

ZUZANNA PODRAZA, KINGA KRUPA-ŻUCZEK, ZBIGNIEW WZOREK*

TECHNOLOGIE OTRZYMYWANIA KWASU FOSFOROWEGO(V)

TECHNOLOGIES OF PHOSPHORIC ACID

Streszczenie

Kwas fosforowy(V) stanowi ważny substrat w przemyśle chemicznym i nawozowym. Może być otrzymywany metodami termicznymi i ekstrakcyjnymi. Współcześnie kwas ortofosforowy otrzymuje się metodą moką, ze względu na parametry i czystość otrzymywanego kwasu oraz na dużo lepsze ekonomiczne wskaźniki tego typu procesu. Obecnie zwiększa się również zagospodarowanie produktów odpadowych powstałych w ciągu produkcyjnym. Naturalnymi surowcami do otrzymywania kwasu fosforowego są fosforyty i apatyty. Ponieważ zapotrzebowanie na kwas fosforowy(V) wciąż rośnie, do jego produkcji zaczęto używać również hydroksyapatytu pochodzenia biologicznego.

Słowa kluczowe: kwas fosforowy (V), hydroksyapatyt, fosforyty, apatyty

Abstract

Phosphoric acid is an important substrate in the chemical and fertilizer industry. It is obtained by thermal and with extraction. Today, phosphoric acid is obtained using the wet method, due to the characteristics and purity of the resulting acid and because of much better economic performance indicators. Nowadays, waste product development formed during production is increasing as well. Natural resources for the preparation of phosphoric acid are phosphates and apatites. As the demand for phosphoric acid is still growing, hydroxyapatite of biological origin has started to be used in its production.

Keywords: phosphoric acid, hydroxyapatite, apatities, phosphorities

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

1. Wstęp

Kwas fosforowy(V) po raz pierwszy został otrzymany w 1740 roku przez Marggrafa. Przełomowy był również rok 1942, kiedy w Anglii zatwierdzono patent na traktowanie fosforytów kwasem siarkowym(VI). Kwas fosforowy(V) stał się niezbędnym surowcem do produkcji nawozów. Do 1914 roku ponad 95% fosforytów światowych zostało przetworzonych na nawóz. W 1846 roku w Liverpoolu powstała pierwsza fabryka superfosfatu. W okresie międzywojennym opracowano metodę ciągłą otrzymywania kwasu fosforowego(V) oraz rozwinęły się inne gałęzie przemysłu fosforowego. Związki tego kwasu zyskały zastosowanie nie tylko w rolnictwie, lecz również przy produkcji detergentów, środków myjących, preparatów odżywczych dla ludzi i zwierząt, wyrobów dentystycznych i wielu innych [1–3].

Zawartość fosforu w skorupie ziemskiej jest niewielka. Wynosi 0,078%, odpowiadając tym samym 0,18% zawartości P_2O_5 . Fosfor występuje w postaci minerałów fosforonośnych powstających podczas krystalizacji magmy oraz w wyniku działalności pneumatologicznej i hydrotermalnej. Zawartość fosforu w skałach magmowych jest równa 0,26% P_2O_5 , w skałach osadowych natomiast wynosi 0,04–0,17% P_2O_5 . Minerale fosforanowe występują w rozproszonym stanie praktycznie we wszystkich skałach magmowych. Stwierdzono, że w skorupie ziemskiej znajduje się ponad 170 minerałów fosforanowych. Najważniejszą grupą minerałów zawierających fosfor są minerale apatytowe.

W produkcji nawozów sztucznych, fosforu oraz jego związków znaczenie przemysłowe mają tylko te minerale, które występują w większych skupieniach jako skały apatytowe, fosforytowe lub wiwianitowe [4–8].

2. Minerale fosforanowo-wapniowe grupy apatytowej

Związki fosforanowo-wapniowe ze względu na budowę i skład chemiczny zaliczono do grupy minerałów apatytowych. Charakteryzują się one związkami typu $A_5[XO_4]_3Z$, w których kationem jest głównie Ca^{2+} , a anionem $[PO_4]^{3-}$. Dodatkowo jako aniony występują F^- , Cl^- , O_2^{2-} , CO_3^{2-} . Szczególną właściwością związków tej grupy jest możliwość zastępowania anionu $[PO_4]^{3-}$ słabszym anionem $[SiO_4]^{4-}$, który jest połączony z silnym anionem $[SO_4]^{2-}$. Warunkiem jest zachowanie tej samej liczby ładunków w kationach [4].

