

KINGA KRUPA-ŻUCZEK, ZUZANNA PODRAZA, ZBIGNIEW WZOREK*

EKSTRAKCYJNA METODA OTRZYMYWANIA KWASU FOSFOROWEGO(V) Z ODPADÓW KOSTNYCH Z PRZEMYSŁU MIĘSNEGO

EXTRACTION METHOD OF PHOSPHORIC ACID FROM WASTE FROM THE MEAT BONE

Streszczenie

Kwas fosforowy(V) jest otrzymywany metodą termiczną i metodą moką. Współcześnie przewagę zyskała metoda ekstrakcyjna. W XXI wieku preferowanym procesem otrzymywania kwasu fosforowego(V) w stał się proces półwodzianowy. Obecnie zwiększa się również zagospodarowanie produktów odpadowych powstałych w ciągu produkcyjnym. Zwiększające się zapotrzebowanie na surowiec fosforowy skutkuje wyczerpywaniem się dostępnych źródeł fosforu. Substytutem naturalnych surowców fosforowych mogą stać się produkty termicznego przetwarzania odpadów mięsnych.

Słowa kluczowe: ekstrakcyjny kwas fosforowy(V), przemysł mięsny

Abstract

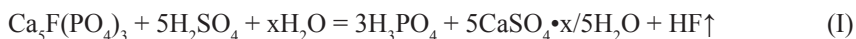
Phosphoric acid can be obtained by thermal and with extraction. Today, phosphoric acid is most often obtained using the wet method. In the twenty-first century the preferred process for the preparation of phosphoric acid has become the hemihydrate process. Nowadays, waste product development formed during production is increasing as well. Increasing demand for raw materials resulting in the depletion of phosphorus sources of phosphorus. Substitute for natural raw phosphate may become waste products of the thermal treatment of meat products.

Keywords: wet process phosphoric acid, meat industry

* Dr inż. Kinga Krupa Żuczek, mgr Zuzanna Podraza, dr hab. inż. Zbigniew Wzorek, prof. PK, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Do przemysłowej produkcji kwasu fosforowego(V) wykorzystuje się metodę termiczną i ekstrakcyjną (mokrą). Metoda termiczna pozwala na otrzymanie czystszej kwasu, wymaga jednak większego nakładu energetycznego. Ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) (EKF) otrzymuje się w reakcji surowca fosforowego z kwasami mineralnymi [1]. Wykorzystane mogą być trzy rodzaje kwasów: azotowy(V), solny lub siarkowy(VI). Najczęściej stosowanym kwasem jest kwas siarkowy(VI) [2, 3, 4]. Metoda mokra jest bardziej ekonomicznym sposobem otrzymywania kwasu fosforowego(V) [1]. Składa się ona z trzech podstawowych etapów: ekstrakcji, filtracji i zagęszczenia [2, 3]. Reakcja pomiędzy surowcem fosforowym z przewagą fluoroapatytu a kwasem siarkowym(VI) przebiega według następującego schematu [4]:



gdzie x może wynosić 0 dla siarczanu wapnia w formie anhydrytu, 0,5 dla hemihydratu i 2 dla dihydratu.

Proces dwuwodnianowy dominował przez okres XX wieku. Dostarczał on kwasu fosforowego(V) do produkcji najwyższej jakości nawozów fosforowych jakie kiedykolwiek były produkowane. Wymagał jednak dostarczania drobnomielonego surowca, stosowania dużej ilości wody chłodzącej z powodu otrzymania kwasu o stosunkowo niskim stężeniu 25–28% P_2O_5 . Te kwestie znacznie zmniejszały efektywność procesu. Dlatego też przez ostatnie dekady preferuje się proces półwodnianowy. Pozwala on na otrzymanie kwasu fosforowego(V) o stężeniu około 40–43% P_2O_5 . W procesie można wykorzystać fosforyty o większym uziarnieniu z pominięciem procesu mielenia. Dodatkową korzyścią jest zmniejszenie wężła chłodzenia i magazynowania kwasu w stosunku do metody dwuwodnianowej [5].

Zawartość fosforu w skorupie ziemskiej jest niewielka [6]. Wynosi ona 0,23% P_2O_5 . Rosnące zapotrzebowanie na surowiec fosforowy skutkuje wyczerpywaniem się dostępnych jego źródeł. Rozwiązaniem tego problemu może stać się otrzymywanie tego surowca z odpadów przemysłowych. Szczególną uwagę należy zwrócić na przemysł mięsny, który w krajach Unii Europejskiej produkuje rocznie 18 milionów ton odpadów. Termiczna obróbka odpadów mięsnych, mięsno-kostnych i innych pozwala na uzyskanie popiołów o ściśle określonych własnościach. Popioły te zawierają związki fosforu, które mogą zostać wykorzystane jako potencjalny surowiec do wytwarzania kwasu fosforowego(V). Produkty termicznego przetwarzania odpadów mięsnych mogą więc stać się substytutem naturalnych surowców fosforowych [7–11].

