

Jakub ZIELIŃSKI¹, Monika GRYGIEL¹, Magdalena BRAUN-GIWERSKA¹
Marta PORWOŁ¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA^{1*} i Krystyna HOFFMANN²

USUWANIE WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ Z EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO

REMOVAL OF SELECTED CONTAMINANTS FROM WET PHOSPHORIC ACID

Abstrakt: Kwas fosforowy jest podstawowym surowcem do wytwarzania nawozów mineralnych zawierających w swoim składzie fosfor - zarówno nawozów jednoskładnikowych, jak i wieloskładnikowych NP i NPK. Ponadto, kwas fosforowy jest wykorzystywany w produkcji fosforanów paszowych, a także w przemysłach: spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Na skalę przemysłową kwas fosforowy jest wytwarzany w tzw. procesie ekstrakcyjnym, w którym surowce fosforowe (apatyty i fosforyty) roztwarzane są kwasami mineralnymi. W tej technologii większość zanieczyszczeń zawartych w skałach fosforytowych przedostaje się do produktu. Zanieczyszczenia zawarte w surowcach fosforowych to głównie SO_3 , F^- , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , Cd , As , Hg , Pb , Cr . Pogorszają one jakość kwasu fosforowego, a także mogą powodować problemy technologiczne przy otrzymywaniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, a także przy zastosowaniu kwasu w innych gałęziach przemysłu. Z tych względów konieczne jest poszukiwanie skutecznych metod oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. W pracy przedstawiono badania, których celem było sprawdzenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z wykorzystaniem CaO , SiO_2 , Na_2S , K_2SO_4 oraz węgla aktywnego. W eksperymentach wykorzystano trzy różne ekstrakcyjne kwasy fosforowe.

Słowa kluczowe: ekstrakcyjny kwas fosforowy, strącanie zanieczyszczeń, nawożenie, ochrona środowiska

Wprowadzenie

Kwas fosforowy jest jednym z najważniejszych półproduktów nieorganicznego przemysłu chemicznego. Wykorzystywany jest głównie jako surowiec w przemyśle nawozowym oraz w procesie produkcji fosforanów paszowych stosowanych w hodowli zwierząt.

Do najważniejszych nawozów fosforowych należą nawozy wieloskładnikowe NP i NPK oraz jednoskładnikowe rozpuszczalne w wodzie superfosfaty, które uzupełniają niedobór fosforu w glebie. Odpowiednio dobrane nawozy jednoskładnikowe pozwalają precyzyjnie uregulować deficyt brakującego składnika, zwiększając efektywność nawożenia. Stosowanie nawozów wieloskładnikowych powoduje wprowadzenie do środowiska glebowego również innych składników odżywczych. Przykładem takich nawozów są fosforany amonu. Polska jest jednym z ważniejszych producentów nawozów fosforowych na świecie [1]. Z danych zawartych w Małym Roczniku Statystycznym Polski 2019 wynika, że w 2018 roku produkcja nawozów fosforowych w naszym kraju wyniosła 438 tys. Mg (ton) w przeliczeniu na P_2O_5 [2].

Produkcja fosforanów paszowych zajmuje w gałęzi przemysłu fosforowego drugie miejsce. Główne znaczenie mają: fosforan diwapniowy (DCP) oraz fosforan

¹ Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 62 93, fax 71 328 04 25

² Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Mikro i Nanoinżynierii, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel. 71 320 20 65

* Autor do korespondencji: marta.huculak@pwr.edu.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 19, Polanica-Zdrój, 9-12.10.2019

monowapniowy (MCP) [1]. Stanowią one źródło fosforu i wapnia w materiałach paszowych [3]. Są bardzo ważnymi składnikami budulcowymi kości i zębów, a ich niedobór powoduje zahamowanie wzrostu i zwiększoną łamliwość kości. Suplementacja fosforu jest ważna dla prawidłowego rozwoju i przebiegu procesów biochemicznych w organizmach żywych.