W zależności od składu chemicznego w grupie minerałów fosforanowo-wapniowych wyróżnia się następujące związki:

- fluoroapatyt $Ca_5[PO_4]_3F$
 - chloroapatyt $Ca_5[PO_4]_3Cl$
 - hydroksyapatyt $Ca_5[PO_4]_3OH$
 - karboapatyt $Ca_{10}[PO_4]_6CO_3$
 - oksyapatyt $Ca_{10}[PO_4]_6O$
- a także o bardziej złożonym składzie i budowie:
- frankolit $Ca_{10}[PO_4]_6[F_2(OH)_2CO_3O]$ [1]

3. Klasyfikacja złóż minerałów fosforanowo-wapniowych grupy apatytowej

Naturalne fosforany wapniowe dzieli się na minerały powstałe w skałach magmowych (apatyty) i skałach osadowych (fosforyty). Podział ten jest związany z pochodzeniem, wykształceniem i właściwościami tych związków. Apatyty i fosforyty wydobywa się sposobem górniczym: podziemnym lub odkrywkowym. Są one przeważnie w znacznym stopniu przetwarzane na nawozy mineralne. Nieporównywalnie mniejsze jest ich zużycie przez przemysł chemiczny do produkcji związków fosforowych.

Najczęściej spotykanymi rodzajami minerałów fosforowych z grupy apatytowej są:

- fluoroapatyt $C_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$
- frankolit $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F,OH)_{2+x}$

Fluoroapatyt dominuje w magmowych skałach fosforowych, natomiast frankolit w osadowych skałach fosforowych. Istotnym związkiem jest również chloroapatyt $Ca_5(PO_4)_3 \cdot Cl$ [5–7].

3.1. Apatyty

Apatyty pod względem chemicznym są bezwodnymi fosforanami wapnia. Tworzą grupę minerałów, które odznaczają się podobnymi właściwościami fizycznymi i zbliżonymi cechami chemicznymi. To minerały występujące w skałach pochodzenia wulkanicznego. Mogą powstać poprzez krystalizację z magmy oraz w procesie hipergenicznym. Są najważniejszą grupą minerałów zawierających fosfor – stanowi on 90% całkowitego fosforu obecnego w skorupie ziemskiej. Ruda apatytowa zawiera przeważnie minimum 75% fluoroapatytu $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Złoża apatytu zawierają również wiele domieszek, dlatego też wydobytą rudę poddaje się procesowi wzbogacenia (flotacji) w P_2O_5 . Po procesie flotacji zawartość ta wzrasta do 90–94%. Tak powstały koncentrat apatytowy o zawartości 93% fluoroapatytu zawiera 39,4% P_2O_5 . Jest to poszukiwany surowiec na rynkach światowych.

Największe złoża apatytów znajdują się na półwyspie Kola, w Kanadzie, Norwegii, Szwecji, Estonii, Hiszpanii oraz w Indiach i Wietnamie [5–7, 9–11].

3.2. Fosforyty

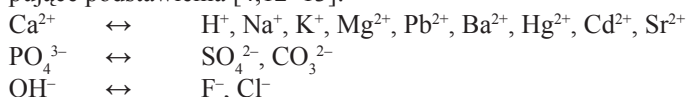
Fosforyty to minerały, które występują w skałach osadowych. Zawartość P_2O_5 w tych minerałach wynosi ok. 30%. Złoża fosforytów spotyka się znacznie częściej niż złoża apatytów. Są one pokładami pochodzenia wtórnego. Powstają przy wietrzeniu i rozpadzie pierwotnych skał magmowych. Apatyt przechodzi wówczas do roztworu, a następnie przy sprzyjających warunkach tworzy skały wtórne. W wyniku tego powstały fosforany wapnia, glinu i żelaza. W pokładach tych fosforytów występuje zawsze apatyt oraz domieszki $CaCO_3$, krzemiany lub glinokrzemiany. W skład fosforytów wchodzi te same minerały apatytowe, które tworzą apatyt, wykazują one jednak dużą zmienność. Najczęstszym składnikiem fosforytów są frankolit i kolofanit [5, 7 10–11].

Fosforyty pochodzenia afrykańskiego występują w trzech gatunkach. Fosforyty gatunku I – zawierają 34,5% P_2O_5 , gatunku II – 32% P_2O_5 , gatunku III – 29,5% P_2O_5 .

Największe złoża fosforytów występują w południowym Kazachstanie w okolicy Kara-Tau, Egipcie, Stanach Zjednoczonych, a także w krajach północnoafrykańskich (Maroko, Algierii, Tunezji) [7, 9–11].

