

Sposób wytwarzania czystego kwasu fosforowego na bazie struwitu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystego kwasu fosforowego na bazie struwitu tzw. metodą ekstrakcyjną w wyniku rozkładu kwasem mineralnym surowca fosforowego stanowiącego mieszaninę struwitu z konwencjonalnym surowcem fosforowym (np. fosforitem). Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie w wytwarzaniu kwasu fosforowego o zmniejszonej ilości zanieczyszczeń możliwy do zastosowania m.in. w przemyśle nawozowym oraz paszowym.

Kwas fosforowy(V) będący ważnym substratem w sektorze chemicznym i nawozowym otrzymuje się metodami termicznymi (termiczny kwas fosforowy – TKF) i ekstrakcyjnymi (ekstrakcyjny kwas fosforowy – EKF). Obecnie częściej w skali Europy, jak i całego świata, stosuje się drugą z metod. Większa skala produkcji kwasu fosforowego metodą ekstrakcyjną spowodowana jest głównie względami ekonomicznymi – produkcja EKF jest bowiem tańsza niż TKF. W przeszłości wybór metody produkcji kwasu fosforowego warunkowany był dostępem do rud fosforonośnych, węgla oraz energii elektrycznej. Obserwowany od początków XXI wieku wzrost światowego zapotrzebowania na energię elektryczną spowodował, iż jedynym rozsądnym sposobem na zaspokojenie popytu rynkowego na fosfor i jego pochodne w krajach o rozwiniętej gospodarce jest stosowanie metody ekstrakcyjnej. Wybór tej metody wiąże się jednak ze znacznie większym stopniem zanieczyszczenia otrzymywanego produktu niż w przypadku metody termicznej. Metoda termiczna składa się z trzech etapów produkcyjnych – wytworzenie wolnego fosforu, spalenie go do pięciotlenku fosforu, a następnie absorpcja P_2O_5 w wodzie. Metoda ekstrakcyjna polega natomiast na roztwarzaniu surowca fosforonośnego mocnymi kwasami nieorganicznymi takimi jak solny, azotowy(V) lub siarkowy(VI), a następnie oddzieleniu soli wapniowych od roztworu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Surowcami pochodzenia naturalnego wykorzystywanymi w produkcji kwasu fosforowego są apatyty (pochodzenia magmowego) i fosforyty (pochodzenia osadowego). Główny udział globalnego wydobycia rud fosforonośnych stanowią fosforyty – ok. 80-85% całkowitego wydobycia. Na przestrzeni ostatnich 5 lat wydobycie fosforytów 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 Europy Wschodniej. Szacuje się, iż zarówno wydobycie, jak i konsumpcja

fosforytów we wspomnianych terytoriach wykazujących wzrostową tendencję wydobywczą w latach 2021-2026 będzie stale rosnać w średnim tempie rocznym o około 0,8%. Do wytwarzania produktów nawozowych, w tym także ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, stosowanego głównie do produkcji superfosfatu potrójnego oraz fosforanu(V) amonu wykorzystuje się aż 77% całkowitego światowego wydobycia fosforytów. Światowa produkcja kwasu fosforowego na świecie w roku 2021 wyniosła 49,1 Tg P_2O_5 , w tym 37,4% Chiny, 13,9% USA oraz 16,6% Afryka. Udział państw członkowskich Unii Europejskiej notuje się jako 3%, przy czym polska zdolność produkcyjna stanowi 51% udziału w Europie Centralnej.

