

INSTITUTUL POLITEHNIC " TRAIAN VOIA "

- TIMISOARA -

FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

M A N M A R I N E L A

CONTRIBUTII LA FABRICAREA ACIDULUI

FOSFORIC PUR PRIN EXTRACIE CU

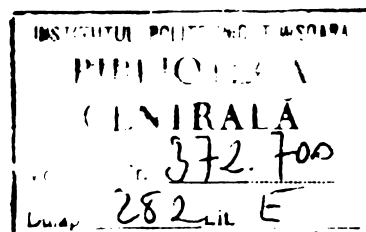
SOLVENTI ORGANICI

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Teză pentru obținerea titlului

de doctor inginer

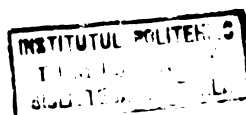
- 1 9 7 9 -



Omagiu regretatului Acad. Prof.dr. C. Drăgulescu ,  
sub conducerea căruia am început realizarea pre-  
zenței lucrări .

Multe și călduroase mulțumiri tov. Prof. dr. ing.  
V. Coheci conducătorul științific , pentru inte-  
resul și îndrumările primite pe parcursul desfă-  
șurării cercetării și pregătirii formei finale a  
tezei de doctorat .

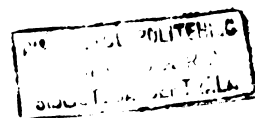
Datorez cele mai alese sentimente de recunoștință  
Conducerii Institutului Central de Chimie pentru  
condițiile create dezvoltării și ridicării nivelu-  
lui tehnico - științific al cercetării , ce au in-  
fluențat nemijlocit activitatea autorului .



Pentru indemnul permanent și sprijinul acordat ,  
ce au stimulat finalizarea prezentei lucrări ,  
țin să aduc mulțumiri deosebite Conducerii tehnice  
a Institutului de Cercetări Chimice , tov.ing.  
dr. I. Moldovan .

Lucrarea a fost elaborată în cadrul Laboratorului  
de Ingrășăminte Chimice condus de tov. ing. E.  
Ionescu , căruia îi mulțumesc pentru ajutorul și  
sugestiile făcute pe parcursul desfășurării cerce-  
tării .

Țin să mulțumesc tuturor colaboratorilor și cole-  
gilor care prin munca și priceperea lor au contri-  
buit de asemenea la concretizarea lucrării , în mod  
deosebit tov. ing. I. Strugaru , seful colectivului  
de Cercetări de la ICECHIM - C.I.Ch. Valea Călugă-  
rească , împreună cu care am realizat o parte din  
cercetarea la fază pilot .



## C U P R I N S

Capitolul I.- Obținerea acidului fosforic pur	... pag.	1
1.- Considerații generale	... "	1
2.- Purificarea chimică	... "	6
3.- Purificarea cu solvenți organici	... "	8
3.1.- Considerații teoretice	... "	8
3.1.1.- Diagrama de echilibru ternară	... "	11
3.1.2.- Alte metode de reprezentare grafică	... "	13
3.1.2.1.- Diagrama de distribuție	... "	13
3.1.2.2.- Diagrama de selectivitate	... "	14
3.1.2.3.- Diagrama Jänecke	... "	14
3.1.2.4.- Diagrame rectilinii	... "	15
4.- Procedee de purificare a acidului fosforic cu solvenți organici	... "	16
4.1.- Cu solvenți nemiscibili sau parțial miscibili	... "	20
4.2.- Cu solvenți complet miscibili	... "	23
Capitolul II.- Cercetări în fază laborator asupra procesului de purificare a acidului fosforic cu solvenți organici	... "	26
1.- Materii prime folosite	... "	28

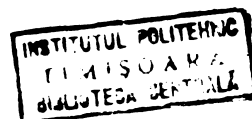
.. // ..

2.- Modul de lucru	...	pag. 30
3.- Metode de analiză	...	" 33
4.- Determinarea coeficientului de distribuție	...	" 34
4.1.- Pentru acid fosforic pur	...	" 35
4.1.1.- Concluzii	...	" 37
4.2.- Pentru acid fosforic impurificat	...	" 39
4.2.1.- Concluzii	...	" 40
5.- Stabilirea izotermei de echilibru în sistemul $H_3PO_4 - H_2O -$ solvent	...	" 42
5.1.- Modul de lucru	...	" 43
5.2.- Reprezentarea în sistemul ternar	...	" 46
5.3.- Reprezentarea în sistemul rectangular	...	" 49
5.4.- Concluzii	...	" 53
6.- Stabilirea parametrilor optimi ai procesului de extracție a acidului fosforic cu n-butanol	...	" 56
6.1.- Metoda grafică și analitică	...	" 56
6.1.1.- Determinarea cantității minime și maxime de solvent ..	"	56

.. // ..

6.1.2.- Determinarea compoziției extractului și rafinatului	... pag. 60
6.1.3.- Determinarea numărului de unități teoretice de extracție	... " 62
6.2.- Studiu de laborator asupra procesului de extracție conti- nuă a acidului fosforic cu n-butanol în contracurent în mai multe trepte	... " 65
6.2.1.- Utilizarea n-butanolului anhidru	... " 65
6.2.2.- Utilizarea n-butanolului saturat cu apă	... " 70
7.- Concluzii	... " 71
Capitolul III.- Cercetări în fază pilot asupra procesului de extracție a aci- dului fosforic cu n-butanol	... " 76
1.- Extracția acidului fosforic cu n-butanol anhidru	... " 77
1.1.- Bazele de calcul ale extrac- torului " mixer settler "	... " 77
1.2.- Instalația și modul de lucru	... " 81
1.3.- Materii prime folosite	... " 83
1.4.- Stabilirea condițiilor optime ale procesului	... " 85
1.4.1.- Parametrii determinați	... " 85
1.4.2.- Parametrii calculați	... " 89

.. // ..



1.4.3.- Concluzii	...	pag. 89
1.5.- Purificarea chimică a extractului	...	" 93
1.5.1.- Modul de lucru	...	" 94
1.5.2.- Stabilirea condițiilor optime	...	" 95
1.5.3.- Concluzii	...	" 96
2.- Extracția acidului fosforic cu n-butanol saturat cu apă	...	" 99
2.1.- Purificarea chimică prealabilă	...	" 100
2.1.1.- Modul de lucru	...	" 100
2.1.2.- Stabilirea parametrilor optimi	...	" 102
2.1.3.- Concluzii	...	" 104
2.2.- Extracția acidului fosforic și eliminarea avansată a cationilor prin spălarea extractului organic cu apă	...	" 107
2.2.1.- Instalația și modul de lucru	...	" 109
2.2.2.- Stabilirea parametrilor optimi ai procesului	...	" 111
2.2.2.1.- Parametrii determinați	...	" 111
2.2.2.2.- Parametrii calculați	...	" 124
2.3.- Concluzii	...	" 126
3.- Separarea acidului fosforic pur din faza organică prin reextracție cu apă	...	" 128

.. // ..

3.1.- Instalația și modul de lucru	...	pag. 135
3.2.- Stabilirea parametrilor optimi	...	" 135
3.3.- Calitatea acidului fosforic purificat	...	" 141
4.- Schema propusă pentru realizarea procesului de purificare a acidului fosforic cu n-butanol , la fază industrială	...	" 146
Capitolul IV.- Concluzii	...	" 150
Bibliografie	...	" 156



CAPITOLUL I.-

OBTINEREA ACIDULUI FOSFORIC PUR .-

1.- Considerații generale .-

Necesitatea de a folosi îngrășăminte complexe și concentra-  
te , în cantitate din ce în ce mai mare , ca o condiție esențială  
în asigurarea mijloacelor de hrană a făcut ca acidul fosforic să  
devină un produs de bază în chimia fosforului . Dezvoltarea pro-  
ducției acestuia , care așa cum rezultă din tabela nr. 1 a cres-  
cut de peste cinci ori în ultimii zece ani , a impulsionat efec-  
tuarea de cercetări privind extinderea bazei de materii prime în  
sensul stabilirii unor tehnologii perfecționate care să permită  
utilizarea economică a unor roci fosfatice de calitate inferioară,  
precum și a altor acizi pentru descompunere în afara acidului  
sulfuric .

TABELA Nr 1.-

Dezvoltarea producției mondiale de acid fosforic <sup>7</sup>  
( fabricat după procedeele " umed " și termic ) .-

	1970 - 1971		1975 - 1976		1980 - 1981	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mil. tone	% din prod. mond.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mil. tone	% din total mond.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mil. tone	% din total mond.
Europa occidentală	4,3	23,8	6,3	21,5	6,6	18,8
Europa răsăriteană	2,7	14,9	5,2	17,7	6,2	17,7
TOTAL EUROPA	7,0	38,7	11,5	39,2	12,8	36,5
America de Nord	7,8	43,1	12,0	41,0	12,7	36,2
America Latină	0,7	3,9	1,2	4,1	2,0	5,7
A s i a	1,7	9,4	2,9	9,9	4,2	11,9
A f r i c a	0,6	3,3	1,5	5,1	3,2	9,1
O c e a n i a	0,3	1,6	0,2	0,7	0,2	0,6
TOTAL MONDIAL	18,1	100,0	23,3	100,0	35,1	100,0

.. // ..

Concentrarea rezervelor de fosfați în putine țări , marea majoritate fiind importatoare de roci fosfatice , creșterea impre- vizibilă a prețurilor de export , distanța mare față de aceste re- surse care influențează costurile de transport , caracterul vital pe care-l are industria de îngrășăminte , toate acestea stimulea- ză punerea în valoare a noi zăcăminte chiar de calitate mai slabă sau care prin compoziția lor ies din limitele obișnuite pentru care s-au stabilit procedee devenite clasice .

Aceste situații noi legate de calitatea fosfaților și de perspectiva de aprovizionare în viitor , ridică problema punerii la punct de tehnologii adecvate noilor condiții .

Concomitent , s-a urmărit posibilitatea de a folosi acidul fosforic obținut prin metoda umedă în domenii care pînă nu demult au fost rezervate aproape în exclusivitate acidului termic , dato- rită purității sale avansate .

Studiile efectuate în acest domeniu în ultimii ani , au fost determinate și de creșterea costului energiei , cu toate implica- țiile pe care acesta le are asupra prețului acidului fosforic ter- mic și a disponibilităților din ce în ce mai reduse pe piața mon- dială din acest produs .

Utilizările acidului fosforic sînt corelate în mod direct cu puritatea lui , care la rîndul ei este dependentă de procedeele de fabricare .

Acestea sînt de două tipuri principale și anume <sup>6</sup> :

- procedeul electrotermic , care constă în reducerea rocii fosfatice cu obținerea fosforului , urmată de oxidarea și hidratarea acestuia ;
- procedeul umed , care are la bază reacția dintre minereul fosfatic și un acid mineral , aproape în exclusivitate

.. // ..

acidul sulfuric .

În ultimul timp au fost elaborate și perfecționate o serie de tehnologii care utilizează acidul clorhidric <sup>6,85,89,90</sup> sau acidul azotic <sup>6,105</sup> , dar aplicarea lor industrială este limitată în acele regiuni unde condițiile sînt favorabile din punct de vedere economic .

Metoda cu cuptor electric este de două ori mai scumpă în ceea ce privește investițiile , față de metoda prin procedeul umed , dar permite fabricarea unui acid concentrat și de puritate mare deși prelucrează roci fosfatice de calitate inferioară .

Eforturile susținute în direcția ameliorării bilanțului energetic nu au dus pînă în prezent la reduceri sensibile ale prețului de cost <sup>7</sup> , deși puterea cuptoarelor electrice a crescut ( 20 - 25 MW în 1962 - 1963 , 60 MW în 1966 , 70 MW în 1968 - 1970 ) , ceea ce a avut ca urmare o îmbunătățire a randamentului de fabricație .

Costul ridicat al acidului termic <sup>7</sup> și anume cca. 300 ruble/tonă P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> în 1970 în U.R.S.S. , față de 120 - 170 ruble pentru acidul prin procedeul umed , îl fac necompetitiv în industria de îngrășăminte . În schimb , acesta este utilizat în proporție de peste 90 % - datorită purității sale mari - fie ca atare , fie într-un număr mare de industrii , ca de exemplu pentru fabricarea detergenților , a fosfaților alimentari și tehnici , în industria farmaceutică , textilă ( ca agent de înălbi-re ) , la prepararea catalizatorilor , a compușilor organofosforici , sau a agenților de sechestrare , deshidratare sau alchil-oxilare <sup>6, 7</sup> .

Acidul fosforic fabricat prin așa numitul " procedeu umed " ( " wet process " ) conține cantități însemnate din impu-

.. // ..

ritățile prezente în roca fosfatică , folosită ca materie primă și anume : fluor , arsen , calciu , magneziu , fier , aluminiu , zinc , plumb , cadmiu , vanadiu , crom , molibden , nămoluri rare , precum și acid sulfuric liber rămas în exces de la descomponere . Din acest motiv , este utilizat în principal peste 85 % - la fabricarea îngrășămintelor , unde puritatea nu este o condiție primară , ci dimpotrivă unele impurități , cum ar fi fierul , favorizează granulara îngrășămintelor <sup>6</sup> , iar în multe cazuri înlocuiește acidul fosforic termic . În această din urmă situație acidul prin procedeul umed trebuie purificat .

Condițiile economice de fabricare nefavorabile , precum și conjunctura pieței , determinată de criza energetică și de materii prime , au condus la o diminuare a cotei acidului fosforic termic în producție totală mondială de  $P_2O_5$  în favoarea acidului prin procedeul umed . Astfel , în anul 1980 - 1981 , acidul fosforic se va fabrica în proporție de 71 % prin procedeul umed , față de 62 % în 1975 - 1976 <sup>7</sup> .

La noi în țară , întrucît nu se fabrică acid fosforic termic , ca de altfel și în alte țări unde costul energiei electrice este încă ridicat , pentru obținerea sărurilor de fosfor se utilizează acid fosforic produs prin procedeul umed , care în prealabil se purifică chimic . De cele mai multe ori , acești fosfați nu corespund exigențelor de calitate mereu crescînde impuse pe piața mondială sau se realizează în condiții tehnologice preoale și totodată neeconomice .

Tinînd seama de cele arătate , precum și de faptul că necesarul în țara noastră de acid fosforic de calitate corespunzătoare celui termic este mereu în creștere , nu numai din punct de vedere cantitativ , dar și al diversificării domeniilor

de utilizare , s-a pus problema elaborării unei tehnologii economice de purificare a acidului prin procedeul umed .

Deși metodele de îndepărtare a impurităților de către chimică se aplică industriilor în instalații mari , ele prezintă o serie de dezavantaje , care în condițiile actuale sînt și mai mult accentuate și anume :

- îndepărtarea impurităților este incompletă și în consecință calitatea acidului fosforic nu corespunde condițiilor de puritate impuse de unele utilizări ale acestuia , ca de exemplu în industria alimentară sau farmaceutică ;
- restricții în selecționarea rocilor fosforice folosite la fabricarea acidului fosforic care trebuie să fie de calitate superioară , cu un conținut minim de impurități și care sînt din ce în ce mai greu accesibile pe piața mondială de materii prime ;
- necesită un număr relativ mare de precipitări - filtrări , deci și de utilaje , cu reactivi uneori scumpi ;
- condiții de precipitare limitate și care trebuie strict controlate , în vederea realizării unor suspensii ușor filtrabile .

Avînd în vedere aceste inconveniente , precum și interesul pe plan mondial privind folosirea solvenților organici la fabricarea unor acizi anorganici și a sărurilor solubile în apă 47 , 48 , 58 , 90 , 92 , concretizat prin stabilirea mai multor metode de fabricare a acidului fosforic concentrat și de puritate mare , aplicate în instalații industriale , care au ajuns

.. // ..

pînă la 40.000 t  $P_2O_5$ /an de către firme cu tradiție în fabricarea acidului fosforic termic 102, 106, 109 - 112 , s-a impus necesitatea stabilirii unei tehnologii proprii de purificare a acidului prin procedeul uned , prin extracție lichid - lichid , care să conducă la un produs calitativ , corespunzător diferitelor domenii de utilizare . Ca solvent s-a ales n-butanolul , din considerente de accesibilitate - se fabrică în țară - și de preț de cost .

## 2.- Purificarea chimică .-

Metodele chimice au la bază sistemul clasic de eliminare a unui element dizolvat transformîndu-l într-un produs cristalin care precipită și este îndepărtat prin filtrare.

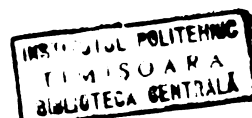
Precipitarea se realizează fie prin adaos de ioni din afară , fie prin schimbarea unor condiții fizice cum ar fi : temperatura , concentrația , pH-ul .

O altă cale elegantă de îndepărtare a impurităților , însă în general neeconomică <sup>117</sup> , constă în fixarea acestora pe o rășină schimbătoare de ioni .

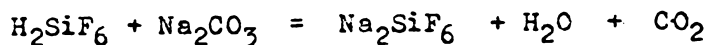
Procedeele de purificare a acidului fosforic pe cale chimică au în vedere îndeosebi , eliminarea anionilor cu referire specială la  $F^-$  și  $SO_4^{2-}$  care deranjează la fabricarea fosfaților alcalini.

Cele mai vechi metode <sup>115</sup> , brevetate încă din 1930 și care se aplică în instalații industriale , constau în tratarea acidului fosforic cu o sare de sodiu cum ar fi  $Na_2SO_4$  ,  $Na_2HPO_4$  , NaOH , dar mai ales  $Na_2CO_3$  care precipită fluorul

.. //..



conform reacției :



Solubilitatea relativ redusă a fluosilicatului în acidul fosforic diluat duce la micșorarea apreciabilă a cantității de fluor din acid . În special , rămâne neîndepărtat fluorul existent ca acid fluorhidric , fluorura de sodiu fiind solubilă în  $\text{H}_3\text{PO}_4$  .

O serie de brevete <sup>116</sup> , <sup>118</sup> , unele aplicate industrial , urmăresc convertirea avansată a fluorului în  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  încă de la faza de reacție și în acest scop adaugă în roca fosfatică , înaintea descompunerii cu acid sulfuric , fie un silicat de sodiu sau de fier și aluminiu , fie silice activă.

O altă cale de purificare de fluor <sup>119</sup> , dar care nu se practică industrial din cauza unor inconveniente majore , o constituie antrenarea cu vapori de apă supraîncălziți .

Se știe că acidul fosforic prin procedeul umed , pe lângă acidul sulfuric liber de la reacție , este suprasaturat cu sulfat de calciu care , alături de alte impurități precipită în timp .

În general , eliminarea acidului sulfuric liber se realizează introducând în acidul fosforic , la  $75^\circ\text{C}$  o sare de calciu sau rocă fosfatică , dar mai ales carbonat , în porție cel puțin stoechiometrică .

Conform metodei brevetate de firma Pechinay - Saint Gobain <sup>116</sup> , îndepărtarea ionilor  $\text{SO}_4^{2-}$  din acidul fosforic , după filtrarea fosfogipsului , se efectuează cu rocă fosfatică , iar eliminarea  $\text{F}^-$  prin adaos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  . Fiecare operație se poate efectua separat cu eliminarea fiecărui pre-

.. // ..

cipitat în parte sau , aplicând o singură filtrare .

Pentru purificarea avansată de ioni  $SO_4^{2-}$  , care poate ajunge pînă la îndepărtarea completă , se folosește o sare de bariu , de obicei carbonat  $^{120}$  .

Pentru îndepărtarea arsenului  $^{121}$  , se utilizează  $Na_2S$  în cantitate de 2,5 g/l acid , cu mult peste necesarul stoichiometric . Suspensiei formată la această fază , i se adaugă pentru îmbunătățirea vitezei de filtrare , substanțe floculante pentru coagularea substanțelor organice și coloidale , sau cărbune activ , care fixează totodată și materialele colorante .

### 3.- Purificarea cu solvenți organici .-

#### 3.1.- Considerații teoretice .-

Reducerea disponibilităților de acid fosforic termic pe piața mondială , ca urmare a crizei energiei , a condus la intensificarea cercetărilor pentru elaborarea de noi metode de purificare a acidului fosforic prin procedeul umed pentru a-l aduce la calitatea celui termic .

Pe această linie , utilizarea solvenților organici care pînă nu de mult era virtual necunoscută în industria anorganică , s-a dezvoltat simțitor stabilindu-se mai multe procedee , dintre care unele aplicate la faza industrială <sup>109 - 112</sup> .

Un interes practic îl prezintă obținerea acidului fosforic din soluțiile rezultate la atacul fosforitelor de calitate inferioară cu diverși acizi minerali <sup>25, 42, 47, 48, 72</sup>



alții decât acidul sulfuric , precum și purificarea acidului fosforic prin procedeul umed 85 - 88 , 99 - 100 în scopul utilizării acestuia în domenii care au fost rezervate pînă nu demult acidului termic .

Extracția lichid - lichid 1-3 , 39, 67, 69, 70 este ca și distilarea , cristalizarea , etc. o metodă fizică de separare care nu implică modificări chimice ale substanțelor tratate și constă în separarea a doi sau mai mulți componenți dintr-un amestec omogen , realizînd cu ajutorul unui solvent organic nemiscibil , sau parțial miscibil , un sistem cu două faze lichide . Principiul extracției simple este următorul :

$$(A + B) + S = \left[ a + (B - b) + (S - s) \right] + \left[ (A - a) + b + s \right]$$

amestec                      solvent                      extract                      rafinat  
inițial

Componentul B se repartizează între cele două faze - denumite în mod obișnuit extract și rafinat - în mod diferit , după un coeficient de repartitie caracteristic pentru componentele care constituie sistemul , la o temperatură și o presiune dată .

Procedeele de extracție lichid - lichid sînt interesante din punct de vedere practic , dacă implică cel puțin trei componente și în acest caz formează un sistem ternar.

În funcție de solubilitatea reciprocă a celor trei sisteme binare , componente ale sistemelor ternare , acestea din urmă sînt de patru tipuri și anume <sup>1</sup> :

.. // ..

- două sisteme binare complet miscibile , iar celălalt parțial miscibil (a) ;
- un sistem binar complet miscibil și două parțial miscibile (b) ;
- toate trei sistemele binare parțial miscibile (c) ;
- Toate trei sistemele binare complet miscibile .

Acestea din urmă nu prezintă interes pentru extracția lichid - lichid , cel mai des întâlnindu-se tipul (a) din care face parte și sistemul acid fosforic - apă - solvent .

Orice proces de extracție cu solvenți include în mod necesar următoarele trei faze principale :

- omogenizarea amestecului inițial cu solventul ;
- separarea fazelor rezultate ;
- recuperarea solventului din cele două faze .

În cele mai multe cazuri , ultima operație - recuperarea solventului - este cea care determină economicitatea procesului .

La alegerea solventului , trebuie să se țină seama de mai mulți factori , care determină succesul tehnic și economic al procesului de extracție și anume : selectivitatea , reactivitatea chimică , densitatea , tensiunea interfacială , solubilitatea reciprocă cu soluția inițială , corozivitatea , vâscozitatea , inflamabilitatea , toxicitatea , temperatura de fierbere , posibilitatea de recuperare precum și costul și accesibilitatea <sup>1</sup> - 2 .

Dintre acestea , desigur că selectivitatea , definită ca raportul coeficienților de repartitie în solvent ai componentelor amestecului inițial , este factorul cel mai important dar nici ultimii doi nu sînt de neglijat , uneori fiind

determinați în alegerea solventului .

3.1.1.- Diagrama de echilibru ternară .-

Marea majoritate a teoriei și practicii extracției lichid - lichid se referă la sisteme ternare de tip (a) - care se reprezintă grafic utilizând triunghiul lui Gibbs , ale cărui proprietăți generale sînt bine cunoscute .

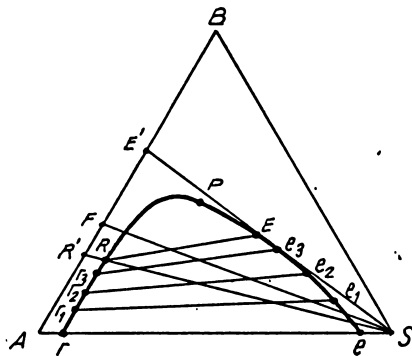
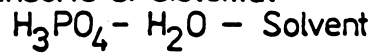


Fig.1

Reprezentarea grafica a izotermei de echilibru pentru sisteme ternare tip (a) în care se înscrie și sistemul:



.. // ..

INSTITUTUL POLITEHNIC  
JIMISUARA  
BIBLIOTECA CENTRALA

În acest sistem , conform fig.1 , lichidul B ( $H_3PO_4$ ) este miscibil în orice proporție cu lichidul A ( $H_2O$ ) și S (Solvent) . Acestea însă sînt numai parțial miscibile , punctul r reprezentînd concentrația la saturație a lichidului S în A , iar e concentrația la saturație a lui A în S . Adăugarea componentului B în orice amestec face să crească solubilitatea lui A în S și invers .

Linia r ,  $r_1$  ,  $r_2$  ,  $r_3$  , P ,  $e_1$  ,  $e_2$  ,  $e_3$  , e , denumită curbă binodală sau izoterma de saturație , separă domeniul omogen , în care sistemul ternar are o singură fază , de cel eterogen ( interiorul curbei ) în care acesta are două faze lichide , nemiscibile . În punctul P , denumit punct critic , cele două faze au aceeași compoziție , iar poziția lui este osrecare , de obicei diferită de cea a punctului maxim . Compoziția extractului este reprezentată pe curba binodală în dreapta față de punctul critic , iar a rafinatului în stînga . Liniile care leagă punctele conjugate ce reprezintă compoziția rafinatului și extractului în echilibru termodinamic , sînt denumite conode sau linii de legătură . Amestecul global M aflat în interiorul curbei , format din amestecul inițial F și solvent S , se separă în două faze R și E , care după îndepărtarea solventului rămîn R' și E' .

După cum se vede , concentrația componentului B în extractul purificat este limitată din cauza închiderii câmpului eterogen în punctul critic . Concentrația maximă a extractului ce se poate obține corespunde punctului E .

Pentru ca sistemul ternar să fie bine definit , trebuie să se cunoască curba binodală și cîteva linii de legătură . Acestea se determină experimental , aplicînd de obicei

.. // ..

metoda analitică . Dispunând de determinări pentru unele linii de legătură (conode) , se pot interpola conodele necunoscute utilizând " linia de conjugare  $P_1 , P_2 , P_3 \dots P$  " care reprezintă linia ce leagă punctele de intersecție ale paralelelor la două laturi învecinate ale triunghiului duse prin punctele extreme ale conodelor cunoscute . Conform legii fazelor lui Gibbs , gradul de libertate  $f$  pentru 3 componente  $R$  și 3 faze  $p$  este de :

$$f = R + 2 - p = 2$$

Aceste două grade de libertate sînt consumate de temperatura și concentrația unui component într-una din faze . Concentrația celorlalte componente în această fază este determinată pe curba binodală , iar compoziția celeilalte faze este stabilită de conodă .

Presiunea nu influențează practic curba de echilibru , în timp, ce cu creșterea temperaturii se micșorează domeniul solubilității parțiale .

### 3.1.2.- Alte metode de reprezentare grafică .-

Pe lângă graficul ternar sînt folosite în extracție și numeroase alte metode de reprezentare . În continuare se expun cîteva din aceste metode .

#### 3.1.2.1.- Diagrama de distribuție .-

Coordonatele acestei diagrame reprezintă concentrația componentului  $B$  în extract (ordonata  $y$ ) și în rafinat (abscisa  $x$ ) exprimată în fracții molare , procente molare sau procente de masă .

.. // ..

In această diagramă curba de echilibru începe în originea axelor de coordonate și se termină pe diagonala diagramei într-un punct care corespunde punctului critic P din graficul ternar , unde extractul și rafinatul au aceeași compoziție .

Această curbă de echilibru se construiește cu ajutorul graficului ternar .

### 3.1.2.2.- Diagrama de selectivitate .-

Dacă concentrația componentului B se raportează numai la componentii A și B , diagrama de echilibru devine diagramă de selectivitate , care reprezintă de fapt relația dintre concentrațiile componentului B în extractul și rafinatul libere de solventul S .

Curba de selectivitate este echivalenta curbei de echilibru lichid - vapori pentru sistemele binare .

### 3.1.2.3.- Diagrama Jänecke .-

Această diagramă S , B - analoagă diagramei Ponchon de la rectificare , reprezintă echilibrul fazelor sistemului ternar lichid de tipul menționat , prin două curbe și anume :

- curba rafinatului care indică relația dintre concentrația  $x_S$  a solventului S în rafinat (ordonata) , în funcție de concentrația  $x_B$  a componentului B în rafinat liber de S ;
- curba extractului care indică relația dintre concentrația  $y'_S$  din extract în funcție de concentrația  $y'_B$  în extract liber de S .

.. // ..

### 3.1.2.4.- Diagrame rectilinii .-

Si in extracție se caută moduri de reprezentare prin linii drepte , ușor de trasat cînd se cunosc două puncte . In același timp , acest mod de reprezentare dă posibilitatea verificării exactității determinărilor liniilor de legătură . Din literatură se cunosc două asemenea metode și anume : metoda Bachman și metoda Othmer și Tobias <sup>1 - 3</sup> .

In primul caz , curba de echilibru in sistemul ternar lichid - lichid de tipul luat in considerație poate fi reprezentată in mod curent printr-o relație relativ simplă de forma :

$$Y_S = a + b \frac{Y_S}{X_A}$$

in care

a , b = constante

$Y_S$  = concentrația solventului S in extract

$X_A$  = concentrația componentului A in rafinat

Reprezentarea grafică a unei asemenea funcții este desigur o linie dreaptă .

$$\log \frac{1 - Y_S}{Y_S} \quad \text{și} \quad \log \frac{1 - X_A}{X_A}$$

.. // ..

4.- Procedee de purificare a acidului fosforic cu solvenți organici .-

După modul de contactare a lichidelor se deosebesc următoarele procedee de extracție <sup>1</sup> , <sup>3</sup> , <sup>4</sup> :

- extracție simplă , cu un singur contact ;
- extracție simplă cu contact multiplu ;
- extracție <sup>↑</sup> în contracurent , cu contact multiplu
- extracție în contracurent cu reflux ;
- extracție continuă ( diferențială ) în contracurent .

La alegerea unuia din procedeele enumerate , trebuie să se țină seama de condițiile specifice procesului respectiv , de ceea ce se urmărește , precum și de avantajele și dezavantajele fiecăruia dintre aceste procedee .

Extracția în contracurent cu contact multiplu , este cea mai indicată în cazul separării acidului fosforic , prezentând o serie de avantaje cum ar fi : utilizarea unei cantități mai mici de solvent , obținând un extract mai concentrat și totodată un randament îmbunătățit de separare a componentilor .

Amestecul ce urmează a fi separat se introduce în prima unitate de extracție formată dintr-un compartiment de agitare și altul de liniștire - decantare , iar solventul proaspăt în ultima unitate . Rafinatele trec succesiv de la o unitate la cealaltă , iar extractele circulă în sens invers .

Extracția în contracurent , pe lângă temperatură , este determinată de următoarele variabile interdependente :

.. // ..



- numărul de unități de extracție ;
- cantitatea de solvent ;
- compoziția rafinatului final ;
- compoziția extractului final .

Dintre acestea numai două pot fi alese arbitrar , de cele mai multe ori cantitatea de solvent și compoziția extractului , celelalte două fiind fixe . In alte cazuri se alege compoziția extractului și a rafinatului și în această situație numărul de unități de extracție și cantitatea de solvent se determină grafic , sau prin calcul , utilizând fie diagrama de echilibru ternară , fie cea de distribuție sau diagrama Jänecke .

Cercetările privind procesul de extracție lichid - lichid efectuate cu precădere în perioada 1960 - 1965 <sup>41, 47-50</sup> 85 - 89 au urmărit comportarea acizilor : fosforic , sulfuric , azotic , clorhidric atunci când se folosesc diferiți solvenți , cu referire la variația volumelor fazelor și repartiția acestora în funcție de concentrația lor inițială . Concluziile acestor lucrări au fost următoarele :

- volumul fazelor la echilibru variază mult odată cu creșterea concentrației acizilor și depinde de natura solventului . Astfel , pentru acidul fosforic și sulfuric , în cazul utilizării alcoolilor , are loc o creștere a volumului fazei organice odată cu creșterea concentrației și o scădere a acesteia când se folosește ca solvent eterul dietilic sau acetatul de izobutil . În cazul sistemului acid azotic - solvent , lucrurile se petrec invers :
- concentrația la echilibru a acizilor în faza organică crește în seria : eter dietilic < acetat de izoamil < acetat de izobutil < alcool benzilic

.. // .. 572.700  
282 - E

alcool izoamilic < alcool n - butilic și corespunde cu seria constantelor dielectrice ale acestor solvenți .

Studiul extracției acidului fosforic din soluțiile sale apoase pure sau impurificate , așa cum rezultă ele în procesul de fabricație la descompunerea rocilor fosfatice cu acizi minerali , a arătat că acesta se extrage cu toți solvenții organici ce conțin oxigen cum ar fi : alcoolii alifatici  $C_4 - C_{10}$  75 - 78 , 90 - 95 , cetonile 99 , 114 , 159 , eterii 159 - 164 , acizii organici , etc. , dar cu coeficienți de distribuție diferiți . S-a constatat o anumită dependență a acestuia de lungimea radicalului solventului și anume scade pe măsură ce aceasta crește .

De asemenea , s-au încercat în același scop și alte clase de solvenți cum ar fi esterii , cel mai reprezentativ fiind tributilfosfatul 172 - 184 , sau aminele 185 - 191 și sărurile lor . De obicei , aceștia se folosesc dizolvați într-un diluant organic cum ar fi : kerosen , benzen , xilen , toluen , tetraclorură de carbon în care se adaugă și mici cantități de monoalcooli alifatici  $C_6 - C_{20}$  , pentru a le mări solubilitatea.

Recent au apărut informații care arată că s-a experimentat cu succes o nouă clasă de solvenți <sup>193</sup> și anume sulfoxizii , care au o selectivitate și coeficienți de repartiție mai mari decât alcoolii alifatici . Cele mai bune rezultate s-au obținut cu di-n-butilsulfoxidul , a cărui solubilitate redusă în acidul fosforic , condiționează în principal interesul său economic .

Alegerea alcoolilor ca solvenți de extracție este posibilă în două variante și anume :

.. //..

- să se folosească un alcool cu greutate moleculară mare , de exemplu heptanol , fiind datorită solubilității sale reduse nu este necesară recuperarea din faza apoasă . In acest caz însă , randamentul de extracție a  $P_2O_5$  - ului este relativ scăzut , nedepășind 70 % ;
- să se utilizeze un alcool  $C_4 - C_5$  , de exemplu n-butanol , cu care se obțin randamente de peste 92 % , dar care are solubilitate relativ mare în acid fosforic . Dimpotrivă , solubilitatea lor scade considerabil în soluțiile de fosfați alcalini , ceea ce face să fie preferați atunci când extractul organic este prelucrat nu la acid fosforic ci pentru obținerea sărurilor acestuia .

In literatura de specialitate există un număr relativ mare de metode de purificare a acidului fosforic utilizând solvenți organici , unele cercetate la faza de laborator și pilot , iar altele aplicate industrial .

Din punct de vedere al modului cum separă impuritățile , aceste procedee se pot împărți în două mari grupe și anume :

- extragerea acidului fosforic într-un solvent nemiscibil sau parțial miscibil cu apa , cu concentrarea impurităților ionice în faza apoasă 75 - 191 ;
- tratarea acidului fosforic cu un solvent complet miscibil cu acesta ( de exemplu metanol , etanol , acetonă ) în care impuritățile sînt mai puțin solubile 192 - 204 . Pentru a mări precipitarea acestora și a crește filtrabilitatea este necesară introducerea unei sări alcaline , de cele mai multe

.. // ..

ori amoniac , dar și  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  <sup>100</sup> , 101 , 103 .

#### 4.1.- Cu solvenți nemiscibili sau parțial miscibili .-

Primele lucrări privind extracția acidului fosforic cu solvenți organici , publicate în 1958 - 1960 , au fost efectuate de cercetătorii de la INSTITUTUL DE CERCETARE SI DEZVOLTARE al SOCIETATII ISRAEL MINING INDUSTRIES ( I.M.I. ) din Haifa <sup>85 - 90</sup> , care au pus la punct un procedeu nou de fabricare a acidului fosforic , modificând esențial bazele de fabricare ale acestuia .

Pe parcurs au fost studiate diferite variante , fapt confirmat de numărul relativ mare de brevete <sup>119 - 127</sup> , scopul principal urmărit fiind stabilirea solventului cel mai adecvat scopului propus .

Inițial s-au avut în vedere solvenții parțial miscibili cum ar fi : alcoolii  $\text{C}_4 - \text{C}_5$  , eterii , cetonele , esterii și glicol esterii . Alcoolii  $\text{C}_4 - \text{C}_5$  prezintă însă o serie de inconveniente cum ar fi :

- solubilitatea relativ mare în acid fosforic și de aici recuperare dificilă și costisitoare ;
- este necesar volum relativ mare de solvent ;
- număr relativ mare de trepte de extracție ;
- din proces rezultă un acid fosforic pur cu 15 - 20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  , dar mai diluat decât acidul inițial impur ;
- în timpul recuperării solventul se descompune ușor în prezența acidului fosforic concentrat .

.. // ..



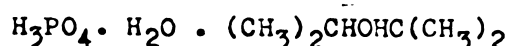
Conform procedurii inițiale denumit în literatura de specialitate " old process " extracția acidului fosforic se realizează cu n-butanol sau alcool izoamilic , în funcție de calitatea impusă produsului , de calitatea materiei prime și costul combustibilului și constă în contactarea în contracurent a solventului cu soluția de acid fosforic rezultată la descompunerea rocii fosfatice, cu acid clorhidric .

Extractul obținut format din solvent , acid fosforic , apă și o parte din acidul clorhidric , se spală în contracurent cu apă în scopul reextracției acidului fosforic în faza apoasă și obținerii solventului lipsit de acid , care se recirculă în proces .

Faza apoasă ce conține cca 20 %  $H_3PO_4$  , o parte din acidul clorhidric și solvent la saturație , se evaporă în scopul obținerii unui acid fosforic de 80 % și recuperării acidului clorhidric și a solventului .

Pe linia perfecționării procedurii și înlăturării dezavantajelor arătate mai înainte , s-au efectuat studii intense folosind solvenți nemiscibili 99 , 103 , 113 - 114 , ca de exemplu : dialchil eterii , metilizobutilcetona , tributilfosfatul .

În cazul solvenților nemiscibili mecanismul de extracție nu este cel de solubilizare a  $H_3PO_4$  în solvent , ci de formare a unui complex labil cu următoarea structură , atunci când de exemplu se folosește diizopropil eterul :



care este puțin solubil atât în acidul fosforic apos cât și în dialchil eterul respectiv . Aceasta conduce la un număr de unități de extracție cu mult mai mic decât în cazul utilizării alcoolilor parțial miscibili .

Separarea acidului fosforic de solvent se face fie prin distilare , fie prin tratare cu apă . In această a doua variantă nefiind vorba de o solubilizare preferențială a  $H_3PO_4$  în apă , și de o " rupere " a complexului la adăugarea unor cantități mici de apă , este posibilă obținerea unui acid fosforic purificat mult mai concentrat și anume cu 45 - 46 %  $P_2O_5$  , față de 15 - 20 %  $P_2O_5$  în cazul utilizării alcoolilor .

Dintre avantajele principale ale utilizării solvenților nemiscibili menționăm :

- în proces sînt necesare cantități relativ mici de solvent , raportul solvent : acid fiind de 0,5 - 1,5 : 1 în greutate , față de 3 - 3,5 : 1 în cazul alcoolilor  $C_4 - C_5$  ;
- solubilitatea reciprocă este foarte mică ;
- permit utilizarea unui acid fosforic inițial impur mult mai concentrat de 40 - 63 %  $P_2O_5$  în cazul alcoolilor ;
- acidul fosforic pur , rezultat după îndepărtarea solventului , este mai concentrat și anume 46 - 48 %  $P_2O_5$  , deci economie de combustibil la faza ulterioară de concentrare ;
- un număr relativ mic de trepte de extracție , deci un volum de utilaje foarte redus pentru această operație .

Diversele procedee publicate în literatură , studiate la diferite etape de dezvoltare , se deosebesc în principal prin tipul de solvent utilizat și diferitele modificări constructive aduse extractorului , utilajul cheie al procesului ,

.. // ..

#### 4.2.- Cu solvenți complet miscibili .-

Utilizarea solvenților complet miscibili cu acidul fosforic cum ar fi : metanolul , etanolul sau acetona în scopul eliminării impurităților ionice , constituie o preocupare mai recentă , diferitele procedee elaborate nedepășind faza micropilot .