3.3. Hydroksyapatyt

Hydroksyapatyt $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ jest fosforanem(V) wapnia należącym do grupy minerałów apatytowych. Jest on biały, woskowożółty lub zielonkawy. Zawiera grupy wodorotlenowe (OH^-), a stosunek $\text{Ca/P} = 1,67$. Ma on strukturę heksagonalną. Związek ten odznacza się dużą gęstością $d = 3,16 \text{ g/cm}^3$. W warunkach normalnych, w środowisku wodnego roztworu o $\text{pH} \geq 6,3$, hydroksyapatyt jest jedyną trwałą termodynamicznie fazą w układzie $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$. Hydroksyapatyt wykazuje dużą zdolność wymiany jonowej. Możliwe są następujące podstawienia [4,12–13]:



W skorupie ziemskiej w stanie czystym materiał ten występuje stosunkowo rzadko. W stanie czystym nie tworzy skupień mogących mieć znaczenie przemysłowe. Z hydroksyapatytu, niewielkich ilości węglanu wapnia, substancji organicznych i innych zbudowane są kości ludzi i zwierząt. Dlatego też odpowiednio przetworzone odpady pochodzące z przemysłu mięsnego mogą być cennym surowcem hydroksyapatytu, a tym samym kwasu fosforowego(V) [4, 12–13].

4. Kwas fosforowy(V)

Bezwodny kwas ortofosforowy to krystaliczne ciało stałe o białej barwie, gęstości $d = 1,864 \text{ g/cm}^3$ i temperaturze topnienia $42,4^\circ\text{C}$. Tworzy syropowatą ciecz, która odznacza się dużą skłonnością do przechłodzenia. Bezzapachowy, miesza się z wodą w dowolnych proporcjach. Kwas ten należy przechowywać w szczelnie zamkniętym pojemniku, w chłodnym, suchym i wentylowanym miejscu, z daleka od źródła ciepła, wilgoci i promieni słonecznych. Należy unikać przetrzymywania kwasu w pojemnikach ze stali nierdzewnej i szkła niezaizolowanych przed działaniem kwasu. Wskazane są zbiorniki ze stali kwasoodpornej lub pojemniki stalowe wygumowane. Kwas fosforowy(V) jest składnikiem nawozów (ok. 80% całkowitego zużycia), detergentów, środków czystości oraz wykorzystywany jest w przemyśle spożywczym [5, 10, 14–15].

5. Metody otrzymania kwasu fosforowego(V)

Kwas fosforowy(V) produkuje się metodami termicznymi i metodami mokrymi.

5.1. Metoda termiczna

Metoda ta polega na spalaniu fosforu do bezwodnika kwasowego, a następnie na uwodnieniu go. Jest to reakcja silnie egzotermiczna i przebiega według schematu:





Entalpia reakcji I wynosi – 5960 kcal/kg

Entalpia reakcji II wynosi – 3730 kcal/kg

Termiczne metody produkcji kwasu fosforowego(V) dzielą się na metodę jednostopniową i dwustopniową [4, 10, 16].

5.1.1. Termiczna metoda jednostopniowa

Metoda ta polega na utlenieniu par fosforu w gazach bezpośrednio po ich wytworzeniu w piecu fosforowym. Pary fosforu powstające w piecu elektrycznym, mieszane są z nadmiarem powietrza, co prowadzi do ich spalania do pięciotlenku fosforu. Ilość zasysanego powietrza jest regulowana przez utrzymywanie odpowiedniego podciśnienia w rurociągach odprowadzających gazy z pieca [5].

Metodą tą można wytwarzać kwas fosforowy(V) z fosforu otrzymanego metodą wielkopieczową. Redukcję rudy fosforanowej prowadzi się wówczas w piecu szybowym, ciepło dostarczane jest przez spalanie koksu lub antracytu podgrzanego powietrzem wtłaczanym do dolnej części pieca. Powstałe w ten sposób powietrze rozcieńcza pary powstające w reakcji na tyle, że gazy zawierają zaledwie 20 g/m³ par fosforu. Przy tak dużym rozcieńczeniu wydzielanie fosforu przez kondensację jest bardzo trudne. Ponadto metoda ta wiąże się z dużymi nakładami inwestycyjnymi. Dlatego też korzystniej jest spalić pary fosforu do pięciotlenku fosforu, a następnie związać wodą, otrzymując kwas fosforowy(V). Pary pięciotlenku fosforu podczas zetknięcia z parą wodną przechodzą w mgłę kwasu fosforowego(V). Podobnie jak w przypadku trójtlenku siarki, w celu zmniejszenia ilości mgły kwasu, pięciotlenek fosforu adsorbuje się nie w wodzie, lecz w stężonym kwasie fosforowym(V).

W metodzie jednostopniowej otrzymuje się zanieczyszczony kwas oraz następuje bezużyteczne spalanie fosforu i tlenku węgla. Koszty inwestycyjne są jednak niskie, ponieważ nie ma konieczności budowania aparatury do kondensowania, oczyszczania i magazynowania fosforu białego [4–5, 7, 10–11, 16–17].

