

## リン酸精製技術の動向 [2]\*

渡 辺 修  
菊 地 光 雄Recent Tendency of Purification Technology for Wet  
Process Phosphoric Acid (Part II)Osamu WATANABE  
Mitsuo KIKUCHI

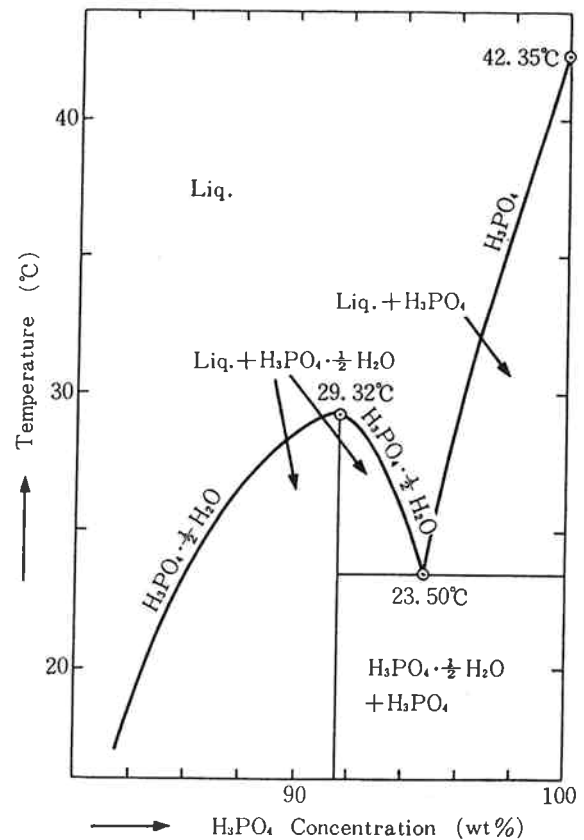
## 3. 結 晶 化 法

湿式リン酸の精製に晶析を利用するプロセスの研究もかなり盛んである。大別すると、次の3つに分類できよう。

- 1) リン酸液から  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (m. p.  $29.32^\circ\text{C}$ ) 又は  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (m. p.  $42.35^\circ\text{C}$ ) を晶出させる。
- 2) リン酸との複塩生成を利用する。
- 3) リン酸塩、例えばリン酸カルシウムもしくはリン酸アンモニウム等を晶出しついでこれをリン酸に転化させる。

純粋な高濃度リン酸水溶液から  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  の結晶は Fig. 1 に示す如く比較的室温に近い温度で晶出させることができる。通常はかなり安定な過飽和を保っているのとえ温度が低下しても晶出することはないが、種晶を添加すれば容易に析出する。結晶の成長がよいので戸別は良好である<sup>2)</sup>。しかし、不純物を多く含む湿式リン酸より直接晶出させることはかなり困難であるし工業化の実績もない。その理由は結晶化前に加えられた温度が結晶化速度に著しい影響を与えるし、特に湿式リン酸中の不純物が触媒的作用をし加熱により高分子物質を生成しリン酸はオルソリン酸から縮合リン酸に変化しやすく、その結果、液粘度を異常に増加せしめ晶出を困難にする。

このため酸化剤、例えば硝酸又は過塩素酸を湿式リン酸に添加しオルソリン酸の結晶化を行う提案がある<sup>3)</sup>。酸化剤は有機物を分解するとともに、クロム、バナジウ

Fig. 1 Phase diagram,  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system<sup>1)</sup>

ム、マンガン等を高酸化物にし淡色化し、さらに一部生成した縮合リン酸をオルソリン酸へかえる効果があると言われる。高温下で濃縮するといずれにしてもリン酸の

\* 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。

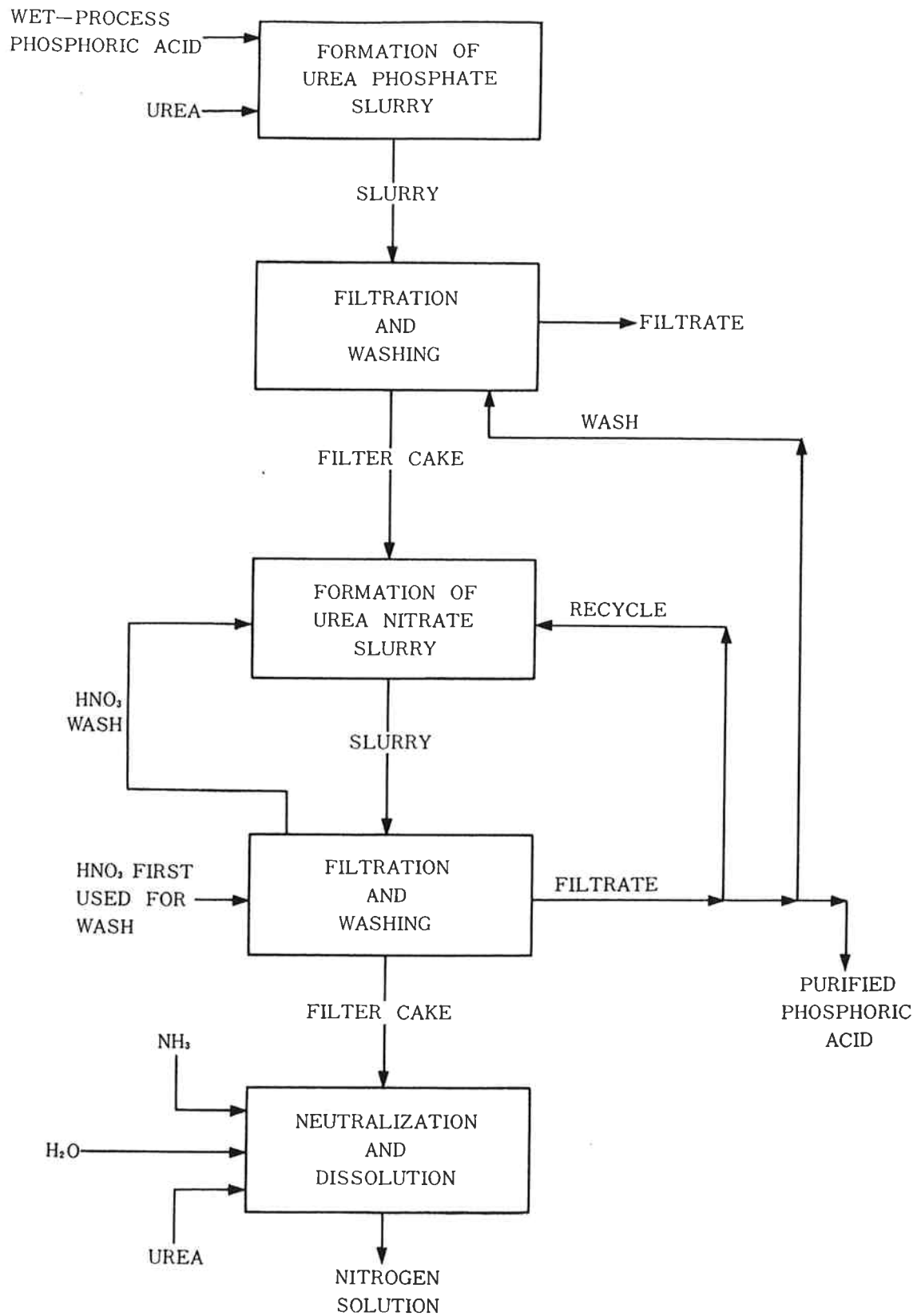


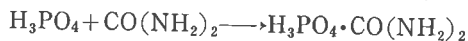
Fig. 2 Flow diagram for purification of phosphoric acid with urea and nitric acid<sup>9)</sup>

