



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Aleksandra Tomczak**

## **Wytwarzanie kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych 311[31].Z5.03**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**

**Instytut Technologii Eksploatacji - Państwowy Instytut Badawczy  
Radom 2006**

Recenzenci:

mgr inż. Halina Bielecka

dr Jacek Górski

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z5.03 „Wytwarzanie kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych” zawarte w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej.

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	3
<b>2. Wymagania wstępne</b>	5
<b>3. Cele kształcenia</b>	6
<b>4. Materiał nauczania</b>	7
<b>4.1. Surowce do produkcji kwasu ortofosforowego(V), nawozów fosforowych i wieloskładnikowych</b>	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	11
4.1.3. Ćwiczenia	11
4.1.4. Sprawdzian postępów	13
<b>4.2. Produkcja kwasu ortofosforowego(V)</b>	14
4.2.1. Materiał nauczania	14
4.2.2. Pytania sprawdzające	20
4.2.3. Ćwiczenia	21
4.2.4. Sprawdzian postępów	23
<b>4.3. Produkcja nawozów fosforowych</b>	24
4.3.1. Materiał nauczania	24
4.3.2. Pytania sprawdzające	30
4.3.3. Ćwiczenia	30
4.3.4. Sprawdzian postępów	33
<b>4.4. Produkcja nawozów wieloskładnikowych</b>	34
4.4.1. Materiał nauczania	34
4.4.2. Pytania sprawdzające	38
4.4.3. Ćwiczenia	39
4.4.4. Sprawdzian postępów	41
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	42
<b>6. Literatura</b>	48

# 1. WPROWADZENIE

Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o podstawowych metodach wytwarzania kwasu fosforowego(V), nawozów fosforowych i nawozów wieloskładnikowych, a także podstawowych surowcach wykorzystywanych do ich produkcji.

