

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 249732 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442462**

(22) Data zgłoszenia: **2022.10.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.08 BUP 15/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2026.06.08 WUP 23/2026**

(51) MKP:

C01B 25/01 (2006.01)

C01B 25/22 (2006.01)

C01B 25/234 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JÓZEF HOFFMANN, Wrocław, PL

KRYSTYNA HOFFMANN, Wrocław, PL

JAKUB ZIELIŃSKI, Wrocław, PL

MARTA HUCULAK-MĄCZKA,

Kąty Wrocławskie, PL

DOMINIK NIEWEŚ, Godziesze Małe, PL

MACIEJ KANIEWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL

EWELINA KLEM-MARCINIAK, Kielczów, PL

KINGA MARECKA, Gołuchów, PL

MARCIN BIEGUN, Cięcina, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

**Sposób oczyszczania surowców fosforowych przez kalcynację
z dodatkiem soli nieorganicznych**

PL 249732 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania surowców fosforowych (fosforytów i apaty-
tów) poprzez kalcynację z dodatkiem soli nieorganicznych. Sól nieorganiczna może być wprowadzona
do surowca fosforowego w postaci stałej poprzez proste mieszanie lub poprzez impregnację surowca
fosforowego w roztworze odpowiedniej soli.

Fosfor jest jednym z makroelementów niezbędnych do wzrostu oraz rozwoju roślin. Pierwiastek
ten w glebie występuje w postaci nieorganicznej. Pobierany jest przez rośliny głównie w postaci anio-
nów diwodorofosforanowego(V) oraz wodorofosforanowego(V). Jego zawartość w glebie waha się
dla większości gleb między 0,002–0,12% i zależy od wielu czynników, m.in. od rodzaju skały macie-
rzystej czy zawartości materii organicznej. Jednak większość form glebowych fosforu nie jestostęp-
na dla roślin, dlatego konieczne jest dostarczanie go w postaci nawozów.

Nawozy fosforowe są powszechnie stosowane i niezbędne w rolnictwie. Surowcami pochodze-
nia naturalnego wykorzystywanymi w procesie ich produkcji są apatyty (pochodzenia magmowego)
i fosforyty (pochodzenia osadowego). Są one surowcem nieodnawialnym, aktualnie nieposiadającym
ekonomicznie opłacanych substytutów. Główny udział globalnego wydobycia rud fosforonośnych sta-
nowią fosforyty – ok. 80–85% całkowitego wydobycia. Na przestrzeni ostatnich 5 lat wydobycie fosfo-
rytów zmniejszyło się o 2,8% w skali światowej. Spadek wydobycia odnotowano przede wszystkim
w Chinach i USA, natomiast wzrost wydobycia nastąpił w Afryce, na Bliskim Wschodzie i krajach Eu-
ropy Wschodniej. Szacuje się, iż zarówno wydobycie, jak i konsumpcja fosforytów we wspomnianych
terytoriach wykazujących wzrostową tendencję wydobywczą w latach 2021–2026 będzie stale rosła
w średnim tempie rocznym o około 0,8%. Do wytwarzania produktów nawozowych wykorzystuje się aż
77% całkowitego światowego wydobycia fosforytów.

Złoża fosforytów są ograniczone i w niedalekiej przyszłości dojdzie do ich wyczerpania. Świato-
we rezerwy fosforytów szacuje się na około 70 mld ton, co według danych geologicznych powinno
starczyć na ok. 100 lat. Fosforyty już od kilku lat znajdują się na liście trzydziestu krytycznych surow-
ców Unii Europejskiej. Oprócz wielkości dostępnych rezerw i ich lokalizacji, czyli głównie terenów afry-
kańskich, gdzie sytuacja polityczna jest niestabilna, poważnym problemem jest ich pogarszająca się
jakość. Komercyjnie wykorzystywane surowce fosforowe mają obecnie zawartość ok. 28–32% mas.
 P_2O_5 . Oprócz związków fosforu w skałach tych występują także duże ilości glinu (0,1–2% mas. Al_2O_3),
żelaza (0,1–2% mas. Fe_2O_3) i magnezu (0,1–2% mas. MgO). Wraz z postępem technologicznym
i rozwojem nowych metod produkcyjnych idących w parze z wyczerpywaniem się zasobów surowców
fosforowych dobrej jakości obserwuje się tendencję do przerobu surowców o coraz niższej zawartości
związków fosforu. Dla potrzeb przemysłu fosforowego już wkrótce niezbędna może okazać się możli-
wość wykorzystania surowców o zawartości poniżej 28% mas. P_2O_5 .

