residual acid 40% P₂O₅)
- ミキサーセトラ段数は極めて少なくてよい。(抽出1, 洗浄2—5, 逆抽出2)
- 実績のあるプロセスである。
- 抽出能力が温度によって著しく変化することを利用して。しかし反面、抽出時は冷却、逆抽出は加熱しなければならないという点で繁雑でもある。

7. おわりに

粗リン酸の精製プロセスを開発するに際して、まず次の二つのルートのうちどちらを選択するかが岐路になる。すなわち

- H₃PO₄ を溶剤相に抽出して不純物を水相に残す。か逆に、
- 不純物成分に着目してこれらを抽出するか、吸着するかして H₃PO₄ を残液中に残す。かである。

後者を選べば、(イ) 陽イオン抽出溶剤 (ロ) イオン交換樹脂等でのカチオン成分の吸着 (ハ) 不純物の沈澱除去等が研究の対象となる。

陽イオン抽出溶剤としては有機スルホン酸があるが、原料酸中には多量の H^+ が存在するので R_2O_3 のみを効率よく抽出するのはかなり難しい。又樹脂によるイオン交換は、吸着容量が小さいので多量の樹脂を必要とすること、および酸濃度を低くしなければならないという欠点を有する。さらに沈澱法では溶解度で制限をうけるし、全成分を除去することが困難である。以上の理由から grade up 程度であればともかく高純度リン酸用には適さないようである。しかし精製酸の取得率は高いという利点はある。現在までに提案されている手段のみでは、このルートは飛躍的な発展は期待できないように思われる。となるとおのずから前者の H_3PO_4 成分を抽出するルートに開発が集中することになる。

事実現行なわれているプロセス開発の大半がこれに相当する。粗リン酸から H_3PO_4 を選択的に取り出すには、なにも溶媒抽出法に限定する必要はない訳で種々の手段がある。大別すれば抽出法と晶出法があり、晶出法はさらに次のように細分できよう。

〔A〕 抽出法

〔B〕 晶出法

- (1) $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$ を晶出させて不純物を母液に残す。
- (2) リン酸塩 (例えば $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) を中間体として不純物と分離したのち、このリン酸塩よりリン酸を得る。
- (3) H_3PO_4 となんらかの複塩を形成させて不純物を分離する。

この場合考えなければならないことは、部分精製法を狙うか、全精製法 (Total purification process) を狙うかということ、品質としては food grade か technical grade (この定義は曖昧であり、液体肥料用、飼料用、STPP 用、金属表面処理用とかなり広義にもちいられる。)かのどちらに焦点を絞るかである。

部分精製法の場合は、精製酸以外に原料酸より R_2O_3 の多い不純リン酸が副生するので、この用途を考えてプロセスを組み立てる必要がある。そのためには raffinate (residual acid 又は reject acid とも称している。) の P_2O_5 濃度が高いほうが利用しやすい。Cleaning process および A & W process は抽出率を低く抑えてでも raffinate の濃度を約40% P_2O_5 と高く維持しているのがその例である。

最近の動向は 54% P_2O_5 濃度を原料として product, raffinate の濃度を下げずに、しかも抽出所要段数を 4—8 段として極力安価な設備費で technical grade をえることに努力のあとがみられる。

晶出法は本質的に部分精製にならざるをえない。(1)はこれを直接粗リン酸に応用するのは技術的に困難で、おそらく陽の目をみることはないと思われる。(2)(3)はまだ今後の展開待ちといった感がするが、晶出法は陰イオン不純物も除去しえる特徴を有しているの、溶媒抽出法との組合せが面白いようである。

部分精製法と異なり全精製法は、技術的には高度さを要求される。本来製品品質と抽出率とは相反する要件であり、抽出率を犠牲にすれば高度な品質を取得できるが、高抽出率を達成できる条件では当然他の不純物との選択度は低下する。これは蒸留操作で還流比をあげれば、純度はよくなるが収率が低下することと同一である。

全精製法でしかも food grade の製品という最も苛酷な要求を工業的に成功せしめたのは Toyo process である。Budenheim process は全精製法に近いが、 R_2O_3 をリン酸塩として沈澱除去するため、収率は92—93%に限界があるようである。

全精製法は肥料プラントとの結合を必要としないためプロセスに独立性があるが、部分精製法に較べれば設備費の面でかなり不利となるのはいなめない。今後はよりプロセスの簡略化と濃縮費の節減に開発努力がなされていくものと思われる。

部分精製プロセスと全精製プロセスのプロセス自体の優劣を比較することは、あまり意味のないことで、これはプラントの situation による選択の問題であろう。

抽出溶剤としては、いままで紹介したように多種のものが提案されてきている。このことは反面、 H_3PO_4 を抽出しやすく、しかも不純物の選択度がよくて、且つ H_3PO_4 濃度を下げず、安価で、安全という万能の溶剤がないことを意味している。万能溶剤の出現は今後に期待するよりないが、かなり難しいように思われる。むしろプロセスの開発思想によって溶剤を選択し、その溶剤の特性を活かすべきであろう。最近になって陰イオン選