Mecanismul de purificare este de data aceasta total diferit de cel ce are loc în cazul solventilor nemiscibili sau parțial miscibili și are la bază insolubilizarea impurităților care precipită și nu extracția acidului .

Pentru ca precipitarea impurităților să fie cât mai avansată și într-o formă cristalină ușor filtrabilă , mai întotdeauna este necesar a se adăuga o substanță alcalină , de obicei amoniac . Impuritățile prezente în mod obișnuit în acidul fosforic fabricat după procedeul umed cum ar fi : fierul , aluminiul , magneziu , sodiu , potasiu , fluorul , se separă sub forma unor complecși de tipul metal - amoniu fosfați și fluorofosfați , care după filtrare și spălare se pot utiliza ca îngrășăminte ce conțin azot amoniacal și  $P_2O_5$  - ul sub formă asimilabilă .

Soluția organică formată din solvent , acid fosforic și apă este rectificată în scopul separării solventului care se recirculă și obținerii acidului purificat .

Din literatură <sup>100</sup> , <sup>101</sup> , <sup>108</sup> rezultă că au fost elaborate mai multe procedee de purificare pe această cale , dar se pare că acestea nu au depășit faza pilot , principalele cauze fiind :

.. // ..

- calitatea acidului fosforic purificat nu corespunde unui domeniu variat de utilizări , principala impuritate rămasă fiind ionul  $\text{NH}_4^-$  sau  $\text{K}^+$  , funcție de substanța alcalină folosită la creșterea gradului de precipitare a impurităților ;
- condiții severe impuse la faza de rectificare , în vederea reducerii esterificării parțiale a solventului ;
- pierderi relativ mari de solvent.

In tabela nr. 2 - se prezintă sintetic câteva caracteristici mai importante ale principalelor procedee existente în literatură privind purificarea acidului fosforic prin extracție cu solvenți organici .

.. // ..







CAPITOLUL II.-

=====

CERCETARI IN FAZA DE LABORATOR ASUPRA

=====

PROCESULUI DE PURIFICARE A ACIDULUI

=====

FOSFORIC CU SOLVENTI ORGANICI .-

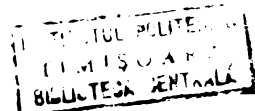
=====

Cercetările efectuate încearcă să răspundă preocupărilor actuale privind elaborarea bazelor teoretice necesare stabilirii unui procedeu flexibil de purificare a acidului fosforic cu ajutorul solvenților organici care să corespundă calitativ exigențelor diferite ale diverșilor consumatori și care în același timp să poată fi transpus la fază industrială în condiții de eficiență economică .

La elaborarea acestei lucrări s-a pornit de la următoarele premize :

- în condițiile actuale , generate de criza energetică , fabricarea acidului fosforic prin procedeul termic este oneroasă ;
- acidul fosforic inițial obținut prin procedeul umed are un conținut foarte diferit de impurități , consecință a calității inferioare și variate a materiei prime fosfatice , în întregime asigurată din import ;
- cresc și se diversifică domeniile de utilizare ale acidului fosforic , ceea ce implică și o variație a calității acestuia .

.. // ..



Astfel conținutul de impurități restante poate fi cuprins între 100 - 500 ppm , ceea ce nu deranjează de exemplu în cazul folosirii sale la fabricarea îngrășămintelor complexe lichide și 1 - 2 ppm atunci când acesta se utilizează în industria alimentară , farmaceutică sau pentru biosinteza proteinelor .

Ținând seama de necesitățile industriilor consumatoare de acid fosforic pur , s-a avut în vedere stabilirea parametrilor optimi care să permită realizarea unei tehnologii flexibile capabile să producă , în condiții economice , sorturi de acid cu grade diferite de puritate .

O condiție esențială care concurează la realizarea acestor deziderate o constituie alegerea corespunzătoare a solventului , care este determinată de următoarele caracteristici mai importante ale sale :

- selectivitatea
- stabilitatea chimică și termică
- solubilitatea reciprocă cu soluția inițială
- posibilitatea de recuperare
- costul și
- accesibilitatea

Pentru caracterizarea calitativă și cantitativă a procesului extracției lichid - lichid , precum și în scopul stabilirii parametrilor optimi de realizare a acestuia este necesar a se determina pentru fiecare solvent în parte următorii factori mai importanți :

.. // ..

- coeficientul de distribuție sau repartiție
- factorul de extracție
- izoterma de echilibru .

După stabilirea acestora se poate trece la alegerea solventului și la determinarea parametrilor optimi ai procesului de purificare a acidului fosforic prin extracție lichid - lichid

#### 1.- Materii prime .-

Toate determinările s-au efectuat cu acid fosforic de calitate reactiv chimic cu cca 89 % (  $d = 1,75$  ) , E. Merck sau AnalaR ( British Drug Houses Ltd. ) care s-a diluat cu apă bidistilată , la concentrația dorită .

Pentru a stabili gradul de separare a impurităților din  $H_3PO_4$  , pentru unele determinări acesta s-a impurificat , simulat cu anionii și cationii la nivelul existent în mod obișnuit în  $H_3PO_4$  obținut curent în instalațiile industriale . De asemenea , și solvenții încercați au fost de calitate reactivi chimici.

În studiu de laborator privind procesul de extracție continuă , s-a utilizat n-butanol tehnic ( STAS 903 - 1962 ) , din producția internă curentă .

În tabela nr. 3 - se prezintă unele caracteristici fizico - chimice ale oxo - alcoolilor , necesare în calculele tehnologice și care în determinările de laborator au dus la rezultate satisfăcătoare .

.. // ..

TABELA Nr.3.-

Caracteristicile fizico-chimice ale unor oxo-alcooli .-

	n- butanol	amilic terțiar	izoamilic (primar)
Greutatea moleculară	74,12	88,15	88,15
Temperatura de fierbere la 760 mm °C	117,75	102,35	131,3
Greutatea specifică 20°/20°C	0,8097	0,81	0,812
Temperatura de solidificare °C	- 89,8°	- 11,9°	- 117,2°
Căldura specifică la 20° C Kcal/kg	0,686	0,753	0,686
Căldura latentă de evaporare Kcal/kg	143,3	106,2	105,4
Viscozitatea la 20°C centipoises	2,95	3,70	3,86
Solubilitatea la 20° C % greutate:			
- apă în alcool	20	21,8	6,01
- alcool în apă	7,8	11,32	2,28
Compoziția azeotropului % greutate:			
- alcool	62	72,5	50,4
- apă	38	27,5	49,6
Temperatura de fierbere a azeotropului la 760 mm Hg °C	92,4°	87,35°	95,15°

.. // ..

## 2.- Modul de lucru .-

Stabilirea coeficientului de distribuție , a factorului de extracție și a izotermei de echilibru , s-au efectuat lucrând discontinuu după principiul extracției simple cu un singur contact .

Cantități cunoscute de acid fosforic și solvent , de obicei câte 100 g din fiecare , se introduc într-un pahar de laborator , care apoi este plasat într-un termostat pentru a menține temperatura de experimentare constantă cu o precizie de  $\pm 0,1^{\circ}$  C . Cînd conținutul paharului a atins această temperatură ( în cca. 15 - 20 minute ) se agită puternic timp de 15 minute , interval în care cele două faze ajung la echilibru . Amestecul se transvazează apoi într-o pîlnie de separare , care se păstrează în termostat , pînă la separarea totală a celor două faze , respectiv pînă cînd acestea sînt complet transparente ( cca. 15 - 20 minute ) . Cele două faze separate - extractul organic (E) și faza apoasă , rafinatul (R) se măsoară stabilindu-se volumul și greutatea , după care se analizează .

Pentru o precizie mai mare a determinărilor , întrucît în unele cazuri solventul deranjează , acidul fosforic s-a reextras din faza organică prin stripare cu apă distilată , în patru trepte succesive și anume : cu 50 , 50 , 100 și 150 ml pentru 100 g acid fosforic inițial . În fiecare treaptă , faza organică și apa s-au agitat puternic timp de 10 minute cu ajutorul unui agitator mecanic , după care s-au lăsat în repaos , într-o pîlnie de separare cca. 15 minute . Acizii rezultați la

.. // ..

cele patru trepte de reextracție s-au colectat împreună , s-au măsurat și analizat .

Determinările discontinue de laborator , executate așa cum s-a precizat mai înainte , în pîlnii de separare , după principiul extracției simple cu un singur contact, au urmărit în principal o evaluare comparativă a comportării diversilor solvenți precum și stabilirea condițiilor de pornire pentru studii detaliate de pilot .

Intrucît procedeul industrial , în cazul de față , realizează extracția în contracurent cu contact multiplu , în laborator , pentru a putea stabili compoziția extractului și rafinatului final pornind de la un acid fosforic anumit , valori ce sînt necesare determinării numărului de unități teoretice de extracție și a cantității de solvent , s-a simulat acest mod de lucru aplicîndu-se schema din fig. 2.- Conform acesteia , din amestecul inițial F format din acid fosforic și apă , primul se separă cu ajutorul solventului S , în cinci sau mai multe unități de extracție , numărul înscris în pătrat reprezintă o asemenea unitate .

Cantități măsurate de acid fosforic și solvent se amestecă în pîlnia de separare nr.5 , se introduc în termostat pentru a ajunge la temperatura dorită , după care se agită manual . S-a constatat că 50 răsturnări ale pîlniei într-un interval de 1,5 minute sînt suficiente pentru a stabili echilibrul între faze . Se lasă apoi pîlnia în repaos 10 - 15 minute după care se separă și se măsoară cele două faze  $E_5$  și  $R_5$ . Extractul  $E_5$  se îndepărtează , iar rafinatul  $R_5$  se introduce în pîlnia de separare nr.4 unde se tratează în mod similar cu

.. // ..



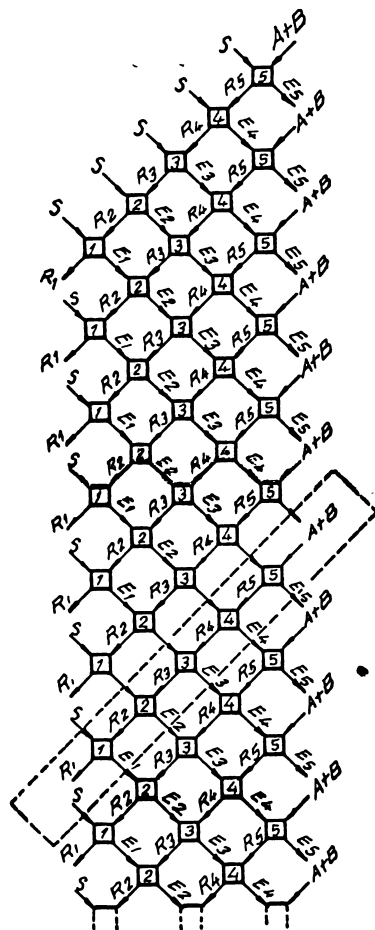


Fig. 2. Schema extracției în laborator a acidului fosforic în contracurent cu mai multe trepte de extracție.

solvent proaspăt . Extractul  $E_4$  separat de această dată este introdus în pîlnia nr.5 și tratat cu acid fosforic proaspăt , iar rafinatul  $R_4$  în pîlnia nr. 3 unde se omogenizează cu solvent proaspăt . Operația se continuă în același mod pînă se obține faza organică finală  $E_5$  și faza finală apoasă  $R_1$  .

.. // ..

Este important ca pe tot parcursul determinărilor cantitățile și concentrațiile acidului fosforic și solventului de pornire , precum și caracteristicile fizice ale acestora să nu se modifice .

Criteriile sigure care arată că s-a ajuns la condiții de operare sînt : fie o schimbare foarte mică a volumelor , fie o variație neesențială între concentrația a două rafinate finale succesive .

### 3.- Metode de analiză .-

Determinarea  $P_2O_5$  - ului s-a executat după metoda standard de titrare potențiomtrică în trei etape cu NaOH 0,1 n. În cazul experimentărilor la care s-a utilizat acid fosforic impurificat simulat , determinările din faza apoasă s-au executat după metoda gravimetrică de precipitare ca fosfomolibdat de chinolină .

Fluorul s-a determinat prin titrare cu azotat de toriu , după separarea prealabilă din soluție prin distilare .

Ionul  $SO_4^{2-}$  s-a analizat după metoda gravimetrică clasică de precipitare cu  $BaCl_2$  .

Fierul și aluminiul s-au determinat fotocolorimetric ( SPECORD UV - VIS ) , primul cu ajutorul acidului sulfosalicilic cu care formează un complex solubil de culoare galbenă , iar aluminiul cu aluminonă cu care dă un complex stabil de culoare roșu deschis .

Calciu s-a dozat complexometric cu EDTA .

În cazul unor probe de control , determinările s-au efectuat prin spectrofotometrie cu absorbție atomică ( Perkin -

.. // ..

Elner ) . Solventul și apa s-au determinat prin cromatografie gazoasă .

In cazul cantităților mici de apă ( solvent saturat în apă , etc. ) s-a aplicat metoda Karl - Fischer <sup>115</sup> .

#### 4.- Determinarea coeficientului de distribuție .-

Coeficientul de distribuție sau repartiție (K) a unui component (B) în cazul de față  $H_3PO_4$  între cele două faze ale sistemului eterogen reprezintă raportul concentrației acestuia în cei doi dizolvanți nemiscibili . În mod obișnuit concentrația se exprimă în procente de masă sau fracție molară și numai cu totul excepțional în grame pe litru .

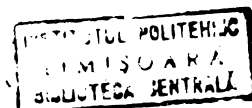
Se obișnuiește să se noteze concentrația în rafinat prin X și în extract prin Y în care caz coeficientul de distribuție este :

$$K_B = \frac{Y_B}{X_B}$$

Pentru ca acest coeficient să fie diferit de unitate , condiție esențială pentru realizarea extracției , este necesar ca potențialul chimic sau activitatea componentului respectiv să fie o funcție a concentrației acestuia în cele două faze .

După cum se știe <sup>78 , 81 - 84 , 100</sup> , repartiția între cele două faze lichide a componentilor ce urmează a fi separați este supusă la două legi generale. și anume a conservării și a echilibrului concentrației .

.. // ..



Conform acesteia din urmă , extractia lichid - lichid realizează un echilibru al concentrațiilor în cele două faze lichide coexistente , căruia i se aplică legea lui Berthelot - Jungfleisch și anume :

$$\frac{Y_{1B}}{X_{1B}} = \frac{Y_{2B}}{X_{2B}} = \dots = \frac{Y_{nB}}{X_{nB}} = K \quad ( 2.1 )$$

$Y_{1B} , Y_{2B} \dots Y_{nB}$  = concentrația componentului B în faza organică ( extract )

$X_{1B} , X_{2B} \dots X_{nB}$  = concentrația componentului B în faza apoasă ( rafinat )

Acest raport al concentrațiilor componentului B în cele două faze conjugate , reprezintă coeficientul de distribuție sau repartiție .

#### 4.1.- Pentru acid fosforic pur .-

Ca un prim criteriu de alegere a solventului , s-au efectuat experimentări pentru determinarea coeficientului de repartiție la temperatura ambiantă , utilizând acid fosforic reactiv chimic pur cu concentrație variabilă și diferiți solvenți din grupa alcoolilor , cetonelor , esterilor , etc. cum ar fi : n - butanol , alcool amilic terțiar , izoamilic , n - heptanol , n - decanol , metil-etil-cetonă , pentanonă , tributilfosfat , etilenglicol .

Aplicând modul de lucru prezentat , din analiza chimică și bilanțul de materiale s-au obținut rezultatele prezentate în tabela nr. 4.-

.. // ..

TABELA Nr. 4.-

=====  
 Date experimentale privind extracția acidului  
 fosforic cu diferiți solvenți organici , la  
 temperatura ambiantă .-  
 =====

Nr. crt.	Solventul	Concentrația inițială a $H_3PO_4$ %	Coefficient distribuție $K_{H_3PO_4}$	Randament de extracție %
1.	Alcool n-butilic	46,5	0,155	52,1
		94,0	0,180	55,5
		250	0,315	62,1
		340	0,394	84,7
		450	0,445	88,5
		575	0,53	92,3
2.	Alcool izoamilic ( primar )	46,5	0,047	28,5
		94,0	0,052	38,8
		250	0,098	51,2
		340	0,117	72,1
		575	0,121	82,2
		630	0,142	85,5
3.	Alcool amilic terțiar	94,0	0,053	48
		250,0	0,071	58,5
		340,0	0,117	77,5
		575,0	0,135	87,7
4.	Metil- etil-cetonă	94,0	0,185	82,8
		250,0	0,370	73,5
		340,0	0,405	88,7
		575,0	0,585	96,1
5.	Alcool n-heptilic	94,0	0,026	12,8
		250,0	0,056	22,0
		340,0	0,105	41,5
6.	Ciclo- pentanonă	94,0	0,11	28,2
		250,0	0,132	52,1
		340,0	0,171	65,5

.. // ..

Nr. crt.	Solventul	Concentrația inițială a H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	Coefficient distribuție K <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>	Randament de extracție %
7.	Tributil- fosfat	94,0	0,087	32,0
		250,0	0,142	55,0
		340,0	0,240	70,5
		450,0	0,335	82,2
		575,0	0,432	86,4
8.	Alcool n-declic	94,0	0,008	3,5
		340,0	0,021	10,5
9.	Etilen- glicol	94,0	0,003	1,2
		340,0	0,020	8,7

4.1.1.- C o n c l u z i i .-

Rezultatele prezentate în tabela nr. 4 - arată următoarele :

- acidul fosforic se extrage cu toate grupele de compuși organici încercați , cu coeficienți de distribuție diferiți ;
  - se constată o anumită dependență a acestei valori de lungimea radicalului de hidrocarbură a solventului și anume odată cu creșterea greutateii moleculare scade coeficientul de distribuție .
- Aceste rezultate , pentru concentrații ale acidului fosforic de 94 și respectiv 340 g/l , exprimate grafic în fig.3.- dovedesc o dependență rectilinie a coeficientului de distribuție de numărul de atomi de carbon ai alcoolului (n<sub>c</sub>) , dat de

.. // ..

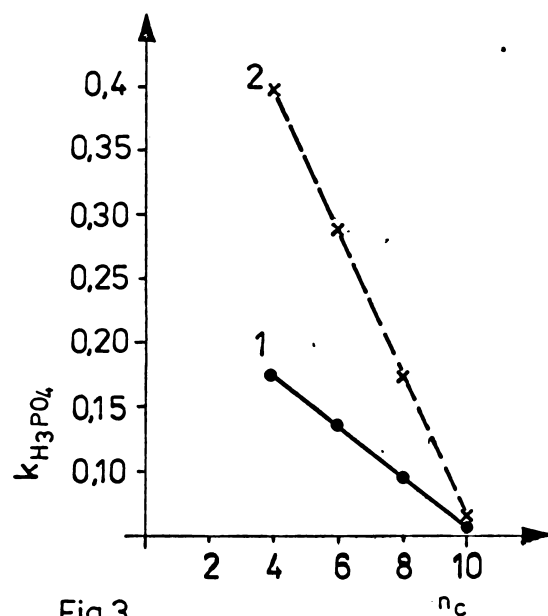


Fig.3

Variația coeficientului de distribuție al acidului fosforic cu numărul de atomi de carbon ai radicalului de hidrocarbură

1. CONCENTRATIA ACIDULUI FOSFORIC = 94 gr/l
2. CONCENTRATIA ACIDULUI FOSFORIC = 340 gr/l

următoarea ecuație stabilită prin regresie lineară :

$$K_{H_3PO_4} = \frac{1}{m \cdot n_c - b}$$

unde  $m$  și  $b$  sînt constante , prima reprezentînd panta dreptei , iar a doua punctul de intersecție cu axa  $Y$  .

In cazul acidului fosforic cu 94 g/l (dreapta 1)

acestea au următoarele valori :  $m = 0,0276$  ;

$b = 0,2688$  și respectiv  $m = -0,0521$  ;  $b = 0,5957$

pentru acidul cu 340 g/l ( dreapta 2 ) ;

- intrucît în sistemul acid fosforic - apă - solvent componenții nu formează soluții ideale în fiecare din cele două faze , deci nu se poate aplica legea lui Berthelot - Jungfleisch , coeficientul de distribuție  $K$  nu este o constantă , care reprezentat grafic în coordonate  $x$  ,  $y$  să fie o dreaptă cu panta  $\text{tg } \alpha = \text{constant}$  . In acest caz , coeficientul de distribuție depinde de natura celorlalți constituenți și de concentrația acestora . Indiferent de solventul utilizat , în general coeficientul de distribuție , precum și randamentul de extracție au crescut odată cu concentrația acidului inițial ;
- cele mai bune rezultate s-au obținut în ordinea descrescîndă a randamentelor cu următorii solvenți metiletilcetonă , n-butanol , alcool amilic terțiar alcool izoamilic , tributilfosfat , ciclopentanonă.

.. // ,.



4.2.- Pentru acid fosforic impurificat .-

După cum este cunoscut 47 - 50 , în procesul de extracție cu solvenți al acidului fosforic , odată cu acesta trec în faza organică , dar cu coeficienți de distribuție diferiți și o serie de impurități care-l însoțesc în mod inevitabil .

Deoarece cercetările întreprinse urmăresc tocmai îndepărtarea acestora , s-au efectuat experimentări utilizând un acid fosforic de calitate chimic pur care a fost impurificat cu anionii și cationii prezenți în cantitatea cea mai mare în acidul tehnic prin procedeul umed și anume  $SO_4^{2-}$  ,  $F^-$  ,  $Fe^{3+}$  ,  $Al^{3+}$  ,  $Ca^{2+}$  . Gradul de impurificare a fost cel obținut curent cu roci fosfatice de calitate inferioară , respectiv cu conținut ridicat de impurități . Compoziția chimică a acestor acizi impurificați , cât mai apropiată de cea a produsului fabricat curent în instalații industriale se prezintă în tabela nr. 5.

TABELA Nr.5.-  
=====

Compoziția acizilor fosforici impurificați simulați  
=====

Nr. crt.	Compoziția , % în greutate					
	$H_3PO_4$	$SO_4^{2-}$	$F^-$	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$	$Ca^{2+}$
1.	35	2,1	1,2	0,75	0,75	0,25
2.	45	2,5	0,9	1,00	1,00	0,4
3.	55	3,1	0,6	1,2	1,2	0,5

=====

Raportul între impuritățile anionice ( $SO_4^{2-}$ :  $F^-$ ) și cele cationice ( $Fe^{3+}$  ;  $Al^{3+}$  ) este variabil în acizii in-

.. // ..

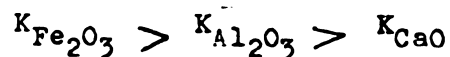
dustriali , dar interacțiunea  $Fe^{3+}$  și  $Al^{3+}$  , precum și cea  $SO_4^{2-}$  și  $F^-$  nu are un efect semnificativ asupra separării acidului fosforic cu solvenți organici .

Solvenții luați în studiu au fost cei care au dus la randamente de extracție mari și anume : metiletilcetonă , n-butanol , alcoolul amilic terțiar și cel izoamilic . Rezultatele acestor experimentări se prezintă în tabela nr. 6.-

#### 4.2.1.- C o n c l u z i i .-

Rezultatele obținute , înscrise în tabela nr.6 privind posibilitatea separării acidului fosforic , la temperatura ambiantă , de impuritățile ce-l însoțesc , utilizând unii din solvenții care prezintă coeficienți de repartitie mai mari, arată :

- concomitent cu acidul fosforic se extrag în faza organică și ceilalți acizi minerali care-l însoțesc însă cu coeficienți de repartitie diferiți care depind de natura solventului folosit și de concentrația inițială a acestora ;
- indiferent de calitatea acidului fosforic inițial și de solventul utilizat , coeficientul de repartitie crește în seria :  $K_{H_2SiF_6} < K_{H_2SO_4} < K_{H_3PO_4}$  ;
- impuritățile metalice se extrag odată cu acidul fosforic , coeficienții de distribuție descrescând astfel :



- factorii care influențează cel mai mult extracția , respectiv randamentul de separare a acidului sînt :

.. // ..

TABELA Nr. 6.-

Extracția acidului fosforic impurificat cu direrifi  
solvenți organici la temperatura de 20° C.-

Nr. ord.	Solventul	Concen- trația H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> inițial %	Coeficient de distribuție					Randament de extracție - %				
			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>
1.	Metil- etiletonă	35	0,39	0,072	0,024	0,018	0,012	78,5	25,1	11,1	35,0	8,02
		45	0,43	0,085	0,022	0,023	0,008	89,2	27,3	16,1	37,2	4,7
		55	0,550	0,092	0,085	0,031	0,004	96,5	34,2	20,5	10,0	1,2
2.	n-Butanol	35	0,193	0,100	0,079	0,031	0,006	64,7	45,1	23,8	7,8	1,2
		45	0,189	0,105	0,073	0,04	0,005	64,2	45,0	23,1	8,4	1,2
		55	0,275	0,155	0,074	0,055	0,009	84,7	51,0	24,5	10,3	2,8
3.	Alcool amiliu terțiar	35	0,288	0,167	0,068	0,061	0,01	53,3	69,3	22,1	11,2	3,0
		45	0,427	0,280	0,141	0,076	0,01	92,8	69,2	37,5	14,2	3,0
		55	0,415	0,273	0,137	0,081	0,0105	91,5	67,0	36,2	15,8	3,1
4.	Alcool isoamiliu	35	0,122	0,095	0,054	0,028	0,005	58,8	37,4	18,8	6,2	1,8
		45	0,130	0,10	0,055	0,037	0,0047	60,2	38,1	17,8	7,3	2,0
		55	0,150	0,11	0,089	0,042	0,0068	78,1	40,0	20,0	8,8	2,5
5.	Alcool isoamiliu	35	0,162	0,13	0,091	0,045	0,007	78,5	42,0	21,1	9,1	2,3
		45	0,162	0,13	0,103	0,053	0,006	89,2	43,7	23,1	10,3	3,1
		55	0,132	0,072	0,031	0,021	0,004	59,2	29,5	12,1	4,8	1,1
6.	Alcool isoamiliu	35	0,140	0,069	0,037	0,019	0,0038	60,0	30,0	13,5	5,2	1,3
		45	0,152	0,075	0,042	0,025	0,0042	75,0	33,4	15,1	6,1	1,5
		55	0,162	0,082	0,048	0,028	0,0049	83,1	38,2	16,3	6,3	1,8

Ca<sup>2+</sup> nu s-a extras

concentrația inițială a acidului și conținutul de impurități anionice ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{F}^-$ ). Odată cu aceștia însă, se mărește și gradul de separare a acidului, dar crește în același timp și randamentul de extracție a impurităților metalice mărindu-se astfel impurificarea extractului organic cu cationi;

- cele mai bune rezultate privind îndepărtarea impurităților s-au obținut în ordinea descrescândă cu: metil-etilcetonă, alcool izoamilic, n-amilic și n-butanol;
- dintre alcoolii încercați, n-butanolul conduce la cele mai bune rezultate, deși impuritățile și în special cele anionice se extrag cu coeficienți de distribuție mai mari. Cu toate acestea, datorită faptului că și randamentul de extracție a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  este mai mare, raportul acid fosforic : impurități rămâne favorabil în comparație cu ceilalți alcooli.

##### 5.- Stabilirea izotermei de echilibru în sistemul acid fosforic - apă - solvent .-

Dintre solvenții studiați pentru determinarea coeficientului de repartiție, am selectat pentru studii amănunțite n-butanolul, alcoolul amilic terțiar și alcoolul izoamilic. Factorul hotărâtor în alegerea acestora a fost, pe lângă considerentele tehnice, accesibilitatea și prețul de cost.

Metiletilcetona, deși este cel mai selectiv solvent, întrucât în prezent nu se fabrică în țară, nu poate sta la baza elaborării unei tehnologii care să permită realizarea unei instalații industriale.

.. // ..

Determinarea izotermei de echilibru , alături de coeficientul de distribuție , constituie prima etapă importantă în cunoașterea și evaluarea extracției cu solvenți . Aceasta permite stabilirea diagramei bilanț , necesară în cazul tuturor operațiilor care implică transfer de masă , furnizând totodată indicații destul de precise referitoare la caracteristicile utilajelor care conduc la o eficacitate maximă .

#### 5.1.- Modul de lucru .-

Pentru ca determinările privind trasarea izotermei de echilibru să fie cât mai precise , se impune cunoașterea timpului necesar atingerii echilibrului , cât mai aproape de cel ideal , cinetica transferului de masă , controlată de viteza de transfer și de diametrul mediu al picăturilor rezultate în timpul omogenizării celor două faze , respectiv suafa specifică a acestora , precum și timpul de decantare a fazei de dispersie care să asigure o separare practic completă a celor două lichide . Prin determinări practice s-a stabilit că atât timpul de agitare cât și cel de decantare , de 10 - 15 minute asigură reproductibilitatea măsurărilor .

Pentru stabilirea zonei de separare a celor două faze s-a aplicat metoda analitică , componenții sistemului putînd fi măsurați cu mare precizie .

În principiu , aceasta constă în dozarea solventului și acidului fosforic în proporție predeterminată , astfel ca să formeze un amestec eterogen , care după agitare se separă în două faze coexistente : extract E și rafinat R . Acestea , după măsurare și analiză , pot fi reprezentate grafic în diagrama ternară .

.. // ..

Exactitatea determinărilor a fost stabilită prin bilanțul de materiale și anume suma cantităților fiecărui component în cele două faze trebuie să corespundă cu cantitatea respectivă din amestecul inițial, fiind modul de verificare ce conduce la rezultatele cele mai apropiate.

În tabelele nr.7 - 8 - și 9 - se prezintă datele obținute experimental, privind compoziția celor două faze la echilibru, la temperatura de 25° C în sistemul acid fosforic - apă - solvent.

TABELA Nr.7.-

=====

Date privind izoterma de echilibru la 25° C în

=====

sistemul acid fosforic - apă - n-butanol .-

=====

Nr. crt.	Compoziția fazei organice (Extract) E %			Compoziția fazei apoase (Refinat) R %			Coeficient distribuție $K_{H_3PO_4}$
	Acid fosforic	Apă	n - butanol	Acid fosforic	Apă	n - butanol	
1.	9,2	20,0	70,8	13,4	81,4	5,2	0,698
2.	15,5	21,1	63,1	20,3	74,7	5,0	0,704
3.	21,9	25,0	53,1	30,0	65,0	5,0	0,73
4.	28,0	27,0	45,0	38,0	57,0	5,0	0,74
5.	35,0	36,0	29,0	43,0	51,8	5,2	0,779
			P	43,0	47,0	10,0	1
			E'	50,0	50,0	-	-

.. // ..

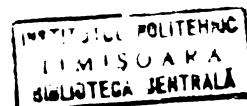


TABELA Nr. 8.-

Date privind izoterma de echilibru la 25° C în sistemul acid fosforic - apă - alcool amilic terțiar

Nr. crt.	Compoziția fazei organice (Extract) E %			Compoziția fazei apoase (Rafinat) R %			Coeficient distribuție $K_{H_3PO_4}$
	Acid fosforic	Apă	Alcool amilic terțiar	Acid fosforic	Apă	Alcool amilic terțiar	
1.	5,1	21,2	73,7	11,0	78,0	11,0	0,463
2.	12,0	22,0	66,0	25,0	65,0	10,0	0,48
3.	17,9	25,0	57,0	30,0	58,8	11,2	0,596
4.	25,0	28,8	46,2	34,5	50,5	15,0	0,724
			P	34,0	27,5	38,5	1,0
			E'	48,0	52,0	-	-

TABELA Nr. 9.-

Date privind izoterma de echilibru la 25° C în sistemul acid fosforic - apă - alcool izoamilic .-

Nr. crt.	Compoziția fazei organice (Extract) E %			Compoziția fazei apoase (Rafinat) R %			Coeficient distribuție $K_{H_3PO_4}$
	Acid fosforic	Apă	Alcool izoamilic	Acid fosforic	Apă	Alcool izoamilic	
1.	2,5	10,5	87,0	7,5	90,0	2,5	0,33
2.	5,0	11,5	83,5	15,0	82,5	2,5	0,33
3.	10,5	12,0	77,5	28,0	69,0	3,0	0,375
4.	16,0	12,0	72,0	39,0	58,0	3,0	0,41
5.	29,5	13,5	57,0	51,5	46,5	2,0	0,572
6.	40,0	15,0	45,0	57,0	41,0	2,0	0,70
7.	54,0	21,5	24,5	61,0	35,0	4,0	0,885
			P	62,0	26,0	12,0	1
			E'	75,0	25,0	-	-

.. // ..

### 5.2.- Reprezentare în sistemul ternar .-

Cu ajutorul datelor obținute privind compoziția celor două faze la echilibru , respectiv a punctelor conjugate s-au trasat diagramele de echilibru din fig. 4 - 5 și 6.-

Odată stabilită curba binodală și conodele , cu ajutorul metodei grafice s-a determinat , pentru fiecare solvent în parte , poziția punctului critic P , pentru care compoziția celor două faze conjugate este aceeași . În acest caz , coeficientul de distribuție este egal cu unitatea și deci separarea nu este posibilă .

După cum se vede din diagramele respective , pentru a se stabili compoziția punctului critic a fost necesar a se trasa prin interpolare linia auxiliară a, b, c ... c', b', a' care intersectează curba binodală în punctul P .

Tot pe cale grafică , ducând din vârful triunghiului corespunzător solventului , tangența la curba binodală , s-a determinat poziția punctului E' care reprezintă concentrația maximă la care poate ajunge acidul fosforic separat prin extracție lichid - lichid , după îndepărtarea solventului din extractul organic .

Analizând fiecare diagramă în parte , ținând seama de cei doi factori principali care influențează rezultatele extracției lichid - lichid și anume suprafața zonei eterogene și panta liniilor conjugate , se constată :

- suprafața zonei de separare a acidului fosforic din soluția apoasă , depinde de solventul utilizat descrescând în seria : alcool izoamilic > n - butanol > alcool amilic terțiar . Ori se știe că

.. // ..



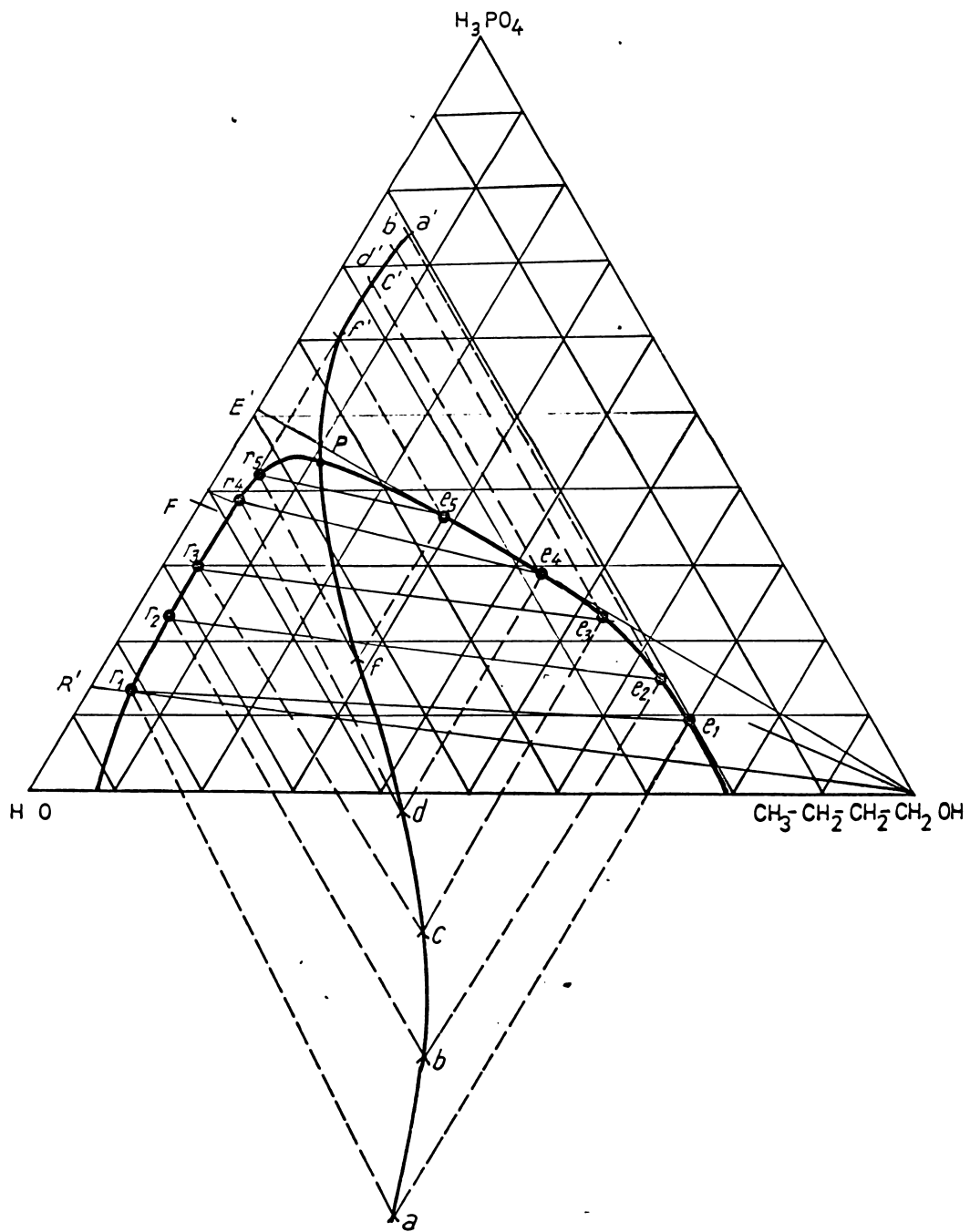


Fig. 4

Diagrama de echilibru la 25°C în sistemul acid fosforic - apă - n-butanol

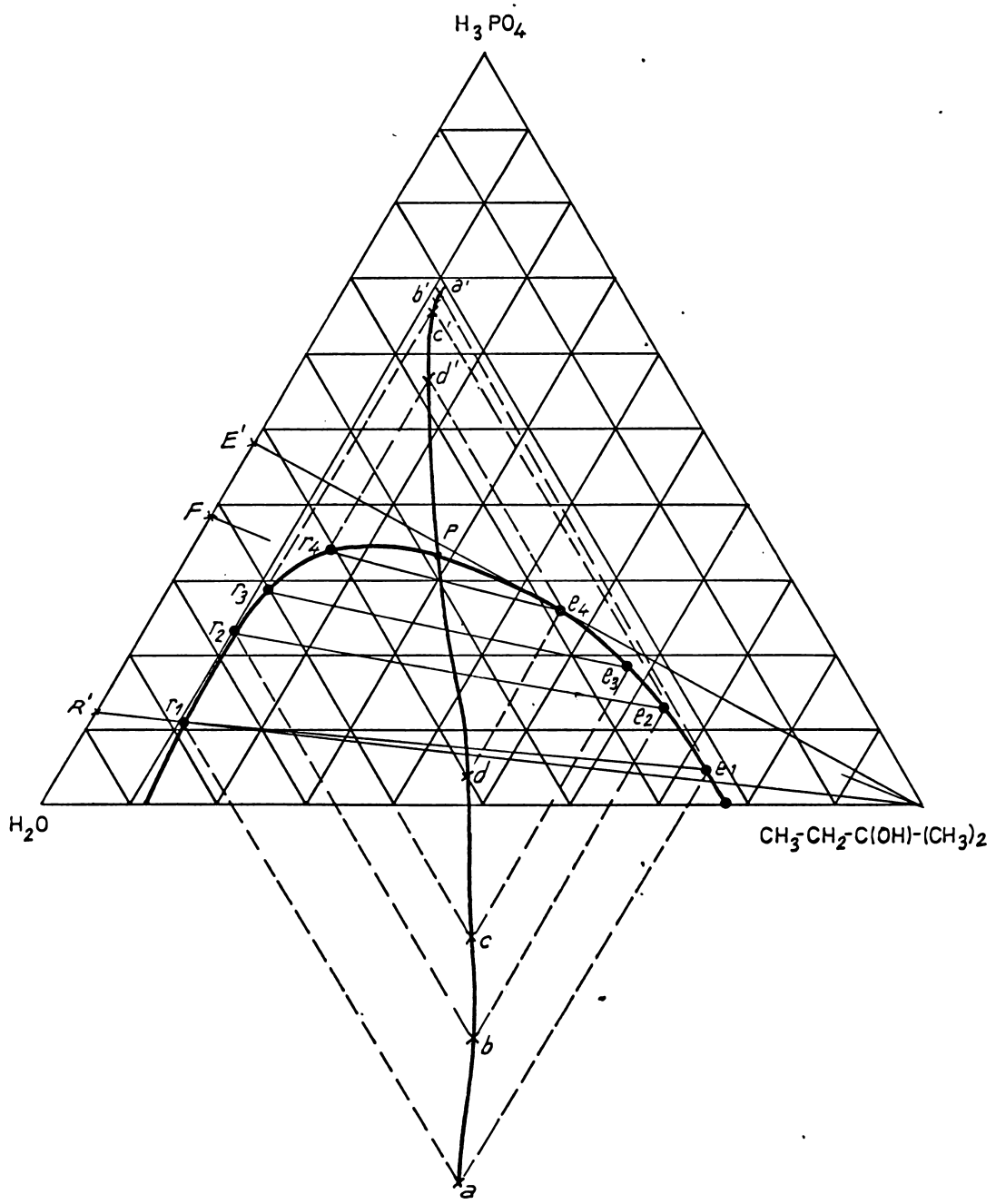


Fig. 5

Diagrama de echilibru la  $25^\circ\text{C}$  în sistemul acid fosforic - apă - alcool amilic terțiar