Kwas fosforowy znajduje również zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, galwanotechnicznym, a także w produkcji detergentów, środków myjących, kosmetyków oraz farb i lakierów [1].

W przypadku zastosowania kwasu fosforowego do produkcji nawozów fosforowych oraz fosforanów paszowych istotnym zagadnieniem jest czystość zastosowanego kwasu fosforowego. Zależy ona w głównej mierze od metody produkcji kwasu. W przemyśle częściej wykorzystywany jest proces ekstrakcyjny (mokry) ze względu na jego niższe zapotrzebowanie energetyczne w porównaniu do procesu termicznego i tym samym większą opłacalność ekonomiczną. W Unii Europejskiej 95 % mas. całej produkcji stanowi kwas otrzymany metodą ekstrakcyjną [4].

Rodzaj występujących zanieczyszczeń w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (EKF) uzależniony jest w głównej mierze od składu chemicznego i właściwości fizycznych surowca, rodzaju kwasu mineralnego użytego do rozтворzenia skał fosforowych oraz zastosowanej technologii. Mniejszy wpływ na zawartość zanieczyszczeń w kwasie fosforowym ma czystość wody technologicznej oraz stopień skorodowania aparatury. Zanieczyszczenia występujące w kwasie fosforowym to m.in.: SO_3 , F^- , SiO_2 , Cl^- , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , metale ciężkie (Cd, As, Hg, Pb, Cr), platynowce, uranowce oraz substancje organiczne. Zanieczyszczenia te w znaczny sposób pogarszają jakość kwasu fosforowego [5].

Celem pracy było zbadanie skuteczności usuwania zanieczyszczeń - żelaza, jonów siarczanowych(VI) oraz fluorkowych - z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, wykorzystując: CaO , SiO_2 , Na_2S , K_2SO_4 , a także węgle aktywne wytworzone z węgla kamiennego oraz z łupin orzecha kokosowego. W badaniach wykorzystano trzy różne ekstrakcyjne kwasy fosforowe pochodzące z przemysłu.

Metodyka badań

Realizując założone badania, przeprowadzono eksperymenty z użyciem trzech surowych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych. Charakterystykę użytych kwasów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka ekstrakcyjnych kwasów fosforowych użytych do badań

Table 1

Characteristics of wet phosphoric acids used in studies

Parametr	EKF 1	EKF 2	EKF 3
zawartość P_2O_5 [% mas.]	52,80	52,46	52,78
zawartość Fe [% mas.]	1,23	0,21	0,18
zawartość SO_4^{2-} [% mas.]	2,86	2,60	2,38
zawartość F^- [% mas.]	0,14	1,11	1,03

Oczyszczanie ekstrakcyjnych kwasów fosforowych wykonano poprzez wytrząsanie próbki ok. 100 g kwasu z dodatkiem czynnika oczyszczającego przez 0,5 h. Po tym czasie mieszaninę sączono przez sączki twarde firmy Eurochem BGD, a próbkę kwasu do analizy pobierano z przesączu. Pomiarów absorbancji dokonano na spektrofotometrze firmy MEDSON.

Jako substancje oczyszczające zastosowano: CaO, węgiel aktywny wytworzony z węgla kamiennego (WA 1) i węgiel aktywny wytworzony z łupiny orzecha kokosowego (WA 2). Dodatkowo kwas EKF 1 oczyszczano za pomocą Na₂S oraz SiO₂, a kwasy EKF 2 i EKF 3 - za pomocą K₂SO₄ oraz mieszaniną K₂SO₄+CaO. Wykorzystano komercyjne węgle aktywne scharakteryzowane przez Zakład Chemii i Technologii Paliw Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Pozostałe substancje wyprodukowane zostały przez POCh. Wszystkie czynniki wprowadzano w ilościach stechiometrycznych w stosunku do zanieczyszczeń, które miały eliminować. Wyjątkiem jest próbka dla kwasu EKF 3 z dodatkiem CaO, gdzie zastosowano nadmiar tlenu w stosunku do zawartości jonów siarczanowych(VI) w kwasie.