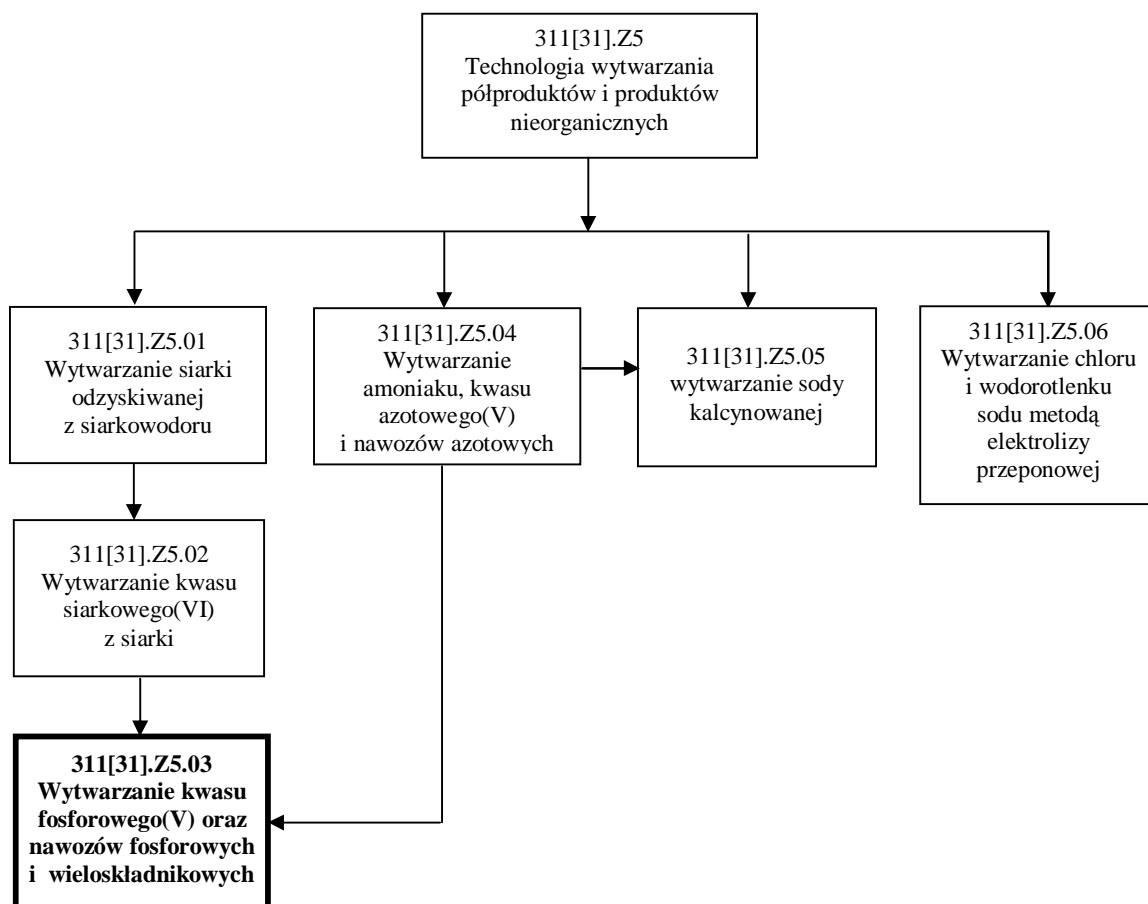
W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji jednostki modułowej „Wytwarzanie kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych”,
- cele kształcenia jednostki modułowej „Wytwarzanie kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych”,
- materiał nauczania (rozdział 4), który umożliwia samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. W rozdziale tym, oprócz materiału nauczania zamieszczono:
  - pytania sprawdzające, które pomogą Ci ustalić czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń,
  - opis ćwiczeń do wykonania wraz z wykazem odczynników i sprzętu potrzebnych do ich realizacji. Wykonanie zaproponowanych ćwiczeń pomoże Ci ukształtować umiejętności praktyczne.
  - sprawdzian postępów, czyli zestaw pytań sprawdzających, który pomoże Ci ustalić, które z zamieszczonych w materiale nauczania treści musisz jeszcze raz powtórzyć,
- sprawdzian osiągnięć, który pomoże sprawdzić opanowanie przez Ciebie celów kształcenia jednostki modułowej „Wytwarzanie kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych”,
- literaturę, dzięki której możesz poszerzyć swoją wiedzę.

Jeżeli będziesz mieć trudności ze zrozumieniem tematu lub ćwiczenia, to poproś nauczyciela o wyjaśnienie i ewentualne sprawdzenie, czy dobrze wykonujesz daną czynność.

## Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bhp oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznasz podczas trwania nauki. Szczególnie ważne jest dokładne zapoznanie się z przepisami bhp przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczeń z odczynnikami i aparaturą chemiczną.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej „Wytwarzanie kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych” powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- czytać schematy procesów technologicznych,
- konstruować schematy ideowe procesów technologicznych z zastosowaniem typowych oznaczeń,
- charakteryzować budowę i zasadę działania aparatów i urządzeń do ekstrakcji i absorpcji,
- stosować technikę komputerową w sporządzaniu schematów ideowych,
- zorganizować stanowisko pracy zgodnie z wymogami bhp i ergonomii,
- stosować nomenklaturę chemiczną związków nieorganicznych,
- definiować podstawowe zasady technologiczne,
- porównywać właściwości chemiczne kwasów, zasad i soli,
- pisać równania reakcji chemicznych,
- wykonywać obliczenia związane ze stężeniem roztworu,
- wykonywać proste obliczenia oparte na równaniach reakcji,
- posługiwać się podstawowym sprzętem laboratoryjnym,
- stosować typowe metody analityczne w procesach badawczych.