5.1.2. Termiczna metoda dwustopniowa

Metoda ta polega na pierwotnym wydzieleniu fosforu w postaci pierwiastka, a następnie w drugim ciągu produkcyjnym spalanie go do bezwodnika kwasowego. Metoda dwustopniowa w przeciwieństwie do metody jednostopniowej jest łatwiejsza do prowadzenia procesu w ruchu. Ponadto spalaniu poddaje się oczyszczony fosfor biały, co pozwala uzyskać kwas o większej czystości. Dodatkowo gazy pokondensacyjne zawierające tlenek węgla mogą być użytkowane jako gaz palny. Dlatego też pomimo większego nakładu inwestycyjnego metody dwustopniowej w porównaniu do metody jednostopniowej, ta pierwsza jest bardziej rozpoznacona [4, 10].

Podczas spalania fosforu w niedomiarze powietrza tworzą się niższe tlenki fosforu, które następnie w procesie absorpcji w wodzie tworzą kwas podfosforowy. Dlatego do spalania fosforu stosuje się około dwukrotny nadmiar powietrza. Absorpcja bezwodnika fosforowego powinna być prowadzona w odpowiednim zakresie temperatur. W wysokich temperaturach (800–1000°C) tworzą się kwasy meta- lub pirofosforowy, które dopiero po ochłodzeniu ulegają powolnemu uwodnieniu do kwasu ortofosforowego. W temperaturach niskich (poniżej 100°C) w czasie absorpcji kondensuje się większość pary wodnej zawartej w gazach. Otrzy-

muje się wówczas kwas rozcieńczony. Optymalnym zakresem temperatur dla gazów jest 150–200°C. W procesie powstaje wówczas najbardziej stężony kwas [4, 10].

Optymalne warunki pracy odpowiadają stosunkowi składników 16–30 moli pary wodnej na 1 mol fosforu oraz temperaturze 650–800°C. W warunkach tych utlenia się 99,6–99,9% P_2O_5 . Proces absorpcji musi być prowadzony w odpowiednim zakresie temperatur [4].

Szybkość reakcji utlenienia fosforu wodą bez użycia katalizatora jest dosyć niska. Najbardziej aktywnymi katalizatorami okazały się platyna i pallad osadzone na metafosforanie glinowym lub pirofosforanach cyrkonu i tytanu. Na tych samych nośnikach również miedź była bardzo aktywna, ale wykazywała się mniejszą trwałością [4, 17].

Podczas absorpcji prowadzonej w wodzie większość (80–90%) tworzącego się kwasu fosforowego(V) uchodzi z absorbenta w postaci mgły, którą można skondensować w elektrofiltrach specjalnej konstrukcji lub wykroplić przez przepuszczenie gazu przez zwężkę Venturiego. Znacząco mniejszą ilość mgły oraz bardziej stężony kwas otrzymuje się przy absorpcji prowadzonej w roztworze kwasu fosforowego(V) [10].

5.2. Metoda ekstrakcyjna (mokra)

Metoda ta była pierwszą historycznie metodą otrzymywania kwasu fosforowego(V). Jest ona przykładem typowej wymiany podwójnej w roztworach. Wykorzystuje się w niej działanie kwasu solnego, azotowego(V) i siarkowego(VI) na surowce fosforowe. Najczęściej wykorzystywanym w tej metodzie kwasem jest kwas siarkowy(VI). Ekstrakcyjna metoda otrzymywania kwasu fosforowego(V) składa się z trzech podstawowych etapów: ekstrakcji, filtracji i zagęszczenia [5, 7–9, 18].

5.2.1. Ekstrakcja

Polega na przemywaniu kwasem siarkowym(VI) minerałów fosforowych. Poza kwasem fosforowym(V) w reakcji tej przechodzą do roztworu również zawarte w surowcu związki żelaza, glinu i magnezu, ponadto fluorek wapnia i krzemionka.

Fosforyt po zmieleniu jest transponowany do dozującej wagi automatycznej, umieszczonej nad pierwszym z czterech reaktorów. Do tego reaktora wprowadza się również rozcieńczony kwas siarkowy(VI), cyrkulującą zawiesinę poreakcyjną oraz popłuczki z przemywania osadu fosfogipsu. Fosfogipsem nazywa się gips zanieczyszczony fosforanem(V) wapnia, fluorkiem wapnia i krzemionką. Reagująca mieszanina przepływa kolejno przez cztery reaktory, które są połączone przelewami. Zawiesina pozostaje w reaktorach przez około 6 godzin, po czym jest odbierana z ostatniego z nich przez pompę zanurzeniową, która tłoczy ją do wyparki. W wyparce następuje chłodzenie zawiesiny poprzez odbiór ciepła wydzielonego przez odparowanie części wody (zagęszczanie mieszaniny). Około 80% zagęszczonej zawiesiny poreakcyjnej jest zawracane do pierwszego reaktora, aby utrzymać w reaktorach równomierną temperaturę i rozkład stężeń. Wpływa to również korzystanie na proces krystalizacji gipsu, który odbywa się wówczas na uprzednio ukształtowanych kryształach [9].