W ciągu ostatnich kilku dekad strumienie odpadów bogate w związki fosforu tj. ścieki komunalne, przemysłowe, rolnicze coraz częściej postrzegane są jako obiecujące, wtórne zasoby tego pierwiastka. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów odzyskiwania fosforu ze ścieków jest wytrącanie i krystalizacja struwitu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Niestety dotychczas, z powodu niejasnego ustawodawstwa w zakresie wykorzystania materiałów z odzysku, zastosowanie struwitu jako surowca np. do produkcji nawozów i zamknięcie obiegu fosforu nie było możliwe. UE podjęła działania mające na celu ułatwienie wykorzystania materiałów z odzysku poprzez zmianę Dyrektywy Ramowej o Odpadach w 2018 roku oraz Rozporządzenia Nawozowego w 2019 roku w ramach Pakietu Gospodarki o Obiegu Zamkniętym wprowadzonego w 2015 roku. Nowe Rozporządzenie UE o produktach nawozowych wprowadza kategorie funkcji produktów (PFC): materiały do wykorzystania jako nawóz oraz kategorie materiałów składowych (CMC), które obejmują surowce do produkcji nawozów. Ta ostatnia została poszerzona o kompost, fermentaty, produkty uboczne pochodzenia zwierzęcego, struwit, biowęgiel, osady ściekowe i popioły.

Znane są przypadki wykorzystania wytrąconego ze ścieków struwitu jako nawozu bez żadnej dalszej obróbki (np. A.E. Johnston, I.R. Richards. Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. Phosphorus Res. Bull., 15 (2004), pp. 52-59) lub w połączeniu (np. poprzez granulację) z innymi, konwencjonalnymi nawozami fosforowymi (np. patent US9878960 B2). Znane są także pojedyncze procesy przerobu struwitu. Na przykład patent US11027975 B2 opisuje metodę produkcji kwasu fosforowego poprzez kontakt obojętnego roztworu struwitu z żywicą jonowymienną w wyniku czego otrzymuje się relatywnie czysty kwas fosforowy oraz zanieczyszczoną jonami magnezu żywicę możliwą do regeneracji.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO20242366 A1 znana jest technologia polegająca na całkowitym rozkładzie struwitu kwasem siarkowym(VI) oraz kwasem solnym (zgłoszenie patentowe WO19125293 A1). Proces ten ukierunkowany jest przede wszystkim na odzysk azotu ze ścieków. Technologia polega w pierwszym etapie na konwencjonalnym strąceniu struwitu w wyniku dodatku do ścieków bogatych w azot amonowy, a więc przed poddaniem ścieków procesom biologicznym jonów fosforanowych(V) oraz jonów magnezu. Krystalizujący struwit poddawany jest następnie całkowitemu rozтворzeniu w roztworze odpowiedniego kwasu. Dzięki temu struwit nie musi posiadać określonych parametrów wielkości kryształów, przez co proces krystalizacji może trwać znacząco krócej pozwalając zmniejszyć wymaganą wielkość krystalizatora. Z powstałego roztworu usuwany jest następnie fosfor (np. poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikową) i magnez (np. poprzez strącanie w środowisku zasadowym). Końcowy strumień bogaty jest w związki azotu w formie przyswajalnej dla roślin – jest półproduktem gotowym do przerobu na produkty nawozowe. Usunięte związki fosforu oraz magnezu mogą albo zostać zawrócone na początek procesu i służyć jako substraty do krystalizacji struwitu albo posłużyć jako półprodukty dla przemysłu nawozowego.

Dostępne są także technologie produkcji kwasu fosforowego(V) ze strumieni zawierających fosforany(V). W niemieckim opisie patentowym DE102016212242 B4 opisano sposób wytwarzania kwasu fosforowego(V) z materiałów wtórnych, takich jak struwit lub popiół z osadów ściekowych, za pomocą elektrodializy. Metoda ta wymaga jednak drogiego i skomplikowanego sprzętu, zużywa znaczne ilości energii elektrycznej i wytwarza rozcieńczony kwas fosforowy(V), który musi być zatężony, aby osiągnąć wartość handlową. Zgłoszenie patentowe WO2022098241 A1 opisuje metodę produkcji kwasu fosforowego z materiałów wtórnych poprzez ich rozkład w silnym kwasie, a następnie ekstrakcję rozpuszczalnikową powstałego kwasu fosforowego(V). Proces ten jest jednak bardzo kosztowny w budowie i eksploatacji. Jest on także bardzo wrażliwy na wszelkie zakłócenia spowodowane m.in. zmieniającymi się parametrami wejściowymi.