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- rozróżnić minerały fosforowe i nawozy fosforowe,
- określić różnorodność surowców stosowanych w produkcji nawozów NPK,
- zinterpretować chemizm procesu produkcji kwasu fosforowego(V) i superfosfatów,
- porównać wytwarzanie superfosfatu prostego i skoncentrowanego uwzględniając zastosowany substrat kwasowy oraz zawartość fosforu w produkcie,
- posłużyć się schematami ideowymi produkcji kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną i superfosfatów,
- obliczyć zapotrzebowanie surowców w procesie technologicznym produkcji kwasu fosforowego(V),
- przewidzieć zagrożenia eksploatacyjne aparatów i urządzeń wytwórni kwasu fosforowego(V) i superfosfatów,
- określać skład chemiczny odpadów powstających w procesie produkcji kwasu fosforowego(V),
- obliczyć ilość produktów ubocznych z procesu produkcji superfosfatów,
- scharakteryzować problemy ochrony środowiska występujące podczas produkcji kwasu fosforowego(V), nawozów fosforowych oraz wieloskładnikowych,
- opracować schemat ideowy powiązań wytwórni kwasu siarkowego(VI), fosforowego(V), diwodoroortofosforanu(V) amonu oraz amoniaku i mocznika w produkcji nawozów wieloskładnikowych typu NPK,
- zastosować zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

### 4.1. Surowce do produkcji kwasu ortofosforowego(V), nawozów fosforowych i wieloskładnikowych

#### 4.1.1. Materiał nauczania

Do produkcji kwasu ortofosforowego(V), nawozów fosforowych i wieloskładnikowych wykorzystywane są następujące surowce:

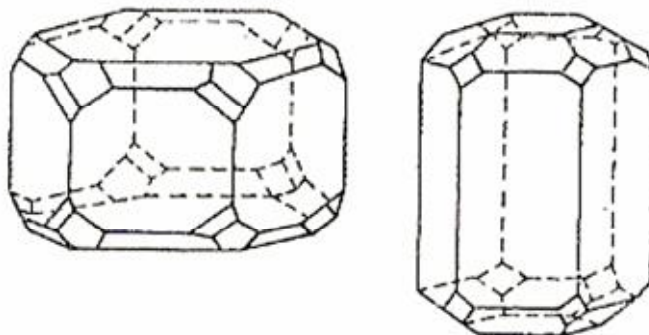
- sole kwasu fosforowego(V) występujące w przyrodzie w postaci minerałów fosforowych, tj. apatyty i fosforyty,
- siarka,
- gaz ziemny,
- sól potasowa.

#### Minerały fosforowe

Najważniejszym przedstawicielem jest **apatyt** (fosforan bezwodny) - to jedna z najliczniejszych grup minerałów. Nazwa omawianego minerału pochodzi od greckiego „apatos” i oznacza oszusta, gdyż minerał ten często mylono z innymi. Krystalizuje w układzie heksagonalnym (heksagonalny układ krystalograficzny).

Apatyt może występować pod różnymi postaciami, tworząc kryształy:

- wydłużone słupkowe; zdarza się, że masa kryształów osiąga kilkaset kilogramów,
- igielkowe; najczęstsza postać, drobnych submikroskopowych igiełek,
- tabliczkowe.



Rys. 1. Przekrój kryształów apatyty [3]

Apatyt przeważnie występuje w skupieniach ziarnistych i zbitych. Zmienne cechy fizyczne odzwierciedlają jego zmienny skład chemiczny. Zdjęcia apatytów można obejrzeć na stronach internetowych Muzeum Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego ([www.pgi.gov.pl/muzeum\\_geologiczne/kolekcja](http://www.pgi.gov.pl/muzeum_geologiczne/kolekcja)) lub na stronach Wydziału Geologicznego Uniwersytetu Warszawskiego ([www.geo.uw.edu.pl/HOBBY](http://www.geo.uw.edu.pl/HOBBY)).

**Ogólny wzór apatyty przedstawiany jest w następujący sposób:**  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ .

W zależności od przewagi F, Cl lub OH, wyróżnia się:

- apatyt fluorowy (fluoroapatyt),
- apatyt chlorowy (chloroapatyt),



– apatyt hydroksylowy.

