

Filip DONIGIEWICZ¹, Maciej WADOWSKI¹, Tomasz SKIBA¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

BADANIA NAD ZATĘŻANIEM EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO NA POTRZEBY OTRZYMYWANIA FOSFORANÓW PASZOWYCH

STUDY ON THE CONCENTRATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID FOR FEED PHOSPHATES RECEIVING REQUIREMENTS

Abstrakt: Kwas fosforowy jest bardzo ważnym surowcem wykorzystywanym w przemyśle chemii nieorganicznej, w szczególności do produkcji nawozów sztucznych oraz fosforanów paszowych. Obecnie najczęściej wykorzystywaną metodą produkcji kwasu fosforowego jest metoda mokra (proces dwuwodnianowy). Polega ona na działaniu kwasem siarkowym na mineralne fosforany, w wyniku czego powstaje ekstrakcyjny kwas fosforowy i fosfogips. Kwas fosforowy, który służy do przeróbki na nawozy sztuczne, nie wymaga oczyszczania, natomiast wszystkie inne zastosowania tego kwasu, szczególnie do otrzymywania fosforanów paszowych, wymagają usunięcia zanieczyszczeń kadmu, rtęci, ołowiu oraz arsenu. Zateżając ekstrakcyjny kwas fosforowy, nie tylko podnosimy stężenie tlenu fosforu(V), ale również pozbywamy się części zanieczyszczeń, pochodzących z surowców użytych przy jego produkcji. Badania prowadzono w celu uzyskania możliwie dużego stężenia kwasu fosforowego, który umożliwi wykorzystanie go do produkcji fosforanu jednowapniowego. Zateżanie kwasu fosforowego zmniejsza zawartość związków fluoru, krzemu i siarki. Badania nad zateżaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wykonano w warunkach laboratoryjnych. Wraz ze wzrostem stężenia tlenu fosforu(V) obserwowano wzrost pienienia się roztworu oraz ilości wydzielającego się gazowego tetrafluorku krzemu. Tak otrzymany zateżony kwas fosforowy wykorzystywano w eksperymentach otrzymywania fosforanu paszowego. Z badań wynika, że zastosowany kwas powinien być odpowiednio zateżony, użycie kwasu o mniejszych stężeniach sprawia, że otrzymany fosforan paszowy ma dużą wilgotność, co utrudnia dalsze wykorzystanie go w produkcji mieszanek paszowych.

Słowa kluczowe: zateżanie, ekstrakcyjny kwas fosforowy, fosforany paszowe

Kwas fosforowy jest jednym z ważniejszych produktów przemysłu nieorganicznego, który wykorzystuje się głównie do produkcji nawozów sztucznych oraz fosforanów paszowych. Szeroko stosuje się go jako surowiec w produktach chemii gospodarczej, przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, a także do wyrobu ochronnych powłok metali i kitów porcelanowych.

Kwas fosforowy w przemyśle otrzymuje się, wykorzystując dwie metody. Pierwszą z nich jest metoda termiczna, która dzieli się na jedno- i dwustopniową. Polega ona na utlenianiu fosforu w obecności nadmiaru powietrza do pięcioletku fosforu(V), a następnie uwodnieniu P_2O_5 do kwasu fosforowego. Drugą metodą produkcji H_3PO_4 jest metoda mokra, którą ze względu na stopień uwodnienia powstającego w procesie siarczanu wapnia dzieli się na anhydrytową, półwodnianową i dwuwodnianową [1]. Jest to metoda polegająca na działaniu kwasu siarkowego na surowiec fosforowy (apatyt, fosforyt). Podczas produkcji kwasu fosforowego tą metodą otrzymuje się jako produkt odpadowy fosfogips - siarczan wapnia o różnym stopniu uwodnienia i zanieczyszczeń pochodzących z surowca fosforowego, pozostałości surowca, który nie uległ rozkładowi oraz różnych półproduktów rozkładu. Fosfogips jest produktem trudnym do zagospodarowania. Jest stosowany

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

w budownictwie, drogownictwie, do produkcji siarczanu amonowego itp. Znane są również próby zastosowania go, ze względu na zawartość nieodmytego kwasu fosforowego, jako nawozu o małej zawartości fosforu w najbliższej okolicy zakładu produkcyjnego [2].

W wielu procesach przemysłowych wykorzystuje się kwas fosforowy o dużym stężeniu i małej zawartości zanieczyszczeń, jakie zapewnia metoda termiczna, jednakże ze względów technologicznych i ekonomicznych metoda ta została wyparta przez metodę mokrą, w której otrzymuje się tzw. ekstrakcyjny kwas fosforowy o stężeniu ok. 30% mas. P_2O_5 . To stężenie jest często niewystarczające, dlatego też kwas poddaje się dalszej obróbce, polegającej na jego zateżeniu, które prowadzi się za pomocą bezprzeponowego ogrzewania gorącymi gazami spalinowymi w aparatach o konstrukcji podobnej do aparatów Gaillarda lub ogrzewając kwas przeponowo w wyparce Svensona. Proces zateżenia jest kłopotliwy i kosztowny ze względu na zużytą energię i silne właściwości korozyjne kwasu [2].