Reaktory wykorzystywane w procesie ekstrakcji są wykonane ze stali pokrytej warstwą gumy, wymurowane kształtkami kwasoodpornymi i zaopatrzone w mieszadła ze stali kwasoodpornej. Użycie takich materiałów jest konieczne ze względu na silne działanie korodujące kwasu siarkowego(VI) i fluorowodoru. Podobnie korpus wyparek jest wygumowany i wykonany z kwasoodpornej stali [9].

5.2.2. Filtracja

Okolo 20% zawiesiny, która nie została zawrócona, tłoczy się pompą zanurzeniową do zbiornika dozującego umieszczonego nad obrotowym filtrem próżniowym. Zadaniem filtru jest oddzielenie roztworu kwasu fosforowego(V) od osadu fosfogipsu. Następnie, osad ten jest przepłukiwany wodą i kierowany na hałdy jako praktycznie bezużyteczny produkt odpadowy. Popłuczki zawierające wymyty z osadu H_3PO_4 są zwracane do ekstrakcji. Aby nie rozcieńczyć za bardzo reagującej mieszaniny, do przemywania używa się małych ilości wody (nie więcej niż 0,5 kg na 1 kg fosfogipsu) [9].

5.2.3. Zateżanie

Ponieważ przesącz z filtracji zawiera maksymalnie 42% H_3PO_4 , ostatnim etapem jest zateżanie kwasu. Proces ten prowadzi się w wyparkach ogrzewanych parą i pracujących pod próżnią. Odbieraną z wyparki mieszaninę gazów fluorowych wprowadza się do bezprzeponowego skraplacza zraszanego wodą. Następuje skraplanie pary, a gazy fluorowe kieruje się do absorpcji [9].

5.3. Mechanizm metody mokrej

Poprzez działanie kwasu siarkowego(VI) w podwyższonej temperaturze na zmielone fosforyty mineralne otrzymuje się kwas fosforowy(V). Proces ten przebiega według następującej reakcji [10]:



Podczas ekstrakcji powstaje fluorowódor, który następnie reaguje z krzemionką zawartą w surowcu:

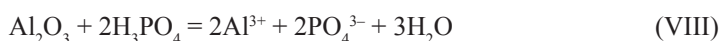
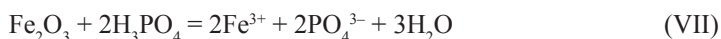
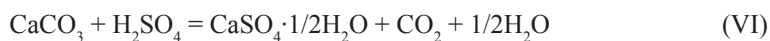


Część powstałego SiF_4 ulatnia się, część reaguje z fluorowodorem, tworząc kwas fluorokrzemowy:



Pod postacią H_2SiF_6 przechodzi do roztworu kwasu fosforowego(V) okolo 75% fluoru pierwotnie zawartego w surowcu fosforowym. Dlatego też ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) zawiera 0,8–1,5% fluoru.

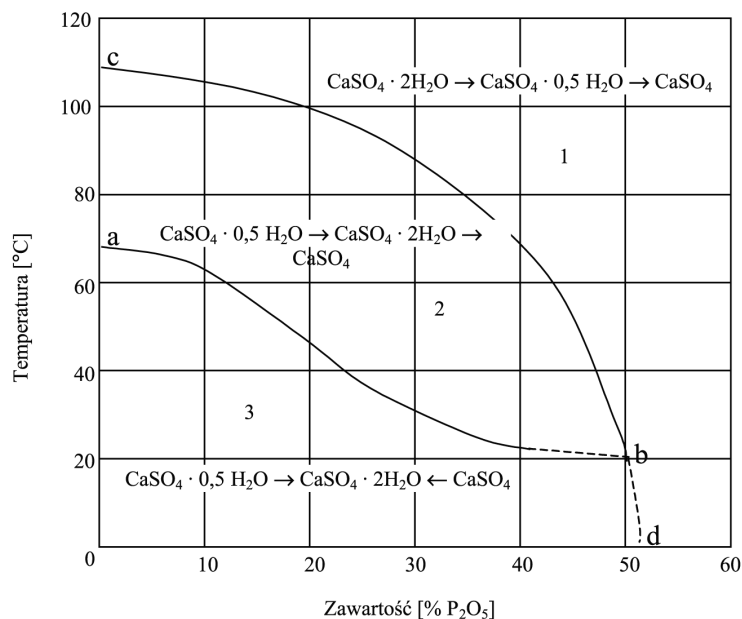
Jednocześnie następuje rozkład innych materiałów wchodzących w skład surowca fosforowego. Węglan wapnia rozkłada się z wydzieleniem dwutlenku węgla. Domieszki tlenków glinu i żelaza prowadzą do tworzenia się nierozpuszczalnych fosforanów. Niewielka zawartość węglanów wpływa korzystnie na przebieg procesu.