Obok anionu ortofosforanowego(V) apatyt może zawierać jon węglanowy (apatyt węglanowy). Z innych składników:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (do 5%),  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i inne. Łupliwość apatyty jest wyraźna, przełam nierówny lub muszlowy; cechuje go kruchość. Może być biały, zielony, niebieski, żółty, szary, fioletowy, czerwony lub bezbarwny. Jego połysk jest szklisty.

Najbardziej rozpowszechniony apatyt fluorowy  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$ , zawiera teoretycznie 42,26%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3,78% F i 50,3–55,9%  $\text{CaO}$ .

Apatyt rozpuszcza się w mocnych kwasach nieorganicznych ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), a odmiany węglanowe również w słabych kwasach organicznych (np. w kwasie cytrynowym). Apatyt to najbogatsze źródło fosforu w przyrodzie.

### **Występowanie apatyty**

Krystaliczny apatyt występuje prawie we wszystkich skałach magmowych. Największe złoża apatytów znajdują się u podnóża Chibinów, na Półwyspie Kola (obszar byłego ZSRR), w Hiszpanii oraz w Indiach i Wietnamie.

Największe znaczenie gospodarcze mają osadowe złoża apatyty zwane fosforytami lub fosfatami.

### **Fosforyty**

Fosforyty teoretycznie zawierają ponad 50% fosforanów (zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$  wynosi około 30%). Powstały z wietrzejących skał magmowych. Występują jako konkracje lub warstwy. Konkracje powstawały w płytkim, bogatym w tlen morzu. Formy warstwowe związane były z morzem głębszym. Procesy te zachodziły przy współdziałaniu organizmów zwierzęcych, o czym świadczy obecność w niektórych z nich szczątków fauny: muszli, łusek, kości.

Światowe zasoby fosforytów są duże, ale nierównomiernie rozmieszczone. Największe złoża występują w krajach północno-afrykańskich (Maroko – 60% zasobów światowych), w USA, na terenie byłego ZSRR.

Najwięcej fosforytów eksploatuje się i przerabia w USA, Maroku i Chinach. Znaczne zasoby, choć mniejszą produkcję, mają Algieria, Tunezja, Egipt, Izrael, Arabia Saudyjska. Około 80% fosforytów uzyskuje się z kopalń odkrywkowych. Niektóre partie złóż są wzbogacone w uran. Polska posiada nieduże zasoby ubogich fosforytów w rejonie Annapola. Z tego względu krajowa produkcja związków fosforu oparta jest na bazie importu.

Fosforyty są głównym surowcem do produkcji sztucznych nawozów fosforowych. Rozwija się ona od połowy ubiegłego wieku dzięki wynalezieniu rozpuszczalnego w wodzie i przyswajalnego przez rośliny superfosfatu.

Niektóre fosforyty stosuje się jako nawóz bez przeróbki, jedynie po zmieleniu (mączka fosforytowa). Zauważono, że łatwiej przyswajalne przez rośliny są fosforyty młodsze geologicznie. Starsze muszą być przerabiane chemicznie.

### **Wstępna obróbka fosforytów**

Rozpuszczalność  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  w wodzie jest bardzo mała. W temperaturze około 20°C wynosi zaledwie 0,00486%. W związku z tym, wykorzystywanie w rolnictwie  $\text{P}_2\text{O}_5$  zawartego w fosforytach jest możliwe wtedy, gdy otrzyma się z nich fosforany bardziej rozpuszczalne, a w tym samym bardziej przyswajalne przez rośliny.

Fosforyty wstępnie należy odpowiednio rozdrobnić. Zmielony fosforyt ma bowiem większą powierzchnię sumaryczną, co ułatwia zetknięcie z kwasem, używanym do jego roztwarzania, wpływając na przyspieszenie reakcji. Uważa się, że rozdrobnienie jest najodpowiedniejsze wtedy, gdy 90% materiału zmielonego (tzw. mączki fosforytowej) ma ziarna mniejsze niż 0,16 mm. Zmielony fosforyt odsiewa się na sitach wibracyjnych.