Przy produkcji fosforanów paszowych duże znacznie, ze względu na zawartość zanieczyszczeń w końcowym produkcie, ma rodzaj użytego kwasu. W zależności od zastosowanego surowca ekstrakcyjny kwas fosforowy charakteryzuje się zmienną ilością zanieczyszczeń, nieporównywalnie większą niż kwas fosforowy wyprodukowany metodą termiczną, który może być bezpośrednio użyty do produkcji soli fosforanowych, przeznaczonych do celów paszowych. Ekstrakcyjny kwas fosforowy, głównie ze względu na zbyt dużą zawartość fluoru, siarczanów oraz arsenu, przed zastosowaniem do produkcji fosforanów paszowych musi zostać oczyszczony.

Metodyka badań

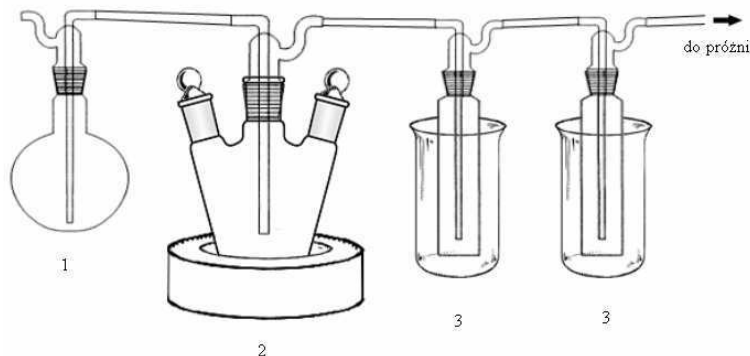
W badaniach jako surowce wykorzystywano przemysłowo otrzymane ekstrakcyjne kwasy fosforowe o następujących stężeniach [% mas.] P_2O_5 : 24,98, 41,63 oraz 49,88.

We wszystkich próbkach oznaczono zawartość fosforu jako pięcioletku fosforu(V) zgodnie z Polską Normą PN-ISO 3706:2002, następnie oznaczono gęstość kwasów fosforowych za pomocą piknometru Gay-Lussaca. Powyższe dane wykorzystywano do obliczenia odpowiedniej objętości wody, która odparowując pozwoliłaby osiągnąć stężenie 61% mas. P_2O_5 .

Próbkę kwasu fosforowego o objętości 1500 cm³ oraz dodatki (CaO (26,25 g) i SiO₂ (23,72 g), pozwalające na równoczesne usunięcie zanieczyszczeń F⁻, SO₄²⁻ z kwasu fosforowego), ogrzewano w reaktorze trójściżym, połączonym z dwiema płuczkami. Płuczki zestawiono w układzie szeregowym chłodzonym wodą. Do reaktora podłączono „płuczkę bezpieczeństwa” zapobiegającą wydostaniu się mieszaniny poza układ, jeżeli wystąpi niedrożność przewodów aparatury spowodowana przez osadzanie się krzemionki (rys. 1). Roztwór ogrzewano do momentu uzyskania wcześniej obliczonej objętości mieszaniny. Po ochłodzeniu roztworu produkt przeniesiono do lejów Imhoffa w celu sedymentacji osadu. Tak zateżony i oddzielony od osadu kwas analizowano na zawartość fosforu zgodnie z Polską Normą PN-ISO 3706:2002.

Otrzymany ekstrakcyjny zateżony kwas fosforowy wykorzystywano do wytwarzania fosforanu jednowapniowego. W eksperymentach otrzymywania fosforanów paszowych zbadano wpływ stężenia P_2O_5 w kwasie na zawartość zanieczyszczeń oraz wilgotność produktu. Fosforany paszowe otrzymywano w warunkach laboratoryjnych metodą niskotemperaturową, neutralizując kwas fosforowy tlenkiem oraz węglanem wapnia,

poprzez ucieranie w młynku porcelanowym [3, 4]. Oznaczanie siarczanów wykonano zgodnie z Polską Normą PN-93/C-84300.11 Metody badań soli fosforowych - Oznaczanie zawartości siarczanów, natomiast zawartość fluoru badano, wykorzystując jonoselektywną elektrodę firmy ORION.