Po pewnym czasie z roztworu kwasu fosforowego(V) wytrąca się $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, co powoduje znaczne straty fosforu. Dlatego też fosforyty zawierające Fe_2O_3 powyżej 12% zawartości P_2O_5 nie są wykorzystywane przy bezpośrednim przerobie na kwas ekstrakcyjny [5, 10, 17–19].

Wytrącający się podczas reakcji podwójnej wymiany siarczan(VI) wapnia może występować w trzech postaciach: bezwodnego anhydrytu CaSO_4 , półhydratu $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ oraz gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wytrącony siarczan (VI) wapnia początkowo przybiera postać półhydratu. W zależności od temperatury i stężenia kwasu fosforowego(V), półhydrat ulega przemianom w gips lub anhydryt. W temperaturze 65–80°C i stężeniu kwasu 30–35% po pewnym czasie z półhydratu tworzy się gips. W temperaturze 90–95°C i 35–42-procentowym kwasie postacią trwałego siarczanu wapniowego(VI) jest półhydrat. Natomiast w 100–105°C i powyżej stężenia 45% kwasu CaSO_4 przybiera z czasem postać anhydrytu [5, 8, 10, 16, 18–20].

W procesie wytrącania się siarczanu(VI) wapnia istotna jest jego postać. Ważne jest, by zachować w czasie ekstrakcji takie warunki, które zapewniłyby formowanie się grubokryształicznego fosfogipsu, co ułatwia jego odfiltrowanie i pozwala na przemycie filtratu małą ilością wody. Grubokryształiczne osady tworzy anhydryt, dlatego też proces ekstrakcji prowadzi się tak, aby otrzymać kwas fosforowy(V) o stosunkowo dużym stężeniu w temperaturze 95–105°C. Istotne jest to, że wraz ze wzrostem stężenia graniczna temperatura powstawania gipsu obniża się do temperatury pokojowej [5, 10].



Rys. 1. Stopień uwodnienia siarczanu(VI) wapnia w zależności od temperatury i stężenia kwasu fosforowego (V) [21]

Fig. 1. The degree of hydration of calcium sulfate, depending on the temperature and the concentration of phosphoric acid [21]

Długość całego procesu ekstrakcji jest uzależniona od szybkości procesu krystalizacji, ponieważ przebiega ona dużo wolniej niż proces rozkładu fluoroapatytu. Na szybkość rozkładu surowca wpływa temperatura i stopień rozdrobnienia. Im te parametry są wyższe, tym szybciej surowiec fosforowy ulega rozkładowi. W zależności od surowca czas trwania ekstrakcji waha się od 1,5 do 6 godzin. Fosforyty ulegają na ogół rozkładowi szybciej niż apatyty [10].

W Europie w zależności od stopnia uwodnienia otrzymanego siarczanu(VI) wapnia, najczęściej wykorzystywanymi procesami w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) są:

- proces diwodzian,
- proces półwodzian,
- proces di-półwodzian (dwustopniowy),
- proces hemi-diowodzian (jednostopniowy),
- proces hemi-diowodzian (dwustopniowy) [18, 20, 22].

6. Przemysł fosforowy w Polsce

Przemysł fosforowy w Polsce ma swoje źródła w Luboniu (1909 r.). Fabryka ta zajmowała się produkcją kwasu ortofosforowego oraz produktami związanymi z przemysłem fosforowym. Do roku 1914 zapotrzebowanie na związki fosforowe było niewielkie. Lata 1918–1939 wskazują na większą produkcję tych związków. W tym czasie niewielka ilość produktów była importowana. Z danych wynika, że w Polsce produkowano wówczas rocznie 3 tony kwasu fosforowego(V). Pod koniec lat 40. rozpoczęto odbudowę fabryk, które zostały zniszczone podczas wojny. Kwas fosforowy(V) okazał się niezbędny do produkcji wysokoskoncentrowanych nawozów fosforowych. Przez pewien czas był on produkowany przestarzalami i prymitywnymi metodami. Trzeba tu podkreślić produkcję Fabryki Chemicznej „Radocha” w Sosnowcu i Poznańską ZNF w Luboniu. Kwas takiej jakości nie mógł stanowić bazy do produkcji nawozów o dużej koncentracji. Z powodu braku możliwości zakupu tego produktu z zagranicy, Polska została zmuszona do inwestycji w przemysł fosforowy z własnych środków. Początkowo dla fabryki „Wizów” opracowano metodę, która miała zdolność produkcyjną 40 tysięcy ton rocznie w przeliczeniu na P_2O_5 . Następnie dla fabryki Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych i Zakładu Chemicznego „Police” S.A. opracowano metodę o zdolności produkcyjnej 110 tysięcy ton rocznie w dwóch ciągach. Również w „Policach” powstały kolejne dwie wytwórnie kwasu o tej samej zdolności produkcyjnej, ale w jednym ciągu. Pierwszą z nich uruchomiono w 1972 roku, drugą zaś w 1974 r. W następnych latach powstał program, który zakładał zdolność produkcyjną kwasu fosforowego(V) w ilości 140 tysięcy ton rocznie. Również w Zakładach Chemicznych „Alwernia” produkowano kwas, a z końcem lat 70. jego ilość wynosiła 50–60 tysięcy ton rocznie. Główny okres rozwoju przemysłu fosforowego przypada na lata 70.–80. ubiegłego wieku. W roku 2005 kwas ortofosforowy był produkowany w Polsce w trzech zakładach pracujących metodą moką oraz w jednym zakładzie pracującym metodą termiczną. Metodą ekstrakcyjną produkowały wówczas kwas: Zakłady Chemiczne „Police” S.A., Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „Fosfory” i Zakłady Chemiczne „Wizów” S.A., natomiast metodą termiczną Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A.. Obecnie kwas ortofosforowy jest produkowany metodą ekstrakcyjną przez Zakłady Chemiczne „Police” S.A., a metodą termiczną w Zakładach Chemicznych „Alwernia” S.A. [2, 23].