Oddzielony materiał grubszy zawraca się do młyna. Do mielenia fosforytów używa się młynów pierścieniowych trójwalcowych lub młynów z powietrznym oddzielaniem mączki fosforytowej (zamiast przesiewania na sitach) i jednoczesnym suszeniem mielonego surowca (fosforyty zawierają nieraz do 10% wody). Zmielony materiał (mączkę fosforytową) transportuje się przenośnikiem ślimakowym do właściwego procesu technologicznego.

## Siarka

Siarka występuje zarówno w stanie rodzimym, jak i w postaci wielu minerałów. Minerale te to zarówno siarczki jak i siarczany(VI):

- siarczki: piryt, chalkopiryt, markasyt, blenda cynkowa, galena, cynober,
- siarczany(VI): gips, anhydryt, baryt, kainit, celestyn, kizeryt.

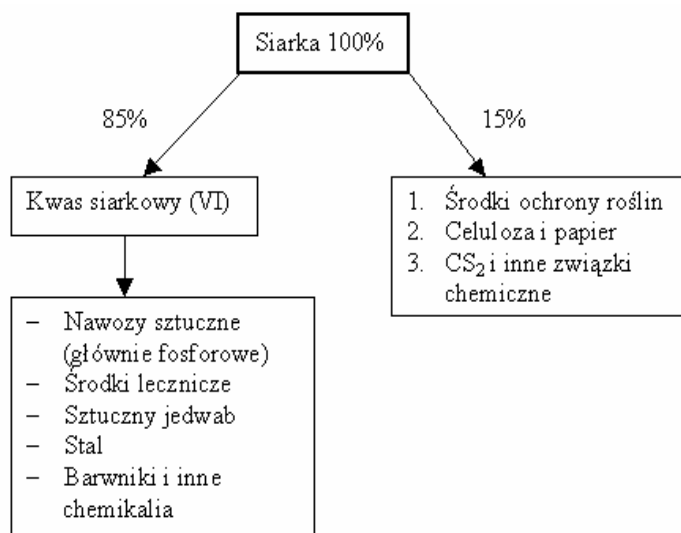
Zdjęcia minerałów zawierających siarkę są dostępne na stronach internetowych Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego ([www.ing.uni.wroc.pl/~js/minerale](http://www.ing.uni.wroc.pl/~js/minerale)) oraz na stronach Muzeum Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego ([www.pgi.gov.pl/muzeum\\_geologiczne/kolekcja](http://www.pgi.gov.pl/muzeum_geologiczne/kolekcja)).

Siarkę oraz jej związki pozyskuje się również w dużych ilościach podczas oczyszczania węgla kamiennego przed spalaniem, a także podczas oczyszczania szeregu spalin przemysłowych.

W stanie rodzimym bogate złoża siarki występują w Polsce koło Tarnobrzega. Zależnie od głębokości złoża zawierającego siarkę wydobywa się sposobem odkrywkowym albo tak zwaną metodą podziemnego wytapiania (metoda Frascha). Siarkę wytapia się przegrzaną parą wodną pod ziemią i wydobywa na powierzchnię za pomocą sprężonego powietrza. Siarka wydobyta tą metodą nie wymaga dalszego oczyszczania. Ruda wydobyta metodą odkrywkową zawiera 18–26% siarki. W celu wydzielenia czystej siarki rudę po rozdrobnieniu wzbogaca się metodą flotacji i poddaje rafinacji.

Siarka jest stosowana w przemyśle w postaci:

- siarki pierwiastkowej – około 15%,
- kwasu siarkowego(VI) – około 85%. (rys. 2)



Rys. 2. Zastosowanie siarki i kwasu siarkowego(VI) [7]

Połowa siarki w postaci kwasu siarkowego(VI) jest kierowana do produkcji kwasu ortofosforowego(V) oraz nawozów sztucznych: fosforowych i wieloskładnikowych. Do produkcji kwasu ortofosforowego(V), nawozów fosforowych i wieloskładnikowych stosuje się kwas siarkowy(VI) o stężeniu 96-98%, który wstępnie rozcieńcza się.