Metoda przemysłowej produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, mimo iż jest znana od ponad 100 lat (np. zgłoszenie patentowe GB191108317 A, opis patentowy US1083429 A), wciąż jest rozwijana. Najnowsza literatura rozwija zwłaszcza kwestie związane z otrzymaniem czystego produktu ubocznego (fosfogipsu) możliwego do zastosowania w różnych gałęziach przemysłu (opis patentowy SA518391134 B1, zgłoszenie patentowe CN112897490 A, zgłoszenie patentowe US20140255287 A1).

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania czystego kwasu fosforowego poprzez rozkład surowca fosforowego kwasem mineralnym (tzw. metoda ekstrakcyjna) charakteryzujący się tym, że surowiec fosforowy stanowiący mieszaninę fosforytu w ilości od 70% do 99,5% i struwitu w ilości od 0,5% do 30% poddaje się homogenizacji i podgrzewaniu do temperatury 70-90°C, następnie przy ciągłym mieszaniu z prędkością 200-400 obr/min i utrzymując temperaturę dodaje się stechiometryczną ilość kwasu mineralnego wybranego z grupy: kwas siarkowy(VI) lub kwas solny lub kwas azotowy(V), a następnie kontynuuje się mieszanie przez 60 min do czasu otrzymania produktu, w postaci zawiesiny lub roztworu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu od 12% do 20% mas. P_2O_5 .

Proces jest korzystny również dla fosforytów niskiej jakości, w tym fosforytów charakteryzujących się niską zawartością związków fosforu.

Korzystnie, gdy stosuje się 70% mas. kwas siarkowy(VI).

Korzystnie, gdy stosuje się 35% mas. kwas solny.

Korzystnie, gdy stosuje się 65% mas. kwas azotowy(V).

Wprowadzenie struwitu do sposobu wg wynalazku ma korzystny wpływ środowiskowy ze względu na zamknięcie obiegu fosforu, a także korzystny wpływ ekonomiczny ze względu na zwiększenie ilości fosforu w procesie możliwego do uzyskania w postaci kwasu fosforowego (struwit zawiera ok. 52% P_2O_5 , a obecnie dostępne na rynku surowce fosforowe ok. 26-32% P_2O_5). Powstały produkt jest czystszy od produkowanego w konwencjonalny sposób odpowiednika ze względu na efektywne obniżenie ilości zanieczyszczeń wprowadzanych do procesu względem ilości fosforu – struwit jako produkt krystaliczny otrzymywany w ściśle kontrolowanych warunkach posiada w swojej strukturze niewiele niepożądanych wtrąceń. Dodatek soli magnezowych do procesu polepsza także właściwości filtracyjne uzyskiwanego fosfogipsu (siarczanu wapnia) jak opisano w patencie US 2851335, co znacząco obniża koszty operacyjne i inwestycyjne procesu.

Istotnym problemem technicznym z jakim mierzą się obecnie konwencjonalne instalacje produkcji kwasu fosforowego jest pogarszająca się baza surowcowa. Dostępne do gospodarczego wykorzystania fosforyty mają coraz niższą zawartość fosforu oraz coraz więcej zanieczyszczeń (m.in. metali ciężkich) wpływających negatywnie na sam proces jak i jakość produktów końcowych.

Celem wynalazku było opracowanie nowej metody wytwarzania czystego kwasu fosforowego na bazie struwitu, który rozwiązywałby wskazany powyżej problem techniczny i zapewniał możliwość produkcji kwasu fosforowego o odpowiedniej wysokiej zawartości fosforu przy zachowaniu pozostałych parametrów fizykochemicznych produktu (np. gęstość, lepkość). Proponowana metoda możliwa jest do wdrożenia na istniejących instalacjach przemysłowych i nie wymaga dodatkowych operacji jednostkowych, co pozwala na znaczące ograniczenie nakładów inwestycyjnych. Jednocześnie wykorzystanie w procesie struwitu pozwala na utylizację produktu ubocznego z przemysłowych instalacji oczyszczania ścieków i zamknięcie obiegu fosforu w przyrodzie.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach jego wykonania.