Fosforyty jako surowce naturalne zawierają szereg różnych zanieczyszczeń, w tym także metali
ciężkich. W większości obecne są związki niklu (5–50 mg Ni/kg), chromu (30–200 mg Cr/kg), arsenu
(5–20 mg As/kg) i kadmu (1–100 mg Cd/kg). Część istniejących złóż surowców fosforowych uznawa-
na jest obecnie za nieprzydatne procesowo ze względu na zbyt dużą ilość zanieczyszczeń.

Kalcynacja i ekstrakcja rozpuszczalnikowa to dwie podstawowe metody oczyszczania surow-
ców fosforowych występujące w literaturze. Kalcynacja surowców fosforowych jest dobrze znaną me-
todą wzbogacania rudy (np. Bouatba, I.; Bilali, L.; Benchanaa, M.; El-Hammoui, M. Decadmiation
of Natural Phosphates by Heat Treatment and Hydrochloric Acid. *Asian J. Chem.* **2016**, 28, 819–824,
doi:10.14233/ajchem.2016.19528 lub Ruan, Y.; He, D.; Chi, R. Review on Beneficiation Techniques
and Reagents Used for Phosphate Ores. *Minerals* **2019**, 9, 253–270, doi:10.3390/min9040253). Cho-
ciaż jest to proces bardzo energochłonny, a zatem w większości przypadków nieuzasadniony ekono-
micznie, niektóre raporty wykazały, że może znacznie obniżyć zawartość zanieczyszczeń, w tym rów-
nież kadmu, w surowcu. Proces można dodatkowo usprawnić dodatkami (np. jony Cl^- jak przedsta-
wiono w pracy Lampariello, J. Heavy metals removal. *World Fertil.* **2018**, 9, 75–81), które obniżają
wymaganą temperaturę kalcynacji zmniejszając jednocześnie koszty operacyjne procesu.

Patent GB 1557248 przedstawia ogólną metodę dwustopniowej kalcynacji surowców niemeta-
licznych przy temperaturach powyżej 600°C. Patent US 4017585 opisuje metodę kalcynacji surowca
fosforowego w złożu fluidalnym z osobnym aparatem ukierunkowanym na usuwanie kadmu z surow-
ca. Aparaty pracują przy temperaturach z zakresu 1000–1150°C. Patent FR 2585586A1 przedstawia
metodę kalcynacji surowców fosforowych o podwyższonej zawartości węglanów przy temperaturach
1100–1200°C.

Istotą wynalazku jest sposób kalcynacji surowców fosforowych charakteryzujący się tym, że do surowca fosforowego o zawartości fosforu poniżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 15 do 250 mg Cd/kg P_2O_5 dodaje się stałą sól nieorganiczną wybraną z grupy: chlorek sodu, chlorek potasu, azotan sodu, azotan potasu, węglan sodu lub węglan potasu w ilości 0,5–10,0% mas. względem surowca fosforowego, całość poddaje się mieszanii i poddaje kalcynowaniu w temperaturze 650–1150°C przez czas 0,5–5 h, następnie powstały po procesie kalcynacji spiek rozciera się otrzymując produkt o zawartości fosforu powyżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 10 do 60 mg Cd/kg P_2O_5 .