Rozcieńczanie przeprowadza się metodą kontaktową w zbiorniku wyłożonym blachą ołowianą lub winidurem. Zbiornik posiada bełkotkę i wężownice ołowiane. Wprowadza się do niego najpierw odmierzoną ilość wody, a potem kwas siarkowy(VI) i miesza sprężonym powietrzem podawanym bełkotką. Proces rozcieńczania kwasu siarkowego(VI) jest procesem egzotermicznym, dlatego często niezbędne jest chłodzenie roztworu. Stężenie i temperatura rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) zależy od procentowej zawartości fosforu w użytym surowcu fosforanowym.

Innymi surowcami do produkcji kwasu siarkowego(VI) mogą być siarczkowe rudy metali nieżelaznych (miedzi, cynku, ołowiu), siarkowodor i inne związki zawierające siarkę (piryty, kwasy odpadowe, pochodzące z różnych procesów technologicznych oraz siarczan(VI) żelaza(II).

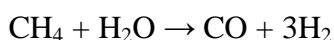
### Gaz ziemny

Gaz ziemny to paliwo kopalne pochodzenia organicznego, zbiera się w skorupie ziemskiej w pokładach wypełniających przestrzenie, niekiedy pod wysokim ciśnieniem. Pokłady gazu ziemnego występują samodzielnie (gaz suchy), towarzyszą złożom ropy naftowej (gaz mokry) lub węgla kamiennego. Zawartość składników jest zmienna i zależy od miejsca wydobycia, jednak głównym składnikiem stanowiącym ponad 90% gazu ziemnego jest zawsze metan. Oprócz niego mogą występować niewielkie ilości etanu, propanu, butanu i innych związków organicznych i mineralnych. Ze względu na jednolity skład cenniejszym surowcem dla przemysłu chemicznego jest gaz suchy, który kieruje się bezpośrednio do odbiorcy. Gaz mokry poddaje się odgazolinowaniu, tj. wydzieleniu z niego mieszaniny węglowodorów od pentanu wzwyż.

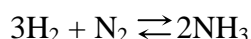
Tabela 1. Przykładowy skład gazu ziemnego [2]

Rodzaj gazu	Zawartość poszczególnych składników gazu [% objętościowe]					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub> i inne
Suchy	94,0	1,2	0,7	0,4	0,2	0,2
Mokry	36,8	32,6	21,1	5,8	3,7	-

Gaz ziemny w przemyśle chemicznym w ponad 90% wykorzystywany jest jako surowiec do otrzymywania wodoru:



Wodór z azotem (z powietrza) są surowcami do otrzymywania amoniaku:



Amoniak stosowany jest w przemyśle azotowym oraz do produkcji nawozów sztucznych, w tym nawozów wieloskładnikowych

Wykorzystanie gazu ziemnego w produkcji amoniaku (nawozów) posiada w stosunku do innych surowców następujące zalety:

- niższe zużycie energii całkowitej,
- niższe nakłady inwestycyjne,
- prostszy proces technologiczny,
- niższe koszty wytwarzania,
- ekologiczny charakter procesu konwersji gazu ziemnego.

W Polsce cała produkcja amoniaku oparta jest całkowicie na gazie ziemnym. Około 80% wytwarzanego amoniaku zużywa się do produkcji nawozów azotowych oraz wieloskładnikowych, a pozostałe 20% zużywa do produkcji takich wyrobów, jak tworzywa sztuczne, materiały wybuchowe, hydrazyna, aminy, środki farmaceutyczne i inne.

