

BADANIA OTRZYMYWANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO METODĄ DWUWODZIANOWO-PÓŁWODZIANOWĄ

mgr. inż. Olga Patrycja Żurek

Promotor: Prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil

Streszczenie

Kwas fosforowy(V) znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle chemicznym, spożywczym czy farmaceutycznym i jest drugim pod względem ilości zużycia kwasem przemysłu nieorganicznego. W ciągu ostatnich lat produkcja kwasu fosforowego(V) znacznie wzrosła. W związku z niesłabnącym światowym popytem prognozuje się dalsze zapotrzebowanie na zwiększanie wolumenu produkcji kwasu fosforowego(V) na świecie. Najbardziej rozpowszechnioną metodą produkcji tego kwasu jest metoda mokra dwuwodnianowa, jednak coraz częściej wykorzystywane są metody kombinowane, takie jak dwuwodnianowo - półwodnianowa (DH-HH), półwodnianowo - dwuwodnianowa (HH-DH), półwodnianowo – dwuwodnianowo - półwodnianowa (HH-DH-HH). Spowodowane jest to koniecznością poprawy sprawności i wydajności instalacji przemysłowych oraz dążeniem do minimalizowania strat fosforanów i ograniczenia produkcji odpadów.

Badania zaprezentowane w niniejszej pracy dotyczyły konwersji dwuwodnianu siarczanu(VI) wapnia do półwodnianu w roztworze kwasu fosforowego(V). Analizowano wpływ temperatury procesu, zawartości fosforanów(V), siarczanów(VI) i zanieczyszczeń w fazie ciekłej oraz zarodków krystalizacji półwodnianu na przebieg procesu. Badania prowadzono na układzie modelowym i rzeczywistym, wykorzystując w tym drugim przypadku ekstrakcyjny kwas fosforowy (EKF) i fosfogips z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne POLICE S.A.

Na podstawie badań przeprowadzonych na układzie modelowym stwierdzono, że stopień konwersji dwuwodnianu siarczanu(VI) wapnia do α -półwodnianu siarczanu(VI) wapnia wzrastał wraz ze wzrostem temperatury procesu i/lub zawartości fosforanów(V) i/lub siarczanów(VI) w mieszaninie reakcyjnej. Im stosowano wyższą temperaturę procesu, tym osiągnęto wyższy stopień rekrystalizacji $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ przy niższej zawartości fosforanów(V) i/lub siarczanów(VI) w kwasie fosforowym(V). Nie stwierdzono natomiast znaczącego wpływu zawartości jonów magnezu, glinu, żelaza, krzemionki i fluoru w kwasie fosforowym(V) na stopień konwersji $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ do $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Badania zrealizowane na układzie rzeczywistym pozwoliły na potwierdzenie zależności uzyskanych w doświadczeniach na układzie modelowym oraz na określenie filtrowalności otrzymanych wodzianów siarczanu(VI) wapnia.

Stwierdzono, że prowadzenie procesu przemiany dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia do α -półwodzianu przy 20% mas. udziale zarodków α -CaSO₄·0,5H₂O pozwala na uzyskanie o ok. 80% większego stopnia przemiany w stosunku do procesu bezzarodkowego, prowadzonego w takich samych warunkach. Możliwe było również uzyskanie stopnia przemiany CaSO₄·2H₂O do α -CaSO₄·0,5H₂O w zakresie 82,5% – 95,2% przy 40% mas. udziale zarodków α -CaSO₄·0,5H₂O w założonych warunkach procesowych (temperatura 92°C, 28% mas. P₂O₅ i 4% mas. SO₄²⁻ w EKF, czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze 90 min). Zauważono duży wpływ zawartości fluoru, glinu oraz krzemu na stopień konwersji CaSO₄·2H₂O do α -CaSO₄·0,5H₂O i filtrowalność otrzymanych wodzianów siarczanu(VI) wapnia.

Dzięki przeprowadzonej konwersji CaSO₄·2H₂O do α -CaSO₄·0,5H₂O obniżono zawartość fosforanów(V) całkowitych, rozpuszczalnych w cytrynianie amonu i rozpuszczalnych w wodzie w odpadowym wodzianie siarczanu(VI) wapnia w stosunku do wyjściowego fosfogipsu. Stopień przejścia poszczególnych form fosforanów(V) z osadu do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wynosił odpowiednio 77%, 84% i 71%, co bezpośrednio wiązało się ze wzrostem stężenia P₂O₅ w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym o 1 – 3,3% mas. Zawartość wody w osadzie obniżała się o ok. 25% mas. do ok. 11% mas.

W badaniach na układzie rzeczywistym udowodniono możliwość prowadzenia procesu konwersji CaSO₄·2H₂O do α -CaSO₄·0,5H₂O w znacznie łagodniejszych warunkach (4 – 6% mas. SO₄²⁻, temperatura 90 – 95°C) niż w klasycznej metodzie DH-HH, gdzie wymagana jest temperatura 100°C oraz podwyższona zawartość siarczanów i fosforanów (10 – 20% mas. H₂SO₄, 20 – 30% mas. P₂O₅).

Stosowanie metody dwuwodzianowo-półwodzianowej produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego może znacząco wpłynąć na podwyższenie sprawności fosforanowej procesu, uzyskanie kwasu fosforowego(V) o wyższym stężeniu (mniej energii koniecznej do zatężenia tego kwasu) oraz na obniżenie ilości odpadu odprowadzanego na hałdę. Przyczyni się to do ograniczenia ujemnego wpływu produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego na środowisko.

Aga Zurek
06.12.2017