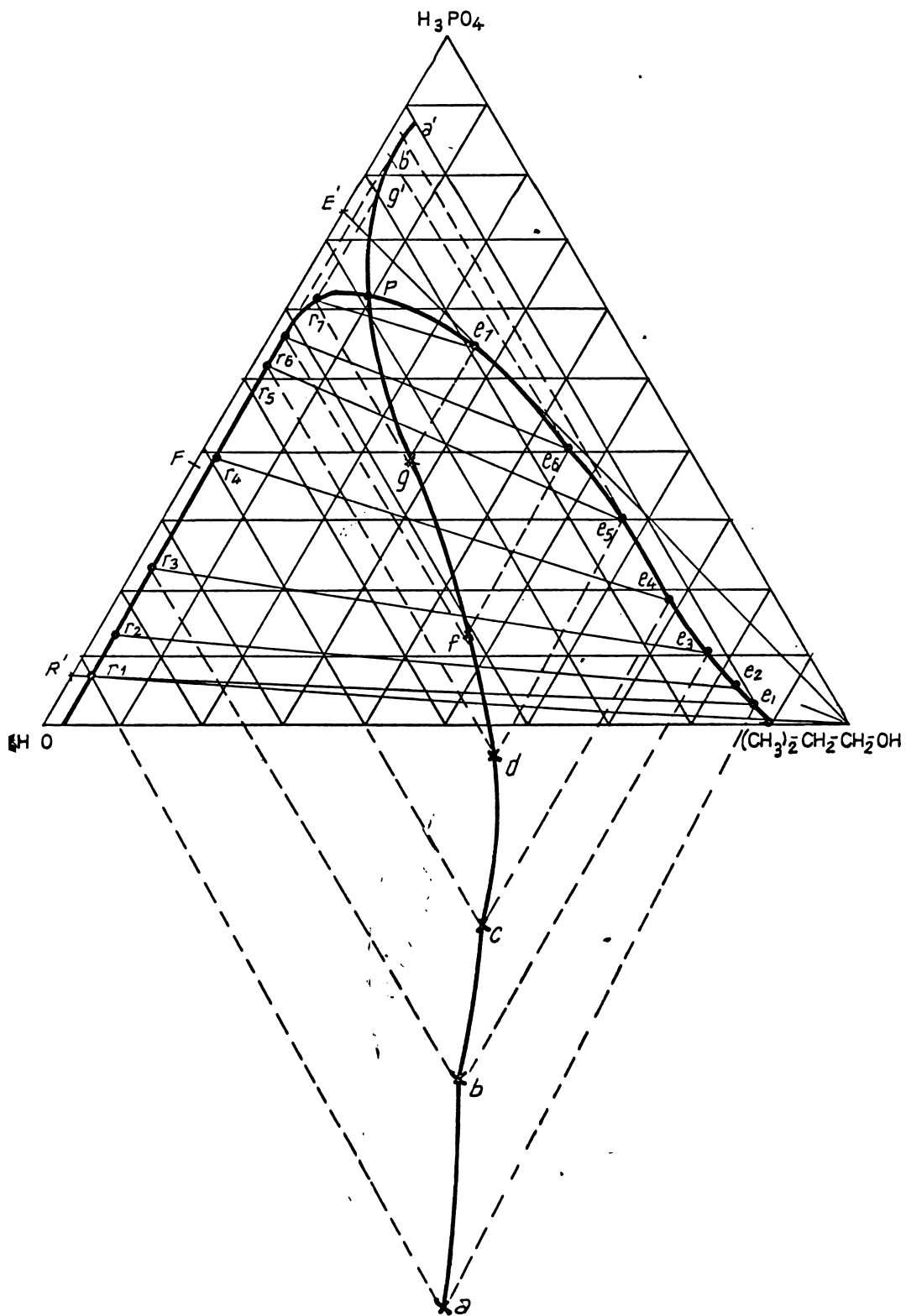


Fig. 6. Diagrama de echilibru la 25°C în sistemul :  
 id fosforic – apă – alcool izoamilic .

la valori egale ale coeficientului de distribuție , cu cât această zonă este mai mare , cu atât separarea acidului fosforic este mai bună . Astfel spus există o dependență proporțională între zonă eterogenă și concentrația maximă a extractului liber de solvent E' . In consecință , utilizarea alcoolului izoamilic conduce, în comparație cu ceilalți doi solvenți , la obținerea unui acid fosforic de concentrație cea mai mare și anume 75 %  $H_3PO_4$  . In cazul celorlalți alcooli diferența dintre suprafețele zonelor lor de separare este mai mică și ca urmare concentrația acidului fosforic rezultat la extracție E' este foarte apropiată și anume 50 %  $H_3PO_4$  pentru n - butanol și 48 %  $H_3PO_4$  pentru alcool amilic terțiar ;

- dacă primul factor determină concentrația extractului E' , cel de al doilea și anume panta liniilor de legătură influențează în cea mai mare măsură , în cazul suprafețelor egale , compoziția rafinatului R' . Intrucât panta conodelor izotermelor de echilibru  $H_3PO_4$  -  $H_2O$  - n-butanol și  $H_3PO_4$  -  $H_2O$  - alcool amilic terțiar este foarte apropiată , la fel ca și suprafețele lor eterogene , atunci și compoziția rafinatelor R' este asemănătoare și anume 12,6 %  $H_3PO_4$  și respectiv 14 %  $H_3PO_4$  .

Realizînd pentru fiecare solvent construcția grafică , acidul fosforic inițial F avînd o concentrație de 28 %  $P_2O_5$  respectiv 38,64 %  $H_3PO_4$  , așa cum rezultă curent în instalațiile industriale , se constată că din punct de vedere al cantității de acid fosforic de concentrație maximă ce se poate sepa-

.. // ..

ra E' , n-butanolul și alcoolul amilic terțiar sînt net superiori alcoolului izoamilic .

Astfel , după îndepărtarea solventului , din cele două faze extract și rafinat , se obțin produsele finale E' și R' în raportul :  $\frac{E'}{R'} = \frac{R'F}{F'E'}$  .

Pornind de la 100 grame acid fosforic inițial F și presupunînd că nu au loc pierderi , deci E' + R' = 100 grame din măsurarea segmentelor respective rezultă următoarele cantități de extract E' , respectiv de acid fosforic separat și de rafinat R' sau acid fosforic epuizat :

- n-butanol - E' = 65,46 grame  
R' = 34,54 grame  
( E' : R' = 1,895 : 1 ) ;
- alcool amilic terțiar -  
E' = 66,10 grame  
R' = 33,90 grame  
( E' : R' = 1,95 : 1 ) ;
- alcool izoamilic -  
E' = 45,8 grame  
R' = 54,2 grame  
( E' : R' = 0,845 : 1 )

La alegerea solventului pentru experimentări pilot și aplicarea industrială , pe lîngă alte criterii care se analizează mai departe , trebuie să se țină seama și de avantajele și dezavantajele pe care le prezintă fiecare din cei trei alcooli studiați .

.. // ..

### 5.3.- Reprezentarea în sistemul rectangular.-

Pentru verificarea preciziei determinărilor privind liniile conjugate precum și pentru o interpolare mai exactă a acestora , datele de echilibru s-au prezentat grafic după cele două metode amintite și anume : metoda Bachman și metoda Othmer și Tobias .

#### a.- Metoda Bachman .-

Sistemele ternare lichid - lichid de tipul(a) cum este cel de față , pot fi în mod obișnuit reprezentate în coordonate rectangulare , printr-o relație simplă de forma :

$$Y_S = r + b \frac{Y_S}{X_A} \quad ( 2.2 )$$

$Y_S$  = procente solvent în extract

$X_A$  = procente apă în rafinat

Calculând acești termeni ai relației de mai sus cu ajutorul datelor de echilibru din tabelele nr. 7 - 8 și 9 , se obțin valorile înscrise în tabela nr.10 - și reprezentate grafic în fig. 7.-

.. // ..

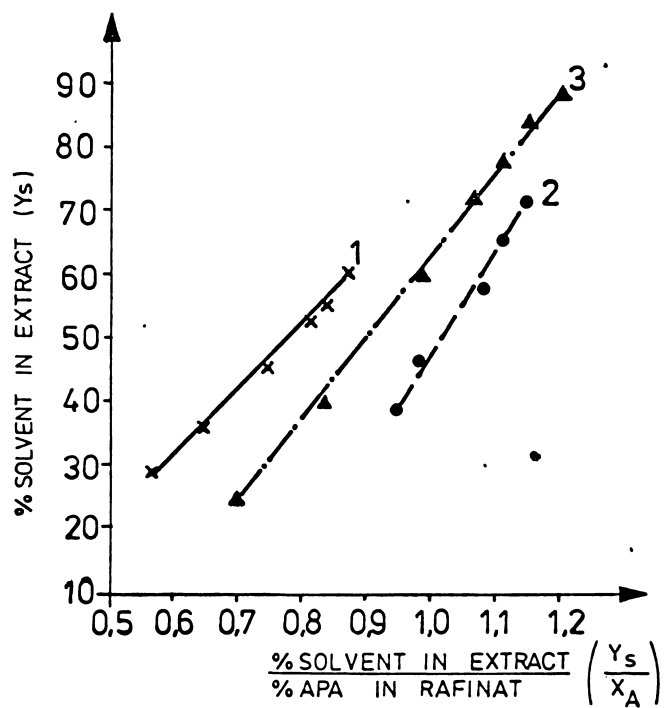


Fig. 7 Reprezentarea liniilor de legătură după metoda Bachman

1. ACID FOSFORIC-APA-n-BUTANOL
2. ACID FOSFORIC-APA-ALCOOL AMILIC TERTIAR
3. ACID FOSFORIC-APA-ALCOOL IZOMILIC

TABELA Nr. 10 .-

Corelarea liniilor conjugate după metoda Bachman .-

Acid fosforic - - apă - - n - butanol		Acid fosforic - - apă - alcool amilic terțiar		Acid fosforic - - apă - alcool izoamilic	
$Y_S$	$Y_S/X_A$	$Y_S$	$Y_S/X_A$	$Y_S$	$Y_S/X_A$
61	0,87	74	1,15	88	1,21
56	0,84	66	1,11	83,5	1,15
53	0,81	57	1,07	77,5	1,12
45	0,74	46,2	0,97	72	1,08
35	0,65	38,5	0,94	57	1,01
29	0,57			45	0,84
				24,5	0,7

b.- Metoda Othmer - Tobias .-

Se pare că aceasta este metoda care dă cea mai mare satisfacție și în consecință, este utilizată cel mai des pentru interpolarea și extrapolarea conodelor .

Conform acesteia există o relație lineară între valorile :

$$\log \frac{100 - Y_S}{Y_S} \quad \text{și} \quad \log \frac{100 - X_A}{X_A} \quad ( 2.3 )$$

Înlocuind valorile acestor termeni din tabelele nr. 7 - 8 și 9 rezultă datele din tabela nr. 11, pe baza cărora s-a trasat fig. nr. 8 .-

.. // ..



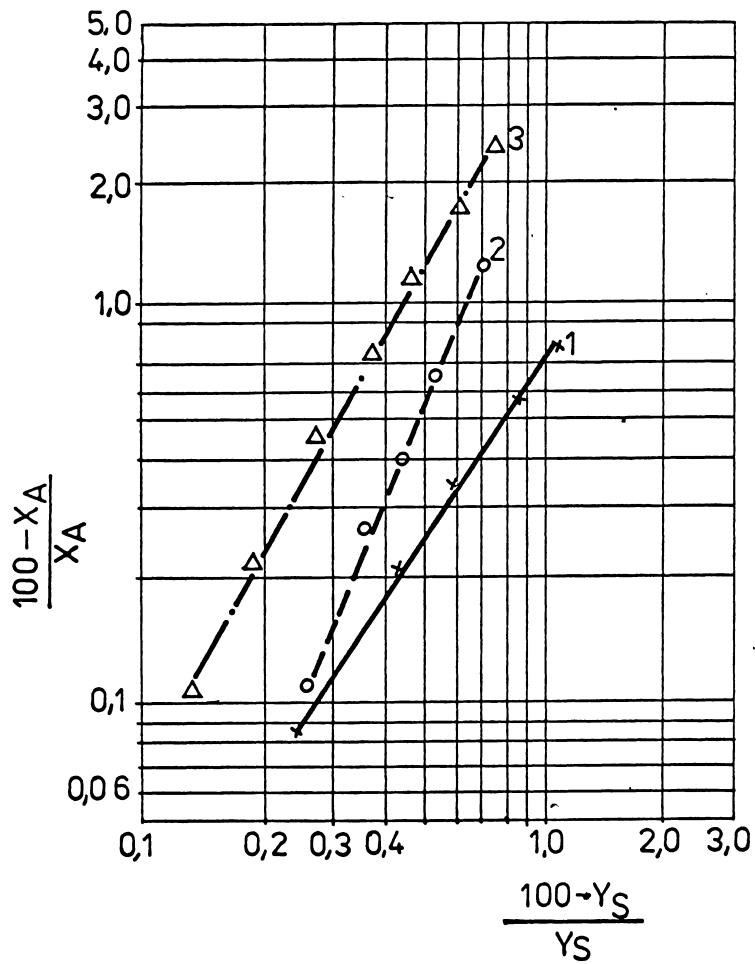


Fig. 8. Reprezentarea liniilor de legătură după metoda Othmer și Tobias

1. acid fosforic - apă - n butanol
2. acid fosforic - apă - alcool amilic terțiar
3. acid fosforic - apă - alcool izoamilic

TABELA Nr. 11 .-

Corelarea liniilor conjugate după  
metoda Othmer și Tobias .-

Acid fosforic - - apă - - n - butanol		Acid fosforic - - apă - alcool anilic terțiar		Acid fosforic - - apă - alcool izoamilic	
$\frac{100-Y_S}{Y_S}$	$\frac{100-X_A}{X_A}$	$\frac{100-Y_S}{Y_S}$	$\frac{100-X_A}{X_A}$	$\frac{100-Y_S}{Y_S}$	$\frac{100-X_A}{X_A}$
0,25	0,085	0,27	0,13	0,15	0,12
0,412	0,23	0,38	0,28	0,197	0,21
0,585	0,34	0,45	0,4	0,29	0,45
0,88	0,58	0,52	0,64	0,3	0,76
1,22	0,76	0,73	1,25	0,47	1,21
				0,6	1,7
				0,76	2,4

Din reprezentarea grafică a datelor obținute după ambele metode rezultă că , pentru toate trei sistemele , se obțin linii drepte ceea ce arată că determinările experimentale privind curbele de echilibru izotermice sînt corecte .

Datele de echilibru stabilite privind sistemele ternare studiate , pot fi reprezentate și în coordonate rectangulare , uneori fiind preferate în calculele de proiectare . Totodată , o asemenea reprezentare permite o comparare cantitativă a selectivității diferiților solvenți față de un anumit component , sau o comparare a selectivității aceluiași solvent la diferite temperaturi .

.. // ..

După cum se știe <sup>1 - 3</sup>, selectivitatea este capacitatea unui solvent de a separa selectiv componenții unui amestec dat .

În cazul de față , cei trei alcooli studiați sînt selectivi pentru acid fosforic decît concentrația la echilibru a acestuia este mai mare în faza bogată în solvent (extract) decît în faza apoasă (rafinat) .

Tinînd seama de notațiile menționate la punctul 4 - selectivitatea ( $\beta$ ) este dată de următoarea formulă :

$$\beta = \frac{\frac{Y_{H_3PO_4}}{Y_{H_2O}}}{\frac{X_{H_3PO_4}}{X_{H_2O}}} = \frac{Y_{H_3PO_4} \cdot X_{H_2O}}{X_{H_3PO_4} \cdot Y_{H_2O}} = \frac{K_{H_3PO_4}}{K_{H_2O}} =$$
$$= \ln K_{H_3PO_4} - \ln K_{H_2O} \quad ( 2.4 )$$

și este determinată de valoarea raportului coeficienților de distribuție sau de diferența logaritmilor naturali ai acestora.

În funcție de conținutul celor două variabile Y și X se pot trasa curbele de distribuție , respectiv de selectivitate . În primul caz , cele două variabile dependente reprezintă :

- Y = %  $H_3PO_4$  - în extract
- X = %  $H_3PO_4$  - în rafinat

iar în al doilea :

- Y = %  $H_3PO_4$  - în extractul liber de solvent
- X = %  $H_3PO_4$  - în rafinatul liber de solvent.

.. // ..

Calculând astfel valorile lui Y și X conform relațiilor ( 2.2. ) și ( 2.3. ) și selectivitatea conform relație ( 2.4. ) se obțin datele prezentate în tabela nr. 12 - cu ajutorul cărora s-au trasat curbele din fig. 9 - 10 și 11 .-

Eficacitatea unui solvent în procesul de separare a unui component dintr-un amestec binar se apreciază nu după curba de distribuție , ci după diferența între concentrația celor două faze conjugate libere de solvent sau , altfel spus , după curba de selectivitate . Cu cât această diferență este mai mare , cu atât separarea prin extracție este mai mare . În reprezentarea grafică , aceasta se reflectă în îndepărtarea cât mai accentuată a curbei de selectivitate de linia de neîmbogățire ( diagonală ) .

#### 5.4.- C o n c l u z i i .-

Analizând datele obținute referitoare la izotermele de echilibru , folosind cei trei solvenți menționați , se desprind următoarele concluzii de care se ține seama în lucrările ce urmează și anume :

- în toate trei cazurile coeficienții de distribuție ai acidului fosforic au fost mai mari decât cei ai apei , condiție esențială pentru realizarea procesului de extracție și au crescut proporțional cu concentrația acidului fosforic inițial ;
- selectivitatea , definită drept capacitatea unui solvent de a extrage preferențial un component al amestecului , reprezentată de raportul coeficienților de distribuție , variază invers proporțional cu concentrația în acid fosforic a celor două faze conjugate ;

.. // ..

INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

TABELA Nr.12.-

=====  
 Date privind curbele de distribuție și  
 =====  
 selectivitate în sistemele :  
 =====

a.- Acid fosforic - apă - n-butanol .-

Curba de distribuție				Curba de selectivitate		
Y	X	$K_{H_3PO_4}$	$K_{H_2O}$	Y	X	$\beta = \frac{K_{H_3PO_4}}{K_{H_2O}}$
9,2	13,4	0,698	0,245	31,4	14,25	2,85
15,5	20,3	0,704	0,282	42,5	21,4	2,43
21,3	30,0	0,73	0,384	47,7	31,3	1,9
28,0	38,0	0,74	0,473	50,9	40,0	1,56
35,0	43,0	0,773	0,695	43,0	45,0	1,12
42,0	42,0	1,0	1,0	46,6	46,6	1,0

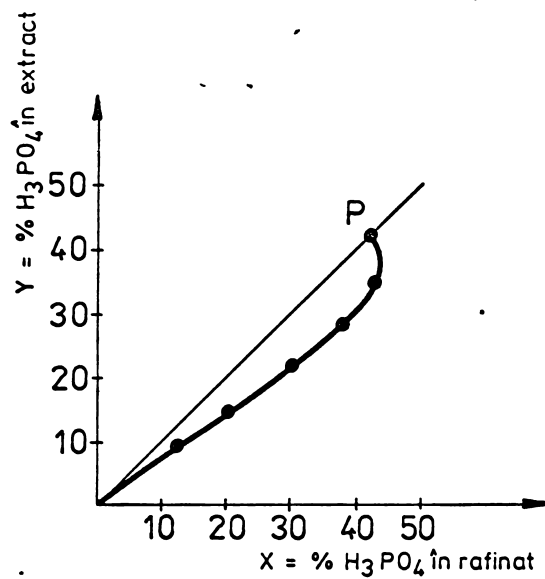
b.- Acid fosforic - apă - alcool amilic terțiar .-

5,1	11,0	0,463	0,271	19,4	12,3	1,7
12,0	25,0	0,48	0,339	35,3	27,7	1,4
17,9	30,0	0,569	0,425	41,7	33,8	1,38
25,0	34,5	0,724	0,57	46,5	40,5	1,27
34,0	34,0	1,0	1,0	55,2	55,2	1,0

c.- Acid fosforic - apă - alcool izoamilic .-

2,2	7,5	0,33	0,116	19,2	9,7	2,0
5,0	15,0	0,33	0,14	39,0	15,4	2,35
10,5	28,0	0,375	0,174	46,0	28,8	2,15
16,0	39,0	0,41	0,20	57,1	40,2	2,05
29,5	51,5	0,572	0,23	68,8	52,5	1,97
40,0	57,0	0,70	0,366	72,0	58,1	1,91
54,0	61,0	0,885	0,61	71,5	63,5	1,45
62,0	62,0	1,0	1,0	70,4	70,4	1,0

.. // ..



Curba de distribuție în sistemul acid fosforic-apă-n butanol, la 25°C

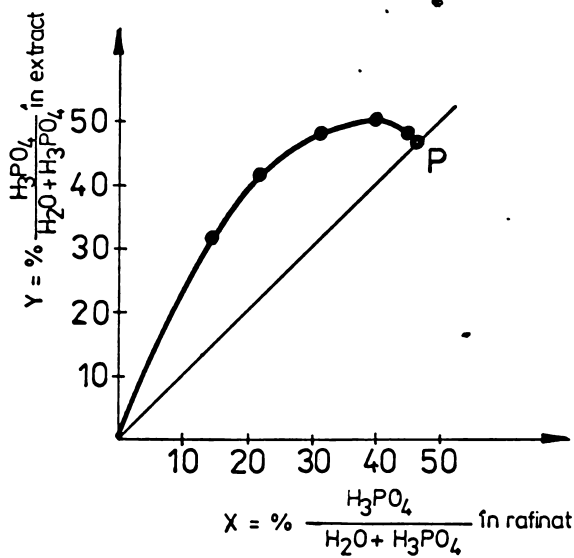
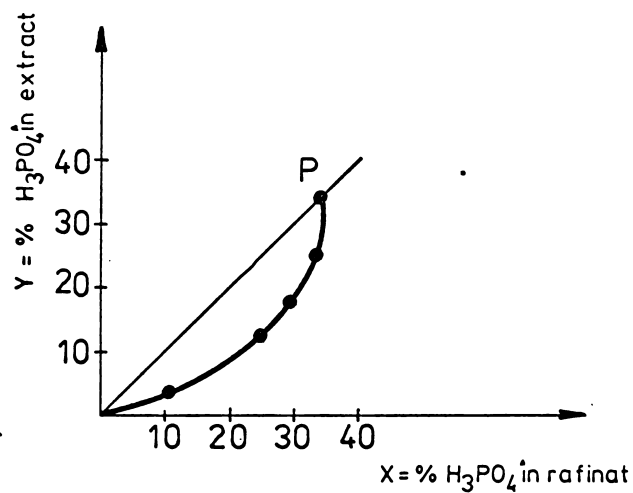


Fig. 9. Curba de selectivitate în sistemul acid fosforic-apă-n butanol, la 25°C.



Curba de distribuție în sistemul acid fosforic-apă-alcool amilic terțiar, la 25°C.

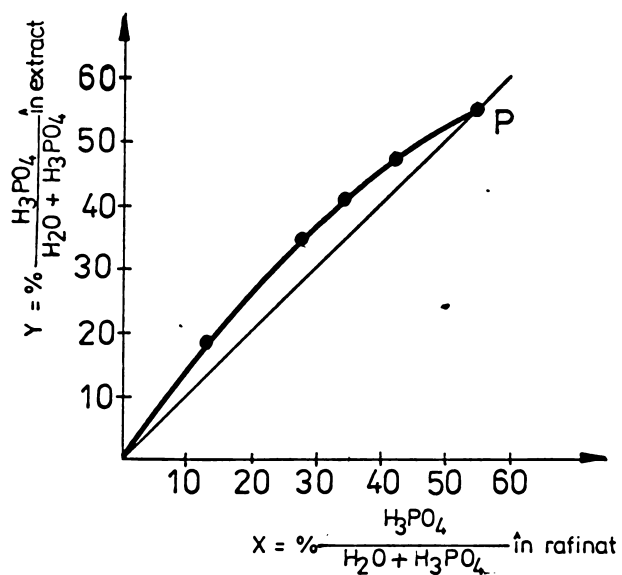
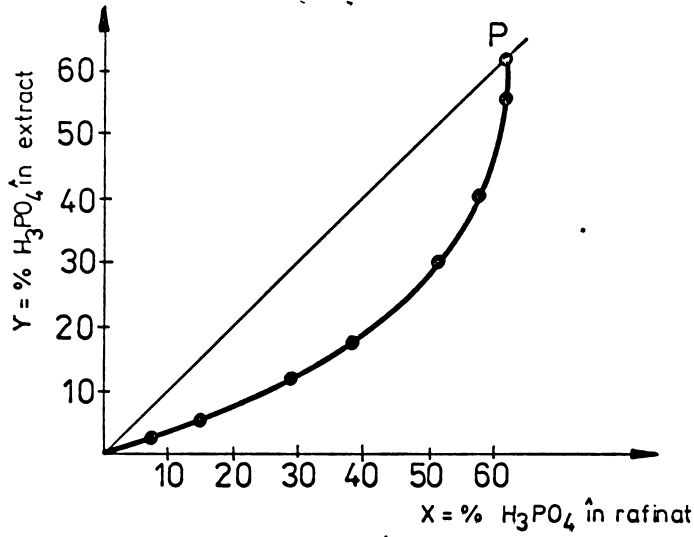


Fig.10. Curba de selectivitate în sistemul acid fosforic-apă-alcool amilic, la 25°C.



Curba de distribuție în sistemul acid fosforic-apă-alcool izoamilic, la 25°C.

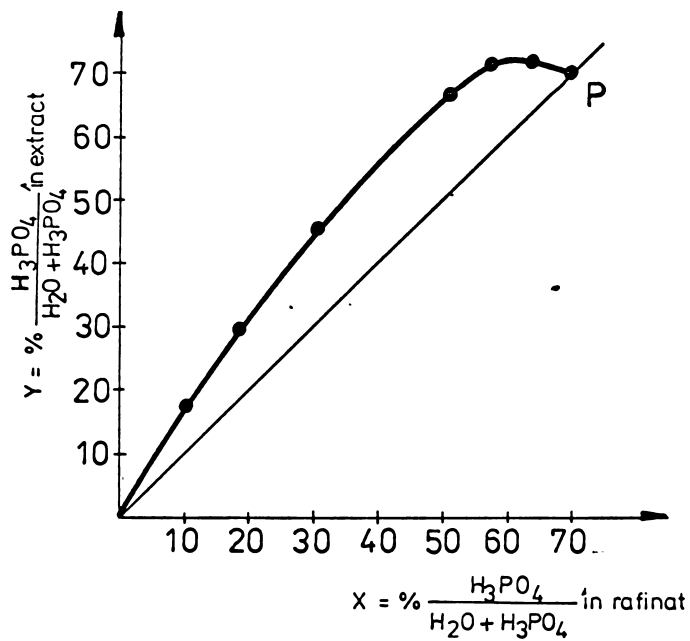


Fig.11 . Curba de selectivitate în sistemul acid fosforic - apă - alcool izoamilic, la 25°C.



- alcoolii n-butilic și izoamilic prezintă selectivitate mai mare față de acidul fosforic decât alcoolul amilic terțiar , ceea ce face a fi preferați în procesul de extracție .

În ceea ce privește extinderea suprafeței zonei de separare ( zona eterogenă ) , unul din factorii principali care favorizează extracția, se constată că alcoolul izoamilic oferă cele mai bune condiții .

Astfel , prezentînd o zonă eterogenă mare , pe lângă faptul că se poate utiliza cu un acid fosforic inițial de concentrație mai mare , rezultă și un extract , care după îndepărtarea solventului , conduce la un acid fosforic pur , corespunzător punctului E' din diagrama ternară , mult mai concentrat ;

- concentrația maximă a acidului fosforic separat prin extracție , scade în seria alcool izoamilic , n-butanol , amilic terțiar și este de 75 %  $H_3PO_4$  ; 50 %  $H_3PO_4$  și respectiv 48 % ;
- influența pantei dreptelor conjugate se reflectă în compoziția rafinatului liber de solvent , corespunzătoare punctului de intersecție R' al dreptei SR cu latura AB a triunghiului sistemului ternar ( fig.1.). Din acest punct de vedere , o mai bună epuizare se poate realiza cu alcoolii amilic terțiar și n-butilic , cînd concentrația maximă a rafinatului este de 12,6 % , respectiv 14,0  $H_3PO_4$  față de 25,3 % cînd se folosește alcool izoamilic ;

.. // ..

- deși alcoolul izoamilic prezintă o serie de avantaje la care se adaugă și solubilitatea sa mai mică, atât în extract cât și în rafinat, deci recuperare mai economică, pentru studiile ulterioare, prin care s-a urmărit stabilirea tehnologii care să stea la baza realizării unei instalații industriale, s-a ales n-butanolul. Această alegere este motivată de faptul că pentru valori egale ale selectivității, concentrația în  $H_3PO_4$  a fazei organice este mai mare ceea ce face ca pentru o capacitate dată, cantitatea de solvent existentă în circuitul de fabricație să fie mai mică, deci și volum de utilaje redus. Din punct de vedere tehnologic și economic, aceasta prezintă un avantaj important, reflectându-se favorabil asupra valorii investiției. În plus, n-butanolul se fabrică în țară la un tonaj mult mai mare și în consecință la un preț de cost mai mic.

6.- Stabilirea parametrilor optimi ai procesului de extracție a acidului fosforic cu n-butanol .-

6.1.- Metoda grafică și analitică .-

6.1.1.- Determinarea cantității minime și maxime de solvent .-

Extracția în contracurent cu contact multiplu este controlată în afară de temperatură, de următoarele variabile interdependente :

- numărul de unități de extracție
- cantitatea de solvent

.. // ..

- compoziția fazei organice - E
- compoziția fazei apoase - R

În ceea ce privește temperatura se știe că odată cu creșterea acesteia, crește și solubilitatea reciprocă și în consecință suprafața zonei eterogene scade ajungând uneori să dispară. Ținând seama și de faptul că tensiunea de vapori a solventului variază proporțional cu aceasta, nu este recomandat a se depăși temperatura ambiantă.

În cazul experimentărilor efectuate cu n-butanol la temperatură mai mică decât  $25^{\circ}\text{C}$  - de exemplu la  $15^{\circ}\text{C}$  - s-au obținut valori pentru curba de echilibru, apropiate de cele realizate la temperatura ambiantă. O creștere a suprafeței zonei eterogene, cu circa 5%, nu justifică din punct de vedere tehnic și economic un consum suplimentar de frigorii. În plus, la aceasta se adaugă și o creștere a timpului de decantare - separare a celor două faze - care au tendința de a forma o emulsie relativ stabilă.

Referitor la variabilele menționate, numai două pot fi alese arbitrar, în anumite limite, cantitatea de solvent și compoziția extractului, celelalte două fiind fixe.

În cele mai multe cazuri însă, se alege compoziția extractului și rafinatului, urmînd a se determina prin calcul sau prin construcție grafică cantitatea de solvent și numărul teoretic de unități de extracție.

În cele ce urmează ne propunem să stabilim pe cale grafică și analitică modul în care se poate realiza extracția în sistemul acid fosforic - apă - n-butanol pornind de la un acid fosforic obținut în mod curent în instalațiile industriale cu 28 - 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( 38,64 - 40,14%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ) și n-butanol

.. // ..

anhidru , așa cum rezultă direct din fabricație , cu referire specială la cantitatea minimă ( S min.) și maximă ( S max.) de solvent care să asigure realizarea separării acidului fosforic .

Reprezentînd în diagrama ternară din fig. 13 - compoziția acidului inițial F și unind acest punct cu vârful S al triunghiului , corespunzător n-butanolului , dreapta FS intersectează curba binodală în punctele D și G.

Coordonatele acestor două puncte pot fi stabilite fie din bilanțul de materiale , fie pe cale grafică și anume :

$$F + S = D \quad (2.5.)$$

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{DS}}{\overline{FD}} \quad (2.6.)$$

Pentru componentele B ( $H_3PO_4$ ) bilanțul de materiale este următorul :

$$FX_{BF} + SX_{BS} = DX_{BD} \quad (2.7.)$$

de unde :

$$X_{BD} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{D} = \frac{FX_{BF} + SX_{BS}}{F + S} \quad (2.8.)$$

In mod similar se poate scrie și pentru componentul S :

$$X_{SD} = \frac{FX_{SF} + SX_{SS}}{D} = \frac{FX_{SF} + SX_{SS}}{F + S} \quad (2.9.)$$

unde :

$$X_{BF} = \% H_3PO_4 \quad - \text{corespunzător punctului F}$$

$$X_{BS} = \% H_3PO_4 \quad - \text{corespunzător punctului S}$$

$$X_{BD} = \% H_3PO_4 \quad - \text{corespunzător punctului D}$$

..// ..

$X_{SF}$  = % n-butanol - corespunzător punctului F

$X_{SS}$  = % n-butanol - corespunzător punctului S

$X_{DS}$  = % n-butanol - corespunzător punctului D

Ecuatiile (2.8.) și (2.9.) dau coordonatele punctului D care în cazul acesta sînt :  $H_3PO_4 = 38,0 \%$  ;  
n-butanol = 5,2 % ;  
 $H_2O = 56,8 \%$  .

Cantitatea de butanol necesară pentru o cantitate dată de acid care să ducă la amestecul corespunzător punctului D se calculează cu ajutorul ecuației (2.5.) și reprezintă cantitatea minimă de solvent , cînd se obține numai rafinat de compoziția D , nu și extract .

$$S_{\min.} = F \left( \frac{\overline{FD}}{\overline{DS}} \right) = \frac{F ( X_{DS} - X_{SF} )}{X_{SS} - X_{SD}} \quad (2.10.)$$

Aplicînd același raționament și mod de calcul se pot stabili coordonatele punctului G și anume :  $H_3PO_4 = 13,1 \%$   
n-butanol = 66,9 %  
 $H_2O = 20,0 \%$

Cantitatea de butanol necesară realizării amestecului de compoziția punctului G reprezintă cantitatea maximă de solvent ( $S_{\max.}$ ). În acest caz se obține numai extract de compoziția G , nu și rafinat .

$$S_{\max.} = F \left( \frac{\overline{GF}}{\overline{GS}} \right) = \frac{F ( X_{SG} - X_{SF} )}{X_{SS} - X_{SG}} \quad (2.11.)$$

Înlocuind în ecuațiile (2.8.) și (2.9.) valorile respective , rezultă :

$$S_{\min.} = \frac{100(5,2 - 0)}{100 - 5,2} = 5,48 \text{ kg/100 kg acid F .-}$$

.. // ..

$$S_{\max.} = \frac{100(66,9 - 0)}{100 - 66,9} = 202 \text{ kg/100 kg acid F .-}$$

Din datele obținute rezultă că pentru a realiza un amestec eterogen , condiție obligatorie în procesul de extracție , cantitatea de solvent pentru 100 kg acid trebuie să fie  $> 5,48$  și  $< 202$  kg . Dacă nu se respectă această condiție , amestecul devine omogen .

#### 6.1.2.- Determinarea compoziției extractului și rafinatului .-

După cum s-a specificat mai înainte , dintre variabilele ce caracterizează procesul de extracție , se alege arbitrar , în mod obișnuit compoziția extractului și rafinatului celelalte două rezultând din calcul sau construcție grafică .

În cele ce urmează ne propunem să stabilim pe cale grafică și calcul aceste două variabile , pornind de la același acid fosforic obținut cu 40 %  $H_3PO_4$  , astfel ca final să rezulte un extract cu concentrație cât mai mare în acid , care prin îndepărtarea solventului să conducă la un acid fosforic pur de compoziția cât mai apropiată de aceea a punctului E' ( fig.4 - ) și un rafinat cât mai epuizat în  $H_3PO_4$  .

Reprezentând în diagrama ternară din fig. 13.- aceste puncte F (  $H_3PO_4 = 40\%$  ;  $H_2O = 60\%$  ) ,  $E_m$  corespunzător punctului  $e_5$  din tabela nr. 7.- (  $H_3PO_4 = 35\%$  ;  $H_2O = 36\%$  ; n-butanol = 29 % ) și  $R_F$  corespunzător punctului  $R_1$  din aceeași tabelă (  $H_3PO_4 = 13,4\%$  ;  $H_2O = 81,4\%$  ; n-butanol = 5,2 % ) și trasând dreptele FS și  $E_mR_F$  , acestea se intersectează în punctul M care reprezintă compoziția

.. // ..

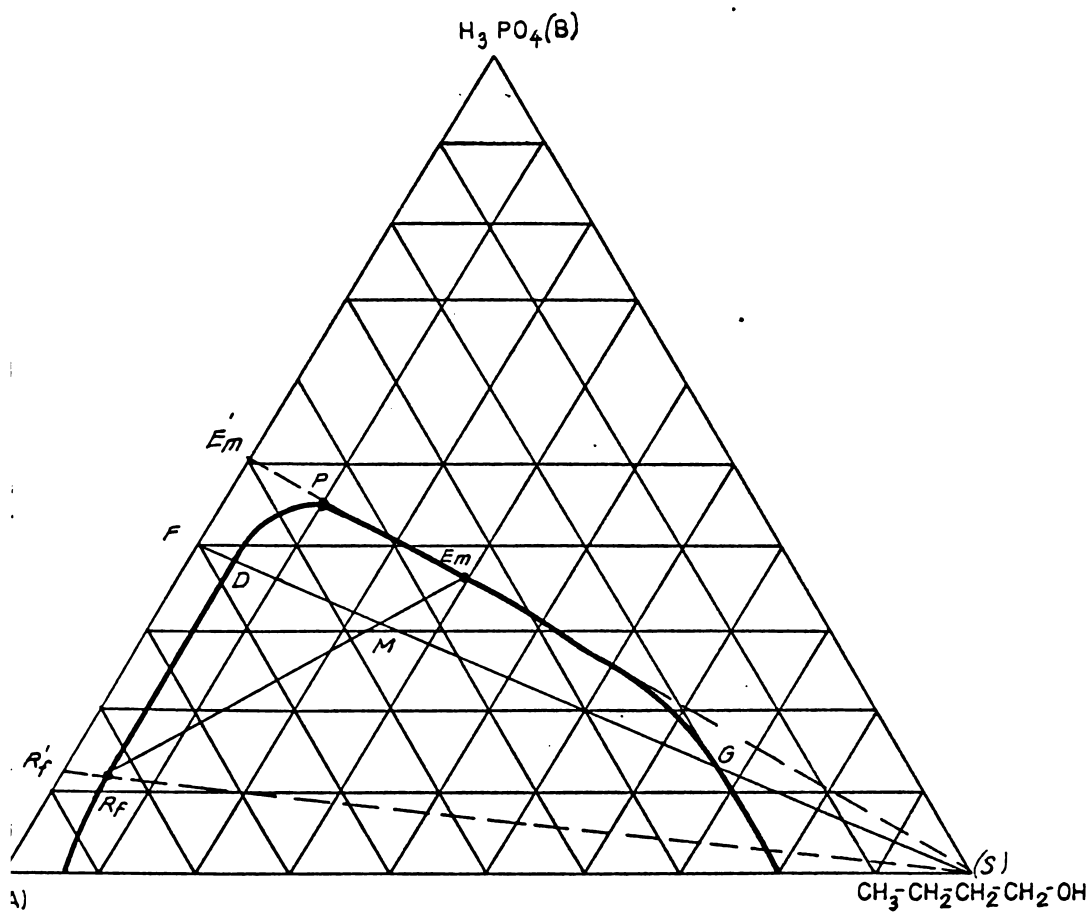


Fig. 13. Calculul cantității minime de solvent în sistemul: acid ric-apă-n-butanol, pentru extracția cu un singur contact.

amestecului eterogen format din cele două faze care prin separare conduc la extractul cu compoziția corespunzătoare punctului  $E_m$  și respectiv rafinatul  $R_f$ .