#### 4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do zaplanowania przebiegu ćwiczeń i ich wykonania.

1. Jakie są podstawowe surowce do produkcji kwasu ortofosforowego(V), nawozów fosforowych i wieloskładnikowych?
2. Gdzie występują wyżej wymienione surowce?
3. W jaki sposób pozyskuje się surowce do produkcji kwasu ortofosforowego(V), nawozów fosforowych i wieloskładnikowych oraz jakie jest ich zastosowanie?
4. Jakie znasz minerały fosforowe mające znaczenie przemysłowe?
5. Jaką budowę krystalograficzną mają apatyty?
6. Na czym polega wstępna obróbka surowca fosforowego i dlaczego jest konieczna?
7. Wyjaśnij rolę siarki jako surowca w produkcji kwasu ortofosforowego(V) nawozów sztucznych fosforanowych i wieloskładnikowych?
8. Jaką rolę pełni gaz ziemny w produkcji nawozów wieloskładnikowych?

#### 4.1.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Zbadaj wpływ rodzaju rozpuszczalnika na rozpuszczalność fosforytu.

Rozpuszczalność oznacz w temperaturze pokojowej. Jako rozpuszczalnika użyj kolejno: wody destylowanej, 35% roztworu kwasu solnego, 55% roztworu kwasu azotowego(V) i 98% roztworu kwasu siarkowego(VI). Próby rozpuszczalności przeprowadź w kolbkach stożkowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

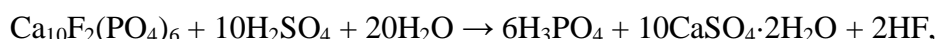
- 1) zaplanować stanowisko pracy z uwzględnieniem przepisów bhp,
- 2) utrzyć próbkę badanego minerału w moździerzu,
- 3) przesiać roztartą próbkę przez sito o średnicy oczek 0,2 mm,
- 4) odważyć na wadze technicznej cztery próbki po 0,1g fosforytu,
- 5) do kolbek stożkowych odmierzyć po 5 cm<sup>3</sup> każdego z rozpuszczalników,
- 6) wsypać kolejno odważone próbki rozdrobnionego minerału do kolbek z rozpuszczalnikami,
- 7) dokładnie wymieszać,
- 8) odstawić i obserwować jakie zaszły zmiany w poszczególnych kolbkach,
- 9) zapisać wnioski.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt:
  - młyniec,
  - sito o oczkach 0,2 mm,
  - kolbki stożkowe o pojemności 25 cm<sup>3</sup> - 4 szt.,
  - pipety miarowe o pojemności 10 cm<sup>3</sup> - 4 szt.,
  - waga techniczna,
- odczynniki:
  - 35% roztwór HCl,
  - 55% roztwór HNO<sub>3</sub>,
  - 98% roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
- karty charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego: kwas siarkowy(VI) 98%, kwas solny 35%, kwas azotowy(V) 55%.

## Ćwiczenie 2

Oblicz, ile fosforu w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zawierał fosforyt, jeżeli otrzymano 350 kg kwasu ortofosforowego(V) o stężeniu 25% w procesie technologicznym prowadzonym metodą ekstrakcyjną dwuwodnianową i zużyto 300kg surowca. Wydajność procesu wynosiła 95%. Proces przebiegał zgodnie z równaniem:



a udział P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w Ca<sub>10</sub>F<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> określa równanie:



Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) dokonać molowej interpretacji równania reakcji chemicznej,
- 2) wykonać niezbędne obliczenia,
- 3) porównać otrzymane wyniki z danymi zawartymi w materiale nauczania (4.1.),
- 4) dokonać oceny poprawności wykonanych obliczeń.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- układ okresowy pierwiastków,
- charakterystyka fosforytów (materiał nauczania 4.1.1.),
- przybory do pisania.