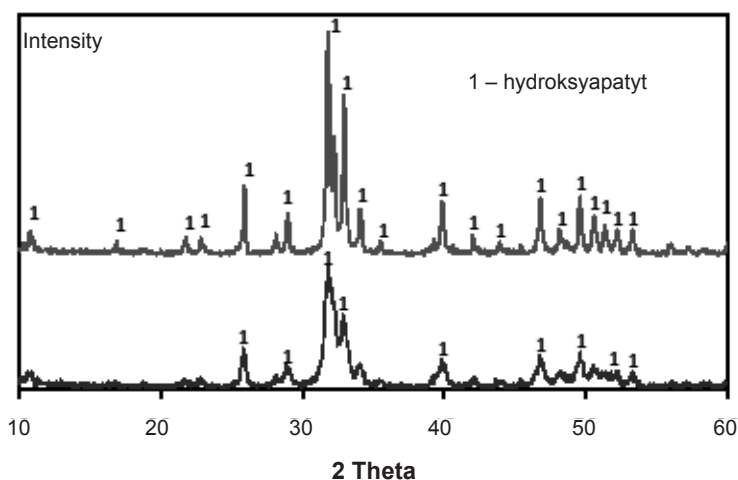
2. Charakterystyka materiału

Materiał do produkcji kwasu fosforowego(V) stanowił popiół z kalcynacji odpadów z przemysłu mięsnego w piecu obrotowym w temperaturze 800°C, który następnie był dopalony w piecu stacjonarnym komorowym w atmosferze powietrza w temperaturze 950°C. Określono również formy rozpuszczalne fosforu w wodzie, kwasie cytrynowym, kwasie solnym oraz w cytrynianie amonu. Wyniki przedstawia tabela 1.

Zawartość form rozpuszczalnych fosforu w wodzie, kwasie cytrynowym, kwasie solnym oraz cytrynianie amonu wg [13]

Analizowany parametr	Zawartość procentowa [%]	
	popiół niedopalały	popiół dopalany
Fosfor całkowity	17,8	18,5
Zawartość wapnia	38,6	39,4
Fosfor rozpuszczalny w 0,4% HCl	15,3	16,4
Fosfor rozpuszczalny w 2% kwasie cytrynowym	5,2	6,0
Fosfor rozpuszczalny w wodzie	0,0	0,0
Fosfor rozpuszczalny w cytrynianie amonu	1,5	2,3

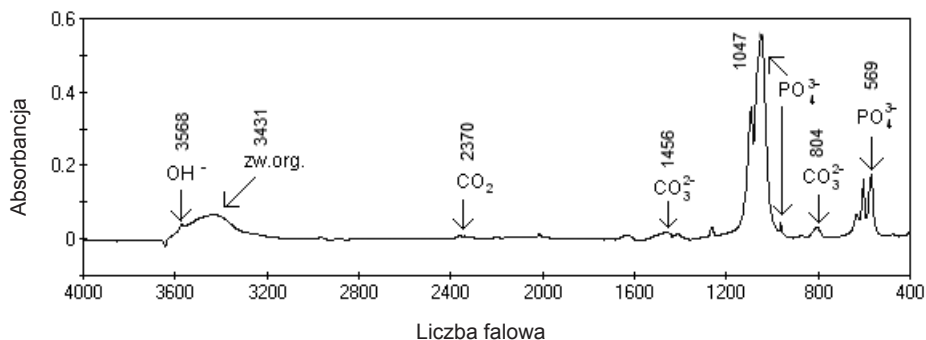
Dokonano analizy rentgenograficznej badanego popiołu. Wyniki przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Rentgenogram popiołu z odpadów kalcynacji z przemysłu mięsnego w piecu obrotowym w temperaturze 800°C (dolny wykres) oraz materiał dopalany w 950°C (górny wykres)

Fig. 1. X-ray diagrams of ash obtained after calcinations in rotary kiln at the temperature 800°C and after-burning at the temperature 950°C

Widma IR badanych próbek popiołów przedstawiają charakterystyczne pasma absorpcyjne, które można przypisać poszczególnym grupom funkcyjnym. Analiza spektrofotometryczna w podczerwieni pokazuje pasma przy 569 cm^{-1} i 604 cm^{-1} związane z potrójnie zdegenerowanymi drganiami zginającymi O-P-O. Pasma zlokalizowane przy około 1047 cm^{-1} pochodzą od potrójnie zdegenerowanych antysymetrycznych drgań rozciągających P-O. Obecność jonów CO_3^{2-} potwierdza niewielkie pasmo przy 1456 cm^{-1} . Natomiast pasmo przy 3431 cm^{-1} oraz pasma w zakresie 3590–3650 cm^{-1} są związane z drganiami rozciągającymi OH^- [12]. W niektórych popiołach widoczne jest również niewielkie pasmo



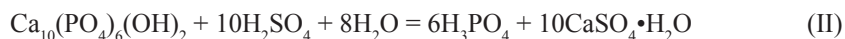
Rys. 2. Widmo IR popiołu otrzymanego z odpadów kostnych dopalonych w temperaturze 950°C

Fig. 2. The IR spectrum obtained from the waste ash bone after-burning at the temperature 950°C

przy około 2350 cm^{-1} wskazujące na obecność CO_2 . Zjawisko to wynika z faktu, że podczas przenoszenia próbek w formie pastylek do komory analizującej przedostał się dwutlenek węgla z powietrza.