Istotą wynalazku jest sposób kalcynacji surowców fosforowych charakteryzujący się tym, że surowiec fosforowy o zawartości fosforu poniżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 15 do 250 mg Cd/kg P_2O_5 impregnuje się w roztworze soli nieorganicznej wybranej z grupy: chlorek sodu, chlorek potasu, azotan sodu, azotan potasu, węglan sodu lub węglan potasu, przy czym stężenie molowe roztworu soli nieorganicznej wynosi 0,1–3,0 M przez co najmniej 12 h, całość poddaje się filtracji i osad poddaje kalcynowaniu w temperaturze 650–1150°C przez czas 0,5–5 h, następnie powstały po procesie kalcynacji spiek rozciera się otrzymując produkt o zawartości fosforu powyżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 10 do 60 mg Cd/kg P_2O_5 .

Proponowany sposób oczyszczania surowców fosforowych wpłynie pozytywnie na jakość powstających na ich bazie produktów poprzez zmniejszenie ilości toksycznych zanieczyszczeń (m.in. kadmu) w łańcuchu produkcyjnym. Jest to szczególnie istotne zwłaszcza w przypadku produktów nawozowych oraz paszowych, w przypadku których nadmiar pierwiastków toksycznych może prowadzić do poważnych negatywnych skutków ekologicznych.

Sposób wg wynalazku stwarza także możliwość zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych o gorszej jakości, uważanych do tej pory za nieużyteczne. Zastosowanie opisywanej metody, poza usuwaniem zanieczyszczeń, zwiększa bowiem również zawartość fosforu w materiale. Jest to szczególnie ważne zważywszy na stopniowe wyczerpywanie się światowych zasobów surowców fosforowych dobrej jakości, o dużej zawartości fosforu. Obecnie powszechnie stosowane w procesach są już materiały zawierające ok. 28% mas. P_2O_5 . Dzięki zastosowaniu opisywanego sposobu oczyszczania możliwe staje się wykorzystanie surowców o niższej zawartości związków fosforu, w tym takich o zawartości poniżej 25% mas. P_2O_5 .

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach jego wykonania oraz na rysunku, na którym na fig. 1 przedstawiono schemat sposobu wg pierwszego wariantu rozwiązania, a na fig. 2 przedstawiono schemat sposobu wg drugiego wariantu rozwiązania.

Przykład 1

Do 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 26% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 100 mg Cd/kg P_2O_5 dodano 2,0 g chlorku sodu. Surowce wymieszano dokładnie i przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 950°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 2 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roztarto następnie w moździerzu otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 31% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 45 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 2

Do 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 29% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 50 mg Cd/kg P_2O_5 dodano 0,5 g chlorku potasu. Surowce wymieszano dokładnie i przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 750°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 0,5 godziny. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roztarto następnie w moździerzu otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 31% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 30 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 3

Do 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 24% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 250 mg Cd/kg P_2O_5 dodano 5,0 g azotanu(V) sodu. Surowce wymieszano dokładnie i przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 1150°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 5 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roztarto następnie w moździerzu otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 50 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 4

Do 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 15 mg Cd/kg P_2O_5 dodano 4,0 g azotanu(V) potasu. Surowce wymieszano dokładnie i przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 650°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 2 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roz tarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 33% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 10 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 5

Do 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 28% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 200 mg Cd/kg P_2O_5 dodano 7,5 g węglanu sodu. Surowce wymieszano dokładnie i przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 800°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 3 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roz tarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 31% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 40 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 6

Do 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 25% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 120 mg Cd/kg P_2O_5 dodano 10,0 g węglanu potasu. Surowce wymieszano dokładnie i przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 1000°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 1 godziny. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roz tarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 60 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 7

Próbkę 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 28% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 200 mg Cd/kg P_2O_5 umieszczono w erlenmajerce z 500 ml 3M roztworu chlorku sodu. Erlenmajerkę wytrząsano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po upływie wyznaczonego czasu mieszaninę przefiltrowano. Otrzymany filtrat stanowiący roztwór chlorku sodu możliwy jest do zawrócenia do kolejnego procesu. Produkt stały z filtra wysuszono, a następnie przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 900°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 1 godziny. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roz tarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 60 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 8