7. Nowe trendy w technologii kwasu fosforowego(V)

Pomimo wielu zmian w procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) możliwe są dalsze udoskonalenia. Dotyczą one następujących dziedzin: lepszego wykorzystania surowca, obniżenia zużycia energii oraz zmniejszenia uciążliwości dla środowiska. Przyszłościowym rozwiązaniem dla przemysłu polskiego są procesy z rekrytalizacją fosfogipsu. Przy szerszym wykorzystaniu tej metody można oczekiwać podwyższenia stopnia gospodarczego wykorzystania fosfogipsu. Chociaż nie ma to bezpośredniego związku z technologią wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, można spodziewać się większego wykorzystania fosfogipsu do produkcji nawozów azotowo-siarkowych na bazie fosfogipsu i azotanu(V) amonu lub mocznika. Jako nowy trend daje się zauważyć wykorzystanie surowców fosforowych o wyższej czystości. Jednakże wobec bardzo ograniczonych zasobów surowców fosforowych tego typu zalecenia nie wydają się uzasadnione. Są one raczej przejawem walki konkurencyjnej [23].

Kolejną tendencją, która daje się zauważyć, jest lepsze wykorzystanie związków fluoru, które wydzielają się podczas różnych etapów wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V). Proponuje się wytwarzanie fluorokrzemianów sodu i potasu, fluorku glinu lub fluorku wapnia. Należy podkreślić również duże zainteresowanie tematyką odzysku związków fosforu z różnych źródeł, także tych ze ścieków komunalnych. Realizacja tych koncepcji mogłaby przyczynić się do zmniejszenia zużycia surowców, a tym samym do zmniejszenia zapotrzebowania na kwas fosforowy(V).

Obserwując nowe trendy w technologii kwasu fosforowego(V), zauważa się dalsze ograniczanie wielkości produkcji termicznego kwasu fosforowego(V) na rzecz ekstrakcyjnego. Jest to skutek ciągłego udoskonalania metod oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V). W związku z tym oczyszczony ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) jest w coraz większym stopniu wykorzystywany do produkcji wyrobów, które były zwykle wytwarzane z użyciem termicznego kwasu [23].

6. Wnioski

Kwas fosforowy(V) jest cennym surowcem współczesnego przemysłu chemicznego, nawozowego, a także spożywczego i farmaceutycznego. Naturalne fosforany wapniowe dzieli się na minerały powstałe w skałach magmowych (apatyty) i skałach osadowych (fosforyty). Najważniejszą grupą mineralów zawierających fosfor są minerały apatytowe. Ponieważ zapotrzebowanie na kwas fosforowy(V) wciąż rośnie, zaczęto go pozyskiwać również z hydroksyapatytu pochodzenia biologicznego. W skorupie ziemskiej w stanie czystym nie tworzy on skupień mogących mieć znaczenie przemysłowe. Jest natomiast jednym ze składników kości, i dlatego odpowiednio przetworzone odpady pochodzące z przemysłu mięsnego mogą być cennym surowcem hydroksyapatytu, a tym samym kwasu fosforowego(V). Kwas fosforowy(V) produkuje się 2 metodami: metodą termiczną i ekstrakcyjną (mokrą). Metoda termiczna polega na spalaniu fosforu do bezwodnika kwasowego, a następnie na uwodnieniu go. Może ona przebiegać jednostopniowo lub dwustopniowo. W procesie jednostopniowym pary fosforu są utleniane w gazach bezpośrednio po ich wytworzeniu w piecu fosforowym, natomiast proces dwustopniowy polega na pierwotnym wydzieleniu fosforu w postaci pier-