Stopień usunięcia poszczególnych składników z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego definiowano według zależności:

$$\eta_X = \frac{(c_X^0 - c_X^k)}{c_X^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: η_X - stopień usunięcia składnika X z kwasu [%], c_X^0 - zawartość składnika X w kwasie przed oczyszczeniem [% mas.], c_X^k - zawartość składnika X w kwasie po oczyszczeniu [% mas.].

Metody analityczne

Stężenie jonów fosforanowych(V) oznaczono metodą kolorymetryczną. Istotą tej metody jest tworzenie żółto zabarwionego kompleksu fosforo-wanadomolibdenowego i pomiar absorbancji przy fali o długości 420 nm.

Żelazo w próbkach kwasu fosforowego oznaczono zgodnie z normą PN-86/H-04232/06 [6]. W metodzie tej wykorzystuje się tworzenie kompleksu trójwartościowego żelaza z kwasem sulfosalicylowym, który pod wpływem amoniaku zmienia swoje zabarwienie z pomarańczowo różowego na żółte. Intensywność końcowego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia żelaza w próbce, które oznacza się fotokolorymetrycznie przy długości fali 430 nm.

Do oznaczenia jonów siarczanowych(VI) wykorzystano metodę turbidymetryczną [7]. Opiera się ona na fakcie, że siarczany(VI) baru mają tendencję do wytrącania się w postaci koloidalnej o jednakowej wielkości i że tendencja ta jest zwiększona przez obecność chlorku sodu, kwasu chlorowodorowego i glicerolu. Absorbancję utworzonych koloidów mierzy się za pomocą spektrofotometru przy fali o długości 420 nm.

Zawartość jonów fluorkowych w kwasie fosforowym oznaczono, wykorzystując w tym celu jonoselektywną elektrodę zgodnie z normą BN-75/6014-05 [8]. Metoda ta polega na potencjometrycznym oznaczeniu fluoru za pomocą elektrody fluorkowej.

Wyniki

Stężenia poszczególnych zanieczyszczeń w surowych kwasach EKF 1, EKF 2 i EKF 3 oraz po procesie oczyszczania odpowiednimi czynnikami oczyszczającymi przedstawiono w tabelach 2-4.

Tabela 2

Stężenia poszczególnych zanieczyszczeń w surowym kwasie EKF 1 oraz po procesie oczyszczania

Table 2

Concentration of impurities in raw wet phosphoric acid EKF 1 and after purification process

Czynnik oczyszczający	Surowy EKF	CaO	WA z węgla kamiennego	WA z orzecha kokosa	Na ₂ S	SiO ₂
zawartość P ₂ O ₅ [% mas.]	52,80	51,73	50,46	51,99	49,80	51,24
zawartość Fe [% mas.]	1,23	1,18	1,14	1,17	1,11	1,19
zawartość SO ₄ ²⁻ [% mas.]	2,86	1,54	2,20	2,78	2,20	2,07
zawartość F ⁻ [% mas.]	0,14	0,13	0,09	0,09	0,05	0,13

Tabela 3

Stężenia poszczególnych zanieczyszczeń w surowym kwasie EKF 2 oraz po procesie oczyszczania

Table 3

Concentration of impurities in raw wet phosphoric acid EKF 2 and after purification process

Czynnik oczyszczający	Surowy EKF	CaO	WA z węgla kamiennego	WA z orzecha kokosa	Na ₂ S	SiO ₂
zawartość P ₂ O ₅ [% mas.]	52,46	51,03	51,84	51,57	47,06	49,06
zawartość Fe [% mas.]	0,21	0,21	0,26	0,29	0,19	0,24
zawartość SO ₄ ²⁻ [% mas.]	2,60	1,83	2,29	2,38	3,57	2,18
zawartość F ⁻ [% mas.]	1,11	0,17	0,15	0,15	0,12	0,16