Ecuațiile (2.8.) și (2.9.) dau coordonatele punctului M și anume :  $H_3PO_4 = 30,5\%$  ; n-butanol =  $23,0\%$  ;  $H_2O = 46,5\%$  . Aplicînd același mod de calcul cu ajutorul ecuației (2.10.) se deduce cantitatea de butanol necesară pentru 100 kg acid F , care să ducă la un amestec eterogen M și anume 30 kg.

Cantitatea de extract  $E_m$  rezultată în acest caz este dată de ecuația :

$$E_m = \frac{M (X_{BM} - X_{BR_g})}{X_{BE} - X_{BR_f}} ; \quad (2.12.)$$

înlocuind valorile respective se obțin :

$$E_m = \frac{130 (30,5 - 13,4)}{35 - 13,4} = 104 \text{ kg}$$

Din bilanțul de materiale rezultă următoarea cantitate de rafinat  $R_f$  :

$$130 - 104 = 26 \text{ kg}$$

Tinînd seama de compoziția lui  $E_m$  și  $R_f$  se deduce randamentul de extracție al acidului fosforic și anume :

$$\% H_3PO_4 \text{ extras} = \frac{104 \times 0,35}{100 \times 0,40} = 89,5\%$$

Prin îndepărtarea butanolului din extract rezultă 73,84 kg acid fosforic pur cu o compoziție corespunzătoare punctului  $E'_m$  din fig.13.- și rafinat  $R'_f$  liber de solvent cu  $13,76\%$   $H_3PO_4$  și  $86,24\%$   $H_2O$  .

.. // ..



6.1.3.- Determinarea numărului de unități  
teoretice de extracție .-

Numărul unităților teoretice de extracție precum și cantitatea de solvent sînt parametrii importanți pentru dimensionarea utilajului cheie în cazul extracției lichid - lichid în contracurent cu contact multiplu . Aceasta se determină pe mai multe căi , una din acestea fiind și metoda de derivare treaptă cu treaptă a lui Hunter și Nash utilizînd diagrama ternară .

Astfel , fiind cunoscuți următorii parametri ai procesului și anume : compoziția acidului fosforic de alimentare  $F$  , a n-butanolului  $S$  precum și a celor două faze finale , extractul  $E_1$  și rafinatul  $R_n$  , se realizează construcția grafică prezentată în fig. nr. 14 .-

Se reprezintă pe diagrama ternară punctele figurative respective , după care se prelungeste dreapta  $R_nS$  pînă intersectează dreapta  $FE_1$  în punctul  $O$  , denumit punct de operare . Poziția punctului  $O$  poate fi sau de partea punctului care caracterizează amestecul de alimentare  $F$  , sau de cea a solventului  $S$  , depinzînd de cantitatea relativă a acestora doi și de panta liniilor de legătură .

De asemenea , dreptele  $R_nE_1$  și  $FS$  se intersectează în punctul  $M$  .

Din bilanțul global de materiale rezultă :

$$F + S = E_1 + R_m = M \quad (2.13.)$$

$$F - E_1 = R_n - S = 0 \quad (2.14.)$$

Aplicînd același bilanț de materiale treaptă cu treaptă , se obține pentru unitatea 1 de extracție :

.. // ..

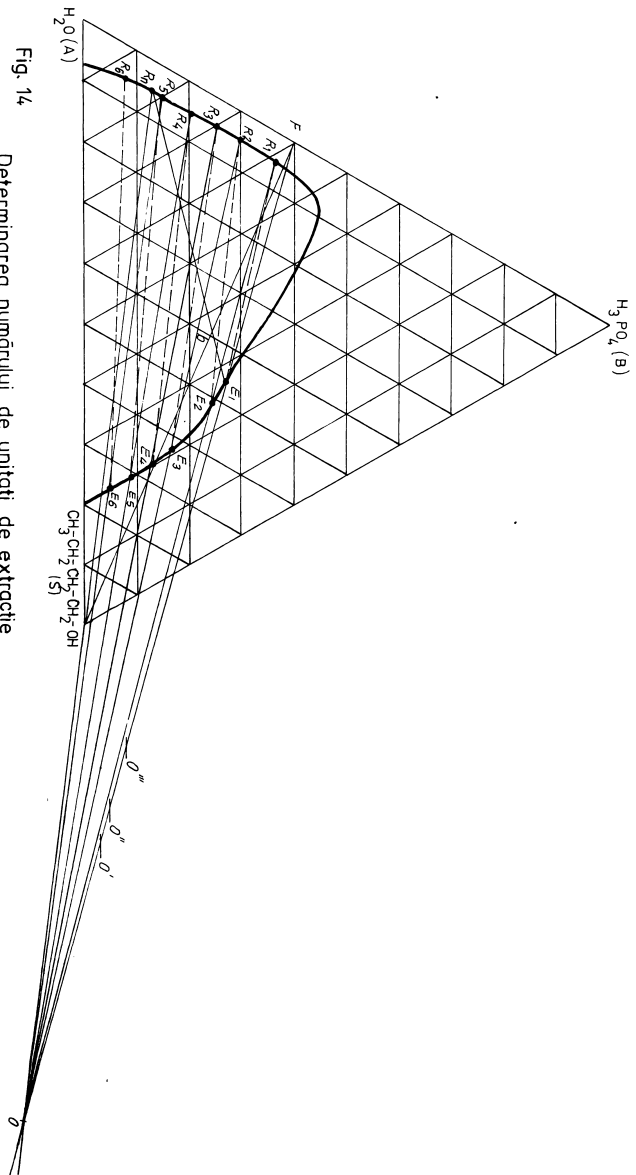


Fig. 14  
 Determinarea numărului de unitați de extracție și a cantității de solvent pentru extracția în contra-curent cu contact multipilou, folosind n-butanol anhidru

$$E + E_{m+1} = E_1 + R_m \quad (2.15.)$$

$$F - E_1 = R_m - E_{m+1} = R_n - S = 0 \quad (2.16.)$$

sau pentru unitatea  $m$  :

$$R_{m-1} + E_{m+1} = R_m + E_m \quad (2.17.)$$

$$R_{m-1} - E_m = R_m - E_{m+1} = 0 \quad (2.18.)$$

Aceste ecuații arată că diferența dintre cantitatea de extract și cantitatea de rafinat între două unități teoretice de extracție, este constantă, fiind egală atât cu diferența  $(E_1 - F)$  cantităților de lichide dinaintea primei unități de extracție cât și cu diferența  $(R_n - S)$  cantităților de lichide după ultima unitate de extracție. O astfel de relație între cele două faze este cunoscută sub numele de relație de operare.

Tot din ecuațiile de mai sus rezultă că punctul de operare  $O$  este intersecție dreptelor concurente care trec prin punctele ce caracterizează compoziția rafinatului, pe oricare unitate teoretică de extracție și compoziția extractului pe unitatea următoare. Aceste drepte poartă numele de drepte secționale.

Cu ajutorul liniei auxiliare  $a, b, c \dots v, P \dots c', b', a'$  din diagrama ternară prezentată în fig.4.- se interpolează grafic linia de legătură  $E_1R_1$  care reprezintă echilibrul în prima unitate de extracție, găsiindu-se astfel poziția rafinatului  $R_1$ .

Se duce apoi dreapta secțională  $R_1O$  care definește starea fazelor dintre unitățile teoretice de extracție 1 și 2 și care intersecționează curba binodală în punctul  $E_2$  caracteristic pentru acest extract.

.. // ..

/Prin interpolare grafică se stabilește linia de legătură  $E_2R_2$ . Se continuă în același mod trasarea dreptelor secționale dintr-o relație de operație și a dreptelor de legătură (conodelor) dintr-o relație de echilibru pînă se ajunge la ultima unitate de extracție definită prin rafinatul  $R_n$ .

Numărul unităților teoretice de extracție este egal cu numărul conodelor astfel obținute și reprezentate în fig.4 - prin linii întrerupte.

Din aceeași diagramă reiese că pentru condiții reale de operare într-o instalație industrială, dreapta  $R_nS$  nu trebuie să coincidă cu conoda caracteristică rafinatului  $R_n$  întrucît apare fenomenul de " blocare " a extracției.

Pentru caracteristicile parametrilor aleși și reprezentați în fig. 14 - și anume :  $F$  ( $H_3PO_4 = 40\%$  ;  $H_2O = 60\%$ )  
 $S = n$ -butanol =  $100\%$  ;  $E_1$  ( $H_3PO_4 = 28\%$  ;  $H_2O = 27\%$  ;  
 $n$ -butanol =  $45\%$  ) și  $R_n$  ( $H_3PO_4 = 13,4\%$  ;  $H_2O = 81,4\%$  ;  
 $n$ -butanol =  $5,2\%$  ) numărul unităților teoretice de extracție este cuprinsă între 5 și 6 , aproximativ 5,3 , deoarece concentrația în  $H_3PO_4$  a rafinatului  $R_n$  de  $13,4\%$  este mai mică decît a rafinatului  $R_5$  ( $15,3\%$ ) și mai mare decît a rafinatului  $R_6$  ( $8,4\%$ ).

Delimitarea cantității de  $n$ -butanol necesară realizării extracției lichid - lichid în condițiile și la parametrii menționați , rezultă din aceeași construcție grafică . Astfel , punctul  $O$  reprezintă pentru rafinatul  $R_n$  , respectiv extractul  $E_1$  , cantitatea cea mai mare de solvent indicată .

Pentru stabilirea cantității minime de solvent se prelungesc conodele trasate  $E_1R_1$  ,  $E_2R_2$  ,  $E_3R_3$  ,  $E_4R_4$  și  $R_5E_5$  pînă ce intersectează dreapta  $FO$  . Cel mai îndepărtat punct de

.. // ..

intersecție , față de  $R_n$  respectiv  $E_1$  și anume  $O'$  corespunde cantității minime de n-butanol .

Din raportul segmentelor de dreaptă respective , rezultă că pentru 100 kg acid F , cantitatea cea mai mare de solvent este de 163 kg , iar cea minimă de 103 kg. Avînd în vedere că în instalațiile industriale debitele de lichide se măsoară de obicei în volume , ținînd seama, de greutatea specifică a celor două lichide , rezultă următorul raport volumetric maxim și minim de n-butanol : acid fosforic și anume 2,53 : 1 , respectiv 1,6 : 1 .

În practică nu se utilizează niciodată cantitatea minimă de solvent fiindcă în acest caz este necesar un număr infinit de unități de extracție , raportul S : A fiind apropiat de valoarea maximă căreia îi corespunde un număr mai mic de unități teoretice de extracție , ci o cantitate foarte apropiată de cea maximă .

## 6.2.- Studiu de laborator asupra procesului de extracție continuă a acidului fosforic cu n-butanol în contracurent în mai multe trepte .-

### 6.2.1.- Utilizarea n-butanolului anhidru .-

Aplicarea industrială a procesului de separare prin extracție lichid - lichid este în general destul de complexă , datele rezultate din calcul neputînd fi întotdeauna riguros utilizate , acestea referindu-se la condiții ideale . De aceea este necesar a se executa în laborator o serie de determinări care să constituie baza de pornire pentru experimentările amănunțite de pilot prin care se definitivează parametrii optimi

.. // ..

și în același timp să verifice valorile rezultate din calcul .

Experimentările de laborator , pentru a simula cât mai exact extracția continuă în contracurent în mai multe trepte , s-au executat conform modului de lucru descris anterior( Capitolul II.- ) și al schemei prezentate în fig. 2 . Astfel , rafinatul dintr-un ciclu s-a contactat în ciclul următor cu extractul rezultat în cadrul ciclului respectiv , dar într-o unitate de extracție anterioară . De exemplu rafinatul  $R_4$  , rezultat în ciclul VI este omogenizat în cadrul ciclului VII , contactarea 3 ( 0,086 l cu 260 g/l  $P_2O_5$  ) cu extractul  $E_2$  separat în ciclul VII , contactarea 2 ( 0,36 l cu 42,4 g/l  $P_2O_5$  ) . Unele mici diferențe între volumele ieșite dintr-un ciclu și cele intrate în ciclul următor , se datorează probei luată pentru analiză .

Aceste determinări s-au realizat cu n-butanol tehnic și acid fosforic din producția curentă de la " C.I.C.H.- Valea Călugărească " , cu următoarea analiză chimică :

TABELA Nr. 13.-

=====

Compoziția chimică a acidului fosforic obținut

=====

prin procedeul umed .-

=====

$P_2O_5$	$SO_4$	$Ca^{2+}$	F	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$	$d_{20}$
338,0	21,9	1,18	14,84	10,63	4,48	1,27

Pentru aprecierea cantitativă a procesului de extracție , pe baza datelor stabilite , s-a calculat cu ajutorul coeficientului de distribuție  $K_{P_2O_5}$  și al volumelor celor

.. // ..

două faze , factorul de extracție E care este dat de relația :

$$E = K_{P_2O_5} \frac{V_e}{V_r} \quad (2.19.)$$

în care

$V_e$  = volumul extractului

$V_r$  = volumul rafinatului

Acesta poate avea valori cuprinse între 0 și .

În primul caz nu are loc extracția  $P_2O_5$  - ului , iar în al doilea aceasta este completă . Când  $E = 1$  , atunci  $P_2O_5$  - ul se repartizează în mod egal între cele două faze : extract și rafinat .

Ținând seama de definiția factorului de extracție E , exprimată sintetic în relația (2.19.) , se poate calcula ușor fracția extrasă  $\psi$  de  $P_2O_5$  dată de formula :

$$\psi = \frac{E}{E + 1} \quad (2.20.)$$

Pentru simplificare , în tabela nr. 14 - se prezintă numai valoarea fracției extrase , care de fapt este echivalentă cu randamentul de extracție .

Din examinarea datelor obținute în tabela se desprind următoarele :

- ca și în încercările efectuate cu acid fosforic chimic pur , coeficientul de distribuție crește odată cu concentrația acidului ;
- întrucât componenții sistemului acid fosforic - apă - n-butanol nu formează soluții ideale , în fiecare din cele două faze extract și rafinat , iar acestea nu ajung la echilibru , numărul real de unități de extracție trebuie să fie mai

.. // ..

Exercitia adolita a studiiu fizicilor in contronit  
in uniti indit: kJ/mo sau J/mo

Clima	Nivelu de exerctiu	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		Zona de clim	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
I.	1	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	60.45
		0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
II.	1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	60.45
		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
III.	1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	60.45
		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
IV.	1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	60.45
		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
V.	1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	60.45
		0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
VI.	1	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	60.45
		0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
VII.	1	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	60.45
		0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
VIII.	1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	60.45
		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
IX.	1	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	60.45
		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17



mare decît cel teoretic . Acest lucru este confirmat și de determinările practice cînd s-a ajuns la fracții extrase de 91,44 - 92,56 % pentru șapte unități de extracție , față de 5,3 calculate din graficul ternar și un raport volumetric S : A de 3 : 1 ;

- raportul volumetric S : A de 3 : 1 , cu 18,5 % mai mare decît 2,53 : 1 , rezultat din calcul , nu poate fi mărit în scopul creșterii randamentului de extracție deoarece s-a constatat că rafinatul , în care se concentrează marea majoritate a impurităților și în special cele cationice , devine foarte vîscos , evacuarea sa fiind deosebit de greoale . În plus , poate infunda fanta de trecere a fazei grele , producînd astfel perturbații în echilibrul hidrodinamic al extractoarelor .

- după ciclul V de extracție , aceasta intră practic în regim , volumul și concentrația rafinaților și respectiv a extractelor se mențin între anumite valori limită care se încadrează în eroarea măsurătorilor , abaterea standard fiind pentru extract de  $\pm 3,8 \cdot 10^{-4}$  respectiv eroarea relativă de 0,099 % , iar pentru rafinat  $\pm 5,66 \cdot 10^{-3}$  , respectiv eroarea relativă de 0,33 % .

Indepărtarea solventului din extract , indiferent că se realizează prin stripare cu vapori sau prin reextracție cu apă , conduce la obținerea unui butanol practic saturat în apă și care mai conține și foarte mici cantități de acid fosforic antrenat . Reciclarea acestuia în proces , la faza de extracție , impune realizarea unei faze suplimentare de distilare

.. // ..

pentru îndepărtarea apei , deci consum de energie calorică ,  
ceea ce scumpește procedeul .

#### 6.2.2.- Utilizarea n-butanolului saturat cu apă.-

Pe linia reducerii cheltuielilor de fabricație ,  
concomitent cu simplificarea procedurii în sensul reducerii  
numărului de faze s-a considerat necesar a se efectua o serie  
de determinări , de data aceasta cu n-butanol , așa cum rezul-  
tă din reextractiona cu apă și cu același acid fosforic mențio-  
nat mai înainte în tabela nr. 13.- Alcoolul butilic folosit a  
avut următoarea analiză chimică :

$P_2O_5$	=	1,1 g/l	-	0,13 %
$H_2O$	=	169 g/l	-	20,1 %
n-butanol	=	670 g/l	-	79,76 %
$d_{20}$	=	0,84 g/cm <sup>3</sup>		

Reprezentînd în diagrama ternară  $H_3PO_4 - H_2O -$   
- n-butanol din fig. 15 - compoziția acestuia și procedînd în  
același mod ca în cazul butanolului lipsit de apă , rezultă  
că pentru a obține același extract  $E_1$  și rafinar  $R_n$  pornind  
de la un acid inițial cu 40 %  $H_3PO_4$  sînt necesare 6,8 unități  
de extracție , cantitatea de solvent fiind mai mare decît în  
cazul folosirii n-butanolului anhidru , punctul de operare O  
fiind și mai îndepărtat de  $R_n$  și respectiv  $E_1$  . Astfel , pentru  
100 kg acid F sînt necesare maxim 193 kg n-butanol saturat în  
apă și minim 121 kg , respectiv în volume , raportul solvent:  
acid este de 2,92 : 1 și respectiv 1,82 : 1 .

Simulînd în laborator extracția continuă în  
contracurent în mai multe trepte , ca și în cazul butanolului

.. // ..

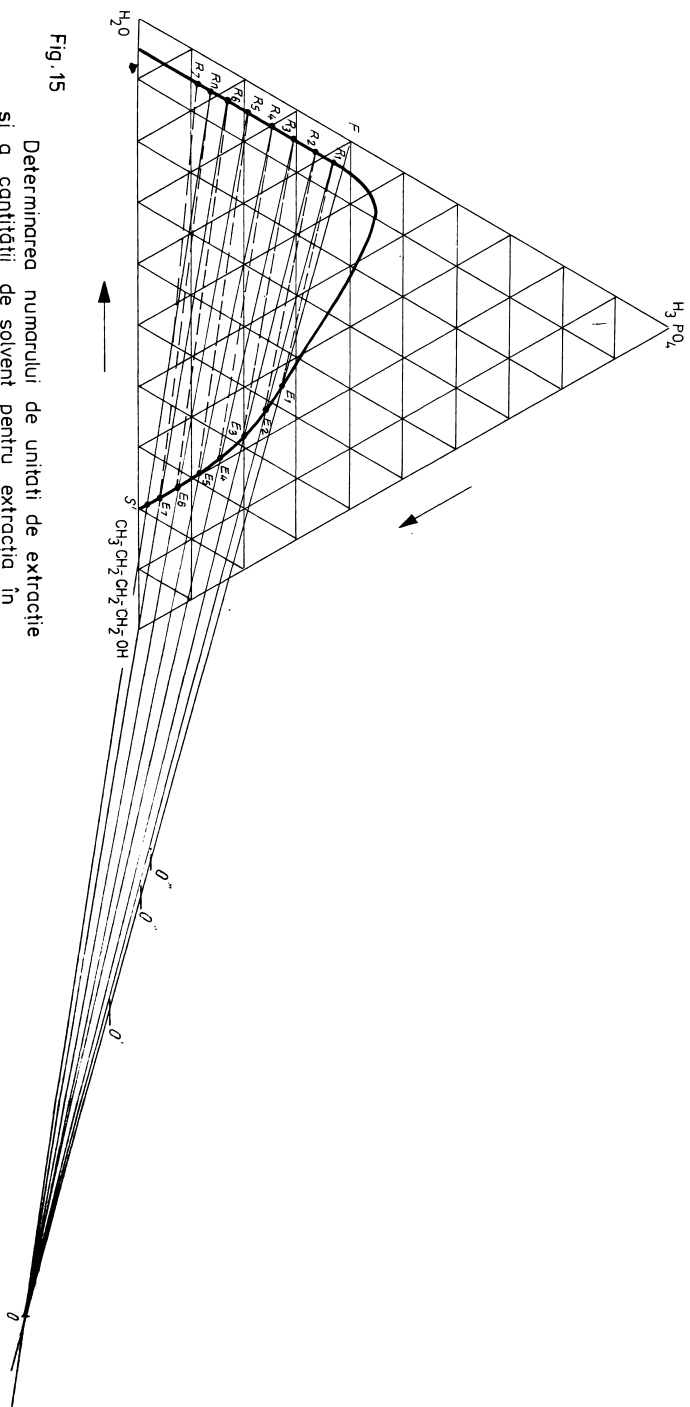


Fig. 15  
 Determinarea numărului de unități de extracție și a cantității de solvent pentru extracția în contracurent cu contact multiplu folosind n-butanol saturat cu apă.

INSTITUTUL POLITEHNIC  
 TIMISOARA  
 INDUSTRIA CENTRALA

anhidru , s-au obținut rezultatele prezentate în tabela nr.15 - menționându-se numai ultimile trei cicluri , respectiv cele pentru care volumul și compoziția extractelor și rafinatelor sînt reprezentative . Din examinarea acestora rezultă :

- ca și în cazul butanolului anhidru , raportul volumelor S : A utilizat , a fost mai mare decît cel rezultat din calcul ; sub aceste valori randamentul de extracție a  $P_2O_5$  - ului nu depășește 50 - 55 % ;
- de aceeași și numărul de unități reale de extracție a fost mai mare și anume 9 față de 7 teoretice rezultate din calcul , din aceleași motive subliniate mai înainte ;
- prezența apei în butanol scade coeficientul de distribuție a  $P_2O_5$  - ului concomitent cu creșterea volumului atât a extractului cît și a rafinatului . Acest lucru se reflectă nefavorabil în fracția extrasă , care în probele preliminare de laborator efectuate nu a depășit 73,2 % ;
- datorită volumului mare de rafinat și conținutului său mai scăzut în  $P_2O_5$  nu sînt probleme de evacuarea acestuia din extractoare , vîscozitatea sa fiind mai mică decît a acidului fosforic inițial .

#### 7.- C o n c l u z i i .-

Lucrările experimentale la fază de laborator , care au avut drept scop stabilirea posibilității utilizării solvenților organici pentru purificarea acidului fosforic prin

.. // ..

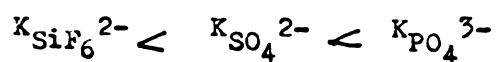
TABELA Nr. 15 .-

Extracția simulată a acidului fosforic în contracurent  
 în mai multe trepte cu n-butanol saturat cu apă .-

Nr. unități extractive	n- butanol	I N T R A T		E x t r a c t (R)		I P S I T		K <sub>1,05</sub>	Extracția extrasă	%
		R a f i n a t (R)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (F)	R a f i n a t (R)	E x t r a c t (R)	R a f i n a t	E x t r a c t			
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l			
<b>III.</b>	0,4	0,079	213	0,425	180	0,425	19,45	0,108		
	-	0,084	234,8	0,43	215	0,43	34,2	0,159		
1	-	0,088	245,8	0,43	230	0,43	41,2	0,179		
2	-	0,092	255	0,433	245	0,433	48,2	0,201		
3	-	0,094	272,2	0,434	260	0,44	53,0	0,233		
4	-	0,098	283,2	0,44	260	0,445	60,7	0,260		
5	-	0,099	291,0	0,445	270	0,445	67,7	0,271		
6	-	0,101	295,6	0,45	280	0,45	73,1	0,283		
7	-	S t a t i l								
8	-	0,074	215	-	165	0,426	15,5	0,094		
<b>IV.</b>	0,4	0,08	230	0,426	185	0,43	24,1	0,130		
1	-	0,087	245	0,43	205	0,434	32,6	0,159		
2	-	0,09	263	0,432	220	0,430	39,7	0,181		
3	-	0,09	260	0,430	235	0,44	47,45	0,202		
4	-	0,092	260	0,44	240	0,444	51,45	0,214		
5	-	0,094	270	0,442	250	0,45	53,7	0,215		
6	-	0,096	280	0,45	260	0,45	67,0	0,258		
7	-	S t a t i l								
8	-	0,074	185	0,45	275	0,45	75,8	0,276		73,55
<b>V.</b>	0,4	0,085	205	0,42	150	0,42	14,0	0,039		
1	-	0,085	220	0,43	158	0,43	23,3	0,147		
2	-	0,09	235	0,44	170	0,44	28,4	0,167		
3	-	0,09	240	0,44	201	0,444	35,0	0,174		
4	-	0,09	240	0,44	213	0,445	42,0	0,197		
5	-	0,094	250	0,45	235	0,450	46,7	0,199		
6	-	0,094	260	0,45	250	0,451	52,12	0,208		
7	-	0,099	275	0,451	253	0,452	60,7	0,240		
8	-	S t a t i l								
		0,074	185	0,452	275	0,450	73,9	0,268		73,55

extracție lichid - lichid , au condus la următoarele concluzii :

- acidul fosforic se extrage cu toți solvenții organici ce conțin oxigen cum ar fi : alcoolii alifatici  $C_4 - C_{10}$  , cetonile , eterii , acizii organici , dar cu coeficienți de distribuție diferiți , ce depind proporțional de concentrația acidului inițial și de natura solventului . Cele mai bune rezultate s-au obținut , în ordinea descrescândă cu : metiletilcetonă , alcool n-butilic , alcool amilic terțiar , alcool izoamilic , tributilfosfat și ciclopentanonă .
- s-a constatat o dependență rectilinie a coeficientului de distribuție de numărul de atomi de carbon ai alcoolului , stabilindu-se prin metoda regresiei lineare ecuația dreptei , precum și valoarea constantelor  $m$  și  $b$  , pentru diferite concentrații ale acidului fosforic ;
- s-a pus în evidență faptul că odată cu acidul fosforic se extrag în faza organică și alți acizi minerali care-l însoțesc în mod inevitabil cum ar fi :  $SO_4^{2-}$  ,  $F^-$  ,  $SiF_4^{2-}$  ,  $Cl^-$  , precum și impuritățile metalice . Coeficienții de repartiție sînt diferiți de ai acidului fosforic și anume cresc în seriile :



și respectiv :



.. // ..

- s-a determinat izoterma de echilibru pentru sistemele : acid fosforic - apă - n-butanol , acid fosforic - apă-alcool amilic terțiar și acid fosforic - apă - alcool izoamilic . Cu ajutorul rezultatelor obținute s-au trasat diagramele ternare respective , precum și curbele de distribuție și selectivitate necesare pentru calcularea parametrilor de lucru , aceste date nefiind publicate în literatura de specialitate ;
- alcoolii n-butilic și izoamilic sînt cei mai selectivi față de acidul fosforic , fiecare separat prezentînd și alte avantaje . Astfel , pentru aceeași selectivitate , la utilizarea n-butanolului se obține un extract cu un conținut mai mare în acid fosforic , deci pentru o capacitate dată rezultă un necesar mai mic de solvent . În schimb alcoolul izoamilic prezentînd o zonă eterogenă mare , face posibilă utilizarea și obținerea unui acid fosforic de concentrație mare, la care se adaugă avantajul unei solubilități reduse în extract și rafinat ;
- cercetări detaliate pentru stabilirea parametrilor optini care să fundamenteze teoretic și practic realizarea unei instalații industriale s-au efectuat cu n-butanol motivat , pe lângă avantajele menționate și de accesibilitate și preț de cost , respectiv se fabrică în țară în unități de capacitate mare ;
- cu ajutorul diagramei de echilibru ternare s-au calculat parametrii ce caracterizează procesul de

.. // ..

extracție lichid - lichid și anume cantitatea minimă și maximă de solvent , precum și numărul de unități teoretice de extracție , în cazul utilizării alcoolului n-butilic anhidru sau saturat în apă ;

- s-a stabilit că prezența apei în butanol duce la creșterea cantității minime și maxime de solvent , precum și a numărului de unități de extracție ;
- datele de calcul s-au verificat prin lucrări de laborator simulând extracția continuă în contracurant în mai multe trepte , stabilindu-se pentru ambele situații numărul real de unități de extracție și cantitatea de solvent necesară ;
- utilizând n-butanol anhidru s-a ajuns la fracții maxime extrase de 91,4 - 92,6 % pentru șapte unități de extracție față de 5,3 teoretice și la un raport volumetric S : A de 3 : 1 față de 2,53 : 1 rezultat din calcul . În cazul folosirii n-butanolului saturat în apă , valoarea fracției extrase a fost mai mică nedeșășind 73,2 % , iar numărul de unități reale de extracție a fost de 9 față de 7 teoretice pentru un raport volumetric S : A de 4 : 1 , față de 2,92 : 1 rezultat din calcul .

Toate rezultatele obținute în laborator este necesar a fi verificate sub aspect cantitativ și calitativ la scară mai mare , aplicând un sistem continuu de extracție și care totodată să furnizeze date constructive și de performanță în legătură cu extractorul , utilajul cheie al procesului .

.. // ..



CAPITOLUL III.-  
=====

CERCETARI IN FAZA PILOT ASUPRA PROCESULUI  
=====

DE EXTRACȚIE A ACIDULUI FOSFORIC CU  
=====

n - BUTANOL .-  
=====

Așa după cum s-a menționat scopul final al acestei lucrări îl constituie elaborarea unei tehnologii proprii de purificare a acidului fosforic , eficientă economic și care să răspundă la următoarele deziderate :

- să asigure obținerea unui produs a cărui calitate poate varia în limite mai largi , condiționată de utilizările acestuia , începând cu fabricarea îngrășămintelor lichide și a fosfaților tehnici și până la industria farmaceutică și alimentară ( calitate " food grade " ) ;
- să poată utiliza un acid fosforic cu conținut variabil de impurități , consecință inerentă a varietății mari de roci fosfatice , de cele mai multe ori de calitate inferioară , utilizate la fabricarea acestuia după procedeul umed ;
- să folosească un solvent care se fabrică în țară și la un preț de cost cât mai scăzut .

Sub aspectul alegerii solventului , lucrările la fază laborator sînt concludente , demonstrînd că n-butanolul este cel mai indicat .

.. // ..

Din punct de vedere al calității acidului fosforic pur obținut , corelat cu gradul diferit de impurificare al acidului inițial , precum și al parametrilor optimi ai procesului de extracție inclusiv alegerea utilajului adecvat , este necesar ca rezultatele de laborator să fie verificate și definite la o scară mai mare și în sistem continuu .

Aceasta a impus dimensionarea și construirea unei instalații pilot continue , cu ajutorul căreia s-au stabilit performanțele definitive ale procedurii , utilizând acid fosforic din producția curentă a fabricilor de îngrășăminte .

1.- Extracția acidului fosforic cu n-butanol anhidru .-

1.1.- Bazele de calcul ale extractorului "mixer settler" .-

Alegerea celor mai potrivite aparate în procesul de extracție <sup>8 - 46</sup> este destul de complicată , deoarece necesită luarea în considerare a o serie de factori , dintre care , unii sînt contradictorii , ce trebuie să ducă în final la găsirea soluției care să tindă către un optim economic . Dintre acestea, cei mai importanți ar fi :

- eficacitate mare de separare ;
- producție specifică cît mai mare ( debit mare într-un volum mic ) ;
- consum cît mai mic de energie mecanică ;
- investiție și costuri de exploatare reduse ;
- adaptabilitate la condiții variabile de lucru .

.. // ..

Eficacitatea mare a extractoarelor se realizează pe două căi și anume : prin intensificarea transferului de masă , într-o unitate de extracție , condiționată de o bună agitare sau turbulentă a lichidelor și prin repetarea de mai multe ori a acestei unități de extracție .

În funcție de modul cum lucrează , extractoarele continui în mai multe trepte se împart în două mari grupe :

- extractoare în trepte - cu separarea intermediară a fazelor , și
- extractoare diferențiale - fără separarea intermediară a fazelor .

Cel mai simplu extractor lichid - lichid , din prima grupă , este " mixer settler " - ul format din una sau mai multe unități de extracție , fiecare constând dintr-un compartiment de agitare și altul de decantare , care realizează echilibrul hidrodinamic între cele două faze , înainte ca acestea să fie trecute în contracurent la treapta imediat învecinată .

Din datele de literatură <sup>85 - 90 , 109 - 111, 161 - 165</sup> reiese că utilajul folosit cel mai des în instalațiile pilot și industriale de purificare a acidului fosforic este extractorul tip " mixer settler " , care s-a impus datorită unor avantaje pe care le prezintă , cum ar fi :

- ușurință în a asigura un transfer de masă bun , prin agitare mecanică controlată la nivelul fiecărei unități de extracție ;
- menținerea relativ constantă a raportului între cele două lichide ;
- posibilitatea de a atinge o eficiență maximă pentru fiecare unitate de extracție ;

.. // ..

- reproductibilitate în trecerea de la scară pilot la fază industrială ;
- siguranță în exploatare ;
- simplitate mecanică și constructivă .

Din considerentele arătate s-a adoptat pentru experimentările pilot , realizate în prezenta cercetare , extractorul " mixer - settler " cu mai multe trepte , numărul fiind determinat de calitatea n-butanolului - anhidru sau saturat cu apă.

Elementele care stau la baza proiectării unei unități de extracție 1 - 3 , 8 - 14 , prezentată schematic în fig.16 - sînt pe scurt următoarele :

- nivelul lichidelor în compartimentul de agitare și cel de liniștire . Între nivelul total al lichidului din mixer și cel din settler există o diferență , astfel încît faza ușoară să poată curge peste prag , din zona de agitare în cea de liniștire . Acest lucru se deduce imediat din bilanțul hidrostatic , de exemplu pentru faza omogenă formată la agitare care trece prin fanta a în decantorul pereche :

$$h_1 \rho_m = h_2 \rho_u$$

și deoarece greutatea specifică a fazei ușoare  $\rho_u$  este mai mică decît cea a amestecului omogen  $\rho_m$  , atunci  $h_2$  este mai mare ca  $h_1$  . În acest caz , nivelul total al lichidelor din decantor este determinat de înălțimea fantei de curgere a fazei ușoare b , iar nivelul amestecului omogen din mixer depinde de proporția între cele două lichide , precum și de densitatea lor ;

.. // ..

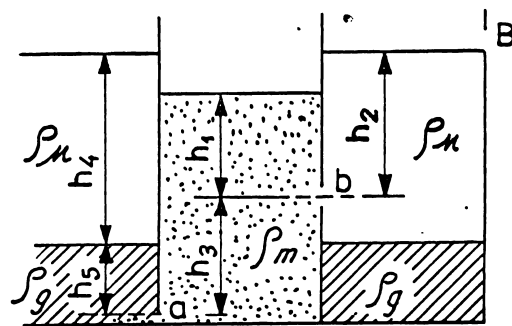
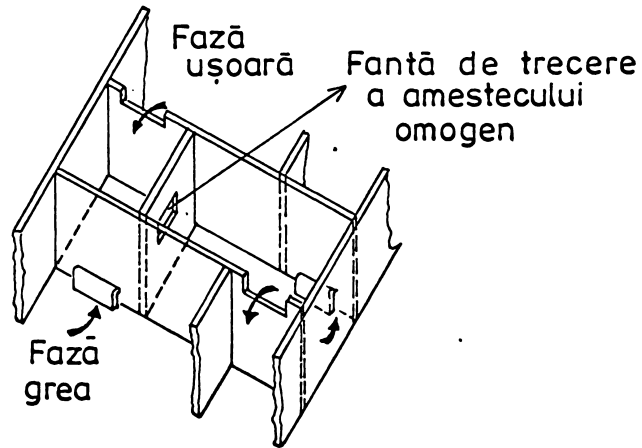


Fig. 16  
 Schema unei unități  
 de extracție tip „Mixer-Settler”

INSTITUTUL POLITEHNIC  
 BUCUREȘTI  
 ÎNȘOARA  
 ÎNȘOARA CENTRALĂ

- înălțimea celor două straturi în compartimentul de decantare .

Nivelul interferenței în ultima treaptă de extracție sau mai exact , înălțimea fazei grele care părăsește extractorul este determinată de faza densă care trece peste deversor. Nivelul interfețelor din extractoare poate fi ușor calculat , ca mai înainte , considerînd neglijabilă schimbarea de densitate de la o treaptă la alta , aplicînd bilanțul hidrostatic și anume :

$$(h_1 + h_3) \cdot \rho_m = h_5 \rho_g + h_4 \rho_u \quad (3.1.)$$

$$h_4 + h_5 = h_2 + h_3 , \quad (3.2.)$$

de unde

$$h_1 \rho_m + h_3 \rho_m = h_5 \rho_g + h_2 \rho_u + h_3 \rho_u + h_5 \rho_u$$

Tinînd seama de bilanțul din compartimentul de agitare :  $h_1 \rho_m = h_2 \rho_u$  și înlocuind mai sus rezultă :

$$h_3(\rho_m - \rho_u) = h_5(\rho_g - \rho_u) ,$$

sau

$$h_5 = h_3 \frac{\rho_m - \rho_u}{\rho_g - \rho_u}$$

De asemenea ,  $\rho_u (F_u + F_g) = \rho_u F_u + \rho_g F_g$  unde  $F_u$  și  $F_g$  reprezintă volumele celor două lichid de alimentare .

Inlocuind în formula de mai sus , se ajunge la

.. // ..

$$\begin{aligned} h_5 &= h_3 \left[ \frac{\frac{\rho_u F_u + \rho_g F_g}{F_u + F_g}}{\rho_g - \rho_u} \right] = \\ &= h_3 \frac{\rho_g F_g - \rho_u F_g}{(\rho_g - \rho_u) (F_u + F_g)} = \\ &= h_3 \frac{F_g}{F_u + F_g} = h_3 f g \quad (3.3.) \end{aligned}$$

unde  $fg$  este fracția în volume a fazei grele .

De aici rezultă că înălțimea la interfață depinde de distanța între cele două fante de intrare în compartimentul de agitare și de fracția fazei apoase (rafinat) din totalul de lichid din extractor .

#### 1.2.- Instalația și modul de lucru .-

Cu ajutorul formulelor 3.1 , 3.2 și 3.3 și pe baza determinărilor analitice de laborator privind valoarea factorilor respectivi , am calculat și s-au executat două extractoare identice care s-au legat în serie , fiecare avînd patru unități de extracție , constructiv asemănătoare cu cea prezentată schematic în fig. 16 .-

Cele două compartimente ale unității de extracție comunică între ele printr-o fantă situată la baza extractorului, protejată de un deflector .

.. // ..

Pentru asigurarea circulației fazei grele , fiecare treaptă de extracție comunică cu cea care o precede sau îi urmează , prin fante protejate de defletoare .

Faza ușoară circulă din compartimentul de liniștire al unei unități , la cel de agitare al treptei următoare prin deversare prin preaplinuri .

Omogenizarea celor două lichide se realizează în compartimentele de agitare cu ajutorul unor agitatoare turbină , acționate două câte două de un motor cu regulator de turație .

Extractul format în principal din acid fosforic - apă - n-butanol separat în primul compartiment de decantare al primului extractor , care circulă în contracurent cu acidul fosforic inițial , trece prin cădere liberă în rezervorul de extract . Rafinatul epuizat , separat la capătul opus în ultimul compartiment de decantare al celui de al doilea extractor , după contactarea cu n-butanolul introdus în proces , este dirijat , prin cădere liberă în rezervorul pentru depozitarea rafinatului .

Instalația de extracție formată după cum s-a arătat din cele două extractoare legate în serie și din utilajele și aparatele aferente necesare depozitării soluțiilor ce intră și ies din proces , precum și pentru dozarea acestora , a funcționat în flux continuu .

Debitele de lichide s-au măsurat și reglat cu ajutorul rotametrelor , iar la anumite intervale de timp s-au verificat prin măsurători de nivel în vasele tampon de alimentare și depozitare .

Datele privind parametrii de proces și analizele chimice , urmărite din oră în oră , s-au înscris în fișele tehnologice , după care s-au prelucrat la încheierea experimentului.

.. // ..



### 1.3.- Materii prime folosite .-

Toate experimentările pilot s-au efectuat cu n-butanol fabricat prin oxosinteză în instalația industrială de la " C. I. Ch. - Craiova " ( STAS 903 - 1962 ) .