Próbkę 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 24% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 250 mg Cd/kg P_2O_5 umieszczono w erlenmajerce z 500 ml 1M roztworu chlorku potasu. Erlenmajerkę wytrząsano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po upływie wyznaczonego czasu mieszaninę przefiltrowano. Otrzymany filtrat stanowiący roztwór chlorku potasu możliwy jest do zawrócenia do kolejnego procesu. Produkt stały z filtra wysuszono, a następnie przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 1050°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 5 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roz tarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 45 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 9

Próbkę 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 29% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 50 mg Cd/kg P_2O_5 umieszczono w erlenmajerce z 500 ml 0,5M roztworu azotanu(V) sodu. Erlenmajerkę wytrząsano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po upływie wyznaczonego czasu mieszaninę przefiltrowano. Otrzymany filtrat stanowiący roztwór azotanu(V) sodu możliwy jest do zawrócenia do kolejnego procesu. Produkt stały z filtra wysuszono, a następnie przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 650°C piecu muflowym i pozostawiono na czas 0,5 godziny. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roz tarto następnie w moździerz otrzymując produkt

o zawartości fosforu ok. 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 25 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 10

Próbkę 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 25% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 120 mg Cd/kg P_2O_5 umieszczono w erlenmajerce z 500 ml 2M roztworu azotanu(V) potasu. Erlenmajerkę wytrząsano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po upływie wyznaczonego czasu mieszaninę przefiltrowano. Otrzymany filtrat stanowiący roztwór azotanu(V) potasu możliwy jest do zawrócenia do kolejnego procesu. Produkt stały z filtra wysuszono, a następnie przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 1100°C piecu mufowym i pozostawiono na czas 1 godziny. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roztarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 31% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 40 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 11

Próbkę 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 26% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 100 mg Cd/kg P_2O_5 umieszczono w erlenmajerce z 500 ml 1M roztworu węglanu sodu. Erlenmajerkę wytrząsano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po upływie wyznaczonego czasu mieszaninę przefiltrowano. Otrzymany filtrat stanowiący roztwór węglanu sodu możliwy jest do zawrócenia do kolejnego procesu. Produkt stały z filtra wysuszono, a następnie przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 850°C piecu mufowym i pozostawiono na czas 4 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roztarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 31% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 30 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Przykład 12

Próbkę 100 g fosforytu o zawartości fosforu ok. 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 15 mg Cd/kg P_2O_5 umieszczono w erlenmajerce z 500 ml 0,1M roztworu węglanu potasu. Erlenmajerkę wytrząsano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po upływie wyznaczonego czasu mieszaninę przefiltrowano. Otrzymany filtrat stanowiący roztwór węglanu potasu możliwy jest do zawrócenia do kolejnego procesu. Produkt stały z filtra wysuszono, a następnie przeniesiono do porcelanowego tygla. Tygiel umieszczono następnie w nagrzanym do temperatury 800°C piecu mufowym i pozostawiono na czas 2 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu tygiel przeniesiono do eksykatora i pozostawiono do ostygnięcia. Powstały po procesie spiek roztarto następnie w moździerz otrzymując produkt o zawartości fosforu ok. 33% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu 10 mg Cd/kg P_2O_5 możliwy do zastosowania w konwencjonalnych procesach przerobu surowców fosforowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób kalcynacji surowców fosforowych **znamienny tym**, że do surowca fosforowego o zawartości fosforu poniżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 15 do 250 mg Cd/kg P_2O_5 dodaje się stałą sól nieorganiczną wybraną z grupy: chlorek sodu, chlorek potasu, azotan sodu, azotan potasu, węglan sodu lub węglan potasu w ilości 0,5–10,0% mas. względem surowca fosforowego, całość poddaje się mieszaniu i poddaje kalcynowaniu w temperaturze 650–1150°C przez czas 0,5–5 h, następnie powstały po procesie kalcynacji spiek rozciera się otrzymując produkt o zawartości fosforu powyżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 10 do 60 mg Cd/kg P_2O_5 .
2. Sposób kalcynacji surowców fosforowych **znamienny tym**, że surowiec fosforowy o zawartości fosforu poniżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 15 do 250 mg Cd/kg P_2O_5 impregnuje się w roztworze soli nieorganicznej wybranej z grupy: chlorek sodu, chlorek potasu, azotan sodu, azotan potasu, węglan sodu lub węglan potasu, przy czym stężenie molowe roztworu soli nieorganicznej wynosi 0,1–3,0 M, przez co najmniej 12 h, całość poddaje się filtracji i osad poddaje kalcynowaniu w temperaturze 650–1150°C przez czas 0,5–5 h, następnie powstały po procesie kalcynacji spiek rozciera się otrzymując produkt o zawartości fosforu powyżej 30% mas. P_2O_5 i o zawartości kadmu od 10 do 60 mg Cd/kg P_2O_5 .