縮合化は避けられない。そこで水エントレーナーの役割をもつ  $C_1 \sim C_6$  のカルボン酸（特に氷酢酸が適している）を湿式リン酸に添加し、2 mmHg 下、80°C で濃縮を行ない、しかるのち晶出する提案もされている<sup>4)</sup>。

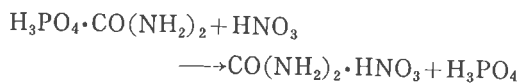
いずれにしても一回の晶出のみでは高純度のリン酸は得られないので、数回の再結晶が必要となるところに欠点があるのと晶出は純度の高い結晶と不純な母液とに分別するだけであるから不純な母液の利用をあわせて考えなければならない。

湿式リン酸に直接晶出法を適用するのはむずかしいので、溶媒抽出法である程度純度を高めたのち晶析させる方法が提案されている<sup>5)6)</sup>。しかしこれらの提案は抽出と晶出とを組合せたものにすぎず、両者の特長を充分活かしているプロセスはまだ見当らないようである。

リン酸との複塩を生成させて精製する例が、A. P. C. (仏) より出願されている<sup>7)</sup>。フローは Fig. 2 に示すように、まず湿式リン酸と尿素とを 50—70°C で反応させ、ついで 20°C に冷却して複塩を晶出させる。



液の pH は酸性であるから鉄・アルミは母液中に残り結晶の純度は高くなる。ケーキをよく洗滌したのち、濃硝酸（50—72%）で複分解し結晶性の硝酸尿素複塩を析出させリン酸は液状になる。



同様なプロセスが T. V. A. (米)<sup>8)</sup> によりパイロット段階で開発中である。リン酸尿素複塩の純度をあげるためには、あらかじめ湿式リン酸中の脱珪弗を行うのがよく尿素とリン酸のモル比は 1.2 が最適である<sup>9)</sup> (Fig. 3)。

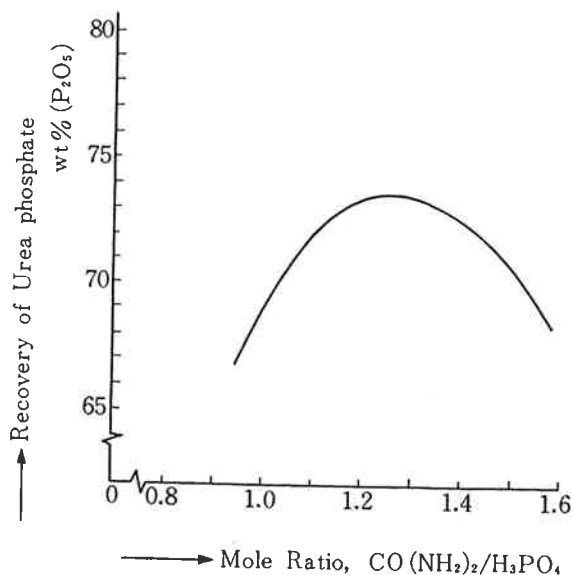


Fig. 3 Relation with recovery of urea phosphate and mole ratio<sup>9)</sup>

得られる精製リン酸中の不純物は原料酸の約1/10になるが、複分解工程で溶解してくる硝酸と尿素の混入が避けられないので液肥用へのグレードアップとして適している。

尿素の代わりにメラミン ( $C_3H_6N_6$ ) を用いる方法も提案されている<sup>10)</sup>。リン酸メラミン ( $C_3H_6N_6 \cdot H_3PO_4$ ) はリン酸尿素に比べて溶解度が小さく熱安定性が大で、濃縮リン酸でなく filter acid に適用可能である。

この他に湿式リン酸 (75%  $H_3PO_4$ ) にジイソプロピルエーテルを加えて抽出後、抽出相を 3°C に冷却してリン酸とジイソプロピルエーテルの付加化合物を晶出させ、結晶を遠心分離後、純水で溶解してリン酸とエーテル相に分けさらにリン酸液を濃縮して、 $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$  の結晶化により陰イオンの除去を行う方法<sup>11)</sup>や高濃度リン酸に 1-, 4-ジオキサンを加え、リン酸 2 分子に対して 1-, 4-ジオキサンが付加した結晶を洗滌させ、これを分離し水に再溶解したのち減圧蒸溜で 1-, 4-ジオキサンを回収しリン酸を精製する方法<sup>12)</sup>が三井東圧より提案されている。