Przykład 1

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 170 kg fosforytu (~28% mas. P_2O_5), 30 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 195 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadle (300 obr/min) do temperatury 80°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 180 kg 70% mas. kwasu siarkowego(VI). Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej.

Po zakończeniu procesu zawartość reaktora przeniesiono na lejek Büchnera i odfiltrowano osad siarczanu wapnia (fosfogipsu). Otrzymany filtrat stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 16% mas. P_2O_5 . Osad fosfogipsu przemyto wodą destylowaną. Filtrat z przemywania osadu zawiera niewielkie ilości P_2O_5 i może zostać zawrócony na początek procesu.

Przykład 2

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 150 kg fosforytu (~26% mas. P_2O_5), 50 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 100 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadle (280 obr/min) do temperatury 70°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 170 kg 70% mas. kwasu siarkowego(VI). Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej.

Po zakończeniu procesu zawartość reaktora przeniesiono na lejek Büchnera i odfiltrowano osad siarczanu wapnia (fosfogipsu). Otrzymany filtrat stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 20% mas. P_2O_5 . Osad fosfogipsu przemyto wodą destylowaną. Filtrat z przemywania osadu zawiera niewielkie ilości P_2O_5 i może zostać zawrócony na początek procesu.

Przykład 3

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 195 kg fosforytu (~24% mas. P_2O_5), 5 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 210 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadle (400 obr/min) do temperatury 80°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 160 kg 70% mas. kwasu siarkowego(VI). Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej.

Po zakończeniu procesu zawartość reaktora przeniesiono na lejek Büchnera i odfiltrowano osad siarczanu wapnia (fosfogipsu). Otrzymany filtrat stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 13% mas. P_2O_5 . Osad fosfogipsu przemyto wodą destylowaną. Filtrat z przemywania osadu zawiera niewielkie ilości P_2O_5 i może zostać zawrócony na początek procesu.

Przykład 4

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 180 kg fosforytu (~24% mas. P_2O_5), 20 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 15 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadle (320 obr/min) do temperatury 80°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 235 kg 35% mas. kwasu solnego. Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu procesu otrzymany produkt stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 12% mas. P_2O_5 .

Przykład 5

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 198 kg fosforytu (~30% mas. P_2O_5), 2 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 15 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadle (350 obr/min) do temperatury 90°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 295 kg 35% mas. kwasu solnego. Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się

utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu procesu otrzymany produkt stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 12% mas. P_2O_5 .

Przykład 6

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 190 kg fosforytu (~26% mas. P_2O_5), 10 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 15 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadłem (250 obr/min) do temperatury 85°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 255 kg 35% mas. kwasu solnego. Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu procesu otrzymany produkt stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 12% mas. P_2O_5 .

Przykład 7

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 140 kg fosforytu (~28% mas. P_2O_5), 60 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 15 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadłem (200 obr/min) do temperatury 70°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 250 kg 65% mas. kwasu azotowego(V). Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu procesu otrzymany produkt stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 15% mas. P_2O_5 .

Przykład 8

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 199 kg fosforytu (~26% mas. P_2O_5), 1 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 15 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadłem (400 obr/min) do temperatury 90°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze rozpoczęto powolne dozowanie 235 kg 65% mas. kwasu azotowego(V). Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymywać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu procesu otrzymany produkt stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 12% mas. P_2O_5 .

Przykład 9

Do reaktora z mieszadłem oraz płaszczem grzejnym wprowadzono 160 kg fosforytu (~24% mas. P_2O_5), 40 kg struwitu otrzymanego z przemysłowej instalacji oczyszczania ścieków oraz 15 kg wody. Zawartość reaktora podgrzewano przy włączonym mieszadłem (250 obr/min) do temperatury 70°C. Po ustaleniu się temperatury w reaktorze

rozpoczęto powolne dozowanie 220 kg 65% mas. kwasu azotowego(V). Po wprowadzeniu całego kwasu mieszanie w reaktorze kontynuowano przez następne 60 minut starając się utrzymać stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu procesu otrzymany produkt stanowi roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 14% mas. P_2O_5 .