Rysunki

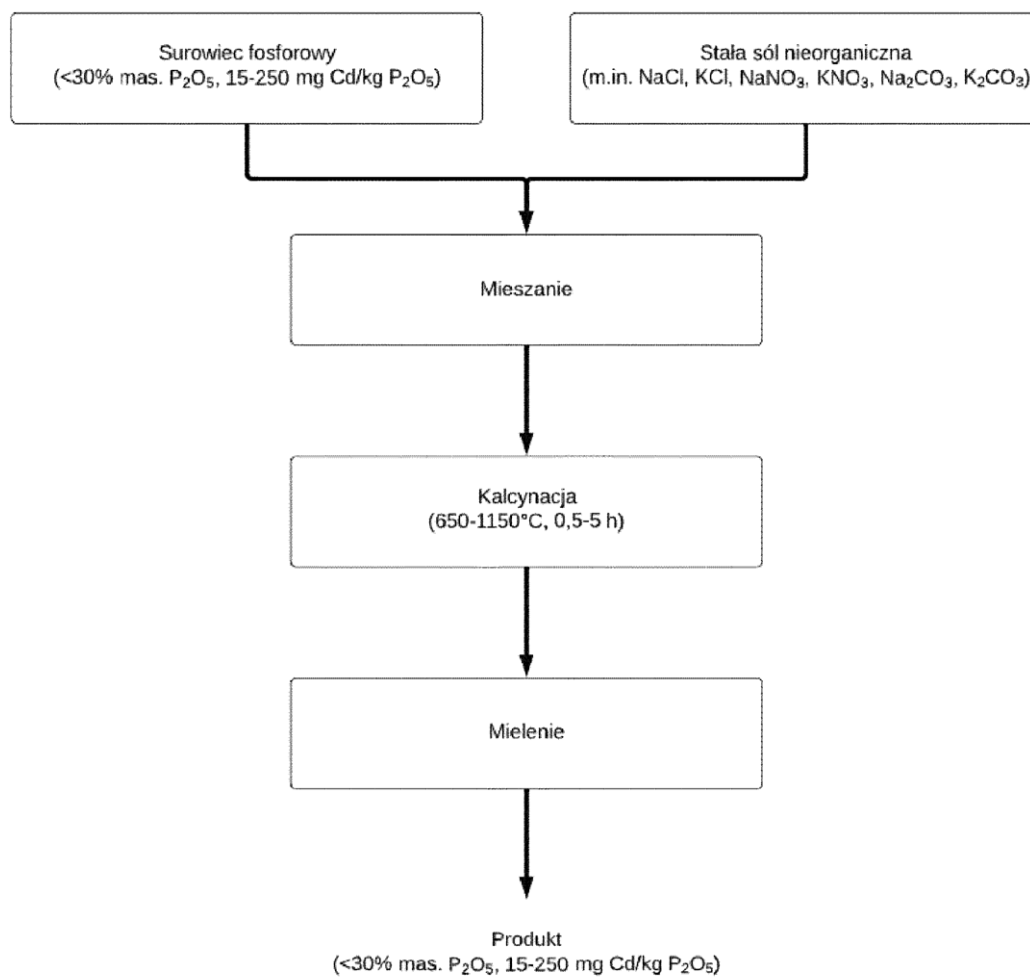