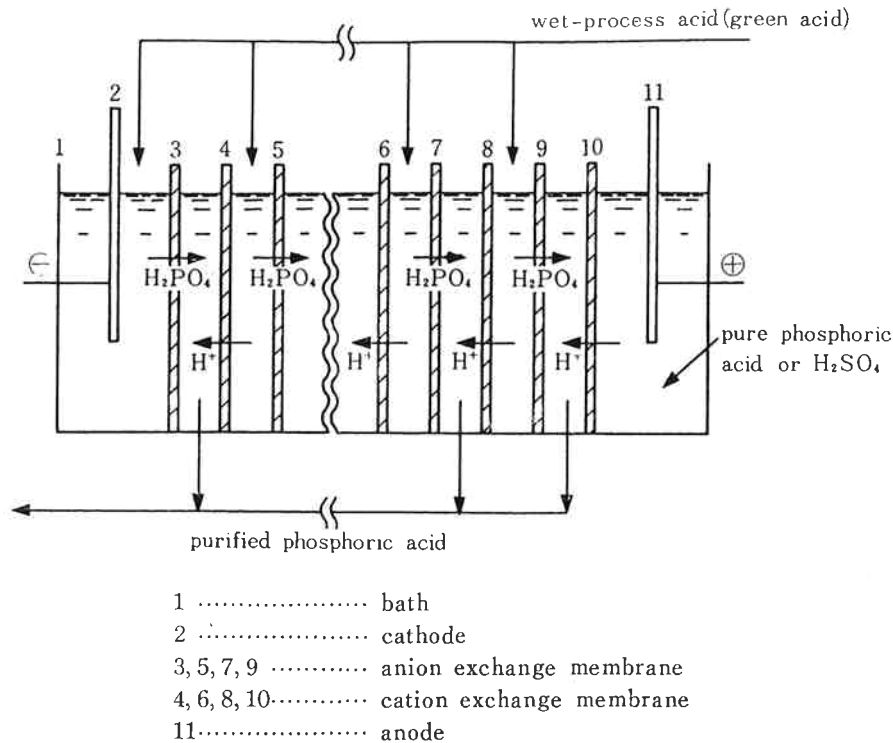
さらに融点の高い溶媒 (glycols, alcohols 等) を用いて Extract 中の溶媒を晶出させる提案もある<sup>13)</sup>。湿式リン酸 ( $P_2O_5$  濃度 56.3%) と同量の 2, 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanediol (略称 TMPD) を 50°C で混合したのち、不純なリン酸液を分離し、Extract を室温まで冷却し溶媒を晶出させる。晶出した溶媒は分離後、抽出操作へ循環される。リン酸を含む TMPD 相とリン酸相の 2 相を形成する母液より TMPD 相は晶出操作に循環し下相より精製リン酸を得る方法である。得られた精製酸が供給酸の  $P_2O_5$  濃度とほぼ同じであり、Fe, Al, Mg, F の除去に効果があるが、収率が悪い。

#### 4. イオン交換樹脂法及び透析法

溶媒抽出法と比肩するほどのプロセスにはなっていないがイオン交換及び電気透析を利用した精製法をこの節で紹介する。

リン鉱石を過剰のリン酸液で分解し不溶物を濾過で分離したのち冷却により  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (Mono calcium phosphate 略称 MCP) を晶出させる。結晶を分離、洗滌したのち水に溶解し、H型陽イオン交換樹脂塔に通して精製リン酸を得る。母液・洗液は再び原料鉱の浸漬に循環するが、液中の Fe, Al 等が蓄積するので一定の割合で母液の一部を処理して不純物を除去することにより母液を浄化する。樹脂の再生は鉍酸で行うが、酸の種類により副生物が  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$  となる<sup>14)15)</sup>。

この他に硝酸法湿式リン酸をアンモニエーションして、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  を晶出させ再溶解後、H型陽イオン

Fig. 4 Purification of green acid by electro dialysis<sup>23)</sup>

交換樹脂でイオン交換させて精製リン酸を得る方法<sup>105)</sup>や湿式リン酸を  $\text{NH}_3$  で pH 3.8—4.0 に中和し, Fe, Al 等を沈澱分離させたのちイオン交換させる提案もある<sup>16)</sup>。

イオン交換法の欠点は、樹脂の吸着容量が小さいので多量の樹脂を必要とすること及び取得酸濃度が低くなること等があげられる。さらに MCP 等の結晶分離後の不純物の多い母液をなんらかの方法で処理しなければならない。

リン鉱石と水のスラリーに陽イオン交換樹脂を接触させて鉱石の分解と同時に Ca を吸着させてリン酸液を取得する方法<sup>17)</sup>や溶媒抽出法の Extract (溶媒 TBP) と陽イオン交換樹脂を接触させて Ca イオンを除去する方法<sup>18)</sup>もある。後者の方法は有機溶媒中では水溶液よりも Ca を高収率で分離できることを狙ったものである。同様に water-miscible solvent (*i*-PrOH) によって得られた Extract を陽イオン交換樹脂と接触させて陽イオン不純物を除去する方法<sup>19)</sup>や陽イオン交換樹脂で Fe, Al を除去したのち、溶媒抽出法 (溶媒, 20% Tricapryl amine + 20% Decand + 稀釈剤) を行なう提案もある<sup>20)</sup>。又、湿式リン酸を炭酸ナトリウム等で pH 5—9 に中和後不溶性アルカリ土類金属リン酸塩 (第3リン酸カルシウム) と接触させてから、イオン交換で酸性化する方法<sup>21)</sup>で低フッ素の精製リン酸を狙ったものもある。

透析を利用したリン酸の精製法<sup>22)23)</sup>は少ない。湿式リ

Table 1 Quality of purified phosphoric acid by electro dialysis<sup>23)</sup>

Constituent	Wet-process acid (Green acid)	Purified phosphoric acid
$\text{P}_2\text{O}_5$	52.87 (wt%)	36.67 (wt%)
$\text{SO}_4$	1.13	0.54
As	0.0016	0.0004
Fe	0.50	0.018
Al	0.42	0.011
Cd	0.0029	0.0003
Na	0.12	0.037

ン酸中の有機物をあらかじめ活性炭で除去した “Green acid” を Fig. 4 の如く供給し、電流密度  $3.8 \text{ A/dm}^2$  で透析すると、Table 1 に示す精製リン酸が得られる<sup>23)</sup>。精製電力は  $3.95 \text{ kWh/kg-P}_2\text{O}_5$  である。原理的には海水濃縮と同じ発想である。アニオン交換膜の選択度がよくないので、 $\text{SO}_4^{2-}$  の分離がかなりむずかしいのと膜の目塞り、希薄不純リン酸の処理、及び精製コストの点で実用化にはまだ遠いようである。

アニオン交換膜による拡散透析を利用して、湿式リン酸中の  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を除去することも試みられている<sup>24)</sup>。これは  $\text{H}_3\text{PO}_4$  に比べて  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の移動率が高いことを利用したものである。

## 5. 特定成分の除去

硫酸分解による湿式リン酸中には、多種の不純物が含有されている。Table 2 に代表的な組成例を示したが、有機溶媒による抽出精製でもこれらの不純物の全部をリン酸と分離できる溶媒はない。

したがって、要求される純度に応じ、又、使用する溶媒の特性及びプロセスの条件に応じて各々除去しにくい成分の分離には種々の工夫がなされている。

それ等の方法の全部を網羅できないが、代表的ないくつかを紹介しておこう。

### 〔1〕 有機物の除去

湿式リン酸中の有機物は、鉱石産地により性状や含量は著しく異っているのが普通であり、一般的に言えば Kola 鉱は、火成岩的生成因のため有機物が最も低く、アフリカ（モロッコ等）系の鉱石も比較的少ない。これに比べてフロリダ、ノースカロライナ鉱には有機物量は多い。Black acid と通称されるゆえんである。

酸中の有機物は溶解しているものと懸濁しているものがあり、懸濁有機物は、沝過、凝集沈降等の操作で除くのが一般的である。これらの有機物の組成等に関する

Table 2 Composition of wet-process phosphoric acid produced from Moroccan phosphate rock