Tabela 4

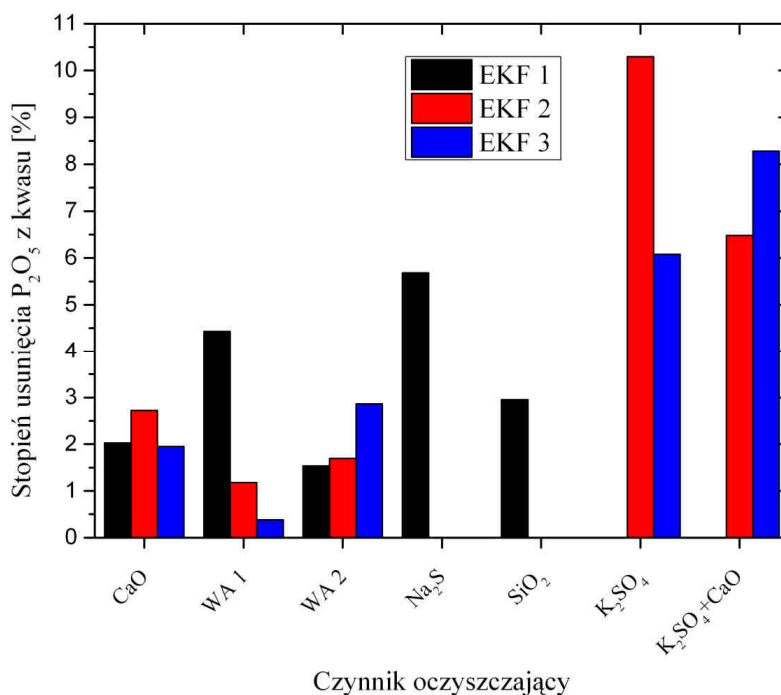
Stężenia poszczególnych zanieczyszczeń w surowym kwasie EKF 3 oraz po procesie oczyszczania

Table 4

Concentration of impurities in raw wet phosphoric acid EKF 3 and after purification process

Czynnik oczyszczający	Surowy EKF	CaO	WA z węgla kamiennego	WA z orzecha kokosa	Na ₂ S	SiO ₂
zawartość P ₂ O ₅ [% mas.]	52,78	51,75	52,58	51,27	49,57	48,41
zawartość Fe [% mas.]	0,18	0,12	0,22	0,22	0,18	0,12
zawartość SO ₄ ²⁻ [% mas.]	2,38	1,54	2,20	1,87	3,21	2,88
zawartość F ⁻ [% mas.]	1,03	0,24	0,07	0,07	0,09	0,08

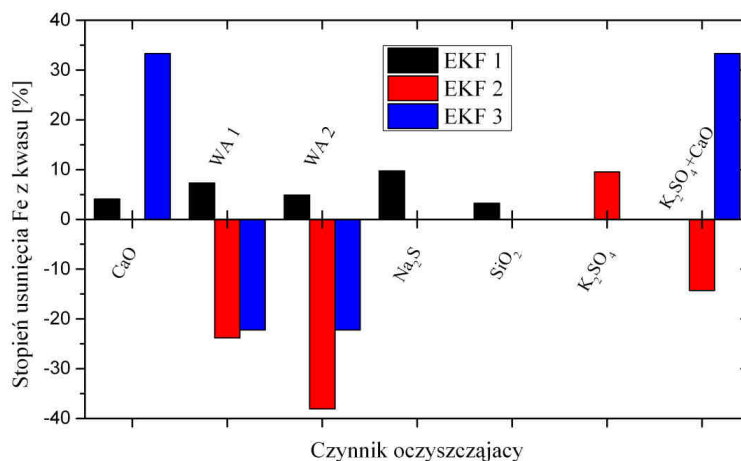
Wszystkie zastosowane substancje oczyszczające powodują niewielki spadek zawartości P_2O_5 w kwasie. Stopień usunięcia (straty) P_2O_5 waha się w przedziale 2-5 %, ale może wynosić nawet ok. 10 % w przypadku zastosowania K_2SO_4 lub mieszaniny K_2SO_4 i CaO. Stopień usunięcia P_2O_5 z badanych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Stopień usunięcia (straty) P_2O_5 w badanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami

Fig. 1. Degree of P_2O_5 removal (loss) in investigated wet phosphoric acids purified by various agents

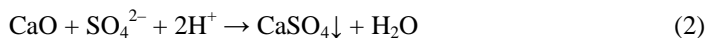
Żaden z badanych czynników oczyszczających nie wykazał pożądanego skutecznego usuwania żelaza z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Wyniki procentowe usunięcia żelaza z kwasu dla EKF 2 i EKF 3 są w przypadku niektórych substancji oczyszczających wysokie (np. ponad 30 % przy zastosowaniu CaO lub mieszaniny K_2SO_4 +CaO dla EKF 3), jednak jest to spowodowane niską wyjściową zawartością żelaza w badanych kwasach (odpowiednio 0,21 % mas. Fe i 0,18 % mas. Fe dla EKF 2 i EKF 3) i w konsekwencji dużą niepewnością otrzymanych wyników. Najbardziej miarodajne wartości otrzymano dla kwasu EKF 1 o początkowej zawartości żelaza 1,23 % mas. Fe. Możliwe jest uzyskanie 5-10 % usunięcia tego zanieczyszczenia. Stopień usunięcia żelaza z badanych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Stopień usunięcia żelaza w badanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami

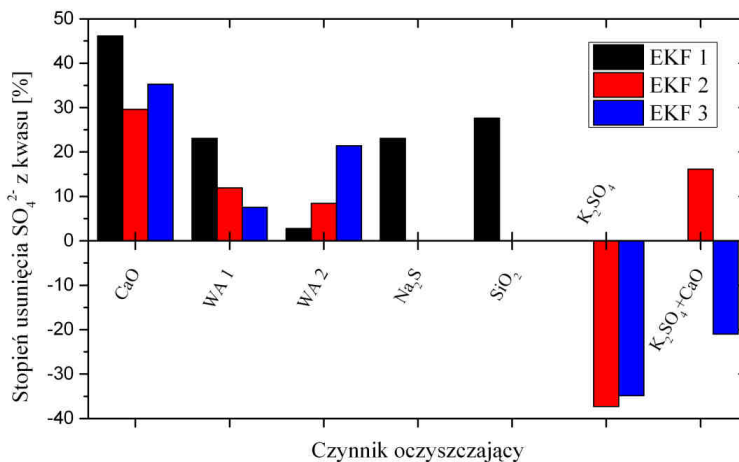
Fig. 2. Degree of iron removal in investigated wet phosphoric acids purified by various agents

Na podstawie otrzymanych wyników badań widać, że najkorzystniejszym czynnikiem oczyszczającym ekstrakcyjny kwas fosforowy z jonów siarczanowych(VI) jest tlenek wapnia, który, reagując z SO_4^{2-} , tworzy nierozpuszczalny siarczan(VI) wapnia zgodnie z reakcją:



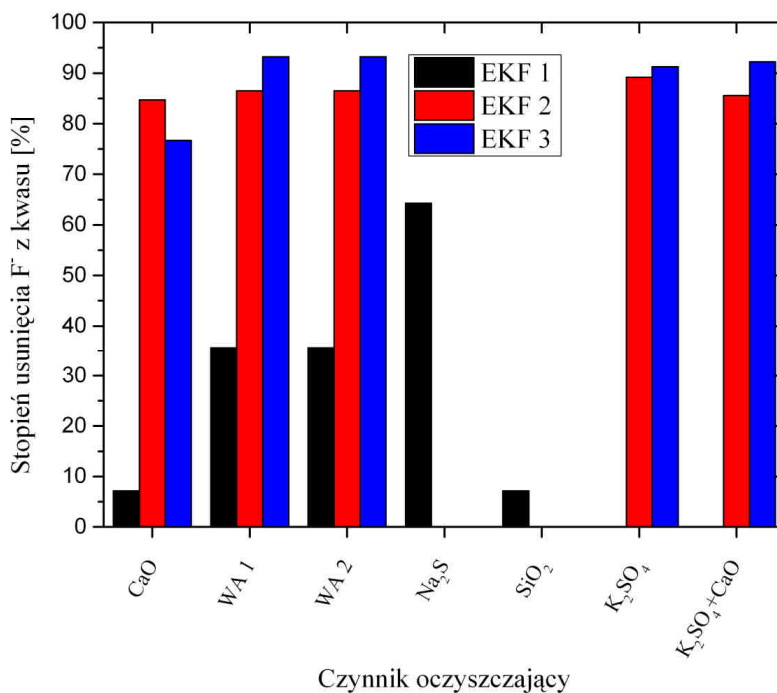
Zastosowanie tlenku wapnia w ilości stechiometrycznej (1:1 molowo względem jonów siarczanowych(VI)) pozwala na uzyskanie stopnia usunięcia jonów SO_4^{2-} powyżej 30 %. Węgłe aktywne wykazują bardzo dużą zmienność działania w zależności od ich typu (skład, pochodzenie, technologia wytwarzania), jak również właściwości oczyszczanego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Możliwe jest uzyskanie wyników stopnia oczyszczenia z jonów SO_4^{2-} w zakresie ok. 10-20 %. Stopień usunięcia jonów siarczanowych(VI) z ekstrakcyjnych kwasów fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami przedstawiono na rysunku 3.

Wszystkie badane substancje wykazały stosunkowo dużą skuteczność w oczyszczaniu ekstrakcyjnych kwasów fosforowych z jonów fluorkowych. Otrzymany stopień oczyszczania wynosił powyżej 80 %. Analogicznie jak w przypadku oczyszczania z żelaza, wyniki procentowe dla kwasu EKF 1 są obarczone dużą niepewnością ze względu na niską początkową zawartość jonów fluorkowych w kwasie (0,14 % mas. F⁻). Stopień usunięcia jonów fluorkowych z ekstrakcyjnych kwasów fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 3. Stopień usunięcia jonów siarczanowych(VI) w badanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami

Fig. 3. Degree of sulfate(VI) ions removal in investigated wet phosphoric acids purified by various agents



Rys. 4. Stopień usunięcia jonów fluorkowych w badanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych oczyszczanych różnymi czynnikami

Fig. 4. Degree of fluoride ions removal in investigated wet phosphoric acids purified by various agents

Wnioski

Najkorzystniejszą spośród badanych substancji oczyszczających okazał się tlenek wapnia. Stwierdzono, że w sprzyjających warunkach stopień usunięcia jonów siarczanowych(VI) może sięgać 50 %. Dodatkowo, powstający w wyniku reakcji strącania nierozpuszczalny siarczan(VI) wapnia wykazuje duże powinowactwo do jonów fluorkowych (stopień usunięcia F^- ponad 70 %). W eksperymencie tym wystąpiły stosunkowo małe straty jonów fosforanowych(V) (stopień straty ok. 2 % P_2O_5).

Wyniki otrzymane przy zastosowaniu do oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego węgli aktywnych wskazują na perspektywę ich zastosowania w procesach przemysłowych. Węgłe aktywne powodują niewielkie zmniejszenie zawartości żelaza (stopień usunięcia Fe ok. 5 %) oraz skuteczne usunięcie jonów fluorkowych i siarczanowych(VI) (stopień usunięcia odpowiednio ok. 90 i 10 %), nie powodując jednocześnie dużych strat fosforu (stopień straty ok. 2 % P_2O_5).