3. Opis metody

Przygotowano mieszaninę potrzebną do przeprowadzenia procesu ekstrakcji surowca w postaci dopalonego popiołu z odpadów kostnych z przemysłu mięsnego. W oparciu o obliczenia stechiometryczne użyto kwasu fosforowego(V) o stężeniu 37% i roztworu 30% kwasu siarkowego(VI). Stosunek masowy kwasu ortofosforowego do siarkowego(VI) wyniósł 11:8. Dozowana ilość kwasu siarkowego(VI) jest ściśle związana z ilością dodawanego hydroksyapatytu. Obliczenia prowadzono w oparciu o równanie reakcji rozkładu:



Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 70°C. Do uprzednio ogrzanego do tej temperatury kwasu siarkowego(VI) i kwasu ortofosforowego dozowano stopniowo surowiec fosforowy. Zawartość reaktora nieprzerwanie mieszając utrzymywano następnie w tej temperaturze. Proces mieszania trwał 30 minut, po czym roztwór sączono na gorąco. W otrzymanym kwasie analizowano zawartość fosforu, wapnia i siarczanów, natomiast w osadzie określono zawartość fosforu i wapnia.

4. Analiza produktu

Otrzymano ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) i fosfogips. W oparciu o metody analityczne dokonano analizy produktu.

Wyniki analizy ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz fosfogipsu na zawartość wapnia i fosforu przedstawia tabela 2.

**Wyniki analizy ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz
fosfogipsu na zawartość wapnia i fosforu**

Ekstrakcyjny kwas fosforowy(V)		Fosfogips	
Zawartość %H ₃ PO ₄	39,4	Fosfor całkowity	1,6
Zawartość Ca [%]	3,4	Wilgoć	20,40
Siarczany [%]	0,94		

5. Wnioski

W ekstrakcyjnej metodzie otrzymywania kwasu fosforowego(V) przyrost stężenia kwasu wynosi 2,4% H₃PO₄. W otrzymanym kwasie zawartość wapnia wynosi 3,4%. Analiza otrzymanego w procesie osadu wykazała iż w osadzie pozostało 1,6% fosforu, co sugeruje wydłużenie czasu reakcji. Ten niewielki ubytek przemawia za praktycznym wykorzystaniem odpadów z przemysłu mięsnego do produkcji kwasu fosforowego(V). Produkty termicznego przetwarzania odpadów mięsnych mogą więc stać się substytutem naturalnych surowców fosforowych. Jest to istotne z powodu rosnącego popytu na surowce fosforowe przy zmniejszającej się możliwości dostępu do naturalnych jego źródeł.

Literatura

- [1] Ahmed H., Diamonta H., Chaker C., Abdelhamid R., *Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures*, Elsevier, Separation and Purification Technology 55, 2007, 212-216, November 2006.
- [2] Molenda J., *Technologia chemiczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.
- [3] *Production Of Phosphoric Acid*, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No. 4 of 8, Belgium 2000.
- [4] Wang R., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., Zhang G., *Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid*, Elsevier, Hydrometallurgy 101, 2010, 41-47.
- [5] Wing J.H., *The Hemi Era In Phosphoric Acid*, American Institute of Chemical Engineers Clearwater Convention, Clearwater Beach, Florida, USA, June 10, 2006.
- [6] Praca zbiorowa, *Technologia związków fosforowych*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1958.
- [7] Krupa - Żuczek K., *Otrzymywanie kwasu fosforowego z półproduktów kostnych z przemysłu mięsnego*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
- [8] Baker H., Ridley R.M., Wells G., *Experimental transmission of BSE and scrapie to the common marmoset*, Vet. Rec., 132:403-406, 1993.

- [9] Bellinger C.G., Diener T.O., McKinley M.P., Groth D.F., Smith D.R., Prusiner S.B., *Purified scrapie prions resist inactivation by procedures that hydrolyze, modify, or shear nucleic acids*, *Virology*, 160:271-274, 1987b.
- [10] Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 1774/2002 z 3 października 2002.
- [11] Wzorek Z., *Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforonośnych*, monografia, Politechnika Krakowska, Kraków 2008.
- [12] Kaikake K., Sekito T., Dote Y., *Phosphate recovery from phosphorous-rich solution obtained from chicken manure incineration ash*, *Waste Management* 29, 2009, 084-1088.
- [13] PN-88/C-87015 Nawozy sztuczne – Metody badań zawartości fosforanów.