Acid composition	
	wt%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35
SO <sub>4</sub>	1.3
Si	0.65
F	2.70
Fe	0.15
Al	0.20
Ca	0.14
Mg	0.17
Na	0.03
Ti	0.004
V	0.017
Cr	0.021
As	0.001
Zn	0.023
Cu	0.003
	ppm
Hg	0.5
Pb	5
Sb	8
Cd	15

研究は少ないようである。

有機物除去の最も簡単な処理法は鉱石の焼成であるが、エネルギー単価の高騰した現在では焼成鉱が一般的になるとは思えない。焼成鉱を用いると有機物は除去されるが、珪砂分が酸可溶性の珪酸塩に変化する等、鉱石の性状もかなり変わってくるので注意が必要である。焼成鉱を塩酸分解し、脂肪族アルコールで抽出するプロセスで酸不溶物の沈降速度、Si の溶解量、F/Si 比、SO<sub>4</sub> 溶解量、有機物除去と鉱石焼成温度の関係が調べられている<sup>26)</sup>。

### (1) 吸着剤による方法

有機物の除去法として最も一般的なものは活性炭<sup>27)28)</sup>、活性シリカ<sup>30)</sup> 活性白土、ペントナイト<sup>106)</sup>、陰イオン交換樹脂<sup>31)</sup>等の吸着剤を使用する方法である。吸着法は操作が簡単で発色基をもつ有機物を選択的に吸着するが、有機物が完全に除去されにくいことと、懸濁物による塔の閉塞などが解決されねばならない。

### (2) 溶媒抽出法

湿式リン酸中の大部分の有機物は親水基を有する有機溶媒には抽出される性質があり、とくにアルコール、ケトン、エーテル<sup>32)34)</sup>等のリン酸の抽出溶媒と同じものによく抽出される。同一溶媒でリン酸と有機物の分配係数の差を利用しリン酸抽出にさきだてて全溶媒量の0.01—0.2で有機物のみを選択的に抽出する所謂 Pre-extraction は実用的な価値があると思われる<sup>32)</sup>。この他に湿式リン酸にケロシン等の飽和炭化水素を混合し、懸濁状の有機物を除く方法も提案されている<sup>33)</sup>。

有機物を濃縮した溶媒を再生するには、吸着剤と接触させる方法や蒸留もあるが、有機物が塩基に溶解する性質を利用し、苛性ソーダ溶液で溶媒相を洗滌する方法<sup>33)34)</sup>も可能である。

### (3) 酸化脱色

懸濁状の有機物は沝過で除去し、着色成分は吸着、または溶媒による Pre-extraction で選択的に分離できるが、低分子量の有機物はいずれの方法でも除去し得ない。したがって、前述の処理をしたリン酸液でも濃縮時に高温で加熱すると再び暗褐色に着色してくる。このような低分子量有機物には、酸化剤による分解が有効である<sup>35)</sup>。酸化剤としては、過マンガン酸カリ、重クロム酸カリ、塩素及び塩素系酸化剤が提案されているが反応条件により選択する必要がある。塩素酸ソーダは適当な酸化剤であるが、過剰に添加すると NaClO<sub>3</sub> が製品を汚染する。そこで、少量の HCl 共存下で反応させると、NaClO<sub>3</sub> と有機物の反応を促進し、且つ過剰のクロレートは分解するので好ましいと言われる<sup>36)37)38)</sup>。

また、着色リン酸をオートクレーブ中150—250°C で

加熱し有機物を殆ど炭化せしめたのち、活性炭で除去する提案もある<sup>39)</sup>。酸化脱色や炭化法は過酷な条件下で反応させるので、装置材質の開発やリン酸の縮合化の防止、薬剤からの汚染防止が実施に際してのポイントとなるろう。

#### (4) その他の方法

酸が凝集や縮合形成の際の触媒となることを利用して縮合体と有機物の共沈澱による有機物の除去法<sup>40)</sup>が提案されている。この方法では、全炭素量の20—50%を除去でき、特に暗色を呈したり高粘度を示したり溶媒抽出時に相分離を妨害するような種類の有機物に選択的効果がある (Table 3)。具体的には湿式リン酸を70°Cに加熱し、フェノールとホルムアルデヒドを添加したのち形成された有機物の凝集体を分離する。この方法は、工業的規模でテストしたこともあり<sup>109)</sup>液肥用グレードとしての脱有機物を目的としている。

この他に着色リン酸を吸着剤で処理するに先立ち、水で希釈して溶媒着色成分をフロック状凝集物として析出させ、しかるのち吸着剤処理すると効果的であるという出願<sup>41)</sup>がある。

#### (2) 硫酸根の除去

溶媒抽出法の前処理として、湿式リン酸中に溶存する過剰の  $H_2SO_4$  を、一般的には Ca 塩又は Ba 塩による化学的沈澱法によって除去する。コストの関係上 Ca 塩、特にリン鉱石が多用されるが微細な結晶が得られるため2段添加法<sup>42)</sup>、熟成操作<sup>43)</sup>、さらには  $Na^+$  によるケイフッ酸除去との同時処理<sup>44)</sup>、 $Ca^{2+}$  源をリン酸カルシウム溶液で使用する方法<sup>45)</sup>等の工夫により、汎過性の改善を行っている。又、高濃度の湿式リン酸への応用として、 $Ca^{2+}$  の添加によって得られた半水石膏を分離し、その石膏を低濃度の領域で二水石膏に移転させ、再び分離する方法<sup>46)</sup>も提案されている。この際  $H_2S$  処理及び吸着剤を共存させておくと汎過が容易になるという。

この他に、リン酸の抽出率を向上させるために硫酸を添加し過剰の  $H_2SO_4$  を含む Extract を Ca 化合物で処理したり、又は Ba 化合物で処理して脱硫酸する方法が

ある<sup>47)48)</sup>。食品グレード級の高純度酸を製造する場合は  $SO_4$  を 30 ppm 以下にする必要がある、この目的のためには Ba 塩による処理が用いられる。生成する  $BaSO_4$  は本来微細結晶であるため、その汎別が著しく困難であること及びバリウムを量論当量以上に過剰に用いると Ba 自体が製品酸の汚染源となることなど工業的実施にあたっては解決しなければならない項目も多い。これらの解決のため種々の提案があり出願も数多<sup>1,49)50)51)52)53)54)</sup>。