Fig. 1

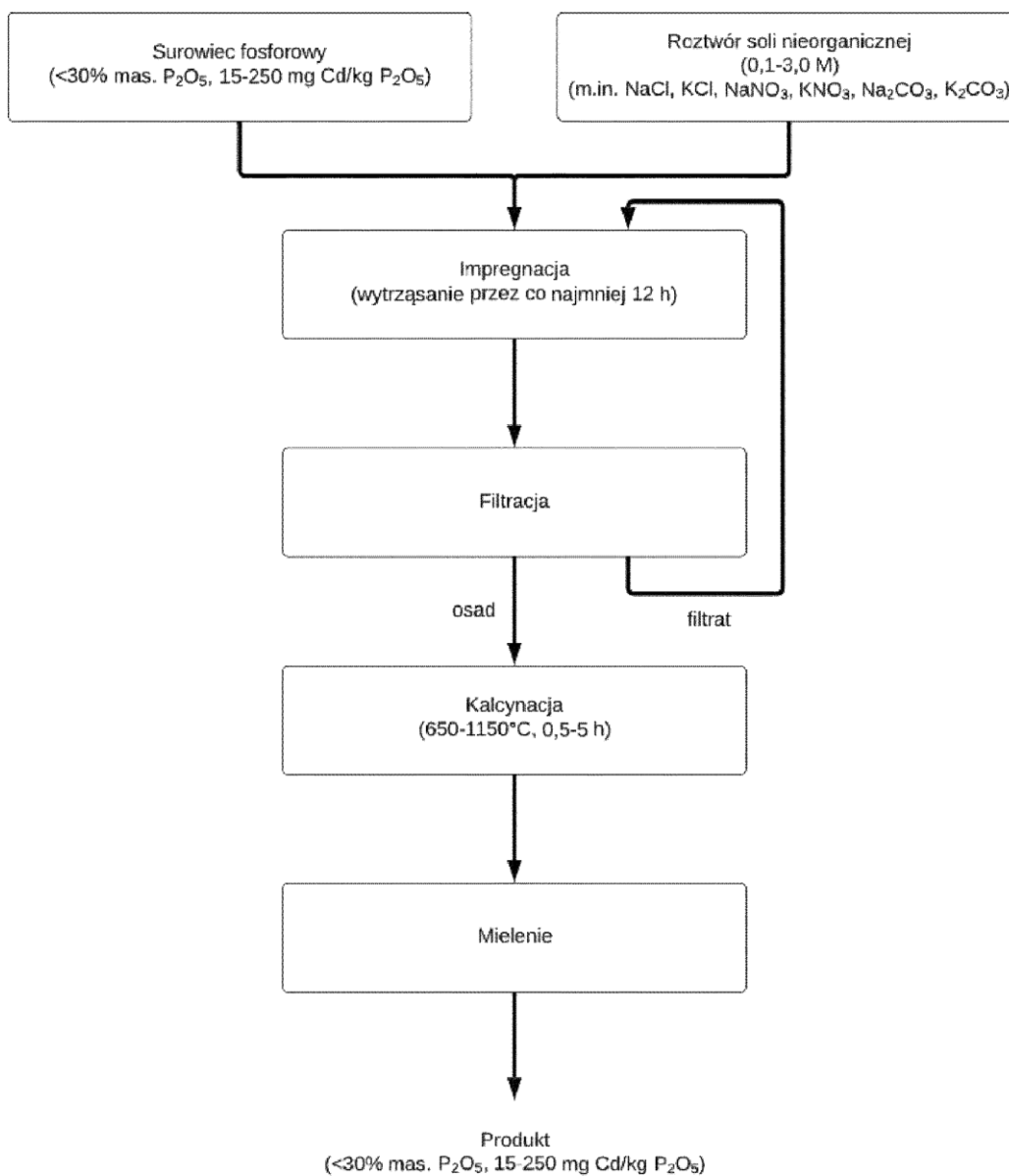


Fig. 2