Diferitele loturi utilizate au fost foarte asemănătoare calitativ , diferențe mici înregistrându-se numai la conținutul de apă , care însă nu au fost semnificative .

De asemenea , la o serie de lucrări s-a folosit n-butanol saturat în apă , rezultat la faza de reextracție a acidului fosforic pur și care a avut un conținut de  $P_2O_5$  remanent de 1,34 - 4,9 g/l .

În ceea ce privește acidul fosforic , s-a utilizat produsul rezultat în fabricația curentă la " C.I.Ch.- Valea Călugărească " . S-au prelevat probe , la diferite intervale de timp , rezultat la faza de filtrare , parțial decantat .

Compoziția chimică a acestor acizi se prezintă în tabela nr. 16.-

Deși în mod curent , analiza chimică se exprimă în procente greutate , întrucât măsurătorile privind materialele ce intră și ies de la extracție se fac volumetric , exprimarea în g/l este mai ușoară pentru conducerea procesului .

Ca primă observație se constată , în general , o variație relativ mare a compoziției acidului fosforic , atât în ceea ce privește concentrația în  $P_2O_5$  , cât și conținutul de impurități , abaterea standard fiind pentru toate elementele analizate mult peste erorile de măsurătoare . Aceste fluctuații se datoresc nerespectării tehnologiei de fabricație , de cele mai multe ori cauzată de varietatea mare de roci fosfatice folosite .

TABELA Nr. 16 .-

Compoziția chimică a acizilor fosforici utilizați .-

Simbol acid	Analiza chimică g/l						d
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Ca	Fe	Al	
A <sub>1</sub>	396,9	11,71	5,79	5,70	3,93	3,59	1,307
A <sub>2</sub>	318,1	22,67	16,3	2,62	2,34		1,266
A <sub>3</sub>	321,0	19,50	17,9	3,23	3,18	2,01	1,265
A <sub>4</sub>	315,0	21,2	19,7	1,76	4,11	2,77	1,27
A <sub>5</sub>	319,5	18,2	18,3	2,1	4,15	2,80	1,26
A <sub>6</sub>	326,0	25,92	18,7	2,76	4,04	2,50	1,26
A <sub>7</sub>	309,5	20,1	15,34	2,52	2,58	2,08	1,25
A <sub>8</sub>	294,7	21,9	10,84	2,47	3,56	1,27	1,23
A <sub>9</sub>	318,0	19,25	17,78	0,97	5,17	1,98	1,26
A <sub>10</sub>	374,8	51,3	10,83	0,91	7,62	2,81	1,31
A <sub>11</sub>	238,3	30,8	14,84	0,84	7,43	2,37	1,21
A <sub>12</sub>	306,0	28,1	15,2	2,32	6,71	2,75	1,27
A <sub>13</sub>	314,0	25,6	16,1	1,76	4,35	2,41	1,261
A <sub>14</sub>	301,75	26,8	18,2	1,91	5,76	1,85	1,24
A <sub>15</sub>	345,2	21,3	22,8	1,48	4,39	2,89	1,27
A <sub>16</sub>	267,5	28,4	19,1	3,10	2,51	1,48	1,22
A <sub>17</sub>	314,7	28,2	12,48	1,64	3,67	2,06	1,26
A <sub>18</sub>	390,0	30,7	12,15	1,97	7,19	3,66	1,297
A <sub>19</sub>	418,0	40,39	15,77	1,85	10,69	5,66	1,34
Media arit- meti- că	324,67	25,86	16,00	2,63	4,94	2,59	1,26
Abate- rea stan- dard s	42,62	8,72	3,76	1,89	1,81	1,02	0,031

1.4.- Stabilirea condițiilor optime ale procesului .-

1.4.1.- Parametrii determinați .-

Parametrii urmăriți , care caracterizează faza de extracție , necesari pentru transpunerea industrială , au fost ;

- cantitatea de n-butanol , respectiv raportul volumetric solvent : acid ;
- concentrațiile în  $P_2O_5$  și impurități pentru lichidele care intră și ies din proces , respectiv gradul de purificare al acidului ;
- volumul lichidelor intrate și ieșite .

Datele mai importante obținute se prezintă în tabela nr. 17 .-

Analizând rezultatele înscrise în această tabelă , se desprind următoarele concluzii :

- randamentele de extracție au variat în limite foarte largi - de la 62,8 % până la 92,5 % - față de  $P_2O_5$  - ul total din acidul fosforic introdus , depinzând - așa cum rezultă din fig. nr. 17 - în principal de concentrația acidului fosforic și de cantitatea de solvent utilizată , respectiv de raportul S : A , variind proporțional cu acești doi parametri ;
- întrucât marea majoritate a acizilor utilizați  $A_1 - A_{17}$  au avut un conținut în  $P_2O_5$  cuprins între 267,5 g/l și 418 g/l , inferior celui ce rezultă curent într-o instalație ce funcționează la parametrii normali , a dus la obținerea unor randamente

.. //..

COMUNITII DE LUCRU															
Nr. ord.	Acid fosforic	n-bu- tanol	Raport volum	Timp func- tio- nare		EXTRACT ORGANIC (x)				RAPLUMAT (R)				Randu- ment de extrac- tie x)	
				h	h	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	S : A	l/h	l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	d <sub>20</sub>	l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l		d <sub>20</sub>
1	120	319,5	175	1,46:1	9	2,010	106,1	0,95	645	244,1	1,22	0,435	1,35	62,8	64
2	90	326,0	180	2:1	9:55'	2,438	79,0	0,91	217	241,0	1,25	0,328	3,28	66,5	68
3	90	321,0	190	2,11:1	6:30'	1,510	92,0	0,925	330	241,1	1,22	0,382	2,75	72,5	73,5
4	90	321,0	190	2,11:1	10:20'	2,458	91,4	0,92	392	247,0	1,23	0,369	2,32	69,6	70,8
5	90	294,5	210	2,34:1	4	1,045	80,5	0,915	135	188,0	1,20	0,45	3,48	77,5	78,6
6	75	318	180	2,40:1	6	1,360	85,3	0,92	144	190,9	1,2	0,445	4,2	80,6	81,0
7	75	306	180	2,40:1	6	1,390	80,9	0,92	164	188,3	1,2	0,45	3,82	79,5	80,8
8	75	314	180	2,4:1	6	1,340	84,1	0,92	164	188,5	1,2	0,445	3,84	79,2	80,5
9	75	301,8	100	2,4:1	8	1,828	81,5	0,92	200	186,0	1,20	0,438	4,01	80,3	82,0
10	75	345	180	2,4:1	10	2,345	91,5	0,93	190	218,0	1,23	0,42	5,2	82,8	83,5
11	75	418	180	2,4:1	20	4,722,5	120,1	0,98	300	250,0	1,26	0,48	7,55	89,0	90,0
12	75	345	186	2,58:1	6	1,505	90,32	0,93	90	227,0	1,245	0,40	6,65	86,5	87,0
13	75	326	180	2,6:1	8	1,840	86,3	0,925	140,0	264	1,28	0,326	4,3	85,7	86,0
14	75	314,7	195	2,6:1	11	2,705	83,1	0,92	205,0	232,3	1,24	0,358	4,7	84,5	86,3
15	75	390	195	2,6:1	7	1,750	102,0	0,945	130	231,0	1,23	0,445	5,95	86,5	87,2
16	75	267,5	225	3,0:1	7	2,072	54,5	0,895	200	184,2	1,2	0,295	3,04	80,0	81,4
17	75	314,7	225	3,0:1	10:30'	2,120	72,5	0,905	200	208	1,22	0,347	5,4	88,5	88,5
18	75	418	225	3,0:1	10	2,880	100,2	0,95	140	216,1	1,23	0,465	9,4	91,8	92,5
19	75	418	225	3,0:1	11	3,030	105,0	0,96	220	209,3	1,225	0,505	6,95	91,2	92,0

x) Calculat din bilanşul de materiale .-

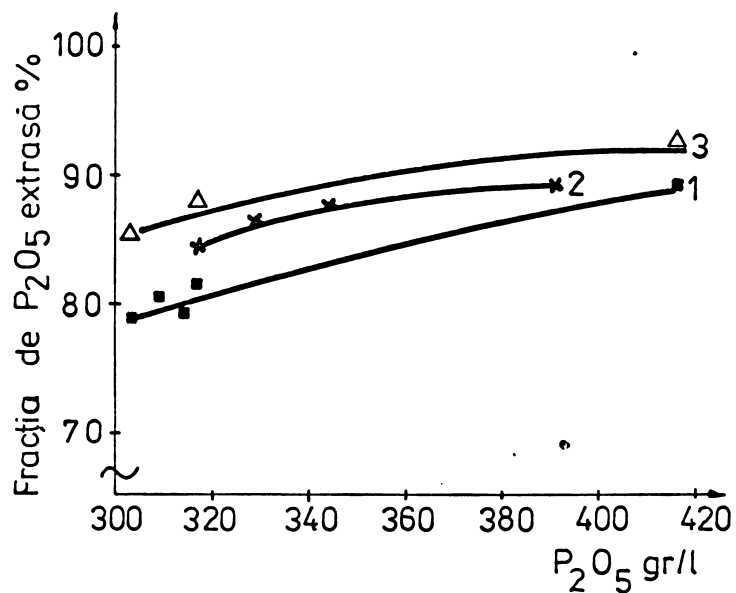


Fig. 17. Variația fracției extrase cu concentrația acidului fosforic :

1. Raport S : A = 2,4 : 1
2. Raport S : A = 2,6 : 1
3. Raport S : A = 3,0 : 1

ce nu au depășit 85,7 - 86,5 % chiar atunci când s-a folosit o cantitate mai mare de butanol decât cea stabilită din calculul grafic ( 3 : 1 față de 2,53 : 1 ) ;

- utilizând acizi de la filtru cu concentrație obișnuită de 390 - 418 g/l  $P_2O_5$  (  $A_{18}$  și  $A_{19}$  ) , la un raport S : A cuprins între 2,53 : 1 - cantitatea rezultată din calcul - și 3,0 : 1 , randamentele de extracție au fost de 86,5 % și respectiv 91 - 92,5 % , extractul avînd o concentrație de 100 - 105 g/l  $P_2O_5$  , reproducîndu-se datele stabilite ca optime în laborator ;
- eficacitatea extracției E definită ca raportul dintre numărul de unități teoretice de extracție și numărul real de unități , este de 6/8 , respectiv 0,75 . În general eficacitatea extractoarelor tip " mixer settler " este cuprinsă între 0,55 - 0,8 <sup>3</sup> , 10 - 12 ;
- mărirea raportului S : A la 3,5 : 1 a dus , în cazul acidului  $A_{19}$  , la randamente de 94 - 96 % , însă procesul de extracție s-a dereglat în sensul că rafinatul a devenit foarte viscos , curgerea lui devenind foarte greoaie , ceea ce a dus la oprirea instalației pentru curățirea fantelor de curgere ;
- randamentele de extracție , calculate din bilanțul de materiale , respectiv  $P_2O_5$  - ul total din extract raportat la  $P_2O_5$  - ul introdus cu acidul , au fost foarte apropiate de valorile fracției extrase ,

.. // ..

in calculul căreia intră coeficientul de repartiție și raportul volumelor celor două faze . Aceasta din urmă a fost mai mică întrucît suma volumelor extractului și rafinatului a fost mai mică decît a acidului și butanolului introdus , ceea ce a afectat corespunzător valoarea ei .

Pentru condițiile optime obținute în încercările pilot , s-au determinat pentru cele două faze din compartimentele de decantare , caracteristicile prezentate în tabela nr.18- care servesc la proiectarea extractoarelor , respectiv la stabilirea poziției fantelor de circulație a celor două lichide .

TABELA Nr. 18 .-  
=====

Caracteristicile celor două faze separate  
=====

în compartimentele de decantare .-  
=====

Nr. cuvă și compartiment	E x t r a c t		R a f i n a t	
	Inălțime mm	$d_{20}^{\circ}$	Inălțime mm	$d_{20}^{\circ}$
I <sub>1</sub>	240	0,955	225	1,220
I <sub>2</sub>	245	0,943	220	1,225
I <sub>3</sub>	250	0,935	210	1,230
I <sub>4</sub>	260	0,910	205	1,235
II <sub>1</sub>	300	0,908	165	1,240
II <sub>2</sub>	310	0,890	155	1,245
II <sub>3</sub>	360	0,850	105	1,26
II <sub>4</sub>	405	0,84	55	1,28

=====

.. // ..

#### 1.4.2.- Parametrii calculați .-

Intrucit scopul principal al prezentei cercetări este acela de a stabili condițiile de purificare a acidului fosforic cu ajutorul n-butanolului și performanțele ce se pot realiza , desigur că este necesară urmărirea calității extractului organic sub aspectul conținutului de impurități extrase concomitent cu acidul fosforic .

Astfel , în funcție de condițiile de lucru și calitatea acidului inițial , s-au analizat o serie de probe medii , determinându-se conținutul de impurități ce urmau a fi îndepărtate .

Pe baza datelor obținute s-au calculat o serie de parametri ce caracterizează cantitativ procesul de extracție cum ar fi : coeficientul de distribuție  $K$  , factorul de extracție  $E$  , fracția extrasă  $\psi$  , precum și gradul de purificare al acidului , acesta din urmă reprezentând raportul dintre  $X_e/P_{2O_5e}$  și  $X_a/P_{2O_5a}$  ;  $X_a$  și  $X_e$  fiind conținutul dintr-o anumită impuritate al acidului inițial și respectiv al extractului organic .

Rezultatele obținute se prezintă în tabelele nr.19 - și nr. 20.-

#### 1.4.3.- C o n c l u z i i .-

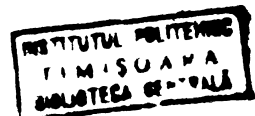
Din examinarea acestora se desprind următoarele concluzii mai importante :

- concomitent cu acidul fosforic în faza organică trec și acidul sulfuric și fluosilicic , fapt constat de altfel și în încercările la fază



Extracția impurităților prezente în  $H_2PO_4$  în n-butanol anhidru

Nr. ord.	Coeficienți de distribuție ( K )						Factor de extracție ( F )						Frația extrasă ( $\psi$ )									
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Fe	Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Fe	Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Fe	Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Fe	Al		
1	0,44	0,181	0,1715	0,015	0,00134	2,980	1,814	1,769	0,1675	0,015	62,8	54,9	53,5	16,5	1,53							
2	0,45	0,194	0,175	0,034	0,0021	3,82	1,649	1,487	0,289	0,0178	77,5	62,3	59,8	22,4	1,7							
3	0,370	0,137	0,137	0,021	0,0031	4,551	1,685	1,685	0,258	0,0482	80,6	62,8	62,8	20,5	4,6							
4	0,472	0,232	0,169	0,011	0,0057	6,797	3,341	2,434	0,158	0,0821	86,5	77,0	70,0	14,3	7,1							
5	0,395	0,252	0,179	0,012	0,0069	7,937	5,19	3,687	0,247	0,142	82,8	84,0	82,5	19,8	12,5							
6	0,396	0,285	0,146	0,0134	0,0054	9,66	6,95	3,562	0,327	0,132	85,6	87,0	77,8	24,77	11,6							
7	0,383	0,225	0,157	0,0136	0,0043	10,5	6,21	4,333	0,375	0,118	86,5	85,3	81,2	26,6	10,0							
8	0,505	0,335	0,138	0,0191	0,0048	6,95	4,623	1,904	0,264	0,0662	90,2	82,2	65,5	20,9	6,2							
9	0,475	0,159	0,179	0,018	0,0018	7,885	2,639	2,87	0,298	0,0298	69,6	72,4	74,0	23,0	2,9							
10	0,349	0,156	0,151	0,0186	0,00126	3,94	1,742	1,700	0,211	0,0142	72,5	63,5	63,0	17,4	1,4							

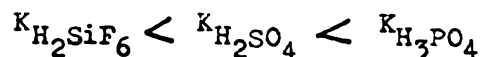


Tabala Nr. 20

Gradul de purificare al acidului fosforic prin  
 extracție cu n-butanol anhidru

Nr. ord.	Conținut impurități în acidul inițial		Conținut de impurități în extract		Grad de purificare %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> extras %			
	100 SO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 F P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Fe P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Al P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 SO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 F P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Fe P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Al P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>		F	Fe	Al
1	6,74	6,25	1,29	0,087	4,77	3,29	0,166	0,0109	29,1	45,0	88,0	98,75	64
2	7,43	5,71	1,20	0,431	5,56	3,99	0,242	0,0137	25,0	30,4	85,7	96,8	78,6
3	6,05	5,57	1,62	0,62	4,59	3,36	0,160	0,0130	24,5	39,8	90,2	97,94	81,0
4	6,17	6,62	1,25	0,838	5,3	3,43	0,093	0,0169	14,0	48,25	92,7	97,95	87,0
5	6,17	6,62	1,27	0,838	5,58	3,36	0,081	0,0196	15,7	49,15	93,64	97,65	83,5
6	7,96	5,74	1,23	0,767	6,9	3,13	0,096	0,0165	13,5	45,5	93,22	97,84	86,0
7	7,96	5,74	1,23	0,767	6,86	3,92	0,181	0,0113	13,2	31,7	85,4	98,4	68,0
8	7,66	5,57	2,85	1,35	5,79	2,98	0,133	0,0125	24,4	46,5	85,35	98,6	92,0
9	6,07	5,57	0,99	0,62	4,79	2,78	0,154	0,006	21,1	51,0	84,4	98,8	70,8
10	6,07	5,57	0,99	0,62	4,95	2,64	0,181	0,0126	18,5	56,0	81,7	98,0	73,5

laborator efectuate cu acid fosforic impurificat simulat . Coeficienții de distribuție descresc în seria



și au fost mai mari decât în experimentările de laborator . Acest lucru este determinat de conținutul de impurități al acidului fosforic inițial , care a fost mai mare decât în determinările de laborator . Aceasta confirmă constatarea făcută prin experimentările de laborator cu privire la dependența proporțională a coeficientului de distribuție de conținutul de impurități .

- Cationii principali s-au extras în fază organică în proporție cu mult mai mică decât anionii , coeficienții de distribuție fiind de 10 pînă la 20 ori mai mici . Si în acest caz se observă aceeași dependență proporțională între conținutul în impurități al acidului inițial și valoarea coeficientului de distribuție .
- Utilizarea butanolului și în general , a solventilor polari parțial miscibili conduce la o purificare avansată de cationi , care sînt eliminați în proporție de 85 - 98,8 % , cel mai înalt grad de purificare realizîndu-se pentru  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$  care se elimină practic complet și apoi , în ordine descrescîndă  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$  ;
- în ceea ce privește gradul de purificare de anioni , în condițiile optime de lucru cînd randamentul de extracție al  $P_2O_5$  - ului este de 92 % , acesta nu depășește 24,4 % pentru  $So_4^{2-}$  și 46,5 % pentru  $F^-$  .

.. // ..

În cazul unor utilizări speciale ale acidului - altele decât la fabricarea îngrășămintelor complexe lichide sau a sărurilor de calitate tehnică - este necesar realizarea unei purificări chimice suplimentară a extractului organic , înainte de faza de separare a solventului .

#### 1.5.- Purificarea chimică a extractului organic .-

Acizii sulfuric , fluorhidric și fluosilicic extrași odată cu acidul fosforic sînt impurități care deranjează în cazul unor domenii de utilizare ale acestuia . Astfel , conținutul de ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  este peste limita admisă în fosfații alcalini necesari industriei detergenților , iar cel de  $\text{F}^-$  nu asigură raportul  $\text{F} : \text{P}_2\text{O}_5$  impus fosfaților de calciu furajeri sau pentru industria alimentară .

Se știe din literatură <sup>119 - 120</sup> și practica industrială că acidul fluosilicic distilă în timpul concentrării acidului fosforic ca urmare a creșterii tensiunii sale de vapori , odată cu temperatura și conținutul de  $\text{P}_2\text{O}_5$  al acestuia .

O asenenea cale de purificare nu corespunde de deplin scopului propus , întrucît condițiile procesului de concentrare favorizează reacția de hidroliză a ionului  $\text{SiF}_4^{2-}$  cu formarea bioxidului de siliciu care impurifică astfel acidul fosforic .

La baza experimentărilor pilot au stat rezultatele unor cercetări la fază laborator , realizate în cadrul altor lucrări similare <sup>81 - 84</sup> , care au demonstrat posibilitatea purificării concomitente de  $\text{F}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  , utilizînd ca reactivi

.. // ..

de precipitare carbonatul de sodiu și respectiv de calciu .

#### 1.5.1.- Modul de lucru .-

Purificarea suplimentară s-a realizat discontinuu în două vase de reacție prevăzute cu sistem de agitare , fiecare deservit de un filtru cu coș .

Extractul organic se introduce din rezervorul tampon , cu ajutorul unei pompe centrifugale și prin intermediul unui rotametrul , în unul din cele două reactoare . Se pornește agitarea , după care , prin cele două buncăre de alimentare prevăzute în capacul vasului , se adaugă concomitent carbonatul de calciu și cel de sodiu .

După 30 minute , timp necesar desăvârșirii precipitării și creșterii cristalelor , se oprește agitarea și suspensia se lasă să decanteze 15 minute . Extractul purificat și limpezit , prin cădere liberă este dirijat în rezervorul de depozitare , iar suspensia îngroșată se filtrează pe filtru nuce cu coș .

Deoarece în prezența solventului , filtrarea nu se poate efectua sub depresiune fără pierderi relativ mari de n-butanol , pentru a mări viteza de filtrare , pe filtru se creează , cu ajutorul unui gaz inert - azot sau bioxid de carbon - o presiune de 1 - 1,5 ata .

Extractul filtrat se depozitează , în aceleași rezervor cu cel decentat ,

În continuare filtrul se pregătește pentru o nouă operație , după o prealabilă depresurizare ce se realizează cu

.. // ..

ajutorul ventilului montat pe conducta supapei de siguranță .

#### 1.5.2.- Stabilirea parametrilor optimi .-

Experimentările pilot pe parcursul cărora s-a executat un număr relativ mare de șarje au urmărit în principal stabilirea condițiilor optime care să ducă la un grad cât mai mare de eliminare a anionilor amintiți , corelat cu implicațiile asupra cantității de  $P_2O_5$  reținut de precipitat și cu posibilitatea impurificării extractului organic cu cationii reactivilor de precipitare , respectiv  $Na^+$  și  $Ca^{2+}$  .

De asemenea , pentru a evita impurificarea extractului organic cu eventualele impurități prezente în agenții de precipitare , în special  $Fe^{3+}$  și  $Cl^-$  , pentru care se impun limite severe în cazul unor utilizări mai deosebite ale acidului fosforic , s-au folosit numai substanțe p.a.

Referitor la parametrii de lucru , s-a variat numai cantitatea de reactivi pentru precipitare , care a fost cuprinsă între stoechiometric și 5 % exces . Temperatura de precipitare a fost de cca  $20^{\circ}C$  și a crescut pe seama căldurii de reacție la  $23 - 25^{\circ}C$  . O creștere a acesteia la  $40 - 50^{\circ}C$  influențează favorabil timpul de formare al cristalelor de  $Na_2SiF_6$  și  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  , mărind totodată viteza de filtrare a acestora , însă prezintă dezavantajul creșterii și a tensiunii de vapori a n-butanolului , ceea ce duce la pierderi de solvent . Desigur acesta poate fi recuperat , însă complică procedeul , influențând nefavorabil eficiența economică .

.. // ..

Datele analitice obținute se prezintă în tabela nr.21 , iar în tabela nr. 22 -compoziția chimică a unor probe de extract înainte și după purificare .

### 1.5.3.- C o n c l u z i i .-

În baza experimentărilor și a rezultatelor înscrise în tabelele de mai sus , se pot evidenția următoarele concluzii mai importante :

- conținutul de fluor al extractului purificat se reduce cu mai mult de zece ori , gradul de eliminare fiind de 92,8 - 93,6 % ( probele 1 - 15 ) ;
- utilizarea unui exces de 5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( probele 16.- 24 ) are ca efect mărirea gradului de eliminare a fluorului până la 95 % , ceea ce nu justifică creșterea cantității de reactant . În plus , se produce impurificarea extractului cu ion  $\text{Na}^+$  ;
- gradul de eliminare a ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  a fost ceva mai mic și anume 89,4 - 91,7 % ;
- o mărire a cantității de  $\text{CaCO}_3$  cu 5 % nu este recomandată , pentru că duce de asemenea la impurificarea extractului , de această dată cu ioni  $\text{Ca}^{2+}$  ;
- se recomandă ca purificarea să se execute cu reactivii respectivi , în cantitate stoechiometrică , evitându-se o impurificare cu cationi ;
- precipitatul format din  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  , separat prin decantare - filtrare , reține 1 - 2 % din acidul fosforic introdus cu extractul organic ;

.. // ..

r A B F L A Nr. 21

Purificarea chimică a extractului organic de  $r^{-}$  și  $SO_4^{2-}$

Nr. crt.	Extract organic nepurificat			Extract organic purificat			Grad purificare %		
	$P_{2O_5}$ g/l	$\frac{100 SO_4}{P_{2O_5}}$	$\frac{100 F}{P_{2O_5}}$	$P_{2O_5}$ g/l	$\frac{100 SO_4}{P_{2O_5}}$	$\frac{100 F}{P_{2O_5}}$	$SO_4$	F	
1	103,4	4,35	3,02	102,5	0,40	0,205	90,8	93,3	
2	102,19	3,86	2,64	101,8	0,368	0,198	91,6	92,45	
3	104,31	4,68	2,87	103,2	0,396	0,185	91,25	93,6	
4	97,02	5,39	3,17	94,5	0,455	0,216	92,0	93,65	
5	99,41	4,82	2,86	97,3	0,42	0,19	91,5	93,65	
6	88,93	3,68	3,06	87,1	0,435	0,205	89,4	93,3	
7	91,56	4,56	3,32	89,9	0,445	0,209	91,3	93,7	
8	98,77	4,33	2,97	98,1	0,44	0,165	89,7	94,65	
9	95,86	4,25	2,93	93,5	0,353	0,204	91,7	94,45	
10	87,47	5,58	3,13	86,6	0,405	0,172	91,75	91,5	
11	82,62	5,3	3,75	81,09	0,455	0,248	91,4	93,4	
12	83,1	6,04	3,86	82,0	0,501	0,268	91,7	93,1	
13	77,91	5,55	3,82	76,3	0,485	0,275	91,3	92,8	
14	85,5	5,26	3,25	84,1	0,48	0,223	90,9	93,15	
15	95,8	5,02	3,16	94,6	0,435	0,203	91,3	93,6	
16	88,7	5,32	3,55	87,8	0,445	0,201	92,6	94,35	
17	81,62	4,78	3,66	81,1	0,432	0,205	92,7	94,4	
18	102,09	5,27	3,16	101,5	0,405	0,157	92,25	95,0	
19	95,14	4,7	3,12	94,8	0,454	0,194	91,8	94,1	
20	87,80	6,05	3,14	86,7	0,463	0,222	93,4	93,8	
21	91,2	5,68	3,1	90,8	0,43	0,22	93,1	93,6	
22	87,55	4,92	3,44	86,9	0,472	0,193	91,7	94,4	
23	89,3	5,38	3,31	88,8	0,415	0,209	93,1	93,7	
24	91,5	4,92	2,98	91,0	0,463	0,197	91,45	93,4	
25	93,6	4,90	3,32	92,5	0,411	0,177	92,25	95,05	



TABELA Nr. 22 .-

Analiza chimică a unor probe medii de extract organic purificat pe cale chimică .-

Nr. crt.	Extract nepurificat	Extract purificat	Conținutul de impurități în extractul nepurificat				Conținutul de impurități în extractul purificat				Gradul de eliminare al impurităților %					
			SO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	Al	SO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	Al	SO <sub>4</sub>	P	Fe	Al		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
g/l	g/l	g/l	SO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	P	Fe	Al	SO <sub>4</sub>	Al
1	102,19	101,8	3,865	2,642	0,184	0,0175	0,363	0,199	0,0717	0,0063	90,61	91,45	61,0	64,0		
2	97,02	96,5	5,39	3,185	0,207	0,0158	0,445	0,207	0,089	0,00735	91,75	93,5	57,0	53,4		
3	87,47	86,6	5,13	3,133	0,223	0,0151	0,404	0,171	0,0946	0,0079	91,13	94,2	59,4	47,03		
4	83,1	82,0	6,05	3,863	0,232	0,0192	0,50	0,268	0,0915	0,00915	91,7	93,0	60,5	52,35		
5	77,91	76,3	5,52	3,812	0,214	0,0128	0,485	0,275	0,0956	0,0067	91,1	92,7	53,3	43,5		
6	87,55	86,9	4,93	3,438	0,137	0,0180	0,472	0,230	0,090	0,0093	90,5	93,3	55,0	48,34		
7	95,14	94,8	4,71	3,132	0,105	0,0149	0,452	0,194	0,090	0,0084	90,4	93,8	55,1	43,3		
8	82,62	81,09	5,20	3,752	0,195	0,0204	0,456	0,249	0,0986	0,009	90,8	93,0	49,4	52,0		

- odată cu îndepărtarea ionilor  $\text{SO}_4^{2+}$  și  $\text{F}^-$  are loc și reducerea conținutului de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Al}^{3+}$  de la 0,120 - 0,204 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  la 0,073 - 0,091 g/l și  $\text{Al}^{3+}$  de la 0,0111 - 0,0179 g/l la 0,0064 - 0,0082 g/l . Această reducere a concentrației cationilor se datorează micșorării conținutului de acid sulfuric liber, care după cum se știe , mărește solubilitatea fosfaților de fier și aluminiu în acid fosforic .

Deși purificarea chimică suplimentară de anioni duce la creșterea accentuată a gradului de puritate a extractului organic , transpunerea industrială a acestei operații ridică anumite probleme și anume :

- agenții de precipitare -  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - trebuie să fie de calitate reactivi p.a. pentru a nu impurifica extractul cu ioni nedoriti cum ar fi  $\text{Cl}^-$  și  $\text{Fe}^{3+}$  , deci scumpi ;
- condiții de precipitare - filtrare limitate , datorată prezenței solventului ;
- ionii de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Ca}^{2+}$  corespunzător fluorului și acidului sulfuric care nu au precipitat , impurifică în final produsul finit .

## 2.- Extracția acidului fosforic cu n-butanol saturat cu apă .-

Extracția concomitentă și a altor acizi , deși cu coeficienți de distribuție mult mai mici , delimitează utilizările acidului fosforic în special pentru industria alimentară , farmaceutică sau catalizator în industria organică .

.. // ..

Indepărtarea lor cât mai avansată , mergînd pînă la eliminarea completă , se poate realiza printr-o precipitare pe cale chimică , purificînd suplimentar fie extractul organic , fie acidul fosforic inițial , introdus la extracție .

Prima variantă studiată și expusă mai înainte prezintă unele dezavantaje , care deși neesențiale în aparență , la transpunerea la fază industrială întîmpină o serie de greutăți , cu implicații economice nefavorabile .

### 2.1.- Purificarea chimică prealabilă .-

Avînd în vedere că tehnologia ce urmează a fi elaborată trebuie să fie flexibilă și economică , astfel încît să poată prelucra nu numai acizi fosforici de diferite calități , dar care să permită obținerea unui acid fosforic cu grade diferite de puritate , s-a studiat și cea de a doua variantă . Aceasta combină purificarea chimică cu cea prin extracție lichid - lichid , pornind de la un acid din care anionii s-au separat prin precipitare cu agenți chimici .

În cadrul prezentei lucrări s-a dat o atenție deosebită simplificării și perfecționării operațiilor de eliminare a  $As_3^{3-}$  ,  $SiF_6^{2-}$  ,  $F^-$  și  $SO_4^{2-}$  , acestea practicîndu-se curent în instalațiile industriale de fabricare a fosfaților și polifosfaților alcalini .

#### 2.1.1.- Modul de lucru .-

Precipitarea anionilor menționați , se realizează discontinuu în cele două vase de reacție folosite la purificarea extractului organic , cu deosebirea că acestea lucrează în serie , întrucît din datele de laborator <sup>81 - 84</sup> amintite

.. // ..

s-a stabilit că operația de eliminare a arsenului trebuie să constituie o fază separată a procesului , premergătoare celorlalte .

Acidul fosforic se introduce cu ajutorul unei pompe dozatoare din rezervorul de acid inițial în primul vas de reacție .

Se pornește agitarea și dacă este necesar din punct de vedere al variației temperaturii , parametru ce influențează precipitarea , se începe și încălzirea . Se adaugă apoi agentul de precipitare , în cazul respectiv  $\text{Na}_2\text{S}$  soluție 20 % și cărbune activ pentru a îmbunătăți filtrabilitatea sulfurii de arsen coloidale .

După desăvârșirea reacției de precipitare a  $\text{As}_2\text{S}_3$  suspensia formată se trece în cel de al doilea reactor , unde , după ce a fost încălzită la  $65 - 70^\circ \text{C}$  , se dozează concomitent , sub agitare , ceilalți doi reactanți și anume  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{CaCO}_3$  . Pentru a nu dilua acidul fosforic , ceea ce ar duce la reducerea coeficientului de distribuție și implicit a fracției extrase , acestea se folosesc sub formă solidă .

După cca 4 ore , timp necesar creșterii cristalelor de sulfat de calciu , suspensia formată în principiu din  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  și cantități relativ mici de  $\text{As}_2\text{S}_3$  și cărbune activ , se separă prin filtrare - spălare pe un filtru rotativ continuu .

Acidul fosforic astfel purificat chimic de anioni se răcește la circa  $25^\circ \text{C}$  și se depozitează în rezervorul tampon de unde se dozează la faza de extracție .

.. // ..

### 2.1.2.- Stabilirea parametrilor optini .:-

Parametrii principali ce influențează și caracterizează această fază a procesului de precipitare a impurităților și care au fost urmăriți pe parcursul cercetării , sînt :

- solubilitatea în mediu de reacție a sării insolubile formate , care condiționează alegerea reactantului ;
- cantitatea de agent de precipitare ;
- temperatura ;
- timpul necesar formării precipitatului ușor filtrabil ;
- ordinea de eliminare a celor trei impurități studiate .

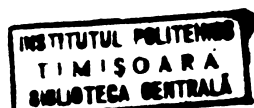
Din chimia analitică se știe că arsenul se precipită cantitativ sub formă de  $As_2S_3$  cu ajutorul  $H_2S$  , la temperatura de  $0^{\circ} C$  în mediu puternic acid .

Intrucît producerea și manipularea  $H_2S$  ridică probleme nu numai tehnologice , dar mai ales de protecția muncii , s-a preferat  $Na_2S$  care cu acidul fosforic generează în situ  $H_2S$  .

De asemenea , pentru a evita consumul de frigorie , care complică procedeul și pentru că nu s-a constatat o influență statistic asigurată a creșterii temperaturii asupra gradului de eliminare a arsenului , toate experimentările s-au executat la  $22 - 25^{\circ} C$  și numai puține la  $60 - 65^{\circ} C$  .

Timpul necesar precipitării s-a stabilit analitic , determinînd conținutul de arsen dizolvat la anumite intervale de timp , fixîndu-se la o oră .

.. // ..



Referitor la eliminarea fluorului , desi  $K_2SiF_6$  este mai puțin solubil în  $H_3PO_4$  , decît  $Na_2SiF_6$  , s-a preferat ca reactant  $Na_2CO_3$  , utilizînd un exces de 10 % față de stoechiometric . Această alegere a fost dictată de accesibilitate și preț de cost .

Indepărtarea acidului sulfuric se poate realiza practic complet , utilizînd săruri de bariu aproape exclusiv hidroxid sau carbonat .

Folosirea acestora prezintă o serie de dezavantaje și anume : sînt greu accesibile , scumpe și în plus  $BaSO_4$  rezultat filtrează cu mult mai greu decît  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  obținut atunci cînd reactantul este  $CaCO_3$  . Din aceste motive s-a preferat carbonatul de calciu .

Temperatura și timpul optim necesar cristalizării , precum și desăvîrșirii forme și mărimii cristalelor , s-au stabilit ținînd seama de concentrația acidului fosforic și au fost  $65 - 70^\circ C$  și respectiv 4 h .

Pe scurt parametrii de lucru pentru fiecare operație în parte sînt următorii :

- a) - eliminarea arsenului
  - reactant  $Na_2S$  soluție 20 % ;
  - cantitatea de reactant 400 - 500 %  
față de stoechiometric ;
  - temperatura  $22 - 25^\circ C$  ;
  - timp de reacție - 1 h ;
  - adaos de cărbune activ  $1 kg/m^3$  acid .

.. // ..

- b) eliminarea concomitentă a fluorului și a acidului sulfuric ;
- reactanți :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tehnic și respectiv  $\text{CaCO}_3$  tehnic , ambii sub formă solidă ;
- cantitatea de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = exces 10 % ;
- cantitatea de  $\text{CaCO}_3$  = stoechiometrică ;
- temperatura = 65 - 70° C ;
- t i m p u l = 4 h .

Rezultatele acestor lucrări , privind compoziția acidului fosforic înainte și după purificare ce au stat la baza calculului gradului de eliminare a impurităților , precum și viteza de filtrare a precipitatelor , parametru tehnologic important , se prezintă în tabela nr. 23 .-

### 2.1.3.- C o n c l u z i i .-

Ținând seama de aceste rezultate precum și din observațiile făcute pe parcursul cercetării , se desprind următoarele concluzii :

- gradul de eliminare a arsenului a fost de 97,89 - 100 % , media fiind de 99,12 % și nu a depins de temperatură singurul parametru ce s-a variat pe parcursul cercetării ;
- pentru parametrii optimi stabiliți în laborator , menționați mai înainte și verificați în pilot ( probele 12 - 23 ) , conținutul de  $\text{As}^{3-}$  în acidul purificat a fost de maxim 3 p.p.m. ;
- gradul de eliminare a fluorului este dependent de temperatură , ca urmare a variației invers proporționale cu acest parametru a solubilității fluosilicatului de sodiu în acidul fosforic ;

.. // ..