#### (3) シリカ及びフッ素の除去

湿式リン酸を溶媒抽出法で精製する場合、シリカが逆抽出工程で非晶質のコロイダルシルカとして析出し、安定なエマルジョンを形成するため相分離を不安定にする。この解決策としてフッ酸<sup>55)56)</sup>を添加するか、もしくは脱珪により F/Si 比を大きくすればよい。ホウ酸を添加する方法<sup>57)</sup>も提案されている。ホウ素陰イオンの作用の機構は明白でないが、ホウ素陰イオンの存在でポリケイ酸の生成が防止できるという。しかし添加物質の汚染を考えると実施するには問題がありそうである。

シリカ及びフッ素を除去する方法としては、 $Na^+$  又は、 $Na^+$  とケイ酸塩を添加する沈澱法<sup>58)59)60)61)62)63)64)65)66)</sup>、過熱エア、又はスチームによる揮散法<sup>67)68)69)70)71)72)73)</sup>やシリカゲルによる吸着法<sup>74)75)</sup>及び Extract 中の脱珪弗が提案されている。Extract をフッ素と結合力の強い Fe, Al, Ti, Zr を含むリン酸液で洗滌する方法<sup>76)</sup>は分配係数の変化を利用したものである。

#### (4) 鉄及びアルミニウムの除去

湿式リン酸中の Fe 及び Al の除去法は、沈澱法と溶媒抽出法 (又はイオン交換樹脂法) に大別される。

##### (1) 沈澱法

湿式リン酸と water-miscible solvent (*i*-PrOH) の混合液に Ba イオンを添加し、 $BaSO_4$  の結晶析出と共に Fe も共沈現象によって除去する方法<sup>107)</sup>、CaO 濃度を 0.25—3% に調整しフッ酸添加によってフッ化カルシウムの結晶析出と共に Fe, Al, Mg 等を共沈現象で除去する方法<sup>77)</sup>、Ca, Al, F, Si,  $SO_4$  のモル比を調整し、それ

Table 3 Comparison between untreated and treated product<sup>109)</sup>

	Untreated	Treated
30% Acid Colour	Yellow, with brownish tint	Light yellow, with greenish tint
Comparative colour intensity	100	50
54% Acid Colour	Blackish dark brown	Light brown greenish tint
Colour intensity	100	40—50
Viscosity 21°C	56 centistokes	27 centistokes
Clarification 24hr-sediment	12 ml/100 ml loose, dark coloured	6 ml/100 ml well compacted, off white

らの不純物より構成された結晶性錯化合物として沈澱除去する方法<sup>78)</sup>や、340~540°Cの燃焼ガス中で湿式リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度80%まで濃縮し、Fe、Alの沈澱物を除去する方法<sup>79)</sup>等、フミン物質を添加し鉄とフミン質キレート化合物を生成させ吸着剤(活性炭)で除去する方法<sup>80)</sup>が提案されている。沈澱法は高純度への精製手段としては不適当でむしろ液肥用グレードを狙うときに採用すべきであろう。

## (2) 溶媒抽出法及びイオン交換樹脂法

塩酸分解による湿式リン酸は過剰の塩酸と塩化カルシウムが共存しているため、鉄はクロロ錯陰イオンFeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>として溶解している。このため溶媒抽出ではリン酸とともに溶媒相に移るので、分配係数の差を利用してあらかじめ鉄イオンをリン酸と分離することが必要である。FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>の抽出剤としては、脂肪族アルコール、ケトン、エステル<sup>81)82)</sup>やN,N-ジアルキル置換アミド<sup>83)</sup>が用いられる。第一鉄イオンは錯体を形成しないので酸化剤でFe<sup>2+</sup>をFe<sup>3+</sup>に酸化してからアミン類で抽出し、ついでリン酸をTBPで抽出する提案もある<sup>84)</sup>。

リン酸と塩酸中の鉄の除去については、強塩基性アニオン交換樹脂による吸着が効果的である<sup>85)</sup>。通常、塩酸溶液中では6N以上が必要であるが、リン酸が共存する場合は低濃度の塩酸でも吸着能力が高い(Table 4)

硫酸分解の湿式リン酸からの脱鉄については、Feイオンの抽出を妨害する硫酸イオンを0.1%以下に除去したのち、ジアルキルリン酸エステルでFeを抽出する方法<sup>86)</sup>や抽出処理後のリン酸にα-ケトン酸例えばアスコ

**Table 4** Amount of adsorbed Iron (Fe millimole/g, dry resin) in mixed acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and HCl)

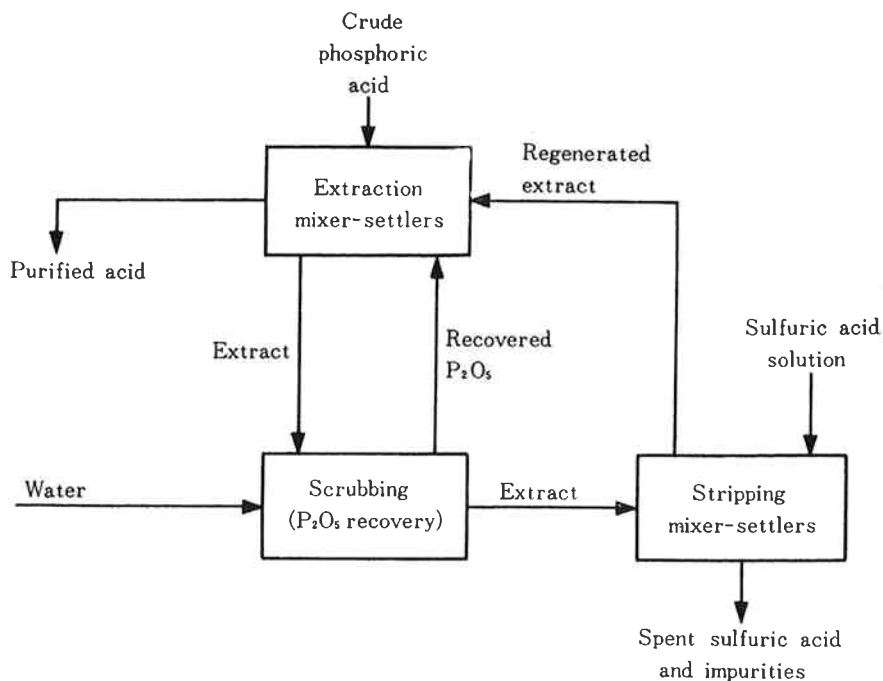
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mol/l)	HCl(mol/l)				
	0	4	6	8	10
2					0.03
4	0.13	0.13	0.10	0.25	0.07
5			0.48	0.87	
6	0.75	0.80	1.01	1.30	1.73
7				1.55	X
8	1.85	1.97	2.04	X	X
9			X	X	X
10	2.40	2.20	X	X	X

The symbol X in the above table signifies that it is impossible to prepare such a composition of mixed acid at room temperature (30°C) due to the limited solubility of hydrochloric acid in phosphoric acid.