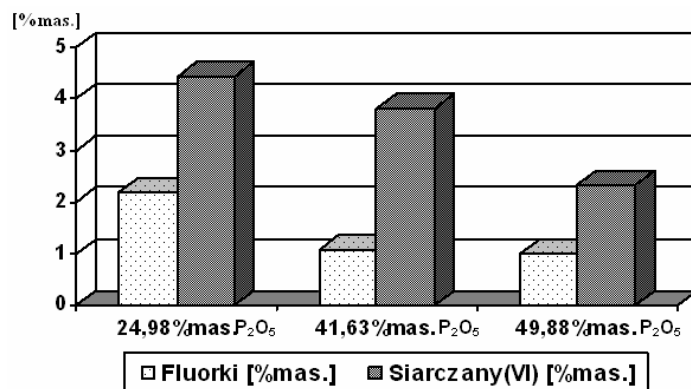


Rys. 1. Schemat aparatury do zatężania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego: 1 - „płuczka bezpieczeństwa” o poj. 1000 cm³, 2 - reaktor trójszyjny o poj. 2000 cm³ wraz z koszem grzejnym, 3 - płuczka o poj. 500 cm³ z płaszczem chłodzącym o poj. 2000 cm³

Fig. 1. Diagram of equipment for the condensation of wet process phosphoric acid: 1 - „safety washer” vol. of 1000 cm³, 2 - three-neck reactor vol. of 2000 cm³ with a basket heater, 3 - washer vol. of 500 cm³ with the cooling jacket vol. of 2000 cm³

Wyniki

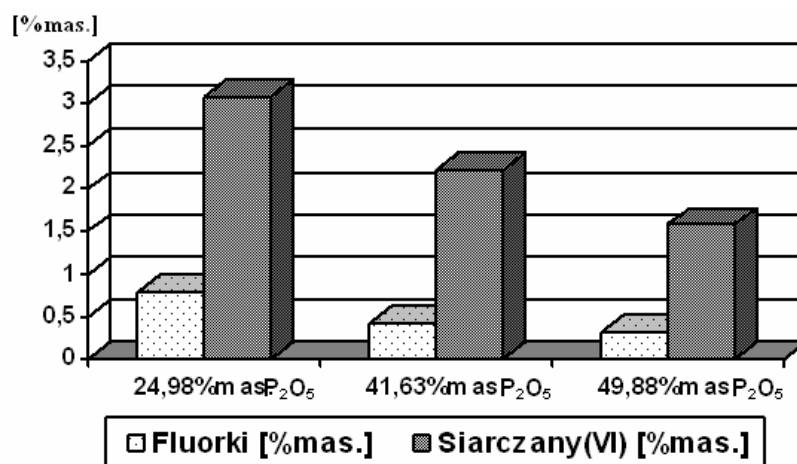
Badane kwasy fosforowe charakteryzowały się bardzo zróżnicowaną zawartością siarczanów(VI) od 2,32 do 4,44% mas. oraz fluorków od 0,993 do 2,18% mas. Największą zawartość zanieczyszczeń stwierdzono w kwasie o stężeniu P₂O₅ równym 24,98% mas. (rys. 2).



Rys. 2. Zestawienie zawartości siarczanów [% mas.] i fluoru [% mas.] w badanych kwasach fosforowych o różnym stężeniu P₂O₅ przed ich zatężaniem

Fig. 2. Summary of the contents of sulfates [mass %] and fluorine [mass %] in analyzed phosphoric acids of different concentrations of P₂O₅ before their condensation

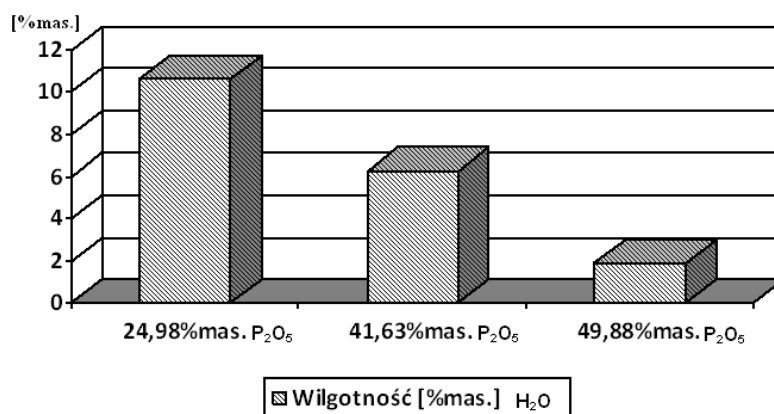
Badania wykazały, że kwasy fosforowe po zatężeniu zawierają znacznie mniej zanieczyszczeń. Zawartość siarczanów(VI) wynosi odpowiednio w zatężonych kwasach od 1,58 do 3,08% mas., natomiast fluorków od 0,318 do 0,78% mas. (rys. 3).