TABELA Nr. 23 --

Purificarea chimică preliminară a acidului fosforic inițial --

Ordinea executării operațiilor de purificare	Acid fosforic inițial				Viteză filtrării l/m <sup>2</sup> h	Acid fosforic purificat				Rendament P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Cantitate de purificare %		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	SO <sub>4</sub> g/l	F g/l	As g/l		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	SO <sub>4</sub> g/l	F g/l	As g/l		As	SO <sub>4</sub>	F
1. - Defluorurare la 20-30° C - Dezarseniere la 60-65° C - Filtrare la 25-30° C	301	28	12,7	5.10 <sup>-3</sup>	253	363	23,3	1,35	3.10 <sup>-4</sup>	98,6	98,6	-	91,2
2. - " - " - "	362	26,9	15,64	1.10 <sup>-2</sup>	330	331,5	1,2	1,51	3.10 <sup>-4</sup>	97,3	98,5	-	91,2
3. - Defluorurare la 50-55° C - Dezarseniere la 60-65° C - Filtrare la 55-60° C	301	28	12,3	5.10 <sup>-3</sup>	1.110	366,6	25,34	2,14	2.10 <sup>-4</sup>	99,0	99,2	-	86,2
4. - " - " - "	301	28,0	12,3	5.10 <sup>-3</sup>	1.508	353	25,9	2,15	2.10 <sup>-4</sup>	99,0	99,1	-	85,5
5. - Defluorurare la 60-65° C - Dezarseniere la 60-65° C - Filtrare la 55-60° C	362	26,9	15,64	1.10 <sup>-2</sup>	1.005	349,5	24,2	2,0	2.10 <sup>-4</sup>	97,5	98,2	-	85,3
6. - Dezarseniere la 22-25° C - Defluorurare la 65-70° C - Desulfurare la 65-70° C - Filtrare la 60-65° C	302	24	8,89	3.10 <sup>-3</sup>	1.200	354	10,7	2,75	p.p.m.	97,3	100	61,8	73,7
7. - " - " - "	302	24	8,89	3.10 <sup>-3</sup>	1.150	358	9,5	2,4	5.10 <sup>-4</sup>	96,5	98,4	66,7	77,2
8. - Dezarseniere la 65-70° C - Defluorurare la 65-70° C - Desulfurare la 65-70° C - Filtrare la 60-65° C	329,6	45,2	7,5	5.10 <sup>-3</sup>	1.570	330	10,4	2,7	lipsă	97,8	100	77	64,1
9. - " - " - "	329,6	45,2	7,5	5.10 <sup>-3</sup>	1.420	370	8,6	2,6	p.p.m.	99,0	100	81	69,4
10. - " - " - "	356	22,6	10,12	7,5.10 <sup>-3</sup>	1.600	348	10,52	1,51	3.10 <sup>-4</sup>	97,8	99	72,5	84,9
11. - " - " - "	317,2	29,38	12,82	1.10 <sup>-2</sup>	1.025	327,6	8,2	2,63	5.10 <sup>-4</sup>	98,2	99,1	76,1	80,3
12. - Dezarseniere la 22-25° C - Defluorurare la 65-70° C - Desulfurare la 65-70° C	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	1.640	346,1	8,6	3,1	3.10 <sup>-4</sup>	98,2	99,4	72,6	71,3
13. - Defluorurare la 50-55° C - Dezarseniere la 60-65° C - Filtrare la 55-60° C	301	28	12,3	5.10 <sup>-3</sup>	1.110	366,6	25,34	2,14	2.10 <sup>-4</sup>	99,0	99,2	-	86,2
14. - " - " - "	301	28,0	12,3	5.10 <sup>-3</sup>	1.508	353	25,9	2,15	2.10 <sup>-4</sup>	99,0	99,1	-	85,5
15. - Defluorurare la 60-65° C - Dezarseniere la 60-65° C - Filtrare la 55-60° C	362	26,9	15,64	1.10 <sup>-2</sup>	1.005	349,5	24,2	2,0	2.10 <sup>-4</sup>	97,5	98,2	-	85,3
16. - Dezarseniere la 22-25° C - Defluorurare la 65-70° C - Desulfurare la 65-70° C - Filtrare la 60-65° C	302	24	8,89	3.10 <sup>-3</sup>	1.200	354	10,7	2,75	p.p.m.	97,3	100	61,8	73,7
17. - " - " - "	302	24	8,89	3.10 <sup>-3</sup>	1.150	358	9,5	2,4	5.10 <sup>-4</sup>	96,5	98,4	66,7	77,2
18. - Dezarseniere la 65-70° C - Defluorurare la 65-70° C - Desulfurare la 65-70° C - Filtrare la 60-65° C	329,6	45,2	7,5	5.10 <sup>-3</sup>	1.570	330	10,4	2,7	lipsă	97,8	100	77	64,1
19. - " - " - "	329,6	45,2	7,5	5.10 <sup>-3</sup>	1.420	370	8,6	2,6	p.p.m.	99,0	100	81	69,4
20. - " - " - "	356	22,6	10,12	7,5.10 <sup>-3</sup>	1.600	348	10,52	1,51	3.10 <sup>-4</sup>	97,8	99	72,5	84,9
21. - " - " - "	317,2	29,38	12,82	1.10 <sup>-2</sup>	1.025	327,6	8,2	2,63	5.10 <sup>-4</sup>	98,2	99,1	76,1	80,3
22. - Dezarseniere la 22-25° C - Defluorurare la 65-70° C - Desulfurare la 65-70° C - Filtrare la 60-65° C	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	1.640	346,1	8,6	3,1	3.10 <sup>-4</sup>	98,2	99,4	72,6	71,3
23. - " - " - "	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	1.550	346,1	8,6	3,1	3.10 <sup>-4</sup>	98,9	99,4	72,6	71,3
24. - " - " - "	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	1.530	346,1	10,7	2,8	3.10 <sup>-4</sup>	99,2	99,4	70,4	74,7
25. - " - " - "	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	1.430	349,6	9,4	2,6	3.10 <sup>-4</sup>	98,8	99,9	69,3	76,5
26. - " - " - "	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	1.000	343,6	11,2	1,5	lipsă	99,0	100	74,3	76,4
27. - " - " - "	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	910	334,0	9,1	1,8	3.10 <sup>-4</sup>	98,8	99,5	72,2	74,0
28. - " - " - "	338,5	30,8	10,7	1,25.10 <sup>-2</sup>	1.420	350,2	10,7	1,74	3.10 <sup>-4</sup>	99,6	99,5	74,2	74,7
29. - " - " - "	324,0	33,8	6,5	1,1.10 <sup>-2</sup>	700	320,9	11,6	2,0	1.10 <sup>-4</sup>	99,3	99,8	73,3	77,74
30. - " - " - "	324	33,8	6,5	1,1.10 <sup>-2</sup>	800	324,7	12,8	2,4	1.10 <sup>-4</sup>	98,2	99,5	72,0	77,5
31. - " - " - "	324	33,8	6,5	1,1.10 <sup>-2</sup>	1.235	327,9	12,7	2,2	3.10 <sup>-4</sup>	99,65	98,8	71,4	73,4
32. - " - " - "	339	21,2	13,61	1,16.10 <sup>-3</sup>	1.107	327,0	10,0	2,6	1.10 <sup>-4</sup>	99,8	97,89	70,21	81,3
33. - " - " - "	339	21,2	13,61	1,16.10 <sup>-3</sup>	1.205	329,0	11,1	2,3	1.10 <sup>-4</sup>	99,0	99,1	71,2	78,65



- eliminarea fluorului la temperaturi care să nu depășească  $40^{\circ}\text{C}$  deși conduce la grade mari de purificare - 91,2 % , nu poate fi luată în considerare , deoarece viteza de filtrare a precipitatului este de  $250 - 380 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$  inacceptabil de mică ;
- în condițiile optime stabilite ( probele 12 - 23 ) îndepărtarea fluorului a fost de 71,8 - 81,48 % . Aceste variații relativ mari se datoresc faptului că nu întotdeauna analizele de fluor s-au executat pe acizi răciți la temperatura camerei , constatându-se uneori depuneri de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  , ulterioare determinărilor ;
- gradul de eliminare al acidului sulfuric a fost ceva mai mic decât al fluorului și anume ( probele 12-23 ) de 69,5 - 74,3 % , variațiile fiind în principal datorate temperaturii acidului în momentul prelevării probei pentru analiză ;
- o purificare mai avansată de ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  nu este posibilă din cauza solubilității parțiale a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  în acidul fosforic ;
- creșterea vitezei de filtrare a  $\text{As}_2\text{S}_3$  și  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  : primul produs coloidal , iar cel de al doilea fin cristalin , s-a realizat într-un mod original<sup>211</sup> care se aplică și în alte procedee tehnologice și anume prin cristalizarea concomitent  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  care înglobează în masa de cristale cele două produse , constituind astfel un " pat filtrant " eficace ;

.. // ..

- filtrabilitatea suspensiei rezultate , se înscrie în limitele 1.200 - 1.600 l/m<sup>2</sup>. h , fiind dependentă de grosimea stratului , care la rândul său este determinată de cantitatea de precipitat separat .

Cercetarea efectuată a condus la perfectionarea și îmbunătățirea procesului de purificare chimică , aplicat în prezent în instalațiile existente , diferențiindu-se prin :

- cantitatea de reactanți și modul de adăugare al acestora ;
- ordinea de separare a anionilor respectivi ;
- realizarea precipitării simultane a ionilor F<sup>-</sup> și SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> în vederea creșterii vitezei de filtrare și a reducerii numărului de operații , respectiv utilaje .

## 2.2.- Extracția acidului fosforic și eliminarea avansată a cationilor prin spălarea extractului organic cu apă .-

La faza de separare a acidului fosforic pur din extractul organic , fie că această operație se realizează prin distilarea azeotropă sau prin reextracție cu apă , în ambele cazuri rezultă un butanol saturat în apă ( 20 % greutate ) , care pentru a fi recirculat implică o operație de anhidrizare .

Ținând seama de faptul că orice proces de distilare , oricât de simplu ar fi , necesită un consum de energie calorică , deci costuri suplimentare , s-a urmărit stabilirea

performanțelor ce se pot obține utilizând butanol saturat în apă și care sînt implicațiile la transpunerea procesului la fază industrială .

Deoarece acidul fosforic inițial dozat la faza de extracție se purifică chimic numai de anioni , este de așteptat ca în extractul organic cationii - și în special  $Fe^{3+}$  - să se extragă cu același coeficient și fracție ca și în cazul acidului nepurificat în prealabil .

Pentru o purificare foarte avansată de acest element , s-a studiat varianta îndepărtării acestuia prin spălarea extractului organic , respectiv reextracție cu o cantitate minimă de apă deionizată . Operația de spălare fiind asemănătoare cu extracția , s-a studiat împreună cu aceasta .

Cantitatea de apă necesară spălării extractului în vederea eliminării cationilor , s-a stabilit prin încercări discontinue de laborator , ținînd seama de următoarele considerente :

- eliminarea cît mai avansată a fierului ;
- trecerea  $P_2O_5$  - ului în faza apoasă , odată cu fierul în cantitate cît mai mică ;
- obținerea unui amestec eterogen : apă - extract care se separă ușor .

Astfel s-a stabilit că la valori mai mari ale raportului apă : extract de 1 : 20 - 22 ,  $P_2O_5$  - ul trece în faza apoasă  $R_2$  în proporție de peste 20 - 25 % , îndepărtarea fierului nefiînd semnificativ mai mare . La cantități mai mici de apă , amestecul apă - extract are tendința de a emulsiona , timpul necesar separării celor două faze fiind de 3 - 4 ori

mai mare , impunând astfel creșterea corespunzătoare a spațiului de liniștire al fiecărei unități de extracție .

### 2.2.1.- Instalația și modul de lucru .-

Experimentările de laborator prezentate , au arătat că utilizând n-butanol saturat în apă , valoarea fracției extrase este de 73,2 % , în cazul a nouă unități reale de extracție , față de 7 teoretice și pentru un raport volumetric S : A de 4:1 față de 2,92 : 1 rezultat din calculul grafic .

Pentru a crește valoarea fracției extrase , care este relativ mică în comparație cu cea realizată cu n-butanol anhidru , la fază pilot s-a mărit numărul de unități de extracție . Astfel , cercetarea s-a efectuat într-o baterie de extracție , formată din patru cuve legate în serie , având fiecare trei unități , în total douăsprezece trepte .

Cuva de extracție , pentru a cărei dimensionare am utilizat modul de calcul prezentat la punctul 1.1 . se deosebește de cea anterioară prin : raportul între volumul compartimentului de agitare și cel de decantare care este de 1 : 1, și tipul de agitator , de data aceasta tip " elice marină " .

Aceste modificări au fost necesare ca urmare a schimbării calității butanolului și anume :

- utilizarea n-butanolului saturat în apă necesită un timp de separare a fazelor mai mare decât timpul de contactare ;
- greutatea specifică mai mare a acestuia impune o schimbare constructivă a agitatorului , care să realizeze o bună omogenizare a fazelor .

Spălarea extractului organic , respectiv reextracția cationilor , s-a studiat folosind două cuve identice cu

cîte trei unități fiecare , montate în serie în continuarea celor patru cuve de extracție .

Aceste extractoare pentru spălare , calculate și proiectate ținînd seama de aceleași principii și formule de calcul , prezentate schematic în fig. nr. 18 - se deosebesc constructiv de celelalte și anume :

- ambele compartimente au formă trapezoidală .  
Aceasta reduce viteza fluidului , ușurînd astfel liniștirea și separarea celor două faze ;
- în compartimentul de agitare este montat un tub central de ridicare a fazei omogenizate ( " draw tub " ) ceea ce permite un timp de contact relativ mic , sub un minut .

Aceste modificări au fost necesare deoarece s-a constatat că cele două lichide - extractul organic și apa deionizată - au tendința de a forma emulsii relativ stabile atunci cînd sînt în contact un timp mai mare de un minut , Totodată , separarea celor două faze necesită un timp mai mare , ca urmare a raportului apă : extract foarte mic .

Instalația pilot de extracție - spălare prezentate schematic în fig. nr. 19 - a funcționat în flux continuu , lucrînd în două și trei schimburi .

Acidul fosforic purificat chimic , depozitat în vasul 6 , se introduce cu ajutorul pompei 7 b în vasul de alimentare 2 , de unde , prin cădere liberă se dozează prin intermediul rotametrului 10 b , în extractorul IV . Butanolul saturat în apă , se dozează din vasul de alimentare 3 , cu ajutorul rotametrului 10 a în cuva de extracție I.

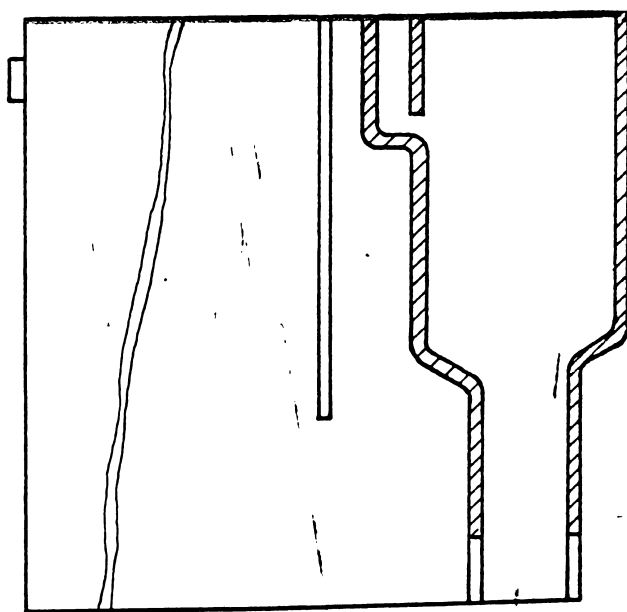
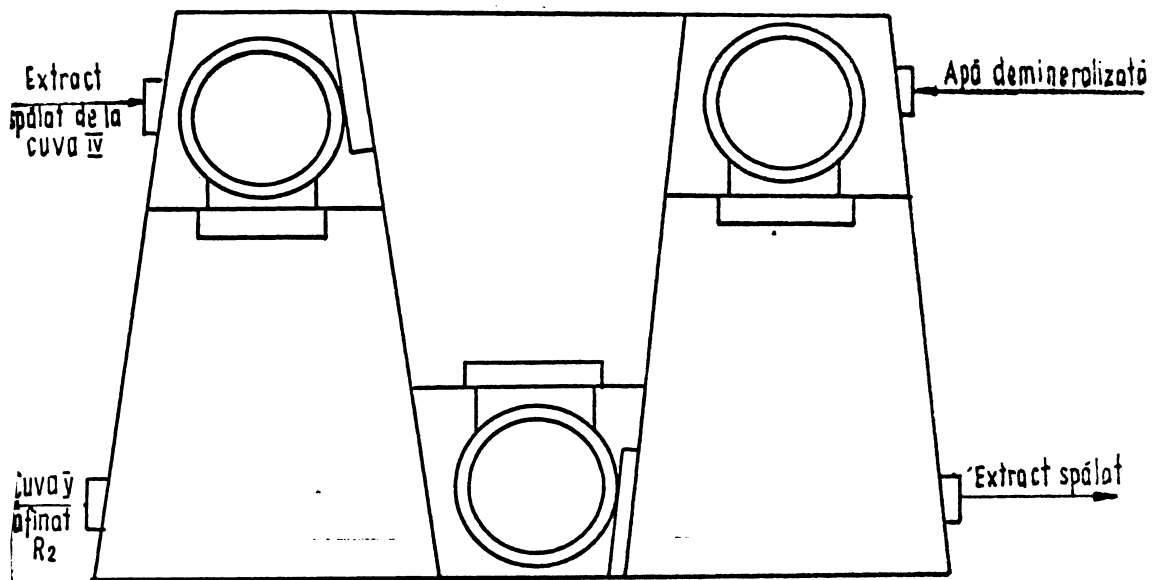


Fig.18. Schița extractoarelor v-vi cu compartimente trapezoidale și „tub ridicător”

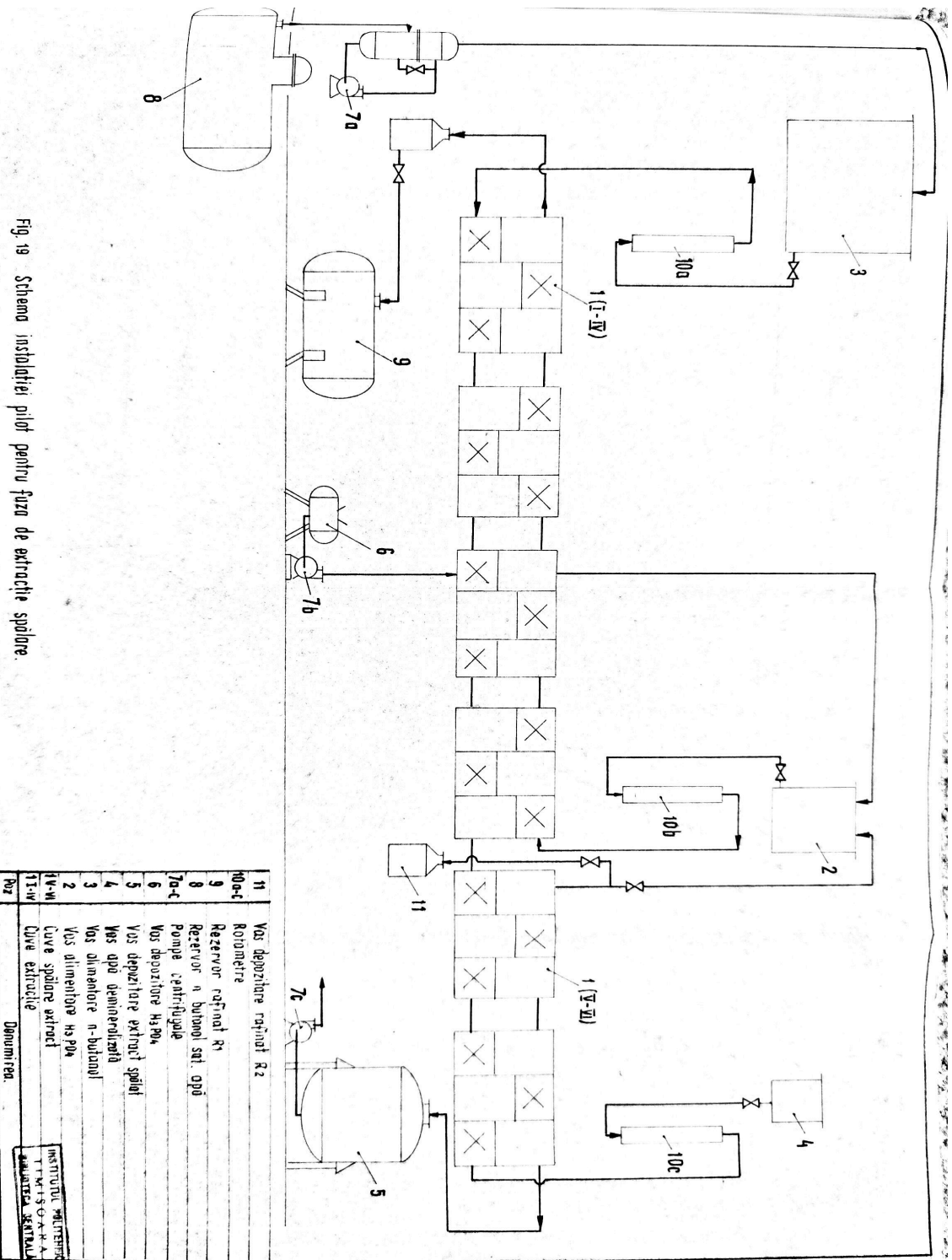


Fig. 19 Schema instalatiei pilot pentru faza de extracție spălare.

Rafinatul  $R_1$  rezultat la extracție se depozitează în vasul tampon 9 , în timp ce extractul organic trece în prima cuvă de extracție V - și de aici în a doua VI - unde vine în contact , în contracurent cu apa deionizată , alimentată din vasul 4 - prin intermediul rotametrului 10 c .

Extractul organic spălat , prin cădere liberă , ajunge în vasul tampon 5 , în timp ce rafinatul  $R_2$  este depozitat în vasul 11 .

#### 2.2.2.- Stabilirea parametrilor optimi ai procesului.-

##### 2.2.2.1.- Parametrii determinați .-

S-au urmărit aceiași parametri ca la extracția cu n-butanol anhidru și anume :

- cantitatea de n-butanol , respectiv raportul volumetric solvent : acid ;
- cantitatea de apă de spălare , respectiv raportul extract organic - apă deionizată ;
- temperatura de extracție ;
- conținutul în  $P_2O_5$  și impurități pentru lichidele ce intră și ies din proces , respectiv gradul de purificare al acidului ;
- volumul lichidelor intrate și ieșite .

Acidul fosforic utilizat în experimentări , a cărui compoziție se menționează în tabela nr. 24 , a fost de calitate diferită și anume : purificat chimic numai de  $As_3^{3-}$  și  $F^-$  ( sort I - ) , purificat de  $As_3^{3-}$  ,  $F^-$  și  $SO_4^{2-}$  ( sort II - )

.. // ..



TABELA Nr. 24.-  
=====

Compoziția chimică a acidului fosforic utilizat la  
=====  
extracția cu n-butanol saturat cu apă .-  
=====

S (Sorbentul)	Compoziția chimică - g/l								
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	As	Fe	Al	Ca	Mg	d <sub>20</sub>
A <sub>I</sub>	330	21,9	1,8	2.10 <sup>-4</sup>	2,8	1,46	1,27	2,87	1,275
A <sub>I</sub> x)	353	21,3	1,8	2.10 <sup>-4</sup>	2,89	1,46	1,27	2,87	1,276
A <sub>II</sub>	337,7	9,09	2,65	3.10 <sup>-5</sup>	2,32	1,35	4,23	2,75	1,26
	352,7	lipsă	2,6	8.10 <sup>-4</sup>	2,0	1,84	4,0	n.d.	1,26
A <sub>III</sub> x)	347,7	lipsă	2,56	7,88.10 <sup>-4</sup>	1,97	1,73	3,94	n.d.	1,242
A <sub>III</sub> x)	344	lipsă	2,53	7,8.10 <sup>-4</sup>	1,95	1,70	3,9	n.d.	1,240
A <sub>III</sub> x)	349	lipsă	2,57	7,91.10 <sup>-4</sup>	1,97	1,82	3,95	n.d.	1,246
A <sub>III</sub> x)	346,6	lipsa	2,55	7,86.10 <sup>-4</sup>	1,96	1,81	3,93	n.f.	1,240

Amestec din acidul respectiv și rafinatul R<sub>2</sub> rezultat la  
spălarea extractului organic cu apă .-

și ultimul din care s-a eliminat  $\text{SO}_4^{2-}$  practic complet printr-o purificare suplimentară cu săruri de bariu ( sort III.- ).

În primele cercetări s-a urmărit stabilirea parametrilor optimași și caracterizarea cantitativă și calitativă separat a fazei de extracție de cea de purificare a extractului organic prin spălare cu apă deionizată .

Odată definitivată acești parametri și performanțele ce se pot realiza , experimentările efectuate în continuare au urmărit , per ansamblu , fazele de extracție - spălare - care , de altfel practic se realizează succesiv în utilaje de același tip , cu referire specială în reproductibilitatea rezultatelor . De asemenea , s-a lucrat în flux continuu pe trei schimburi , pentru a stabili posibilitatea apariției unor dereglări hidrodinamice în curgerea celor două faze , respectiv , cauzele care duc la asemenea perturbații .

În tabelele nr. 25 și nr. 26 - se prezintă sintetic condițiile de lucru și rezultatele primei serii de experimentări .

Rezultatele obținute în a doua serie de experimentări , când extracția - spălarea s-a urmărit per global , se redau sintetic în tabela nr. 27 .-

Se menționează că aceste cercetări din a doua serie s-au realizat cu acid fosforic sort III - din care ionul  $\text{SO}_4^{2-}$  s-a îndepărtat complet prin purificare suplimentară cu săruri de bariu .

Pentru experimentele 1 , 5 și 6 din tabela nr. 25 - s-au determinat coeficienții de repartiție ai  $\text{P}_2\text{O}_5$  - ului pe fiecare unitate de extracție , valorile respective prezentându-se grafic în fig. nr. 20 .-

.. // ..

T A B I A Nr. 25 .-

Extracția cu n-butanol saturat cu apă a acidului fosforic purificat chimic .-

Lichide ieșite din proces

Nr. crt.	Parametrii urmăriți		Extract organic nepurificat				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> epuizat ( rafinat R <sub>1</sub> )		Coefi- cient distri- buție	Factor ex- trao- tie	Frație ex- trao-		
	acid fosforic (A)	n- buta- nol (B) lum	Re- port vo- lum	Volum total ( V )	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( E ) g/l	Fe g/l	d <sub>20</sub>	Volum total ( V )				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total g/l	
1.	12,8 A <sub>II</sub>	37,8	2 ,95	626	79,0	0,042	0,92	145	145	1,12	0,545	2,36	70,5
2.	10,0 A <sub>I</sub>	40,0	4 : 1	520	67,3	0,035	0,9	89	106	1,09	0,635	3,7	78,5
3.	10,0 A <sub>I</sub>	40,7	4,07 : 1	550	66,0	0,033	0,9	89,5	114	1,11	0,578	3,56	79,0
4.	10,0 A <sub>I</sub>	40,0	4 : 1	950	69,5	0,035	0,905	174,0	111,8	1,11	0,62	3,38	77,5
5.	10,0 A <sub>I</sub>	40,0	4 : 1	920	68,8	0,038	0,904	165,0	112	1,11	0,613	3,42	79,8
6.	15,0 A <sub>II</sub>	37,2	60,0	620	66,0	0,033	0,9	110,5	114,7	1,11	0,58	3,24	79,5

T A B L A Nr. 26 .-

Eliminarea cationilor prin spălarea extractului organic cu apă .-

Parametrii urmăriți

Nr. crt.	Extract organic nepurificat				Apă de-miner.				Raport volum				Extract organic purificat ( E <sub>p</sub> )				Rarinat ( R <sub>2</sub> )				Gradul de eliminare a Fe <sup>3+</sup>		fracția extrasă (Glo-bală)	
	Volum total		d <sub>20</sub>		Volum total		d <sub>20</sub>		Etapă		Volum total		d <sub>20</sub>		Volum total		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Fe		%		%	
	l	g/l	Fe	g/l	l	g/l	Fe	g/l	l/h	l	g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	Fe	g/l	l	g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	Fe	g/l	%	%	%
1.	626	79,0	0,042	0,92	30,2	20,7	1	40,3	635	72,00	0,009	0,9	12,0	250,98	0,9	1,18	78,28	65,6						
2.	520	67,3	0,035	0,9	25,0	20,8	1	43,2	540	57,75	0,0044	0,884	15,8	251,2	1,03	1,17	73,62	74,6						
3.	550	66,0	0,033	0,9	25,0	22	1	45,3	566	59,7	0,005	0,884	12,6	256,0	1,13	1,16	75,09	74,0						
4.	950	69,5	0,035	0,905	45,0	21,1	1	43,8	986	61,0	0,0048	0,886	24,4	238,8	0,9	1,17	70,34	70,2						
5.	920	68,8	0,038	0,904	44,0	20,9	1	42,7	960	61,6	0,006	0,886	24,1	237,0	0,9	1,17	72,54	71,6						
6.	620	66,0	0,033	0,9	30,0	20,66	1	64,0	640	59,55	0,005	0,884	12,5	237,7	1,26	1,15	71,02	74,5						

TABELA Nr. 27.-

Extracția cu n-butanol saturat în apă a acidului ferosic purificat  
 clazic inclusiv eliminarea Fe<sup>3+</sup> prin spălare cu apă.-

Nr. crt.	Parametrii umectării			Lichide intrate în proces										Lichide ieșite din proces				Precipia extrasă (gic-balic)			
	Repart volumetric			Acid. ferosic purificat			n-Butanol		Apă		Extract purificat			Acid Fe ferosic purificat (rafinat E <sub>1</sub> )		Rafinat E <sub>2</sub>					
	Butanol	Acid	Apă	Butanol : acid	Extract : apă	Volun	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	d <sub>20</sub>	Volun	Volun	Volun	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	d <sub>20</sub>	Volun	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	d <sub>20</sub>		Volun	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	d <sub>20</sub>
1	62,5	15,0	2,92	4,14 : 1	21,81 : 1	102,5	352,7	1,26	427	20	435	57,5	0,011	0,888	101	100,3	1,09	10,2	275	1,192	69,43
2	59,0	14,8	3,17	3,99 : 1	19,59 : 1	104,0	352,7	1,26	413	22	435	55,28	0,006	0,888	85	111,32	1,08	20,0	299	1,16	67,9
3	60,3	15,0	3,00	4,02 : 1	21,58 : 1	120,0	352,7	1,26	483	24	518	55,80	0,017	0,880	89	112,7	1,08	20,45	249,7	1,17	68,28
4	60,0	15,0	3,00	4 : 1	22,1 : 1	230,0	352,7	1,26	960	46	1015	52,06	0,009	0,877	133	121,6	1,09	51,00	249,0	1,17	67,53
5	60,0	15,0	3,00	4 : 1	20,66 : 1	360,0	352,7	1,26	1.440	72	1.498	53,66	0,008	0,888	292	125,3	1,087	81,0	234,8	1,158	65,8
6	60,9	15,0	3,00	4,06 : 1	22,66 : 1	315,0	347,7	1,242	1.296	52	1.429	50,28	0,005	0,878	232	121,7	1,084	46,0	233,5	1,160	65,8
7	59,3	15,0	3,00	3,95 : 1	20,93 : 1	367,5	347,7	1,242	1.440	72	1.521	52,7	0,008	0,887	267	125,5	1,085	83,40	236,4	1,158	65,72
8	63,7	15,0	3,00	4,24 : 1	22,83 : 1	120,0	344,0	1,240	510	24	548	50,7	0,007	0,873	106,5	121,4	1,082	11,50	229,3	1,142	67,42
9	60,0	15,0	3,00	4 : 1	21,0 : 1	240,0	344,0	1,24	960	48	1.008	55,44	0,006	0,888	190,5	121,7	1,08	18,70	244,0	1,17	67,4
10	60,0	15,0	3,00	4 : 1	20,55 : 1	250,0	349,0	1,246	1.000	50	1.030	55,44	0,006	0,888	175,0	121,2	1,08	45,00	241,2	1,17	65,4
11	60,0	15,0	3,00	4 : 1	22,36 : 1	206,0	346,6	1,240	825	40	920	56,20	0,0055	0,889	170,0	121,4	1,06	16,00	232,0	1,166	67,1

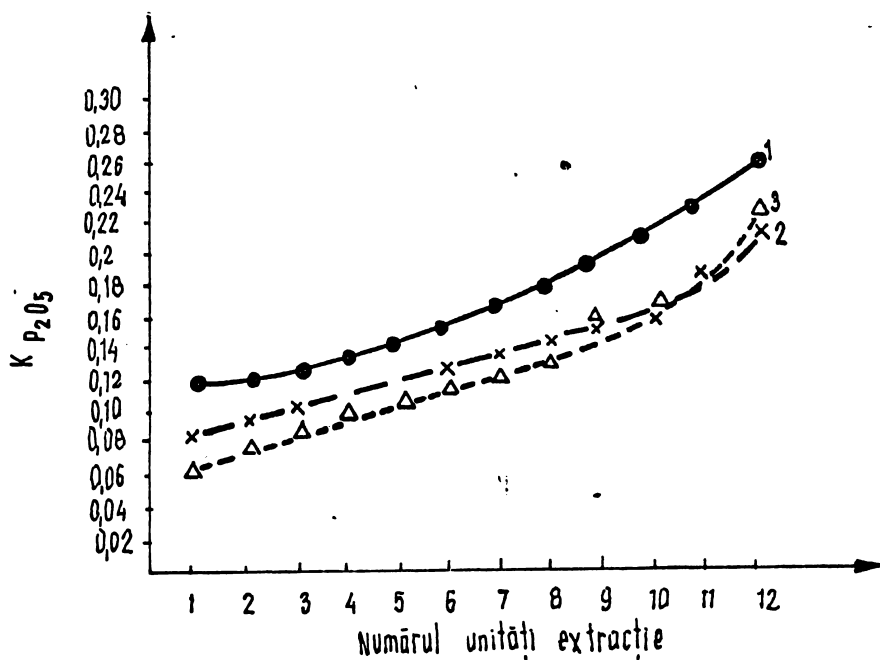


Fig. 20 Variația coeficientului de distribuție cu numărul de unități de extracție  
 1. Experimentul 1      3. Experimentul 6  
 2. Experimentul 5

Datele prezentate în aceste tabele arată că :

- fracția extrasă de  $P_2O_5$  - utilizând un acid fosforic purificat chimic de anioni depinde de raportul solvent : acid și de calitatea acestuia din urmă .

Astfel la un raport volumetric S : l de 2,95 : 1 - cantitatea maximă stabilită pe cale grafică , fracția extrasă , este de 70 % . Mărind acest raport la 4 : 1 , valoarea stabilită experimental prin lucrări de laborator , fracția extrasă a crescut la 77,5 - 79,8 % . Aceste cifre , mai mari decât cele de

.. // ..

laborator de maxim 73,2 % , se datoresc numărului mare de unități de extracție și anume 12 față de 9 , respectiv 7 teoretice rezultate din calcul :

- eficacitatea extracției E este în cazul acesta de  $7/12 = 0,58\bar{3}$  , mai mică decât experimentările cu n-butanol anhidru (0,75) și se datoresc următorilor factori care diferă : coeficientul de difuzie al  $H_3PO_4$  și tensiunea interfacială dintre cele două faze . Celălalt parametru și anume modul de realizare a-1 extracției care include : tipul de extractor , mărimea picăturilor , timpul de contact , viteza lichidelor , etc. a fost practic neschimbat ;
- spălarea cu apă deionizată a extractului organic în raport volumetric de 1 : 20,6 - 22 duce la eliminarea fierului în proporție de 71 - 78,3 % . Concomitent cu acesta trece în faza apoasă  $R_2$  și 6,59 - 9,5 % din  $P_2O_5$  - ul dozat , astfel ca în extractul organic purificat se regăsește 70 - 74,6 % din  $P_2O_5$  - ul introdus ca acid fosforic purificat chimic ;
- utilizarea acidului fosforic lipsit de ioni  $SO_4^{2-}$  , obținut prin precipitare cu  $Ba(HPO_4)_2$  realizat prin dizolvarea  $BaCO_3$  în  $H_3PO_4$  , conduce la fracții extrase mai mici ( tabelul nr. 27 ). Astfel , în extractul purificat prin spălare se regăsește 65,8 - 69,4 % din  $P_2O_5$ -ul

.. // ..

dozat ca acid purificat , față de 70 - 74,6 % când se utilizează un acid din care ionul  $\text{SO}_4^{2-}$  nu a fost complet eliminat ( tabela nr.25 - și nr. 26 ). Aceasta se datorește faptului că în primul caz , ca urmare a prezentei și a altor anioni (  $\text{SO}_4^{2-}$  ,  $\text{F}^-$  ) care nu au fost eliminați complet la faza de purificare chimică , cantitatea de  $\text{P}_2\text{O}_5$  " liber " respectiv ca  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nelegat , care trece în n-butanol este mai mare , impuritățile cationice fiind legate nu numai de  $\text{PO}_4^{3-}$  , dar și de  $\text{F}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  . Eliminarea completă a acestuia din urmă , conduce la neutralizarea unei cantități mai mari de ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  și deci la diminuarea acidului fosforic liber ce se extrage în n-butanol ;

- ținând seama de aceste rezultate , se impune ca din punct de vedere economic eliminarea completă a ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  să se practice numai atunci când utilizările ulterioare ale acidului fosforic pur reclamă aceasta ;
- extracția acidului fosforic cu n-butanol saturat în apă este reproductibilă , în regim normal de funcționare , abaterea standard a diferiților parametrii determinați fiind mică . Acest lucru este atestat și de faptul ca pe tot parcursul experimentărilor în flux continuu , care au durat cca 300 ore , nu s-au constatat dereglări privind regimul de curgere a celor două faze lichide cu tendința de înecare a cuvelor .

.. // ..



2.2.2.2.- Parametrii calculați :-

Concomitent cu măsurătorile și determinările efectuate în scopul stabilirii parametrilor necesari transpunerii procedeului la fază industrială , s-a urmărit și compoziția chimică a probelor medii de extract și rafinat colectate pe durata unui ciclu experimental .

Pe baza datelor analitice s-au calculat , ca și în cazul utilizării n-butanolului anhidru , parametrii care caracterizează calitativ și cantitativ procesul de extracție , cum sînt coeficientul de repartiție K , factorul de extracție E , fracția extrasă  $\psi$  , precum și gradul de purificare al acidului . Aceasta s-a realizat atât pentru prima serie de experimentări , cînd purificarea extractului prin spălare cu apă s-a urmărit independent , precum și pentru a doua serie cînd extracția - spălarea a fost tratată ca o fază unitară , iar acidul fosforic a fost complet lipsit de ioni  $SO_4^{2-}$  .

Valorile astfel calculate sînt menționate , pentru primul caz , în tabelele nr. 27<sup>a</sup>, nr. 28 și nr.29 , iar pentru al doilea , în tabela nr. 30 și pun în evidență următoarele concluzii mai importante :

- repartiția acidului fosforic între cele două faze, ca și în cazul utilizării butanolului anhidru , crește proporțional cu concentrația sa , diferențe înregistrîndu-se însă în ceea ce privește valoarea absolută a coeficienților de distribuție și a volumelor celor două faze care stau la baza calculului fracției extrase ;

.. // ..

TABELA Nr. 27 a -

Extracția în butanol saturat cu apă a impurităților prezente  
în H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> purificat chimic .-

Nr. ord.	Coeficient de distribuție ( K )							Factor de extracție $F = K \frac{V_e}{V_r}$							Frația extrasă $\gamma = \frac{F}{F+1} \cdot 100$		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Fe	Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Fe	Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Fe	Al		
1.	0,545	0,088	0,109	0,0147	0,0011	2,36	0,379	0,474	0,0632	0,00473	70,5	27,4	32,2	6,0	0,4		
2.	0,585	0,104	0,107	0,0145	0,00106	3,7	0,590	0,635	0,0846	0,00629	78,5	32,9	39,4	7,7	0,6		
3.	0,578	0,101	0,120	0,0138	0,0011	3,56	0,598	0,561	0,0848	0,00676	79,0	33,2	36,3	7,7	0,64		
4.	0,62	0,116	0,115	0,0103	0,00115	3,38	0,602	0,626	0,0561	0,00626	77,5	32,9	38,5	5,3	0,6		
5.	0,613	0,115	0,101	0,0112	0,00093	3,42	0,609	0,562	0,0622	0,00517	79,8	33,0	36,0	5,8	0,51		
6.	0,58	0,091	0,104	0,0124	0,00092	3,24	0,352	0,465	0,0694	0,00515	79,5	26,2	31,7	6,5	0,51		

Ca, Mg, As - nu s-au extras .-

INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

T A B L A Nr. 28 .-

Gradul de purificare al acidului fosforic purificat parțial chimic ,  
prin extracție cu n-butanol saturat cu apă .-

Nr. crt.	Cali- tate	Conținutul de impurități în acidul inițial			Conținutul de impurități în extractul nepurificat			Gradul de purificare %				Frația extrasă (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) %		
		100 SO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 F P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Fe P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Al P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 SO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 F P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Fe P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Al P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	F		Fe	Al
1	A II	2,69	0,785	0,687	0,399	0,805	0,443	0,033	0,0026	70,17	43,6	95,3	99,35	70,0
2	A I	6,636	0,545	0,848	0,442	2,26	0,386	0,052	0,0026	66,80	29,2	93,8	99,41	79,0
3	A I	6,636	0,545	0,848	0,442	2,30	0,393	0,05	0,0030	65,30	27,9	94,1	99,32	80,0
4	A I <sub>1</sub>	6,034	0,510	0,818	0,414	2,1	0,407	0,0503	0,0021	65,2	28,2	93,85	99,50	78,5
5	A I <sub>1</sub>	6,034	0,510	0,818	0,414	2,06	0,378	0,055	0,0026	65,87	25,9	94,3	99,38	80,0
6	A II	2,69	0,785	0,687	0,399	0,798	0,451	0,035	0,0018	70,4	42,55	95,1	99,47	80,0

T A B F L A Nr. 29 .-

Gradul de purificare al acidului rosioric prin spălarea

extractului organic cu apă deionizată .-

Nr. crt.	Acidul inițial	Conținutul de impurități în extractul spălat	Gradul de purificare %					Fracția extrasă %						
			Raportat la extractul nespălat		Raportat la extractul spălat									
			$\frac{100 \text{ SO}_4}{\text{P}_{205}}$	$\frac{100 \text{ F}}{\text{P}_{205}}$	$\frac{100 \text{ Fe}}{\text{P}_{205}}$	$\frac{100 \text{ Al}}{\text{P}_{205}}$	$\frac{\text{SO}_4}{\text{Al}}$	$\frac{\text{F}}{\text{Fe}}$	$\frac{\text{SO}_4}{\text{Al}}$	$\frac{\text{F}}{\text{Fe}}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Al}}$			
1	A <sub>II</sub>	0,795	0,435	0,0125	0,00102	70,1	20,88	92,3	99,35	71,83	22,3	99,98	99,997	65,6
2	A <sub>I</sub>	2,05	0,355	0,00762	0,00092	66,80	29,2	93,8	99,41	69,11	34,87	99,991	99,997	74,6
3	A <sub>I</sub>	2,22	0,382	0,00837	0,00089	65,30	27,9	94,1	99,32	65,34	30,0	99,99	99,998	74,0
4	A <sub>I<sub>1</sub></sub>	2,03	0,391	0,00787	0,00084	65,2	28,2	93,85	99,5	66,36	30,34	99,99	99,998	70,2
5	A <sub>I<sub>1</sub></sub>	2,01	0,363	0,00974	0,00078	65,87	25,9	94,3	99,38	66,69	28,83	99,998	99,998	71,6
6	A <sub>II</sub>	0,785	0,443	0,0084	0,00086	70,4	20,1	91,5	99,47	71,0	22,9	99,998	99,998	74,6

T A B L A Nr. 30 .-

Gradul de purificare al acidului fosforic prin extracție cu n-butanol saturat cu apă și purificarea extractului de cationi prin spălare cu apă .- ( Experimentări cu  $H_3PO_4$  lipsit de apă ) .-

$H_3PO_4$ utilizat	Conținutul de impurități în acidul inițial			Conținut de impurități în extractul spălat			Grad de purificare %			Frația extrasă %
	100 P P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Fe P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Al P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 P P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Fe P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 Al P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Fe	Al	
AIII	0,737	0,567	0,522	0,358	0,0112	0,00057	51,43	99,98	99,999	67,9
AIII <sub>2</sub>	0,736	0,565	0,522	0,342	0,0113	0,00074	53,54	99,98	99,998	67,4
AIII <sub>3</sub>	0,736	0,564	0,521	0,347	0,0109	0,00043	53,57	99,98	99,999	66,4
AIII <sub>4</sub>	0,735	0,566	0,494	0,352	0,0098	0,00042	52,9	99,99	99,999	67,1
AIII <sub>1</sub>	0,736	0,566	0,498	0,350	0,0126	0,00041	52,45	99,978	99,999	66,7

- concomitent cu acidul fosforic se extrag și ceilalți acizi minerali prezenți ca impurități ( acidul sulfuric , fluorosilicic ) , coeficienții de repartiție fiind mai mici ;
- utilizarea unor acizi fosforici de concentrație apropiată și cu conținut de acid fluorosilicic asemănător , dar diferit în ceea ce privește impurificarea cu acid sulfuric ( tabelele nr.27 - nr.28 , acidul  $A_{II}$  și respectiv  $A_I$  și  $A_{I.1}$  ) , conduce la grade de purificare diferite . Astfel , desi concentrația în ioni  $F^-$  este relativ aceeași , cantitatea extrasă în solvent este mai mică , respectiv gradul de purificare este mai mare , atunci cînd conținutul de ioni  $SO_4^{2-}$  este mai mic ;
- în funcție de calitatea acidului inițial , gradul de purificare de ioni  $SO_4^{2-}$  este de 65,2 - 70,4 % , iar de  $F^-$  25,9 - 43,6 % ;
- îndepărtarea cationilor este mult mai avansată ajungînd la 93,8 - 95,1 % pentru fier și respectiv 99,35 - 99,5 % pentru aluminiu . Si aici se constată aceeași interdependență invers proporțională dintre conținutul de  $SO_4^{2-}$  din  $H_3PO_4$  și gradul de purificare de fier ;
- spălarea extractului organic cu apă deionizată conduce la eliminarea avansată a fierului și aluminiului , peste 99,998 % , calciul , magneziul , zincul , plumbul fiind sub 1 p.p.m. În schimb îndepărtarea anionilor , prin această operație este neesențială , gradul de purificare crescînd numai cu 2 - 3 procente ;

.. // ..