Anion exchange resin, Amberlite IRA-400, was used in chloride form in this example.

The maximum adsorbing capacity for the anion in this resin was determined and its value was about 2.5 milliequivalents per one gram of dry resin.

ルビン酸を還元剤として加え、陽イオン交換樹脂でFe<sup>2+</sup>を吸着<sup>87)</sup>、湿式リン酸中に塩素イオン供与体例えば塩酸を存在させ、硫化物(H<sub>2</sub>S)を添加しFe<sup>3+</sup>をFe<sup>2+</sup>に変えたのち溶媒抽出処理が陽イオン交換樹脂で吸着させる方法<sup>88)</sup>もある。いずれもFe<sup>3+</sup>に比べてFe<sup>2+</sup>は、溶媒に抽出され難くあるいは陽イオン交換樹脂に吸着されや



**Fig. 5** Flow diagram of solvent extraction process by Occidental Petroleum

**Table 5** Typical example of product quality treated with cation exchange liquid (dinonyl naphthalene sulfonic acid)<sup>89)</sup>

	Constituent					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	F (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)
Original acid	14.69	1.52	1.04	4.10	2.28	0.96
After 1st pass	14.05	1.26	0.60	2.80	0.18	0.23
After 2d pass	13.62	1.10	0.28	1.51	0.16	0.04
Percent removed, total	7.0	34.0	73.0	63.0	93.0	96.0

すいことを利用している。

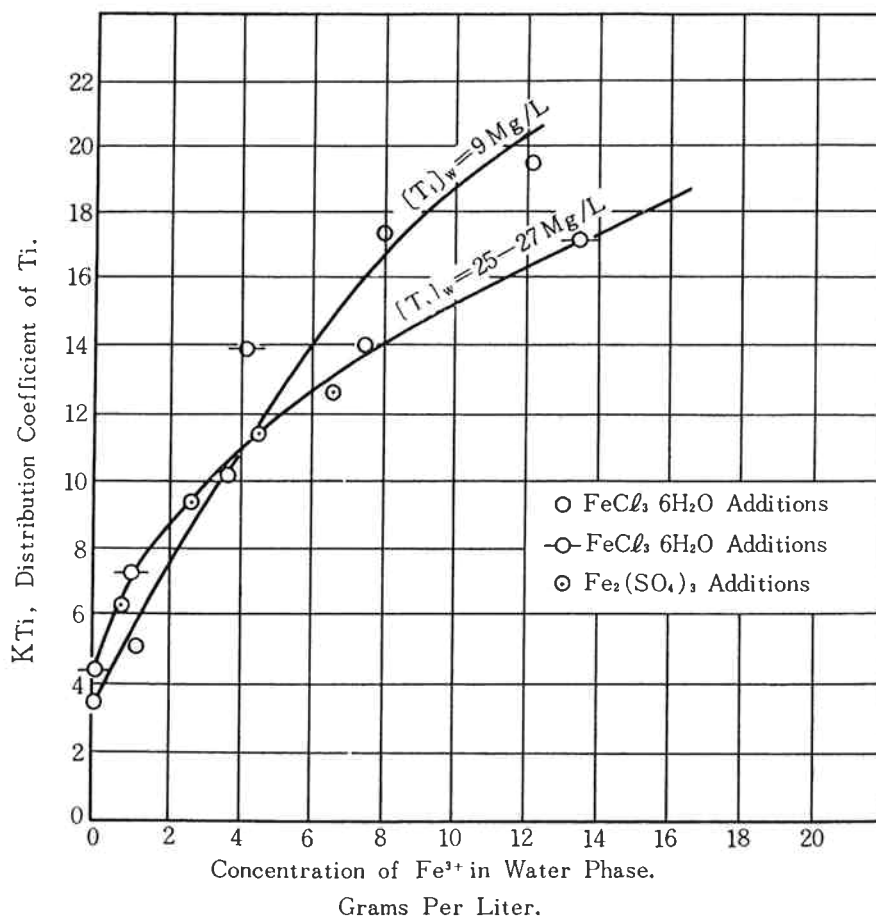
従来の溶媒抽出はリン酸を抽出しカチオン性不純物を抽出残液にのこして分離するものであるが、Occidental Petroleum は Fig. 5 に示す如く逆に湿式リン酸液から、Ca, Mg, Fe 等を溶媒抽出して精製リン酸を得る方法を提案している<sup>89)90)</sup>。

抽出溶媒はジニルナフタリンスルホン酸とミネラルスピリットの混合物であり、湿式リン酸と同容で2回抽出を繰り返すと Table 5 の如くアルカリ土類金属類がとくに選択的に除去されるという。

エトキシニルベンゼンスルホン酸の20%ケロシン溶液も効果的で、溶媒の再生は鉍酸で行う。これらの溶媒は陽イオン交換体に分類されるべきものであり、樹脂に比べると大容量の処理に適しているが、高濃度酸の処理には酸性度の関係で効果が低下する。抽出機構からみて、高純度ではなく低精製度リン酸指向にむいていると言えよう。上記の溶媒ではカチオン性不純物しか除去できないが、アニオン系不純物の抽出除去には、第一アミンがよいという提案もされている<sup>91)</sup>。

#### [5] チタン及びバナジウムの除去

湿式リン酸に酸化剤を加え、バナジウムを五価に酸化したのち、中性有機リン化合物 (Tri-n-octylphosphine oxide, 略称 TOPO)<sup>92)</sup> や  $\alpha$ -ヒドロキシオキシム<sup>93)</sup> によりバナジウムを抽出する方法がある。又、焼成リン鉍石あるいは湿式リン酸の酸化脱色により生成した五価バナジウム含有リン酸液に還元剤を添加し、溶媒抽出処理を行ない精製リン酸を得る方法も提案されている<sup>94)</sup>。これらは、Fe と同様にバナジウムが価数によって、溶媒相に抽出されやすさが異なることを利用している。その他のバナジウムの除去法として、湿式リン酸にヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩 (NaSO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH) を



**Fig. 6** Effect of Fe<sup>3+</sup> on distribution coefficient of titanium<sup>110)</sup>



還元剤として添加し、苛性ソーダで全リン酸をリン酸二ナトリウムにするまで中和したのち生成した不溶性の鉄バナジルフosphateを分離する方法<sup>95)</sup>もあるが、これはリン酸塩製造時のみにその応用が限定される。

チタン及びバナジウムの除去法として、溶媒抽出法によって得られた Extract (溶媒 TBP) を過酸化水素と接触させてチタン及びバナジウムと過酸化水素の錯体を水溶液相へ移す方法<sup>96)</sup>もある。又、第二鉄イオンの共存状態でチタン含有リン酸を溶媒抽出を行ないチタンを含まない精製リン酸を得る方法も提案されている<sup>97)</sup>。これはチタンの有機溶媒—水系への分配係数が第二鉄イオンの存在によって大きく影響をうけることを利用している (Fig. 6)。Fe<sup>2+</sup> は効果なく Fe<sup>3+</sup> のみが効果的であるところに興味がある。