wiaстка, a następnie w drugim ciągu produkcyjnym spalanie go do bezwodnika kwasowego. W ekstrakcyjnej metodzie wytwarzania kwasu fosforowego(V) wykorzystuje się działanie kwasu siarkowego(VI) w podwyższonej temperaturze na zmielone fosforyty mineralne. Proces ten składa się z trzech podstawowych etapów: ekstrakcji, filtracji i zagęszczenia. Podczas reakcji wytrąca się siarczan (VI) wapnia, który może występować w trzech postaciach: bezwodnego anhidrytu CaSO_4 , półhydratu $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ oraz gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ważne jest, by zachować w czasie ekstrakcji takie warunki, które zapewniłyby formowanie się grubokrystalicznego fosfogipsu, co ułatwia jego odfiltrowanie i pozwala na przemycie filtratu małą ilością wody. W Europie w zależności od stopnia uwodnienia otrzymanego siarczanu (VI) wapnia, najczęściej wykorzystywanymi procesami w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) są: proces diwodzian, proces półwodzian, proces di-półwodzian (dwustopniowy), proces hemi-diwodzian (jednostopniowy) i hemi-diwodzian (dwustopniowy).

Rozwój przemysłu kwasu fosforowego(V) w Polsce rozpoczął się w 1909 roku. Jego główny okres rozwoju przypada na lata 70.–80. ubiegłego wieku. Współcześnie kwas ortofosforowy jest produkowany w Polsce w trzech zakładach pracujących metodą moką oraz w jednym zakładzie pracującym metodą termiczną. Ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) produkują: Zakłady Chemiczne „Police” S.A., Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „Fosfory” i Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A.. Proces wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) podlega ciągłym udoskonaleniom. Dotyczą one lepszego wykorzystania surowca, obniżenia zużycia energii oraz zmniejszenia uciążliwości dla środowiska produkcją tego rodzaju. Obserwując nowe trendy w technologii kwasu fosforowego(V), zauważa się dalsze ograniczanie wielkości produkcji termicznego kwasu na rzecz ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V).

Literatura

- [1] Waselowski K., *225 doświadczeń chemicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987.
- [2] Kruszką F., Wartalski A., *Karty z historii polskiego przemysłu chemicznego – historia polskiego przemysłu nieorganicznego*, Tom IV, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Warszawa 1995.
- [3] Cragg L.H., Graham R.P., *Podstawy nowoczesnej chemii ogólnej*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1958.
- [4] Praca zbiorowa., *Technologia związków fosforowych*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1958.
- [5] Kępiński J: *Technologia Chemiczna nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1964.
- [6] Bołewski A., *Mineralogia*, Część II, Wydanie 2, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Kraków 1969, 206-212.
- [7] Pfeffer A., *Technologia kwasu siarkowego i nawozów fosforowych*, Państwowe Wydawnictwa techniczne, Warszawa 1957.
- [8] Miecz J.M., *A Clean Technology Phosphoric Acid Process*, Delft University Press, 1987.
- [9] Molenda J., *Technologia chemiczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.

- [10] Praca zbiorowa, *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1965.
- [11] P o m p o w s k i T., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Poznań 1972.
- [12] S z y m a ń s k i A., *Biom mineralizacja i biomateriały*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1991.
- [13] K n y c h a l s k a - K a r a w a n Z., Ś l ó s a r c z y k A., *Hydroksyapatyt w stomatologii*, Kraków 1994.
- [14] G a d S.E., B a r b a r e R., *Phosphoric acid*, [in:] W e x l e r P., *Encyclopedia of Toxicology*, Second edition, Academic Press, 2005.
- [15] Phosphoric Acid, MSDS Number: P3973 – Effective Date: 08/24/00.
- [16] *Phosphoric acid* [In:] *Inorganic Chemical Industry* [In:] *Compilation Of Air Pollutant Emission Factors. Volume I. Stationary Point And Area Sources*, U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC 27711, January 1995.
- [17] H o c k i n g M.B., *The Handbook of Chemical Technology and Pollution Control (3rd Edition)*, Elsevier Science & Technology Books, 2005.
- [18] *Production Of Phosphoric Acid*, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No. 4 of 8, Belgium 2000.
- [19] A b u - E i s h a h S. I., A b u - J a b a l N. M., *Parametric study on the production of phosphoric acid by the dihydrate process*, Chemical Engineering Journal, Volume 81, Issues 1–3, 1 January 2001.
- [20] W i n g J., *Selecting a Phosphoric Acid Process*, American Institute of Chemical Engineers Clearwater Convention, Clearwater Beach, Florida, USA, June 7, 2008.
- [21] K r u p a - Ź u c z e k K., *Otrzymywanie kwasu fosforowego z półproduktów kostnych z przemysłu mięsnego*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
- [22] W i n g J.H., *The Hemi Era In Phosphoric Acid*, American Institute of Chemical Engineers Clearwater Convention, Clearwater Beach, Florida, USA, June 10, 2006.
- [23] *Przemysł Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych*, Wersja II, Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne Dla Branży Chemicznej w Polsce, Warszawa 2005.