- în faza apoasă R<sub>2</sub> rezultată la purificarea prin sălărare cu apă , trece odată cu impuritățile și o parte din acidul fosforic , astfel că în final fracția extrasă se reduce de la 78,5 - 80 % la 70,2 - 74,6 % . Acest rafinat , cu compoziție chimică asemănătoare cu a acidului fosforic purificat chimic , se recirculă în proces la extracție ;
- utilizarea unor acizi fosforici din care ionii SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s-au eliminat complet printr-o tratare suplimentară că săruri de bariu favorizează eliminarea fluorului , gradul de purificare ajungând la 51,4 - 53,7 % . Aceasta se datorește blocării lui în rafinatul R<sub>1</sub> , de către impuritățile cationice existente în acidul fosforic inițial , care în acest caz sînt legate numai de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> și SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>

### 2.3.- C o n c l u z i i .-

Experimentările pilot au scos în evidență , de lîngă parametrii optimi și o serie de concluzii care nu au putut fi stabilite prin cercetarea de laborator și anume :

- utilizarea n-butanolului saturat cu apă necesită modificări constructive ale unității de extracție și anume mărirea compartimentului de decantare și înlocuirea agitatorului " turbină " cu agitator " elice marină " ;
- de asemenea extractorul în care se realizează purificarea de cationi , prin spălarea extractului organic cu apă , este diferit constructiv de extractoarele

.. // ..

- propriu zise . Astfel , ambele compartimente ale unității de extracție au formă trapezoidală . În plus , în compartimentul de agitare este montat un " tub ridicător " care permite realizarea unei bune omogenizări a fazelor într-un timp foarte scurt ;
- creșterea numărului de unități de extracție de la 9 la 12 , pentru același raport S : A de 4 : 1 , a dus la creșterea fracției extrase de la 73,2 % la 79,8 % ;
- eliminarea completă a ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  duce la diminuarea fracției extrase , ca urmare a reducerii cantității de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  liber , ce poate fi extras de n-butanol ;
- gradul de purificare de ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  este mai mare decât în cazul utilizării n-butanolului anhidru și anume 65 - 70,4 % și respectiv 25,9 - 43,6 % pentru  $\text{F}^-$  ;
- s-a constatat o dependență invers proporțională între gradul de purificare de  $\text{F}^-$  și  $\text{Fe}^{3+}$  și conținutul de ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  al acidului fosforic inițial ;
- spălarea extractului organic cu apă deionizată realizează eliminarea avansată a cationilor , conținutul de fier ajungând la 5 - 6,5 p.p.m. , cel de aluminiu 2 - 3 p.p.m. iar calciul , magneziul , zincul , plumbul sub 1 p.p.m.

.. // ..



- / -

3.- Separarea acidului fosforic pur din faza  
organică prin reextracție cu apă .-

Eliminarea butanolului din extractul organic purificat , fie pe cale chimică , fie prin spălare , în scopul obținerii acidului fosforic pur , se poate realiza teoretic pe două căi și anume :

- distilare azeotropă ;
- reextracția acidului fosforic cu apă deionizată .

Opțiunea pentru una din aceste variante trebuie să țină seama de următorii factori :

- volatilitatea relativă a constituenților ; se știe că separarea este cu atât mai ușoară și mai completă cu cât aceasta este mai îndepărtată de unitate ;
- temperatura de fierbere a solventului ; în cazul că aceasta este mai mică decât a celorlalți componenți acesta se separă sub formă de distilat ;
- căldura latentă de vaporizare a solventului ; cu cât aceasta este mai mică , cu atât recuperarea sa este mai economică ;
- compoziția azeotropului ; dacă solventul distilă sub formă de azeotrop , este de dorit ca acesta să prezinte punct minim de fierbere , respectiv să facă parte din grupa amestecurilor azeotrope pozitive , iar conținutul său în solvent să fie cât mai mare, pentru a se reduce cantitatea ce urmează a fi vaporizată ;

.. // ..

- stabilitatea solventului funcție de temperatura și concentrația componentului din blazul de distilare .

Analizînd sistemul acid fosforic - apă - n-butanol prin prisma criteriilor enumerate se constată că acesta se încadrează , conform clasificării realizate de Ewell și Welch <sup>3,4</sup> în cazul 1 , sistem tip 1 pentru care temperatura de fierbere a  $H_3PO_4$  (B) este mai mare decît a apei(A), iar a n-butanolului (S) mai mare decît a azeotropului format din(A) și(S) ( tabela nr. 3.- ) .

În fig.nr. 21 - se reprezintă schema operațiilor de extracție și recuperare a solventului din cele două faze rezultate , iar în fig. nr. 21 a - diagrama de echilibru a sistemului menționat .

La distilarea extractului organic E format din acid fosforic - apă - n-butanol , conform schemei din fig. 21 - rezultă acid fosforic pur(B') produs de blaz și vapori(C), de compoziție corespunzătoare azeotropului și anume : 62 % n-butanol și 38 % apă în greutate . Prin condensarea acestora , rezultă două faze ce se separă în decantor și anume : n-butanol saturat în apă(V) și apă saturată în butanol(K). Dacă este necesar , o parte din solvent se reîntoarce ca reflux(V') iar apa saturată în butanol(K), se rectifică împreună cu rafinatul( $R_1$ ) în scopul obținerii acidului fosforic rezidual impur(Y), ce se utilizează la fabricarea îngrășămintelor și recuperării solventului dizolvat(M), ce se recirculă în proces . Faza grea rezultată de această dată(N) formată din apă

.. // ..

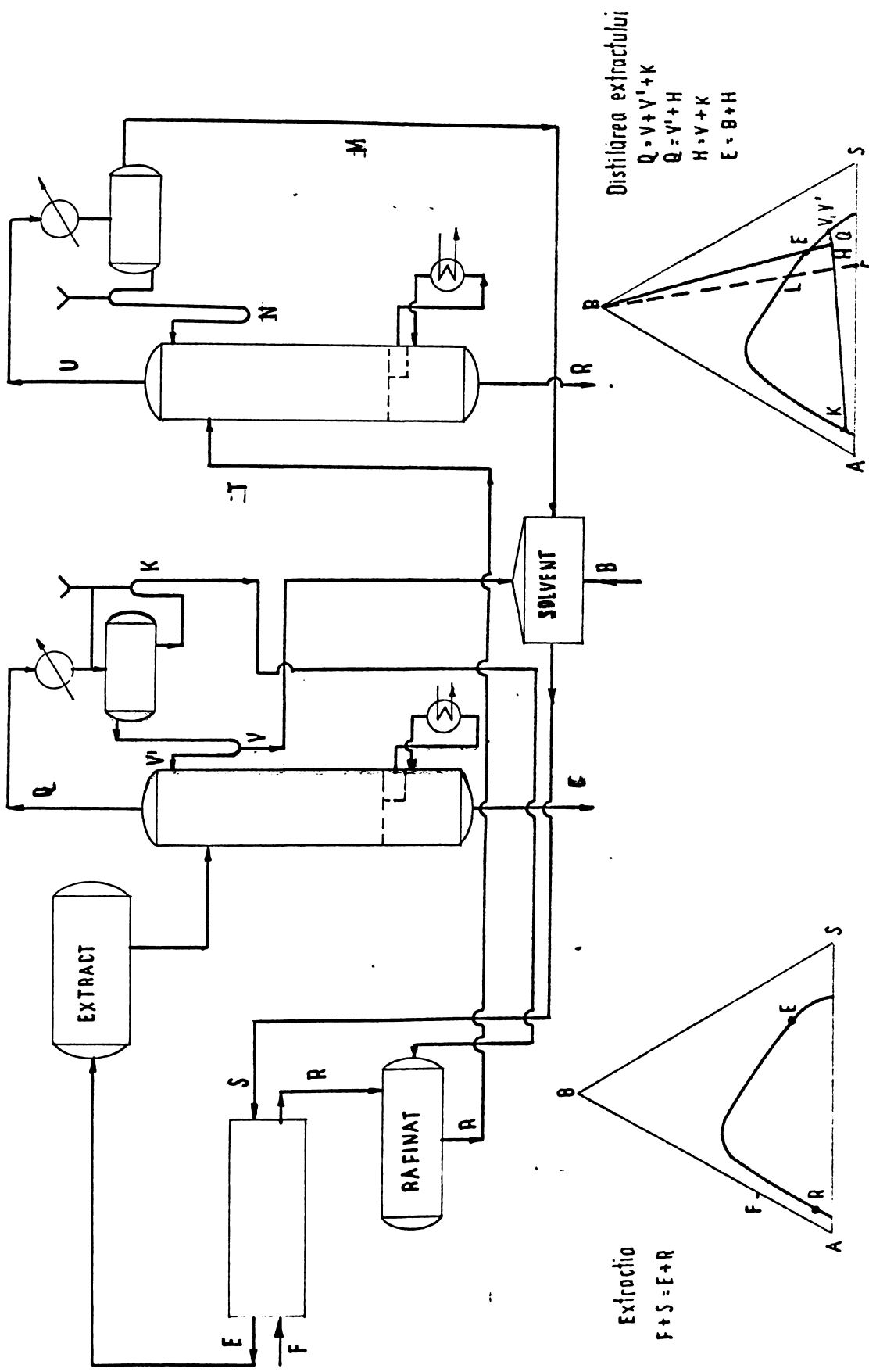


Fig. 21a Recuperarea solventului din extract în cazul sistemului tip.1

saturată în n-butanol se reintroduce în coloana de distilare ca reflux total .

În ceea ce privește diagrama de echilibru din fig. 21 a , dacă extractul are compoziția corespunzătoare punctului E , rezultă că acesta conține solvent în cantitate suficientă pentru a " antrena " ca azeotrop întreg produsul A . În cazul că poziția extractului este pe curba binodală , mai la stînga punctului L , atunci cantitatea de solvent este insuficientă și în acest caz trebuie să se lucreze cu reflux . Cantitatea de solvent refluxat  $V'$  este dată de raportul  $V'/H$  .

Din punct de vedere al condițiilor optime de recuperare a solventului , este de dorit ca extracția să fie astfel condusă încît compoziția fazei organice rezultate să corespundă punctului L , respectiv să se afle la intersecția curbei binodale cu dreapta ce unește punctul B și G , aceasta din urmă corespunzînd compoziției azeotropului A - S .

Reprezentînd pe diagrama de echilibru din fig. nr. 22 - compoziția extractelor  $E_1$  ( 14,21 %  $H_3PO_4$  ; 17,90 %  $H_2O$  și 67,89 % n-butanol ) și  $E_2$  ( 9,6 %  $H_3PO_4$  ; 19,0 %  $H_2O$  și 71,4 % n-butanol ) , obținute cu n-butanol anhidru și respectiv saturat în apă , precum și compoziția azeotropului G rezultă :

- cele două puncte  $E_1$  și  $E_2$  se găsesc pe curba binodală în parte bogată în solvent ;
- ținînd seama de compoziția extractelor  $E_1$  și  $E_2$  și a azeotropului n-butanol - apă G , rezultă că există o cantitate excedentară de butanol și anume 35,43 % și respectiv 40,4 % . În consecință , distilarea extractului în scopul obținerii acidului

.. // ..

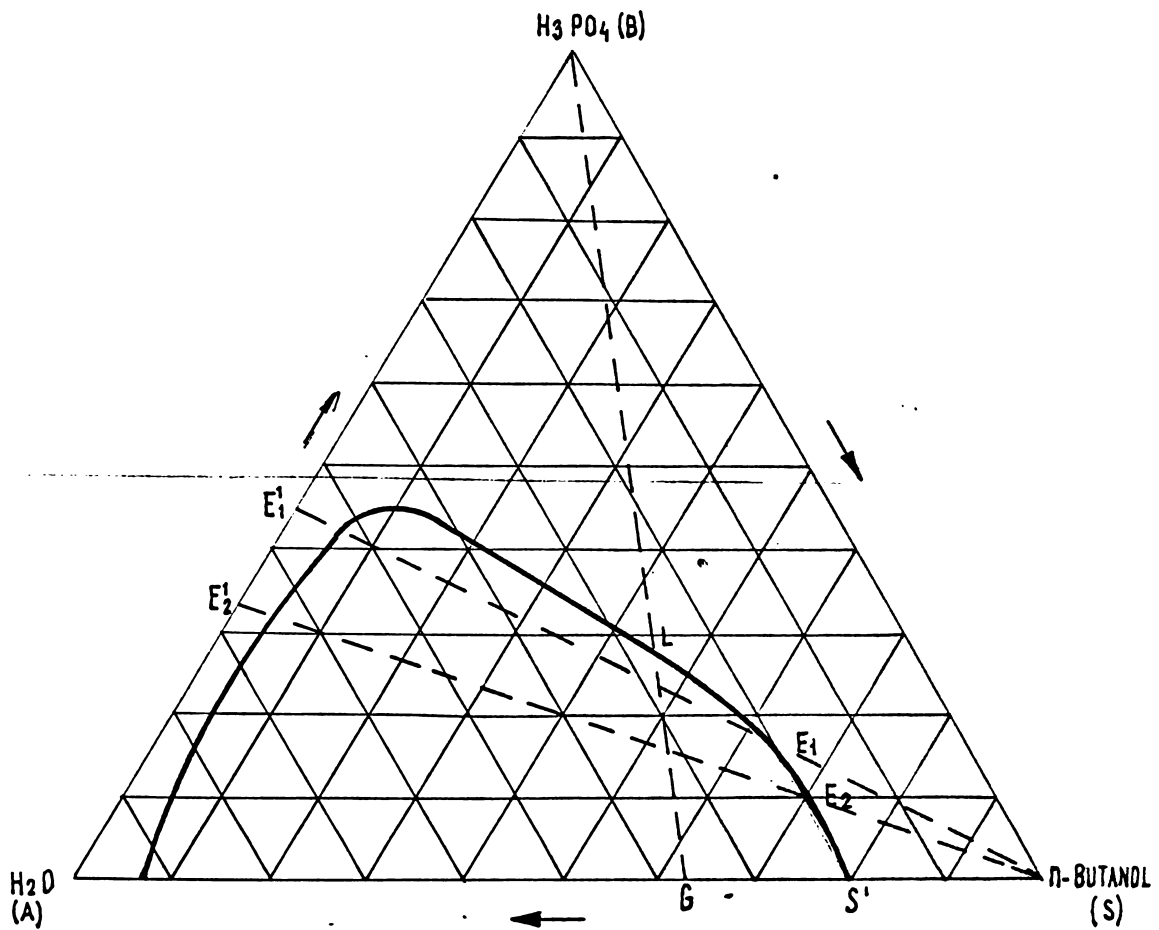


Fig. 22 Diagrama de echilibru în sistemul  $H_3PO_4$ - $H_2O$ - $n$  butanol  
distilarea extractului organic.

fosforic și separării butanolului , se poate realiza practic în două coloane , prima care are ca produs de vîrf vapori Q corespunzători compoziției azeotropului , iar a doua vapori de n-butanol ;

- din punct de vedere al consumului de energie calorică , separarea prin distilare a butanolului prezintă unele avantaje majore cum ar fi :
  - căldură latentă de evaporare mică 143,3 kcal/kg în comparație cu a apei ;
  - formează azeotrop cu punct minim de fierbere și conținut ridicat de solvent .

Creșterea temperaturii în blazul celei de a doua coloane de distilare de la 92,4° C - punctul de fierbere al azeotropului - la 117,75° C - cel al butanolului , mărește corozivitatea acidului fosforic față de oțelurile speciale , ceea ce conduce la impurificarea sa cu ioni metalici , concomitent cu formarea unor produși secundari , ca urmare a reacției acidului fosforic cu n-butanolul .

Aceste dezavantaje pot fi diminuate , fie lucrînd la presiune scăzută , în care caz se reduce corespunzător și temperatura de fierbere a acidului în blazul coloanei , fie refluxînd apă , astfel ca întreaga cantitate de butanol să distile ca azeotrop .

Studiul separării n-butanolului prin distilare azeotropă , care a constituit un mod original de rezolvare a problemei pentru care au fost acordate două brevete 205 - 206 înscrise și în străinătate 208 - 213 , nu se prezintă detaliat în această lucrare întrucît pe parcursul cercetării s-au

.. // ..

intâmpinat greutăți legate în special de aprovizionarea cu material de construcție adecvat realizării blazului coloanei de distilare , respectiv cu oțel tip Hastelloy C . Oțelurile speciale utilizate în mod curent în industria acidului fosforic s-au dovedit a fi necorespunzătoare , deoarece au condus la impurificarea acidului cu ioni metalici .

În continuare se menționează pe scurt o parte din concluziile mai importante stabilite , care justifică opțiunea pentru cea de a doua posibilitate de separare a n-butanolului și anume prin reextracție cu apă demineralizată . Acestea sînt :

- în procesul de distilare a n-butanolului au loc reacții de esterificare cu formarea în principal a monobutilfosfatului , cantitatea rezultată crescînd proporțional cu concentrația acidului , temperatura și presiunea ;
- esterificarea începe la  $100 - 105^{\circ} \text{C}$  ; crește cu temperatura prezentînd un maximum la  $155 - 170^{\circ} \text{C}$  . Existența acestui maxim atestă că la temperaturi mai mari esterul se descompune , acidul devine brun închis și conține în suspensie substanțe ce-roase . Reducerea presiunii la  $0,066 \text{ ata}$  duce la scăderea corespunzătoare a esterificării , fără însă a o elimina ;
- de asemenea , în procesul de esterificare concentrația acidului este un factor important . Pînă la un conținut al acidului în  $\text{P}_2\text{O}_5$  de  $30 - 32 \%$  nu se constată formarea esterului , în schimb la

.. // ..

60 - 62 %  $P_2O_5$  acidul devine brun și conține substanțe ceroase în suspensie ;

- analiza prin cromatografie gazoasă a n-butanolului , înainte și după extracție - distilare , a scos în evidență prezența unor compuși , inexistenți în solventul inițial cum ar fi ; alcool izopropilic , alcool etilic , precum și eter n-butilic ;
- ca și în cazul esterificării , formarea produșilor menționați a depins în același mod de parametrii de operare , respectiv de concentrația acidului fosforic , precum și de temperatura și presiunea de distilare ;
- prezența acidului sulfuric crește esterificarea , precum și formarea eterilor , dat fiind cunoscută acțiunea sa deshidratantă mai mare decât a acidului fosforic

Ținând seama de riscul impurificării acidului fosforic cu produși organici , ca urmare a reacțiilor secundare care au loc în timpul distilării , precum și cu ioni metalici , datorită corozivității sale față de oțelurile speciale utilizate în mod curent în industria acidului fosforic , s-a considerat că separarea n-butanolului prin reextracție cu apă înlătură riscurile menționate , asigurând obținerea unui acid fosforic de puritate avansată .

Separarea acidului fosforic prin reextracție cu apă este analogă din punct de vedere a modului de realizare cu operația de separare a acidului fosforic de impurități , prin extracția sa în n-butanol .

În această situație , amestecul inițial F subus reextracției îl constituie extractul organic E , iar ca solvent se



utilizează apa A .

În cele ce urmează se prezintă modul de calcul pe cale grafică și analitică a cantității de apă necesară reextracției și a numărului de unități teoretice , pornind de exemplu de la extractul  $E_2$  ( tabela nr. 29 ) , cu compoziția menționată mai înainte , urmărindu-se a se obține în final n-butanol saturat în apă  $S_1$  și rafinatul  $R_1$  care , după separarea butanolului dizolvat , conduce la acid fosforic pur de compoziție corespunzătoare punctului  $B_1$  .

Reprezentînd acești constituenți în diagrama ternară acid fosforic - apă - n-butanol din fig. nr.23 , dreptele  $S_1$   $B_1$  și  $E_1A$  se intersectează în punctul M . Acesta indică necesarul de apă care după omogenizare cu amestecul inițial E se separă în cele două faze finale  $S_1$  și  $R_1$  . Astfel , din raportul segmentelor de dreaptă  $ME_1 : MA$  de 20 : 91 rezultă că pentru 4,55 părți în greutate extract  $E_1$  este necesară o parte apă demineralizată A .

Numărul de unități teoretice de extracție necesar obținerii celor două faze  $S_1$  și  $R_1$  , utilizînd raportul apă : extract de 1 : 4,55 menționat , s-a calculat aplicînd metoda de derivare treaptă cu treaptă a lui Hunter și Nash , reprezentată grafic în aceeași fig.nr. 23 . Numărul unităților teoretice de extracție este egal cu numărul conodelor astfel obținute și anume 11 .

Pe baza datelor calculate și a experienței cumulate privind extracția acidului fosforic cu n-butanol , s-a trecut direct la experimentări pilot fără un studiu prealabil de laborator .

.. // ..

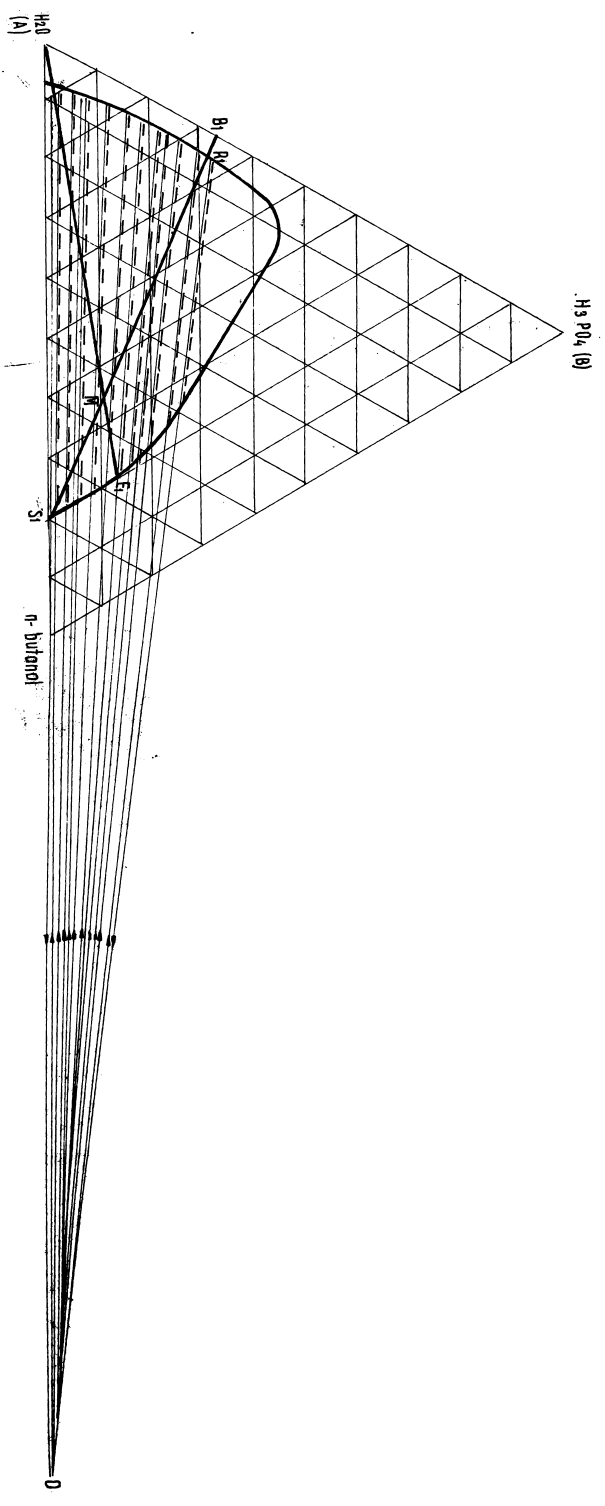


Fig. 23 Determinarea cantitatii de apa necesara reextractiei acidului fosforic si a unitatilor teoretice

INSTITUTUL POLITENIC  
TIMISOARA  
ROMANIA

### 3.1.- Instalația și modul de lucru.

Reextracția acidului fosforic s-a studiat în aceeași instalație folosită la extracția acidului fosforic cu n-butanol saturat cu apă și spălarea extractului organic, formată din cele șase extractoare legate în serie totalizând 13 unități reale față de 11 teoretice rezultate din construcție grafică, inclusiv utilajele anexe, respectiv vasele de depozitare, alimentare, pompe, rotanetre.

Toate aceste aparate, precum și traseele respective s-au curățat foarte bine înainte de pornire, până la absența ionului  $SO_4^{2-}$  în apa de spălare, pentru a evita orice posibilitate de impurificare a acidului fosforic reextras.

Modul de lucru a fost identic cu cel descris la punctul 2.2.1., extractul organic fiind introdus pe traseul n-butanolului, iar apa pe acela al acidului fosforic, epuizarea de  $P_2O_5$  realizându-se în cele două extractoare cu "draw tub".

S-a utilizat apă demineralizată pe schimbători de ioni saturată cu n-butanol (67 g/l) și extract organic purificat de cationi prin spălare cu apă, având analiza chimică prezentată în tabela nr. 30a.-

### 3.2.- Stabilirea parametrilor optimi.

Reextracția acidului fosforic fiind asemănătoare ca operație cu extracția, diferențându-se de aceasta numai prin valoarea parametrilor de realizare, s-au urmărit aceleași variabile ale procesului și anume:

.. // ..

T A B E L A Nr. 30 a.-

Compoziția chimică a extractelor organice purificate prin

spălare cu apă, dozate la reextractie.-

Nr. crt.	Concentrația acidului inițial		Extract organic purificat g/l							
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	K	AS	Fe	Al	n- butanol	H <sub>2</sub> O	d <sub>20</sub>
1	553	57,3	1,48	0,24	lipsă	0,01	0,0004	636,2	167	0,884
2	337,7	63,4	0,66	0,26	lipsă	0,012	0,0006	627,0	172	0,9
3	330,0	53,7	0,573	0,305	lipsă	0,0043	0,0005	640,0	168	0,884
4	322,7	54,3	lipsă	0,20	2.10 <sup>-5</sup>	0,0061	3,1.10 <sup>-4</sup>	636,0	172	0,884
5	344,0	53,6	lipsă	0,22	2.10 <sup>-5</sup>	0,0061	4.10 <sup>-4</sup>	631,0	178	0,888
6	349,0	54,0	lipsă	0,18	2.10 <sup>-5</sup>	0,006	2,4.10 <sup>-4</sup>	643	170	0,8879
7	346,6	56,2	lipsă	0,17	2.10 <sup>-5</sup>	0,0053	2,36.10 <sup>-4</sup>	643	170	0,8878
8	347,7	51,4	lipsă	0,18	2.10 <sup>-5</sup>	0,0065	2.10 <sup>-4</sup>	640	172	0,875

- cantitatea de apă necesară reextracției , respectiv raportul volumetric apă deionizată : extract organic purificat ;
- temperatura ;
- intensitatea agitării ;
- timpul necesar omogenizării și respectiv decantării fazelor ;
- gradul de recuperare al acidului și n-butanolului ;
- calitatea acidului fosforic .

Pentru stabilirea unor eventuale dereglări hidrodinamice ce pot apărea într-un timp mai lung de funcționare , cercetările s-au realizat în flux continuu , lucrând o perioadă mai mare în trei schimburi .

Caracterizarea lichidelor ce ies din proces , precum și bilanțul de materiale s-au stabilit pentru diferite intervale de funcționare de la 8 ore la 24 ore .

Pentru fiecare experiment s-a întocmit o fișă tehnologică în care s-au notat parametrii de funcționare și analizele chimice de control interfazic , efectuate la intervale de 2 ore , probele medii colectându-se din jumătate în jumătate de oră . Acestea au scos în evidență că reextracția poate fi condusă ușor , fiind semnificativ reproductibilă atunci când sunt respectați parametrii optimi de operare .

Rezultatele cercetării privind reextracția sunt consemnate în tabela nr. 31 .-

Cercetarea pilot , prin rezultatele obținute și constatările făcute , conduce la următoarele concluzii mai importante :

.. // ..

TABELA nr. 31

Reextracția cu apă a acidului fosforic din extractul organic purificat

Nr. crt.	Parametrii de lucru				Materiale intrate										P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> în acid %								
	Debite alimentare		Temperatura	Timp expunere	Extract purificat		Apă		Acid fosforic pur saturat cu n-butanol		n-Butanol saturat cu apă		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	Volum total l		Debit mediu l/h	Volum total l	Debit mediu l/h	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	Volum total l	Debit mediu l/h	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	Volum total l
	l/h	l/h			°C	h	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	Volum total l	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/l	Volum total l	Debit mediu l/h	Volum total l											
1	49	10	15	15	734	63,4	150	13,93	209	212	1,135	45,4	681	2,93	95,48								
2	71,3	14,7	16	11	783,5	57,3	162	19,27	212	203,2	1,14	66,36	730	2,3	96,3								
3	48,0	10,0	14	9,5	456,0	53,7	95	12,31	117	199,1	1,133	45,26	430	2,97	95,0								
4	70,6	14,5	16	9,0	635,4	57,3	130,5	19,33	174	199,1	1,135	65,55	590	2,46	95,4								
5	70,6	14,7	20	18,0	1.271,0	54,3	264,6	19,3	348	195,4	1,138	65,5	1.180	0,67	98,55								
6	71,3	14,7	17	22,0	1.566,0	54,3	324	19,2	424	198,1	1,138	66,3	1.460	1,07	97,8								
7	62,0	13,0	16	24,0	1.488,0	53,6	312	16,1	387	200,25	1,137	59,0	1.416	2,51	97,16								
8	62,0	13,0	20	12,0	746,0	53,6	143,5	16,6	200,5	197,0	1,135	57,5	690	0,60	98,75								
9	65,1	13,3	18	16,0	1.040,0	54,0	212,8	16,2	260	211,3	1,14	62,0	992	1,10	97,84								
10	70,30	15,1	17	8,0	563,0	54,0	120,8	18,0	144	208,5	1,138	67,6	541	1,50	98,70								
11	69,7	14,4	20	14,0	976	54,0	201,5	14,82	250	208,5	1,138	66,1	926	0,65	98,8								
12	48,0	10,0	15	19,0	912	56,2	190,0	12,31	234,0	211,3	1,140	45,2	860	2,00	96,48								
13	67,4	14,0	20	8,0	539	51,4	112,0	17,8	143,0	196,7	1,13	63,5	508	0,50	99,0								
14	70,3	14,5	21	16,0	1.125	51,4	232,0	17,7	284	202,15	1,134	66,3	1.062	0,40	99,3								
15	72,0	14,8	19	24	1.768	51,4	355	24,0	432	202,5	1,134	68,0	1.632	0,60	98,5								

Raportul volumetric extract : apă a variat în limite

relativ mici și anume : 4,78 - 4,9 : 1

- reextracția acidului fosforic pur la un raport volumetric 4,78 - 4,9 : 1 , puțin mai mic decât cel rezultat din calcul de 51 : 1 corespunzător la 4,55 : 1 în greutate și 18 unități de extracție , permite obținerea unui acid fosforic pur dar relativ diluat cu 195,4 - 212 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , care necesită o concentrare ulterioară .
- numărul necesar de unități reale de extracție este de 18 față de 11 teoretice stabilite prin calcul , ceea ce corespunde la o eficiență de 0,61 , valoare ce se încadrează în limitele realizate cu extractoarele mixer settler - ( 0,55 - 0,8<sup>3</sup>, 10 - 12 ) ;
- debitele optime stabilite sînt 68 - 70 l/h extract și 14,0 - 14,5 l/h apă , ceea ce corespunde la o productivitate a mixer settler - ului de 18 - 18,5 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>.h . La debite mai mari au loc perturbații hidrodinamice care duc la " înecarea " extractoarelor ;
- randamentul de reextracție a variat în limite mai mari decât variația raportului extract : apă și anume a fost de 95 - 99,3 % , ceea ce arată că acesta este dependent și de alți parametrii ;
- după cum rezultă din fig. nr. 24 - unul din acești parametrii este temperatura , care la această fază nu trebuie să scadă sub 20° C , întrucît cele două lichide au tendința de a forma emulsii relativ stabile care separă mai greu . În acest mod o parte din acid este antrenat de n-butanol , afectînd totodată determinarea sa corectă ;

.. // ..

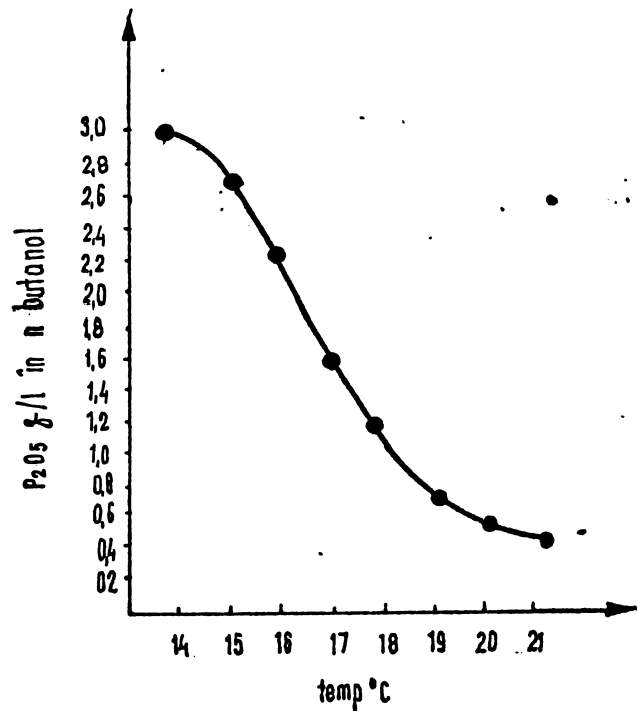


Fig. 24 Variația conținutului de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cu temperatura, al n-butanolului separat la reextracție

- un alt factor care a influențat reextracția este și viteza de agitare . S-a constatat că în compartimentele de epuizare a extractului , la viteză periferică de 1,7 - 2 m/s , s-au produs emulsii care se separă greu . În acest fel apa alimentată este antrenată de n-butanolul care părăsește bateria de reextracție , producând dereglări grave în hidrodinamica procesului . Din aceste considerente , la ultimile 6 trepte de reextracție , viteza periferică a agitatoarelor s-a redus la 0,7 - 0,75 m/sec. , valoare ce asigură o contactare bună fazelor evitând în același timp formarea emulsiei ;

.. // ..



- la această fază a procesului nu au loc pierderi întrucît  $P_2O_5$  - ul rămas în n-butanolul separat se recirculă odată cu acesta la extracție ;
- n-butanolul dizolvat în acidul fosforic pur , se recuperează prin distilare azeotropă și se recirculă în proces .

### 3.3.- Calitatea acidului fosforic purificat .-

Concomitent cu stabilirea parametrilor optimi de realizare a fazelor de extracție și reextracție , s-a urmărit calitatea acidului fosforic rezultat , aceasta constituind scopul principal al lucrării .

Acidul fosforic pur , saturat în solvent s-a colectat și depozitat pe șarje în funcție de calitatea extractului folosit la reextracție . Compoziția chimică a probelor medii se redă în tabela nr. 32 .-

Deoarece concentrarea acidului fosforic , inclusiv separarea n-butanolului prin distilare azeotropă nu a constituit o preocupare în cadrul acestei lucrări , fiind operații unitare cunoscute , calitatea acidului fosforic concentrat s-a calculat ținând seama de compoziția inițială a acidului pur diluat saturat în butanol . S-a avut în vedere ca în timpul concentrării nu au loc impurificări , fapt ce se poate asigura prin alegerea unor materiale de construcție adecvate , iar temperatura acidului în concentrator să nu depășească  $70^{\circ} C$  .

Dintre acestea cele mai rezistente s-au dovedit a fi aliajele de nichel tip Hastelloy C , precum și grafalul .

Compoziția chimică calculată a acidului , se prezintă în tabela nr. 33 .-

.. // ..

T A B E L A Nr. 32 .-

Compoziția chimică a probelor medii de solid fosforic

pur rezultate la reextracție .-

Nr. ord.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>4</sub> %	F %	Cl %	Fe %	Al %	n-butanol %
1	17,90	0,44	0,0475	0,00193	0,00352	< 1,76 p.p.m.	5,90
2	17,62	0,467	0,0469	0,00168	0,00265	< 1,3 p.p.m.	5,92
3	17,62	0,176	0,0469	0,00169	0,003	< 1,77 p.p.m.	5,92
4	18,59	0,177	0,05	0,00175	0,00324	< 2,45 p.p.m.	5,87
5	18,25	lipsă	0,0344	0,00184	0,00292	< 2,63 p.p.m.	5,88
6	18,40	lipsă	0,0348	0,00193	0,00292	< 1,76 p.p.m.	5,87
7	17,75	lipsă	0,0336	0,00159	0,00283	< 1,76 p.p.m.	5,92
8	17,57	lipsă	0,0265	0,00177	0,00225	< 2,21 p.p.m.	5,93
9	17,91	lipsă	0,0338	0,00167	0,00284	< 1,5 p.p.m.	5,92

as, Cr - sub 1 p.p.m.-

Ca, Mg, Cd, Zn, Ni, Pb - lipsă .-

T A B E L A Nr. 33 .-

Compoziția chimică a acidului rosforic concentrat  
 obținut în experimentările pilot .-

Nr. urt.	$H_2PO_4 (P_2O_5)$ %	SO <sub>4</sub> %	F %	Cl %	Fe %	Al %	d <sub>20</sub>
1.	87,0 (61,60)	1,52	< 0,001	3 - 5 p.p.m.	0,012	0,00084	1,688
2.	85,0 (61,60)	1,63	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0095	urme	1,689
3.	85,0 (61,60)	0,614	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0104	0,00062	1,687
4.	85,0 (61,60)	0,585	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0107	0,00081	1,687
5.	85,0 (61,6)	lipsă	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0098	0,00086	1,685
6.	85,0 (61,6)	lipsă	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0097	0,00058	1,685
7.	85,0 (61,6)	lipsă	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0098	0,00061	1,685
8.	85,0 (61,6)	lipsă	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0099	0,00077	1,685
9.	85,0 (61,6)	lipsă	< 0,01	3 - 5 p.p.m.	0,0097	urme	1,685

As, Cr sub 1 p.p.m.