#### 〔6〕 重金属の除去

重金属の除去は、通常硫化水素で硫化物を生成させ分離する古典的な方法であるが、硫化物の沔過性がわるいこと及び溶液中に過剰の硫化水素を溶解させておく必要のため次の様な工夫がある。

硫化物の沔過性をよくするため、Ca による脱硫酸根と同時に行ないフロックを形成させる方法<sup>98)108)</sup> や活性炭による脱色を同時に行ない活性炭表面に硫化物を吸着させる方法<sup>99)100)</sup> がある。

溶液中の硫化水素濃度を高めるため 1 kg/cm<sup>2</sup>G 以上の加圧下で反応を行ない Cu, Cd, As 等の硫化物を分離

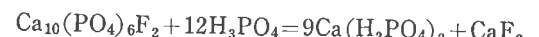
する方法<sup>101)</sup> や硫化物の溶解度を低下させるため、湿式リン酸と有機溶媒 (water-miscible solvent) の均一相系で硫化水素処理を行なう方法<sup>102)</sup> も提案されている。

#### 〔7〕 固—液抽出法

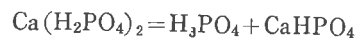
湿式リン酸を経由せずリン鉱石から直接、精製リン酸を得る提案もある<sup>103)</sup>。リン鉱石と硫酸の固体反応物中の水分量がオルソリン酸の形で存在するように調整し、有機溶媒 (*n*-BuOH) によりリン酸分を抽出する方法である。有機溶媒による固—液抽出を行なうことにより有機溶媒による反応生成物の反復抽出が可能になり、溶媒相のリン酸濃度を高いレベルに維持できるが残査中の溶媒回収、リン酸回収率、純度の点など、まだ解決しなければならない点も多い。

有機溶媒中で第一リン酸カルシウム (MCP) をリン酸と DCP に分解させ、リン酸を抽出するプロセス<sup>104)</sup> も一種の固—液抽出の例である。プロセスを Fig. 7 に示した。

石膏を分離した湿式リン酸 (約30%) (B) にリン鉱石を加えて MCP スラリーとし(C)



これを乾燥して水と同時に揮発性の弗素化合物を除去する。ついで有機溶媒と接触させて



の解離をおこさせる。リン酸はソルベントに溶解するが、不純物と DCP は不溶のため分離される、DCP はそのまま肥料用とするか、湿式リン酸工程に循環する。有機

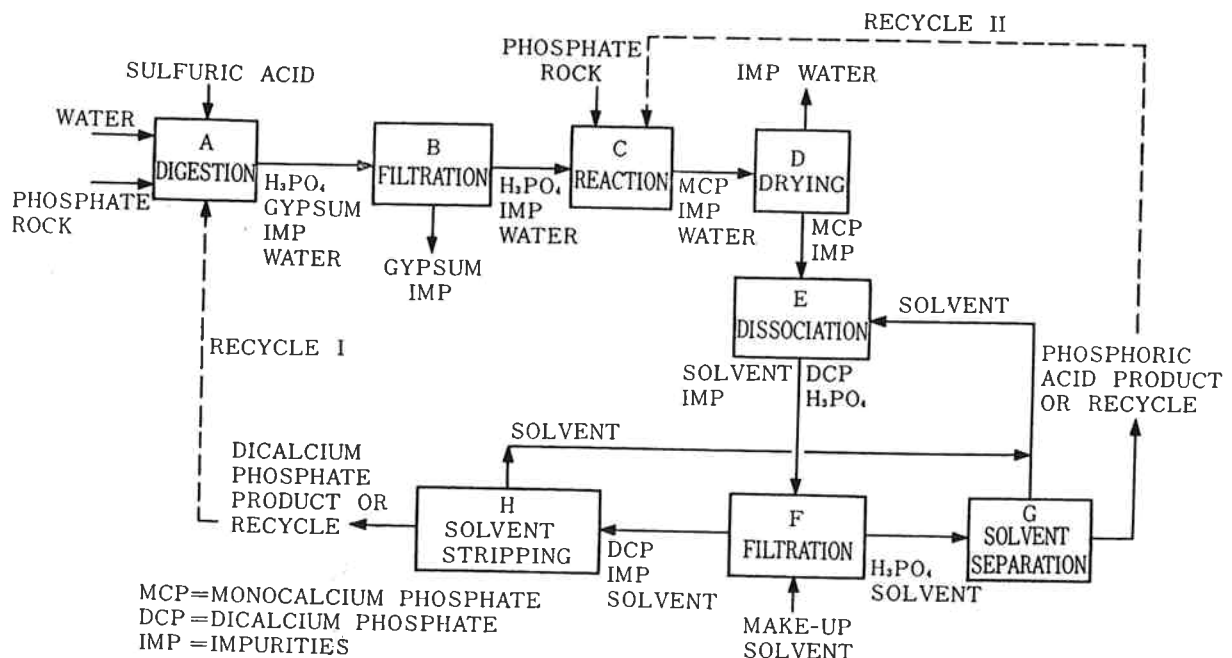


Fig. 7 Schematic diagram for Proposed process (Solid-liquid Extraction)<sup>104)</sup>

相中での上記解離度は溶媒の種類と使用比によって異なるが高温であるほど、溶媒/MCP 比が大きいほど、溶媒の炭素数が少ないほど、MCP の含水率が高いほど解離が進行すると言う。条件の一例として、メタノール/MCP=6.0, 55°C, 15分, が示されている。この方法も単独では十分な精製度を期待できないが、組み合わせによって興味あるプロセスが期待できよう。