Rys. 3. Zestawienie zawartości siarczanów [% mas.] i fluorków [% mas.] w badanych kwasach fosforowych o różnym stężeniu P_2O_5 po ich zatężeniu

Fig. 3. Summary of the contents of sulfates [mass %] and fluorine [mass %] in analyzed phosphoric acids of different concentrations of P_2O_5 after their condensation

Wzrost stężenia pięciotlenku fosforu(V) w zatężonym kwasie spowodował spadek wilgotności w próbkach fosforanu jednowapniowego otrzymanego z badanych kwasów (rys. 4).



Rys. 4. Zestawienie zawartości wilgotności w próbkach fosforanu jednowapniowego wyprodukowanego z kwasów fosforowych o różnym stężeniu P_2O_5

Fig. 4. Summary of moisture content in samples of monocalcium phosphate produced from phosphoric acids of different concentrations of P_2O_5

Zestawienie wyników zatężania kwasów fosforowych

Tabela 1

Summary of the results of phosphoric acid condensation

Table 1

Zawartość P ₂ O ₅ w kwasie fosforowym		Zawartość zanieczyszczeń w kwasie fosforowym			
		Siarczany		Fluorki	
Jednostka	% mas. P ₂ O ₅	% mas. SO ₄	Stosunek [%] SO ₄ /P ₂ O ₅	% mas. F	Stosunek [%] F/P ₂ O ₅
Przed zatężaniem	24,98	4,44	17,77	2,18	8,73
	41,63	3,82	9,18	1,07	2,57
	49,88	2,32	4,65	0,99	1,98
Po zatężaniu	24,98	3,08	12,33	0,78	3,12
	41,63	2,21	5,31	0,42	1,01
	49,88	1,58	3,17	0,32	0,64
Zmiana zawartości zanieczyszczenia	24,98	30,63	30,63	64,22	64,22
	41,63	42,15	42,15	60,93	60,93
	49,88	31,90	31,90	67,98	67,98

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zatężanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z jednoczesnym usuwaniem zanieczyszczeń poprzez zastosowanie tlenków wapnia i krzemu pozwala na zmniejszenie ich ilości.
2. Wraz ze wzrostem stężenia kwasu maleje zawartość siarczanów(VI), co umożliwia wykorzystanie go do produkcji fosforanów paszowych.
3. Zatężanie kwasu powoduje zmniejszenie zawartości wody w próbce fosforanu jednowapniowego, co poprawia jego właściwości mechaniczne i umożliwia dalsze wykorzystanie w produkcji mieszanek paszowych.
4. Badania wykazały, że dodatek tlenku wapnia oraz tlenku krzemu pozwala oczyścić zatężony kwas z fluorków o 60,93÷67,98% oraz z siarczanów od 30,63 do 42,15%.

Literatura

- [1] Kępiński J.: Technologia chemiczna nieorganiczna. PWN, Warszawa 1975.
- [2] Schroeder J.: Technologia związków fosforowych. PWN, Warszawa 1955.
- [3] Hoffmann J., Hoffmann K. i Borowiec M.: Przem. Chem., 2009, **88**(4), 380-384.
- [4] Hoffmann J., Hoffmann K., Borowiec M. i Huculak M.: Polish J. Chem., 2009, **11**(1), 16-19.

STUDY ON THE CONCENTRATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID FOR FEED PHOSPHATES RECEIVING REQUIREMENTS

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: Phosphoric acid is a very important raw material used in inorganic chemistry, in particular for the production of chemical fertilizers and fodder phosphates. Currently most used method is the production of phosphoric acid by the wet method (dihydrate process). This would involve action on the mineral phosphates with sulfuric acid, result of this process is wet process phosphoric acid and phosphogypsum. Phosphoric acid, which is used for treatment for fertilizers does not require cleaning, and all other uses of this acid, especially to receive the feed phosphates, require the removal of pollutants to a greater or lesser extent. Condensation of wet process

phosphoric acid not only increase the concentration of phosphorus oxide(V), but also disposes the part of the pollutants coming from raw materials used in its production. The study was conducted for obtaining the high concentration of phosphoric acid, which allows it to use in the manufacture of monocalcium phosphate. Condensation of the phosphoric acid reduced the content of fluorine, silicon and sulphur compounds. Studies on the condensation of the wet process phosphoric acid were performed in the laboratory. With the increase in the concentration of phosphorus oxide(V) observed an increase in the foaming solution and the quantity of gas evolved silicon tetrafluoride. The latter condensed phosphoric acid was used in the experiments for obtaining feed phosphate. The research shows that the acid used should be concentrated, the use of lower concentrations of acid, making obtained feed phosphate has received high humidity which makes it difficult to continue to use it in the production of compound feed.

Keywords: concentration, wet process phosphoric acid, feed phosphates