Ca, Mg, Cd, Zn, Ni, Pb - lipsă .-

Concentrarea acidului fosforic se poate realiza la conținutul impus de utilizările ulterioare ale acestuia . Odată cu creșterea concentrației și implicit și a temperaturii , fluorul și clorul se degajă ca urmare a dependenței proporționale a tensiunilor lor de vapori de parametrii menționați .

Lucrările de laborator au arătat că prin concentrarea acidului la 85 % , conținutul de fluor scade sub 100 p.p.m. iar cel de clor este și mai mic , 3 - 5 p.p.m. Concentrând și mai mult acidul la 89 % , conținutul de fluor nu depășește 50 p.p.m. , iar clorul se elimină complet .

Pentru a putea aprecia calitatea produsului obținut , în tabela nr. 34 - se prezintă comparativ compoziția chimică a unor acizi fosforici , de diferite proveniențe .

Din examinarea acestuia , se desprind următoarele :

- acidul fosforic obținut conform cercetărilor efectuate este calitativ superior acidului alimentar ( GOST 10678 - 63 ) și cu excepția conținutului de fier mai mare , este aceeași cu a reactivului Merck sau a produsului fabricat de Haifa Chemicals prin extracție cu diizopropileter ;
- printr-o purificare mai avansată , utilizând la faza de spălare a extractului organic o cantitate mai mare de apă demineralizată , conținutul de fier poate fi micșorat pînă la 20 p.p.m. ;
- reducerea conținutului de fluor, dacă este necesar , se poate realiza printr-o concentrare mai avansată , de exemplu la 89 %  $H_3PO_4$  , iar ionul  $SO_4^{2-}$  poate fi

.. // ..

Compoziția chimică a acidului fosforic obținut prin extracție

cu n-butanol, în comparație cu a produselor similare din import .-

Compoziția chimică	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> purificat (pilot)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> pentru fabricarea NH <sub>4</sub> HPO <sub>4</sub> necesar biosintezei	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> alimentară GOST 10678 - 63	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> reactiv merck	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> purificat cu solventi Haifa Chemicals
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ( P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) min.	85 ( 61,6 )	85 ( 61,6 )	69,96 ( 50,7 )	85,0 ( 61,60 )	85 ( 61,6 )
SO <sub>4</sub>	0 - 1,5	nemenționat	< 200 p.p.m.	< 50 p.p.m.	< 80 p.p.m.
K	< 100 p.p.m.	< 100 p.p.m.	nemenționat	nemenționat	< 42 p.p.m.
Cl	3 - 5 p.p.m.	nemenționat	< 200 p.p.m.	< 2 p.p.m.	< 20 p.p.m.
Fe	95 - 120 p.p.m.	nemenționat	< 100 p.p.m.	< 10 p.p.m.	< 50 p.p.m.
As	0,5 - 1 p.p.m.	< 2 p.p.m.	< 3 p.p.m.	< 1 p.p.m.	< 2,4 p.p.m.
Al	5 - 8 p.p.m.	nemenționat	nemenționat	nemenționat	nemenționat
Cr	0,5 - 1 p.p.m.	nemenționat	nemenționat	nemenționat	nemenționat
Pb	< 0,5 p.p.m.	< 1 p.p.m.	nemenționat	< 10 p.p.m.	nemenționat
Cd	< 0,5 p.p.m.	< 1 p.p.m.	nemenționat	< 5 p.p.m.	< 1,5 p.p.m.
Σ <sub>20</sub>	1,685	1,685	1,53	1,71	1,684

complet eliminat printr-o purificare suplimentară a extractului organic cu săruri de bariu .

4.- Schema propusă pentru realizarea procesului de purificare a acidului fosforic cu n-butanol , la fază industrială .-

Rezultatele cercetării la fază laborator verificate și completate prin experimentări pilot , permit întocmirea unei scheme tehnologice pentru transpunerea în instalație industrială a procesului de purificare a acidului fosforic prin extracție cu n-butanol .

Pe baza datelor obținute s-a stabilit fluxul tehnologic prezentat în fig. nr. 25 - care realizează o purificare avansată a acidului fosforic , corespunzător calitativ celor mai severe condiții impuse de industria alimentară și farmaceutică .

Parametrii optimi determinați , sînt pentru fazele studiate , următorii :

4.1.- Purificarea chimică de anioni .-

4.1.1.- Eliminarea arsenului .-

- temperatura :  $20 - 25^{\circ} \text{C}$  ;
- agent de precipitare : soluție 20 %  $\text{Na}_2\text{S}$  corespunzătoare unui exces de 400 - 500 % față de stoechiometric ;
- timp de reacție : 1 h ;
- adaos de cărbune activ  $1 \text{ kg/m}^3$  acid .

.. // ..

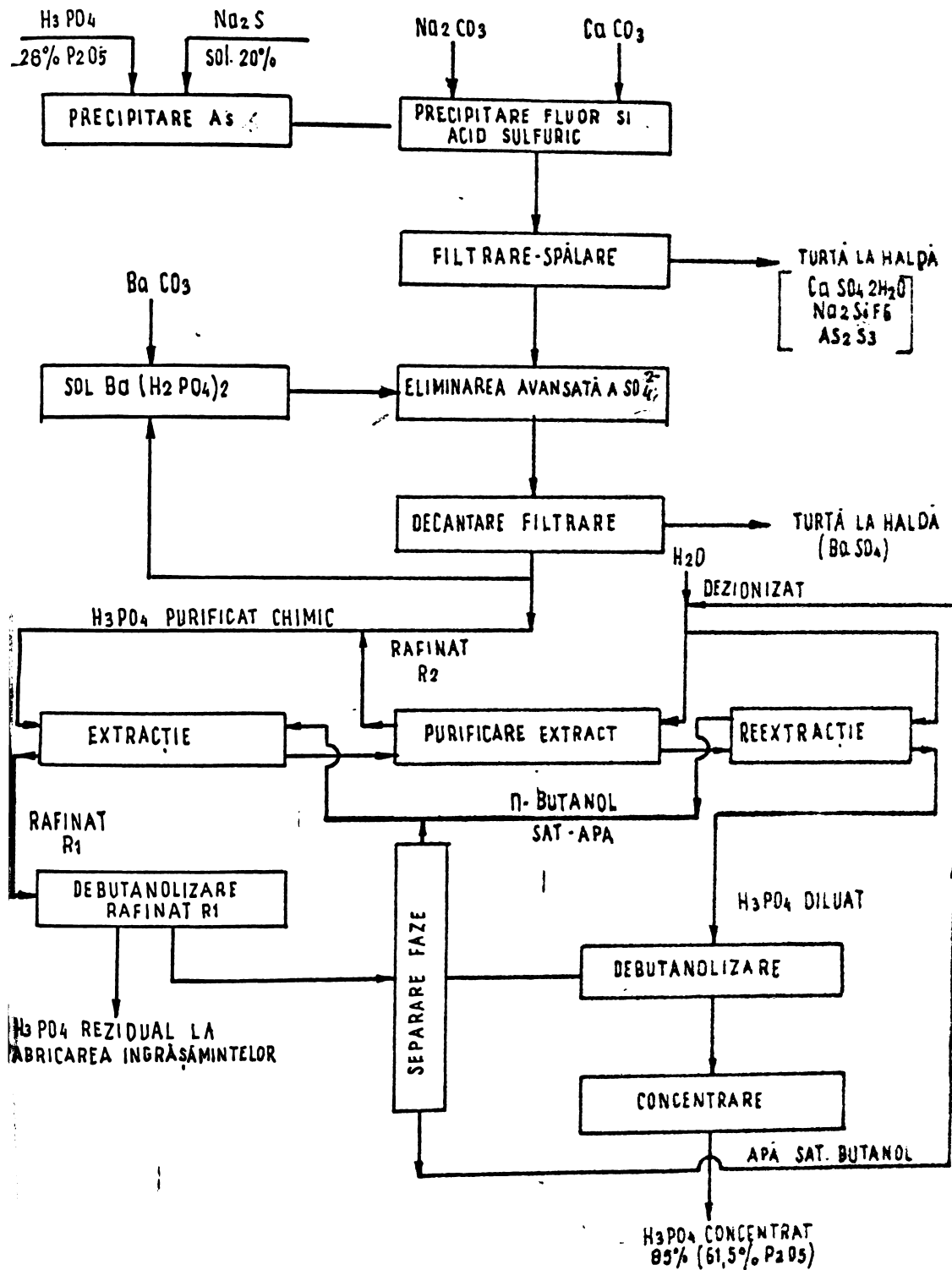


Fig. 25 Fluxul tehnologic privind fabricarea  $H_3PO_4$  de puritate avansată prin extracție cu n-butanol.

4.1.2.- Eliminarea fluorului și acidului sulfuric .-

- Se execută simultan ;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solid , utilizind un exces de 20 % ;
- $\text{CaCO}_3$  solid , în cantitate stoechiometrică ;
- temperatura :  $65 - 70^\circ \text{C}$  ;
- timpul necesar precipitării și creșterii cristalelor : 4 h ;
- filtrarea suspensiei de:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  se execută pe filtru continuu cu spălare .

4.1.3.- Eliminarea completă a acidului sulfuric .-

- $\text{BaCO}_3$  dizolvat în  $\text{H}_3\text{PO}_4$  în exces de 300 % față de necesarul obținerii  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ;
- cantitatea de agent de precipitare : 99 - 100 % față de stoechiometric ;
- temperatura :  $70 - 73^\circ \text{C}$  ;
- timp de precipitare și formare a cristalelor : 3 h ;
- timp decantare : 2 h ;

4.2.- E x t r a c ț i a .-

- tip utilaj : extractor mixer settler ;
- n-butanol saturat cu apă ;
- raport de extracție solvent : acid = 4 : 1 în volume ;
- unități de extracție = 12 ;
- temperatura de lucru  $15 - 25^\circ \text{C}$  , fără să depășească aceste valori ;

.. // ..



- timpul de agitare per unitate : maxim 2 minute ;
- timpul de decantare pe unitate : 5 - 6 minute ;
- viteza periferică a agitatorului : 1,7 - 2 m/sec. ;

#### 4.3.- Purificarea extractului de cationi.-

- tip utilaj : extractor " mixer settler " cu tub ridicător ( draw tub ) ;
- eliminarea cationilor prin spălare cu apă deionizată ;
- raport volumetric extract : apă, 20 - 22 : 1 ;
- unități de extracție : 6 ;
- timpul de agitare : sub 1 minut ;
- timpul de decantare : 6 - 8 minute ;
- temperatura : 20 - 25<sup>o</sup> C pentru a evita formarea emulsiilor stabile ;
- viteza periferică a agitatoarelor : 0,7 - 1,0 m/sec.;
- rafinatul R<sub>2</sub> rezultat se recirculă la extracție ;
- fracția extrasă inclusiv spălarea : 74 - 75 % din P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - ul introdus în proces .

#### 4.4.- Separarea acidului fosforic pur .-

- s-a ales varianta de reextracție cu apă deionizată saturată în butanol ;
- tip utilaj : mixer settler ;
- raportul volumetric extract spălat : apă = 4,8 - 5 : 1 ;
- unități de extracție : 18 ;

.. // ..

- temperatura 20 - 25° C ; sub această valoare separarea fazelor în compartimentul de decantare este dificilă ;
  - timpul de agitare - decantare același ca la extracție ;
  - viteza periferică a agitatoarelor din primele 12 unități de extracție cca 2 m/sec. și 0,85 - 1 m/sec. pentru restul de 6 unități ;
  - acidul fosforic rămas în n-butanolul saturat cu apă se recirculă odată cu acesta la extracție .
- Separarea n-butanolului din acidul fosforic pur , din acidul fosforic epuizat  $R_1$  , precum și concentrarea primului sînt operații unitare cunoscute și nu au constituit o preocupare în cadrul acestei lucrări .

CAPITOLUL IV.-  
=====

C O N C L U Z I I .-  
=====

Creșterea necesarului de acid fosforic corespunzător calitativ celui obținut prin procedeul termic , concomitent cu diversificarea domeniilor de utilizare și implicit a exigențelor de calitate , au determinat efectuarea de cercetări în vederea stabilirii unei tehnologii economice de purificare .

1.- Lucrarea a avut drept scop :

- stabilirea posibilității utilizării solventilor organici în procesul de purificare , prin extracție lichid - lichid , a acidului fosforic fabricat după procedeul umed de descompunere a rocilor fosfatice cu acid sulfuric ;
- obținerea unui acid fosforic , comparabil calitativ cu cel fabricat după procedeul termic , care să corespundă necesităților diferite ale consumatorilor , eliminându-se astfel importul ;
- elaborarea unei tehnologii flexibile și economice, specifice țării noastre importatoare de fosforite, de cele mai multe ori de calitate inferioară ;
- utilizarea unui solvent care se fabrică în țară , la un preț de cost cât mai mic .

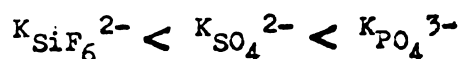
.. // ..

2.- S-a stabilit coeficientul de distribuție al acidului fosforic , ca unul din factorii importanți la alegerea solventului , utilizând alcooli , cetone , esteri , lucrările realizate cu primele două clase de solvenți fiind prioritare <sup>78</sup> , <sup>100</sup> și în același timp originale <sup>205</sup> - <sup>210</sup> .

3.- Valoarea coeficientului de distribuție crește cu concentrația acidului și depinde de natura solventului , stabilindu-se o relație matematică între acesta și numărul de atomi de carbon ai alcoolului . Cele mai bune rezultate s-au obținut în ordine descrescândă cu : metiletiletone , alcool n-butilic , alcool amilic terțiar , alcool izoamilic , tributilfosfat și ciclopentanonă .

4.- Pentru primii patru solvenți s-au determinat și coeficienții de distribuție ai impurităților anionice și cationice care însoțesc inevitabil acidul fosforic .

Valoarea acestora crește în seriile :



și respectiv



5.- S-au determinat echilibrele de faze în sistemele : acid fosforic - apă - n-butanol , acid fosforic - apă - alcool amilic terțiar și acid fosforic - apă - alcool izoamilic , stabilindu-se curba binodală

.. // ..

și liniile conjugate la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , date prioritare  $78$ ,  $100$ , nemenționate în literatura de specialitate în momentul începerii cercetării. Pe baza lor s-au trasat diagramele ternare, precum și curbele de distribuție și selectivitate necesare la calculul parametrilor de lucru.

- 6.- Studiul a arătat că alcoolii n-butilic și izoamilic sînt cei mai selectivi față de acidul fosforic. În plus alcoolul izoamilic prezentînd o zonă eterogenă mare, face posibilă utilizarea și obținerea unui acid fosforic de concentrație mai mare, la care se adaugă avantajul unei solubilități reduse în extract și rafinat.
- 7.- Cercetările detaliate, care să fundamenteze tehnologic realizarea unei instalații industriale, s-au efectuat însă cu n-butanol. Alegerea este motivată, pe lângă accesibilitate și preț de cost, de faptul că la valori egale ale factorului de selectivitate, concentrația în  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a fazei organice este mai mare, ceea ce conduce la utilizarea unei cantități mai mici de solvent.
- 8.- Cu ajutorul diagramei de echilibru ternar acid fosforic - apă - n-butanol s-a calculat cantitatea minimă și maximă de solvent, precum și numărul de unități de extracție teoretice, utilizînd n-butanol anhidru sau saturat în apă.

.. // ..



- 9.- Datele rezultate din calcul au fost verificate și îmbunătățite prin lucrări de laborator care au reprodus extracția continuă în contracurent . Pe baza valorilor obținute practic și cu ajutorul formulelor de calcul am dimensionat și s-a construit instalația pilot , formată din șase extractoare tip mixer - settler , luate în serie , fiecare cu trei unități de extracție .
- 10.- Acidul fosforic diluat cu 28 - 30 %  $P_2O_5$  se extrage în n-butanol anhidru cu randamente de 90 - 92 % stabilindu-se o proporționalitate între acesta și concentrația acidului . În aceste condiții gradul de purificare de anioni este nesatisfăcător , fiind de numai 25 % pentru  $SO_4^{2-}$  și 45 % pentru  $F^-$  : în schimb cationii sînt eliminați în proporție de 85 - 100 % .
- 11.- Eliminarea avansată a anionilor se poate realiza fie printr-o purificare chimică suplimentară a extractului organic , fie a acidului fosforic inițial . În acest din urmă caz s-a perfecționat și îmbunătățit procesul de purificare chimică aplicat curent prin realizarea precipitării simultane a  $F^-$  și  $SO_4^{2-}$  .
- 12.- Folosirea n-butanolului saturat cu apă conduce la fracții extrase de  $P_2O_5$  mai mici , 78 - 80 % , în schimb gradul de purificare , atât pentru anioni cît și pentru cationi este mai mare .

.. // ..

- 13.- Indepărtarea suplimentară a cationilor , îndeosebi a fierului , care prezintă cel mai mare coeficient de distribuție , se poate realiza prin spălarea extractului cu apă deionizată .
- 14.- Față de datele stabilite prin calcul grafic și lucrări de laborator , cercetarea în fază pilot a arătat că pentru atingerea performanțelor optime este necesar ca atât în cazul n-butanolului anhidru cât și a celui saturat cu apă , să se mărească numărul de unități de extracție și cantitatea de n-butanol .
- 15.- Separarea solventului prin distilare azeotropă , deși prezintă avantaje economice importante , nu poate fi luată în considerare atunci când se cere un acid de puritate mare , deoarece există pericolul impurificării sale cu produșii rezultați din reacția de esterificare a n-butanolului .
- 16.- Pentru asigurarea menținerii calității acidului , separarea sa din faza organică se poate realiza prin reextracție cu apă deionizată , urmînd ca eliminarea n-butanolului și concentrarea să se efectueze în utilaje confecționate din materiale de construcție adecvate , de exemplu aliaje de nichel tip Hastelloy C .
- 17.- Studiul reextracției acidului fosforic a arătat că această operație , asemănătoare extracției , se poate realiza în aceleași extractoare mixer - settler și depinde de temperatura și intensitatea agitării .

18.- Cercetarea la fază pilot , de lângă parametri optimi , a stabilit unele caracteristici ale extractorului mixer - settler cum ar fi : forma și dimensiunile unității de extracție , intensitatea agitării , productivitatea , furnizând totodată datele necesare proiectării acestuia , ceea ce nu este posibil numai prin lucrări de laborator .

19.- In funcție de parametri de lucru și proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor , a fost necesară calcularea și realizarea a două tipuri de extractoare mixer - settler , din care unul original cu formă trapezoidală și " tub ridicător " ( " draw tub " ) neutilizat dină în prezent la purificarea acidului fosforic prin extracție lichid - lichid .

20.- Acidul fosforic obținut conform cercetării este calitativ superior acidului alimentar ( GOST 10678 - 63 ) și asemănător cu cel fabricat industrial prin extracție cu diizopropileter .

Cercetarea întreprinsă , din care o parte face obiectul a trei brevete înscrise în țară <sup>205 - 207</sup> și în străinătate <sup>208 - 220</sup> , a permis elaborarea schemei tehnologice originale de obținere a acidului fosforic pur și concentrat prin extracție cu n-butanol ( fig.nr.25 ) și a constituit documentația tehnică de proiectare a instalației industriale în curs de realizare pe una din platformele de înfrățiminte chimice .-

.. // ..



B I B L I O G R A F I E  
=====

1. Treybal , R.E., Liquid Extraction , Ed. McGraw - Hill Book Company , New York - 1963 .-
2. Larian , M.E., Fundamentals of Chemical Engineering Operations , Ed.Constable and Company , Londra - 1953 .-
3. Alders , L. Liquid - Liquid Extraction , Ed.Elsevier Publishing Company , New York , 1961 .-
4. Pratt , H.R.C., Countercurrent Separation Processes , Ed. Elsevier Publishing Company , New York - 1967'
5. Marsden , C., Solvents Manual , Ed.Elsevier Publishing Company , New York - 1968 .-
6. Slack , A.V., Phosphoric Acid , Ed.Marcel Dekker , Inc., New York - 1968 .-
7. x x x Technical - Bulletin - Phosphoric acid electro-thermals vs. Wet process .-
8. Treybal , R.E., Ind.Eng.Chemistry 47 , no.3 - 1955 - p.536 .-
9. Treybal , R.E., Ind. Eng. Chemistry 53 , 1961 , p.161.-
10. Hanson , C., Kaye , D.A., Chem. Proc. Eng. 44, 1963 , p.27.-
11. Hanson . C., Kaye , D.A., Chem. Proc. Eng. 44, 1963 , p.651.-
12. Hanson , C., Kaye , D.A., Chem. Proc. Eng. 45, 1964 , p.415.-
13. Hanson , C., Chem.Engineering , 75 , aug.26 , 1965 , p.76 .-
14. Hanson , C., Brit. Chem. Eng. 10, 1965 , p.34 .-
15. Vashist , P.N., Beckmann , R.B., Ind.Eng. Chemistry 60 , no.11 , 1968 , p.43 .-
16. Mizrahi , J., Barnea , E., Process Enng. , 1973 , p.60 .-

.. // ..

17. Akell , R.B., Chem. Eng. Progress 62 , no.9 , 1966 , p.50 .-
18. Reman , G.H., Chem. Eng. Progress 62 , no.9 , 1966 , p. 56.-
19. Treybal , R.E., Chem. Eng. Progress 62 , no.9 , 1966 , p.67.-
20. Skelland , A.H.P., Cornish , A.R.H., Can. J. Chem.Eng. , 43 ,  
1965 , p. 320 .-
21. Ellis , S.R.M., Alfonso , C., Brit.Chem.Eng. 8 , 1963, p.238.-
22. Vashist , P.N., Beckmann , R.B., Ind. Eng. Chem. 59 , no.11 ,  
1967 , p.75 .-
23. Tierney , J.W., Bruno , J.A., A.I.Ch.E.J. 13 , no.3 , 1967 -  
p.556 .-
24. Kagan , S.Z., Kovalev , Y.N., Him.Prom. 42 , no.3 , 1967 ,  
p. 594 .-
25. Kovalev , Y.N., Kagan , S.Z., J.Prike . Him. 39 , no.7 ,  
1966 , p. 1513 .-
26. Pratt , H.R.C. , Ind.Engng. Chem.Proc. Des. Dev. 14 , no.1 ,  
1975 , p.74 .-
- 27.- Thornton , J.D., Industrial Chemist , 39 , 1963 , p. 39 .-
28. Mizrahi , J., Proceedings International Solvent Extraction  
Conference ISEC 74 , vol.1 , p.141 -  
(Society of Chemical Industry , London 1974 )
29. Gosfrey , J.C., Hanson , C., Slater , M.J., Chemistry  
and Industry , 3 sept. 1977 , p. 713 .-
30. Pratt , H.R.C., Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 15 , no.1 .  
1976 , p. 14.-
31. Pratt , H.C.R., Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 15 , no.4 ,  
1976 , p.544 .-
32. Rice , N.M., Chemistry and Industry , 3 sept. 1977 , p.719.-

33. Marcus , Y., Hoffman , E., Kertes , A.S., J.inorg. nucl.  
chem. 35 , 1971 , p.863 .-
34. Prochazka , J., Landau , J. Chem. Proc. Eng. 48 , 1967 , p.51.
35. Roche , E.C., Brit.Chem.Eng. 16 , 1971 , p.821 .-
36. Korchinsky , W.J., Can. J. Chem. Eng. 52 , no.4 , 1974 ,  
p.468 .-
37. Z urcher , H.E., Chemistry and Industry , no.16, 1976, p.683.
38. Bergdorf , J., Marek , J., Chem.Ing. Techn. 50 , no 2 ,  
1978 , p. 131 .-
39. Schreiner , H., Chem. Ztg., Chem. Apparatur , 91 , no.18 ,  
1967 , p. 667 .-
40. Schreiner , H., Chem. Ztg. Chem. Apparatur , 93 , no.24 ,  
1969 , p.971 .-
41. Bezdol , L.S., Bronstein , B.I., Jurnal Prikladnoi Himii  
no.2 , 1960 , p. 323 .-
42. Kişinevski , M.F., Jurnal Prikladnoi Himii no.5 , 1963 ,  
p.1008 .-
43. Bailes , P.J., Hanson , C., Hughes , M.A., Chemical  
Engineering , mai 10 , 1976 , p.115 .-
44. Bailes , P.J., Hanson , C., Hughes , M.A., Chemical  
Engineering , ian.19 , 1976 , p. 86 .-
45. Breuer , M.E., Yoon , C.Y., Jones , D.P., Chem. Eng. Progress  
73 , 1977 , p. 95 .-
46. Szabo , T.T., Lloyd , W.A., Cabbon , M.P., Chem. Eng.  
Progress 60 , 1964 , p. 66 .-
47. Golfnka , Z.S., Jurnal Prikladnoi Himii 38 , no.2 , 1965 ,  
p. 271 .-

.. // ..

48. Sokin , I.N., Jurnal Prikladnoi Himii 35 , no.1 , 1962 ,  
p. 190 .-
49. Grimberg , A.A., Jurnal Neorganiceskii Himii 5 , 1960 ,  
p. 738 .-
50. Jarovski , F.G., Jurnal Neorganiceskii Himii , 6 , 1961 ,  
p. 1466 .-
51. Seaton , W.H., Geankoplis , C.I., Am. Inst. Chem. Eng. J.  
no. 9 , 1959 , p. 379 .-
52. Von Berg , R.L., Wiegandt , H.F., Chemical Engineering ,  
iunie 1952 , p. 185 .-
53. Skelland , A.H.P., Ind. Eng. Chem. 53 , no.10 , 1961 , p.799.
54. Selker , A.H., Sleicher , C.A. , Canad. J.Chem. Engng. 43 ,  
1965 , p.298 .-
55. Kneule , F., Nence , J., Chemie - Ing.- Techn. 35 , 1963 ,  
p.851 .-
56. Anderes , G., Chemie - Ing.- Techn. 34 , 1962 , p.597 .-
- 57.- Baird , M.H.I., Canad. J. Chem. Engng. 46, 1966 , p. 249 .-
58. Korchinsky , W.J., Azimzadeh - Khatayloo , S., Chem.Engng.  
Science 31 , 1976 , p.871 .-
59. Misek , T., Coll. Czech. Chem. Comm. 32 , 1967 , p.4018 .-
60. Misek , T., Marek , J., Brit.Chem.Engng. 15, 1970 , p.202 .-
61. Kan Kimura - Bulletin of the Chemical Society of Japan , 33 ,  
no.8 , 1960 , p. 1038 .-
62. Peterson , C.H., Beyer , H.G., A.I.Ch.E. Journal no. 2 ,  
1956 , p.38 .-
63. Askew , W.S., Ind.Eng. Chen. Proc. Des.Des. 5, no. 3 ,  
1966 , p. 268 .

.. // ..

64. Sharp , B.M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des.Dev. 4, 1965, p.49.-
65. Belter , A.P., Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 6, 1967, p.36.-
66. Neuberger , R., Chem.Engng. Progress, mai , 1958 , p.93 .-
67. Blaquiers , G., L'ind. chimique , no.597 martie , 1956, p.63.-
68. Bezdel , L.S., Bronstein , D.I., J.Prik. Himii , no.2 ,  
1960 , p. 323 .-
69. Vigneron , M., Chimie et Industrie - Génie Chimique - 76 ,  
no.6 , 1955 , p. 161 .-
70. Prugnard , J. Chimie et Industrie - Génie Chimique 103 ,  
no.12 , iulie 1970 , p.1535 .-
71. Todd , D.B., Chem.Eng. iulie 1962 , p.256 .-
72. Wankat , Ph.C., Ing. Eng. Chem. Fundam. 12 , no.3 , 1973 ,  
p. 372 .-
73. Simonis , H., Chem. Ztg. , Chem.App. 95 , no.12 , 1971 ,  
p. 562 .-
74. Muldagaliev , Kh.D., Tanasheva , M.R., Him. Him. Tekhnol.  
no.1 , 1970 , p. 91 .-
75. Mc.Cullough , J.F., Chem. Eng. no. 26 , dec.6 , 1976, p.101.-
76. Krupatkin , I.L., Shcherbakova , T.P., J.Prikl. Himii 43 ,  
no. 11 , 1970 , p.2428 .-
77. Krupatkin , I.L., Shcherbakova , T.P., J. Prikl. Himii 44 ,  
no.7 , 1971 , p.1652 .-
78. Moldoven , I., Man , M., Phosphorus and Potassium 12 ,  
1964 , p. 12 .-
79. Sato , T., J. Appl. Chem. , 15 , 1965 , p.10 .-
80. Sabaev , I.Ya., Shokin , I.N., Krashennnikov , S.A. ,  
J. Priklad. Himii 37 , 1964 , p. 579 .-

.. // ..

81. Moldovan , I., Man , M., Rev.Chimie no.3 , 1966 , p.144 .-
82. Moldovan , I., Man , M., Rev.Chimie no.2 , 1968 , p. 71 .-
83. Moldovan , I., Man , M., Rev.Chimie no.3 , 1967 , p.133 .-
84. Moldovan , I., Man , M., Munteanu , M., rev. Chimie no.2 ,  
1972 , p. 75 .-
85. Baniel , A., Blumberg , R., Chimie et Industrie 78 , 1957 ,  
p. 327 .-
86. Blumberg , R., Brit.Chem.Engng. martie 1960 , p. 172 .-
87. Baniel , A., J. App. Chem. 8, 1958 , p.611 .-
88. Baniel , A., J. App. Chem. 9, 1959 , p.521 .-
89. Baniel , A., Blumberg , R., Alon , A., El-Roy , M. ,  
Chem. Engng.Progress 58, no.11 , 1962, p.100.
90. Baniel , A., Blumberg , R., Alon , A., Brit.Chem. Eng. 4,  
aprilie 1959 , p. 223 .-
91. Blumberg , R., Solvent Extr. Rev. no.1 , 1971 , p.93 .-
92. Ingham , J., Chemistry and Industry , 4 noemb., 1967 ,  
p. 1863 .-
93. Ingham , J., Chemistry and Industry 1967 , p.610 .-
94. Igal Raz , Chem. Engng. 10 iunie , 1974 , p.52 .-
95. Baniel , A., J.App. Chem. 8 , 1958 , p.611 .-
96. Baniel , A., J.App. Chem. 9 , 1959 , p. 521 .-
97. Araten , Y., Mathys , L., Blumberg , R., Chem. Age of  
India 16 , no. 5 , 1965 , p. 413 .-
98. Baniel , A., Bazevi , E., Blumberg , R., Lavie , S.,  
Heimann , S., J. Agric. Food Chem. 13 ,  
1965 , p. 88 .-
99. Barney , A., The Engineer 14 febr. 1974 , p. 33 .-

.. // ..

100. Kim , Y.K., Walters , H.W.Jr., Hatfield , J.D., J agr.  
Food Chem. 22 , no.6 , 1974 , p.1099 .-
101. McCullough , J.F., Leland , F.L., J. Agric. Food. Chem .,  
24 , no. 1 , 1976 , p. 180 .-
102. x x x Chemical Week 22 oct. 1966 , p. 43 .-
103. x x x Phosphorus and Potassium no. 69 , ian.- febr.  
1974 , p. 16 , 51 .-
104. x x x Phosphorus and Potassium no. 71 , mai - iunie  
1974 , p. 35 .-
105. x x x Informations Chimie no. 121 , 1973 , p. 152 .-
106. x x x Europ.Chem. News 2 iulie 1976 , p. 24 .-
107. x x x Phosphorus and Potassium no. 59 , mai - iunie  
1972 , p. 26 .-
108. x x x Phosphorus and Potassium no. 69 , ian.- febr. ,  
1974 , p. 41 .-
109. x x x Europ. Chem. News 21 noemb. 1975 , p. 32 .-
110. x x x Europ. Chem. News 28 febr. 1975 , p. 23 .-
111. x x x Europ. Chem. News 21 febr. 1975 , p. 21 .-
112. x x x Europ. Chem. News 31 mai 1974 , p. 20 .-
113. x x x Phosphorus and Potassium no. 82 , martie - aprilie  
1976 , p. 17 , 48 .-
114. x x x Phosphorus and Potassium no. 83 , mai - iunie  
1976 , p. 43 .-
115. Brevet R.F.G. 2.032.263 ( 1964 ) .-
116. Brevet francez 1.394.872 ( 1964 ) .-
- 117 . Brevet S.U.A. 3.124.413 ( 1961 ) .-
118. Brevet francez 1.134.532 ( 1962 ) .-

.. // ..

- 119. Brevet S.U.A. 3.367.738 ( 1968 ) .-
- 120. Brevet S.U.A. 3.573.005 ( 1971 ) .-
- 121. Brevet S.U.A. 3.338.674 ( 1967 ) .-
- 122. Brevet S.U.A. 3.318.661 ( 1967 ) .-
- 123. Brevet S.U.A. 3.556.739 ( 1970 ) .-
- 124. Brevet S.U.A. 2.885.265 ( 1959 ) .-
- 125. Brevet S.U.A. 3.073.677 ( 1968 ) .-
- 126. Brevet S.U.A. 2.880.063 ( 1959 ) .-
- 127. Brevet francez 1.292.338 ( 1962 ) .-
- 128. Brevet belgian 661.743 (
- 129. Brevet englez 959.732
- 130. Brevet englez 1.240.285
- 131. Brevet Israel 15.920 ( 1963 ) .-
- 132. Brevet Israel 635.282
- 133. Brevet R.F.G. 2.432.256 (1975 ) .-
- 134. Brevet R.F.G. 1.161.865 ( 1964 ) .-
- 135. Brevet R.F.G. 2.127.141 ( 1971 ) .-
- 136. Brevet englez 974.610 ( 1964 ) .-
- 137. Brevet belgian 644.142 ( 1964 ) .-
- 138. Brevet R.F.G. 2.032.263 ( 1972 a ) .-
- 139. Brevet R.F.G. 2.050.008 ( 1972 b ) .-
- 140. Brevet R.F.G. 2.050.406 ( 1972 c ) .-
- 141. Brevet S.U.A. 3.333.924 ( 1967 ) .-
- 142. Brevet R.F.G. 2.321.882 ( 1973 ) .-
- 143. Brevet R.F.G. 2.401.959 ( 1974 ) .-
- 144. Brevet R.F.G. 2.321.882 ( 1973 ) .-
- 145. Brevet R.F.G. 2.401.959 ( 1974 ) .-

.. // ..



146. Brevet S.U.A. 3.342.549 ( 1967 ) .-
147. Brevet S.U.A. 3.297.401 ( 1967 ) .-
148. Brevet japonais 74 , 31.594 ( 1974 ) ;  
C.A. 83 , no.8 , 1975 , 62.868 r .-
149. Brevet japonais 75 , 40.498 ( 1975 ) ;  
C.A. 83 , no.8 , 1975 , 62.835 q .-
150. Brevet japonais 74 , 45.895 ( 1974 ) ;  
C.A. 81 , no. 16 , 1974 , 93.561 n .-
151. Brevet japonais 74 , 45.897 ( 1974 ) ;  
C.A. 81 , no. 16 , 1974 , 93.562 v .-
152. Brevet japonais 74 , 45.896 ( 1974 ) s  
C.A. 81 , no. 16 , 1974 , 93.563 w .-
153. Brevet R.F.G. 2.321.882 ( 1973 )
154. Brevet japonais 73 , 51.891 ( 1973 ) ;  
C.A. 80 , no. 14 , 1974 , 73.532 z .-
155. Brevet japonais 73 , 17.494 ( 1973 ) ;  
C.A. 79 , no. 10 , 1973 , 55.514 g .-
156. Brevet japonais 72 , 15.460 ( 1972 ) ;  
C.A. 78 , no. 6 , 1973 , 32.161 e .-
157. Brevet japonais 75 , 07.794 ( 1975 ) ;  
C.A. 83 , no. 4 , 1975 , 30.426 z .-
158. Brevet japonais 75 , 01.995 , ( 1975 ) ;  
C.A. 82 , no. 26 , 1975 , 173.132 r .-
159. Brevet anglais 1.345.710 ( 1974 ) .-
160. Brevet R.F.G. 2.320.877 ( 1973 ) .-
161. Brevet francez 1.427.531 (

.. // ..

162. Brevet englez 1.112.033  
163. Brevet englez 1.142.713  
164. Brevet S.U.A. 3.556.735  
165. Brevet francez 2.182.055 ( 1973 ) .-  
166. Brevet francez 2.128.968 ( 1972 ) .-  
167. Brevet R.F.G. 2.127.141 ( 1971 ) .-  
168. Brevet R.F.G. 2.307.039 ( 1973 ) .-  
169. Brevet francez 2.039.917 ( 1971 ) .-  
170. Brevet francez 2.216.226 ( 1974 ) .-  
171. Brevet francez 1.531.487 ( 1967 ) .-  
172. Brevet francez 1.427.531 ( 1965 ) .-  
173. Brevet S.U.A. 3.367.749 ( 1968 ) .-  
174. Brevet S.U.A. 3.479.139 ( 1969 ) .-  
175. Brevet S.U.A. 3.458.282 ( 1969 ) .-  
176. Brevet S.U.A. 3.298.782 ( 1967 ) .-  
177. Brevet S.U.A. 3.342.549 ( )  
178. Brevet S.U.A. 3.297.401  
179. Brevet S.U.A. 2.955.918 ( 1960 ) .-  
180. Brevet francez 1.387.492 ( 1964 ) .-  
181. Brevet francez 1.428.072  
182. Brevet canadian 974.610  
183. Brevet S.U.A. 3.072.461 (1964 ) .-  
184. Brevet francez 1.295.890 ( 1962 ) .-  
185. Brevet francez 1.292.338 ( 1961 ) .-  
186. Brevet francez 2.114.264 ( 1972 ) .-  
187. Brevet S.U.A. 1.929.442 ( 1953 ) .-  
188. Brevet R.F.G. 2.321.751 ( 1974 ) .-

.. // ..

189.	Brevet S.U.A.	3.707.357	( 1972 )	.-
190.	Brevet S.U.A.	2.885.265	( 1959 )	.-
191.	Brevet francez	1.518.774	( 1968 )	.-
192.	Brevet R.F.G.	2.050.008	( 1970 )	.-
193.	Brevet R.F.G.	2.032.263	( 1972 )	.-
194.	Brevet R.F.G.	2.053.885	( 1972 )	.-
195.	Brevet R.F.G.	2.229.602	( 1973 )	.-
196.	Brevet R.F.G.	2.050.406	( 1970 )	.-
197.	Brevet R.F.G.	2.047.261	( 1972 )	.-
198.	Brevet R.F.G.	2.041.394	( 1970 )	.-
199.	Brevet francez	2.056.042	( 1971 )	.-
200.	Brevet S.U.A.	3.684.438	( 1972 )	.-
201.	Brevet R.F.G.	2.101.759	( 1971 )	.-
202.	Brevet englez	1.337.668		
203.	Brevet englez	1.337.669		
204.	Brevet englez	1.342.344		
205.	Brevet R.S.R.	42.215	( 1962 )	.-
206.	Brevet R.S.R.	48.051	( 1965 )	.-
207.	Brevet R.S.R.	51.480	( 1966 )	.-
208.	Brevet R.D.G.	35.184	( 1968 )	.-
209.	Brevet India	85.425	( 1962 )	.-
210.	Brevet japonez	45.276	( 1970 )	.-
211.	Brevet englez	1.920.071	( 1966 )	.-
212.	Brevet belgian	694.302	( 1967 )	.-
213.	Brevet francez	1.588.211	( 1970 )	.-
214.	Brevet belgian	716.877	( 1968 )	.-
215.	Brevet R.F.G.	2.167.797	( 1972 )	.-

.. // ..

216. Brevet S.U.S.	3.574.535	( 1970 )	.-
217. Brevet englez	1.237.710	( 1968 )	.-
218. Breves Israel	30.194	( 1968 )	.-
219. Brevet Japonia	42.326	( 1968 )	.-
220. Brevet Italia	835.433	( 1968 )	.-
221. Brevet R.S.R.	68.632	( 1978 )	.-

... o o o ...