### 文 献

- 1) W. H. Ross, R. M. Jones; *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2165 (1925).
- 2) 迫村・木本・松重; “東洋曹達研究報告”, **10**, No. 2, (1966).
- 3) ラサ工業; “特公昭44—14692”.
- 4) Fisons; “特公昭42—12050”.
- 5) Albright & Wilson; “特開昭49—99993”.
- 6) 藤井清重; “特開昭51—125695”.
- 7) A. P. C.; “特開昭50—131892”.
- 8) T. V. A.; *U. S. Patent* 3, 967, 948, (1976).
- 9) 住友化学; “特公昭53—7920”.
- 10) T. V. A.; *U. S. Patent*, 3, 920, 796, (1975).
- 11) 三井東庄; “特開昭51—22596”.
- 12) “ ” ; “特開昭51—143597”.
- 13) U. S. Steel; *U. S. Patent*, 3, 707, 357, (1972).
- 14) Multi Minerals; “特公昭44—24887”.
- 15) Compagnie des Gelatines Francaises; “特公昭47—44439”.
- 16) Klockner Humboldt-Deutz; *British Patent*, 1, 217, 571, (1970).
- 17) Montecatini Edison; “特公昭45—2647”.
- 18) Dow Chemical; “特公昭43—17284”.
- 19) Budenheim; *U. S. Patent*, 3, 764, 657, (1973).
- 20) Hazen Research; *U. S. Patent*, 3, 425, 799, (1969).
- 21) Stauffer Chemical; “特開昭52—23596”.
- 22) 植田四郎, 持永純一; “特開昭51—106696”.
- 23) ラサ工業; “特開昭53—96994”.
- 24) 旭硝子; “特公昭41—1692”.
- 25) A. V. Slack; *Phosphoric acid part II*, (1968).
- 26) 東洋曹達; *German Patent*, 1, 235, 869, (1967).
- 27) 日産化学; “特公昭44—22403”.
- 28) Marchon; *British Patent*, 1, 103, 224, (1968).
- 29) 三菱化成; “特開昭49—45896”.
- 30) F. F. M.; “特開昭50—95197”.
- 31) 三菱化成; “特開昭49—45897”.
- 32) 東洋曹達; “特開昭53—80389”.
- 33) Freeport Minerals; “特開昭51—12395”.
- 34) 三菱化成; “特開昭49—45895”.
- 35) Freeport Sulphur; *British Patent*, 1, 215, 664, (1970).
- 36) 東洋曹達; “特開昭52—97394”.
- 37) “ ” ; “特開昭52—97395”.
- 38) “ ” ; “特開昭52—98698”.
- 39) セントラル硝子; “特開昭53—36438”.
- 40) IMI; “特開昭49—86263”.
- 41) 三菱化成; “特公昭50—36438”.
- 42) 旭硝子; “特公昭47—15459”.
- 43) 三菱化成; “特公昭47—15461”.
- 44) セントラル硝子; “特公昭51—15518”.
- 45) 東洋曹達; “特開昭52—101692”.
- 46) Hoechst; “特公昭53—7319”.
- 47) Rhone-Poulenc; “特開昭50—123595”.
- 48) 三菱化成; “特公昭47—15460”.
- 49) 東洋曹達; “特開昭52—97386”.
- 50) “ ” ; “特開昭52—97387”.
- 51) “ ” ; “特開昭52—97388”.
- 52) “ ” ; “特開昭52—97389”.
- 53) “ ” ; “特開昭52—97390”.
- 54) “ ” ; “特開昭53—56188”.
- 55) Pechiney-Saint-Gobain; “特公昭43—15893”.
- 56) Allied Chemical; “特公昭47—36155”.
- 57) Pechiney-Saint-Gobain; “特公昭43—30174”.
- 58) Chemische Fabrik Kalk; *British Patent*, 1, 275, 199, (1972).
- 59) Eerste Nederlandsche Cooperative Kunstmestfab; “特公昭48—11475”.
- 60) 小野田化学; “特開昭47—38596”.
- 61) Knapsack; *German Offen.*, 2, 035, 505, (1972).
- 62) S. A. Heurtey; *German*, 1, 299, 612, (1969).
- 63) Chemische Fabrik Kalk GMBH; *German Offen.*, 1, 941, 090, (1970).
- 64) IMI; *U. S. Patent*, 3, 311, 450, (1967).
- 65) Stauffer Chemical; “特開昭52—23597”.
- 66) “ ” ; “特開昭52—23599”.
- 67) American Cyanamid; “特開昭47—31897”.
- 68) Fisons; *French Demande*, 2, 023, 398, (1972).
- 69) National Distillers; *U. S. Patent*, 3, 193, 351, (1965).
- 70) 三菱化成; “特開昭49—34495”.
- 71) “ ” ; “特開昭50—6594”.
- 72) 東洋曹達; “特開昭51—6894”.
- 73) 三井東庄; “特開昭53—19993”.
- 74) 東洋曹達; “特開昭52—97393”.

- 75) // ; “特開昭52—147597”.
- 76) Rhone-Poulenc; “特開昭51—45695”.
- 77) FMC; “特公昭46—11081”.
- 78) Jonh. N. Carothers; “特公昭47—32917”.
- 79) Armour Agricultural Chem.; *U. S. Patent*, 3, 403, 974, (1968).
- 80) 多木製肥; “特公昭43—8921”.
- 81) IMI; “特公昭47—49434”.
- 82) Kaiser Aluminum; *U. S. Patent*, 3, 497, 330, (1970).
- 83) St. Paul Ammonia; *U. S. Patent*, 3, 375, 068, (1968).
- 84) Dow Chemical; *U. S. Patent*, 3, 310, 374, (1968).
- 85) 東洋曹達; “特公昭38—11”.
- 86) セントラル硝子, 花王石鹼; “特公昭46—14814”.
- 87) セントラル硝子; “特公昭51—15517”.
- 88) 徳山曹達; “特公昭46—3246”.
- 89) Occidental Petroleum; “特開昭47—9467”.
- 90) // ; “特開昭48—65194”.
- 91) // ; “特開昭47—9460”.
- 92) Keer-McGee; *U. S. Patent*, 3, 700, 415, (1972).
- 93) // ; *U. S. Patent*, 3, 437, 454, (1969).
- 94) 東洋曹達; “特開昭50—1994”.
- 95) Hoechst; “特開昭52—5699”.
- 96) Dow Chemical; “特公昭46—40528”.
- 97) 東洋曹達; “特公昭45—2646”.
- 98) 三菱化成; “特開昭49—129696”.
- 99) // ; “特公昭49—37038”.
- 100) // ; “特開昭50—18388”.
- 101) 三井東圧; “特開昭50—75115”.
- 102) // ; “特開昭53—110997”.
- 103) 水澤化学; “特公昭52—28117”.
- 104) Carl Bernard Drees; *A New Process For The Production Of Low Impurity Phosphoric Acid*, November, (1972).
- 105) Kaiser Aluminum; *U. S. Patent*, 3, 382, 035, (1968).
- 106) Progil; “特公昭38—12”.
- 107) Buden heim; *U. S. Patent*, 3, 784, 678, (1974).
- 108) セントラル硝子; “特開昭53—75196”.
- 109) Ruth Blumberg; *Newer Development in Cleaning Wet Process Phosphoric Acid*, (IMI Staff Report), 19, (1975).
- 110) Toshio Sakomura and Mitsuo Kikuchi; *Symposium on Processing Phosphates for Fertilizer, Part II*, *AICHE, St. Louis*, (1968), (Reprint 14A).