Celem eksperymentów, w których jako dodatek oczyszczający zastosowano mieszaninę K_2SO_4 i CaO, było sprawdzenie, czy możliwe jest jednoczesne usunięcie jonów fluorkowych i siarczanowych(VI). Z analizy otrzymanych wyników badań oraz doniesień literaturowych można wnioskować, że K_2SO_4 jest najskuteczniejszym i najtańszym czynnikiem usuwającym jony fluorkowe z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Jednak stosowanie soli siarczanowej(VI) pogarsza jakość kwasu poprzez wprowadzenie dodatkowego zanieczyszczenia. Kontrola tak prowadzonego procesu oczyszczania jest trudna i wymaga bardzo precyzyjnego dozowania substancji oczyszczających w celu obniżenia zawartości obu zanieczyszczeń w kwasie.

Zaproponowane w przeprowadzonych badaniach substancje oczyszczające, po opracowaniu i wybraniu odpowiednich parametrów procesowych oraz przeniesieniu skali z warunków laboratoryjnych na półtechniczne, wskazują na duże możliwości zastosowania ich do przemysłowego oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Podziękowania

Praca finansowana z subwencji MNISW na naukę na rok 2020, realizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (Nr 8201003902 - K24W03D05).

Literatura

- [1] Kociłek-Balawejder E, redaktor. *Technologia chemiczna nieorganiczna: wybrane zagadnienia*. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu; 2013. ISBN: 9788376952314.
- [2] GUS. *Mały Rocznik Statystyczny Polski 2019*. Warszawa: Zakład Wydawnictw Statystycznych; 2019. ISSN: 1640-3630. www: <https://www.stat.gov.pl/>.
- [3] Hoffmann J, Hoffmann K. Wytwarzanie fosforanów paszowych MCP z wykorzystaniem ciepła reakcji do ograniczenia zawartości wody fizycznej w produkcie. *Przem Chem.* 2011;90:784-7. <http://sigma-not.pl/>
- [4] Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce - Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych*. Warszawa: 2005. www: <https://ippc.mos.gov.pl/>
- [5] Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Kaniowski M, Hoffmann J. Badania nad wykorzystaniem fosforanu tributyłu w procesach oczyszczania kwasu fosforowego(V). *Przem Chem.* 2016;95:2276-80. DOI: 10.15199/62.2016.11.26.

- [6] PN-86/H-04232/06, Analiza chemiczna dodatków stopowych - Chrom metaliczny - Oznaczanie zawartości żelaza.
- [7] Bureau of Indian Standards. IS: 3025 (Part 24): Method of Sampling and Test (Physical and Chemical) for Water and Wastewater, Part 24: Sulphates. 2009. www: <http://www.iitk.ac.in/>
- [8] BN-75/6014/05, Kwas fosforowy - metody badań.

REMOVAL OF SELECTED CONTAMINANTS FROM WET PHOSPHORIC ACID

¹Department of Engineering and Technology of Chemical Processes, Faculty of Chemistry
Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland

²Department of Micro, Nano and Bioprocess Engineering, Faculty of Chemistry
Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland

Abstract: Phosphoric acid is the basic raw material for the production of mineral fertilizers containing phosphorus - both mono- and multicomponent NP and NPK fertilizers. Furthermore phosphoric acid is used in the production of feed phosphates, as well as in the food, pharmaceutical and cosmetics industries. On an industrial scale, phosphoric acid is produced in so-called wet process in which phosphorous-rich rocks (apatites and phosphorites) are digested with mineral acids. In this technology most of the impurities contained in the rocks get into the product. These impurities are mainly SO_3 , F, SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, Na_2O , K_2O , Cd, As, Hg, Pb, Cr. These degrade the quality of phosphoric acid and may cause technological problems in the phosphoric acid production process or when used in other branches of industry. For these reasons, it is necessary to look for effective methods of purification of wet phosphoric acid. This study was conducted to determine the effectiveness of removing contaminants from wet phosphoric acid using CaO, SiO_2 , Na_2S , K_2SO_4 and activated carbon. Three different wet phosphoric acids were used in the experiments.

Keywords: wet phosphoric acid, contaminants removal, environmental protection