Table 12 Comparative Energy Consumption for Furnace-process & Wet-purification process

| | Furnace | Wet | Exchange rate |
|--------------------------------------|---------|------|---------------|
| Electricity (kℓ-oil/t- P_2O_5) | 1.92 | 0.16 | 0.267 kℓ/KWH |
| Oil | 0.21 | | |
| Coke | 0.53 | | 0.875 kℓ/t |
| Steam | 0.01 | 0.35 | 0.08 kℓ/t |
| Total | 2.67 | 0.51 | |

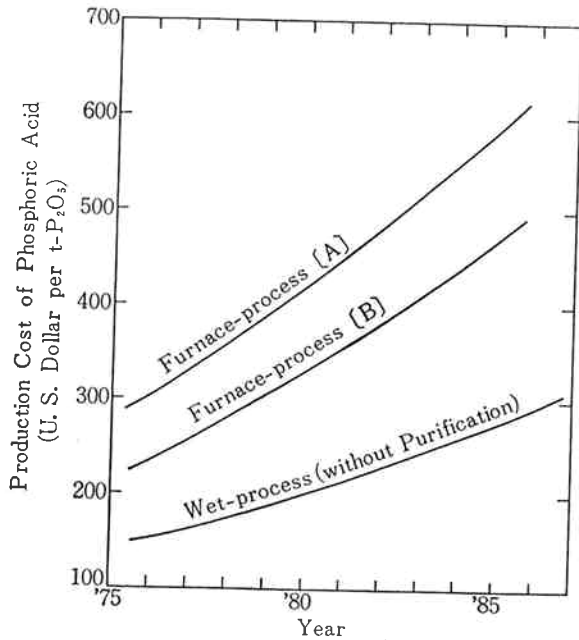


Fig. 9 Assumption of production cost of U.S.A

択性をもつ溶剤による精製例もみられるので、今後の展開に期待したい。

オイルショック以後のエネルギー価格の高騰は、湿式法、乾式法のコスト差を決定的にし、既に日本やヨーロッパでは湿式法によるリン酸は乾式法より優位に立っているといえよう。Table 12 に両法のエネルギー消費量を比較するために Oil consumption に換算したものを示した。これからも判るようにエネルギー消費量は湿式は乾式の約 1/5 で済むことになる。エネルギー価格の最も安い米国でも両法のコスト差は徐々に広がっていき、1980年代以降は湿式精製法への移行がみられるものと予想される。(Fig. 9 参照)

したがって将来はリン酸およびリン酸塩は湿式法から、リンの誘導体は乾式法からというように、次第に色別けが明瞭になっていくものと考えられ、Black acid 中の有機物除去、陰イオンの分離、高濃度化が焦点となった精製法の開発にさらに拍車がかかるであろう。

文 献

- 1) 渡辺・菊地；“東洋曹達研究報告”，23, (1), 10 (1979).
- 2) 東洋曹達；“特開昭49—17399”.
- 3) “ ”；“ ” 53—46496”.

- 4) “ ”；“ ” 54—14398”.
- 5) “ ”；“ ” 53—80389”.
- 6) “ ”；“ ” 52—97394”.
- 7) “ ”；“ ” 52—97395”.
- 8) “ ”；“ ” 52—97386”.
- 9) “ ”；“ ” 52—97387”.
- 10) “ ”；“ ” 52—97390”.
- 11) Budenheim；*German Offen.*, 2, 032, 263, (1972).
- 12) “ ”；*U. S. Patent*, 3, 784, 678, (1974).
- 13) “ ”；*British Patent*, 1, 337, 668, (1973).
- 14) “ ”；“ ”, 1, 344, 651, (1974).
- 15) Albright & Wilson；*British Patent*, 1, 345, 710, (1974).
- 16) Budenheim；*U. S. Patent*, 3, 764, 657, (1973).
- 17) “ ”；“特公昭53—10957”.
- 18) “ ”；*German Offen.*, 2, 433, 307, (1976).
- 19) A. P. C.；“特公昭44—14693”.
- 20) “ ”；“特公昭43—15897”.
- 21) “ ”；“特開昭50—131892”.
- 22) “ ”；*British Patent*, 1, 357, 614, (1974).
- 23) Albright & Wilson；*British Patent*, 1, 436, 114, (1976).
- 24) “ ”；“ ”, 1, 436, 115, (1976).
- 25) “ ”；“ ”, 1, 464, 536, (1977).
- 26) “ ”；“特開昭52—20397”.
- 27) 渡辺・菊地；“東洋曹達研究報告”，22, (2), 5 (1978).
- 28) I M I；“特公昭35—10016”.
- 29) “ ”；“ ” 38—13603”.
- 30) “ ”；*U. S. Patent*, 3, 338, 674, (1967).
- 31) “ ”；“ ”, 3, 311, 450, (1967).
- 32) “ ”；“特公昭47—49434”.
- 33) “ ”；*U. S. Patent*, 3, 433, 592, (1969).
- 34) “ ”；“特公昭48—38555”.
- 35) “ ”；“ ” 52—4279”.
- 36) “ ”；*U. S. Patent*, 3, 573, 005, (1971).
- 37) “ ”；“特開昭50—70294”.
- 38) *ECN*, Nov. 21, 34 (1975).
- 39) 渡辺・菊地；“東洋曹達研究報告”，22, (2), 10 (1978).