#### 4.1.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wymienić podstawowe surowce do produkcji kwasu ortofosforowego(V), nawozów fosforowych i wieloskładnikowych?	..	..
2) scharakteryzować surowce do produkcji nawozów wieloskładnikowych?	..	..
3) wymieniać różnice, jakie występują między minerałami fosforowymi mającymi znaczenie przemysłowe, tj. apatyty i fosforyty?	..	..
4) opisać budowę krystaliczną apatyty i jej wpływ na przebieg procesów technologicznych otrzymywania nawozów fosforanowych?	..	..
5) obliczać zawartość fosforu, w przeliczeniu na P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w fosforanach?	..	..
6) badać rozpuszczalność próbek minerałów w wodzie i kwasach?	..	..
7) przewidywać zagrożenia wynikające podczas pracy ze stężonymi kwasami?	..	..
8) planować stanowisko pracy zgodnie z przepisami bhp?	..	..

## 4.2. Produkcja kwasu ortofosforowego(V)

### 4.2.1. Materiał nauczania

Kwas fosforowy(V) (kwas ortofosforowy(V)  $H_3PO_4$ ), to bezbarwne ciało stałe o temperaturze topnienia  $43^\circ C$ , silnie higroskopijne i dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Tworzy trzy szeregi soli:

- ortofosforany(V), np.  $Na_3PO_4$ ,
- diwodoroortofosforany(V), np.  $NaH_2PO_4$ ,
- wodoroortofosforany(V), np.  $Na_2HPO_4$ .

Stężony, około 80% kwas ortofosforowy(V) jest oleistą cieczą. Odwadniany przechodzi w kwas pirofosforowy(V),  $H_4P_2O_7$ , który jest substancją bezbarwną, szklistą o temperaturze topnienia  $610^\circ C$ . W wyniku długiego i silnego ogrzewania kwasu ortofosforowego(V) lub kwasu pirofosforowego(V) powstaje kwas metafosforowy(V)  $HPO_3$ .

### Zastosowanie kwasu fosforowego(V)

Kwas fosforowy(V) jest wytwarzany w dużych ilościach gdyż ma bardzo duże znaczenie gospodarcze. W większości jest przetwarzany na nawozy mineralne. Ponadto jest wykorzystywany do wytwarzania dodatków paszowych, wyrobów chemii gospodarczej i soli technicznych. Wchodzi w skład preparatów farmaceutycznych, środków piorących, preparatów do odrdzewiania i usuwania kamienia kotłowego oraz ma zastosowanie w dentystyce.

### Metody otrzymywania kwasu fosforowego(V)

Znane i stosowane są różne metody wytwarzania kwasu fosforowego(V). Różnią się one:

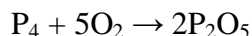
- rodzajami surowców używanych w procesie,
- rodzajami procesów i operacji jednostkowych,
- parametrami procesowymi,
- kosztami wytwarzania i czystością otrzymanego kwasu fosforowego(V).

Metody otrzymywania kwasu fosforowego(V) można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

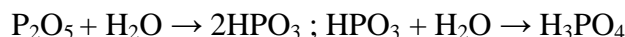
- metody termiczne,
- metody mokre.

Metody termiczne wytwarzania kwasu składają się z następujących etapów:

- wytwarzania elementarnego fosforu z surowca fosforowego,
- utleniania wytworzonego fosforu do tlenku fosforu(V):



- adsorpcji tlenku w wodzie:



W metodach mokrych:

- surowiec fosforowy traktuje się mocnym kwasem nieorganicznym ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ),
- wytworzone sole wapniowe oddziela się od roztworu kwasu fosforowego(V).

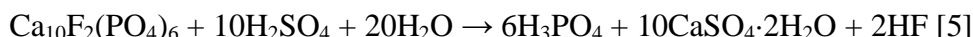
Porównując obydwie grupy metod, należy stwierdzić, że koszty wytwarzania kwasu fosforowego(V) metodami termicznymi (tzw. termiczny kwas fosforowy(V) – TKF) są zdecydowanie wyższe niż koszty wytwarzania kwasu metodą mokrą (tzw. ekstrakcyjny

kwask fosforowy(V) – EKF). Z drugiej strony należy podkreślić, że TKF zawiera znacznie mniej zanieczyszczeń niż EKF.

### Otrzymywanie kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną dwuwodnianową [5]

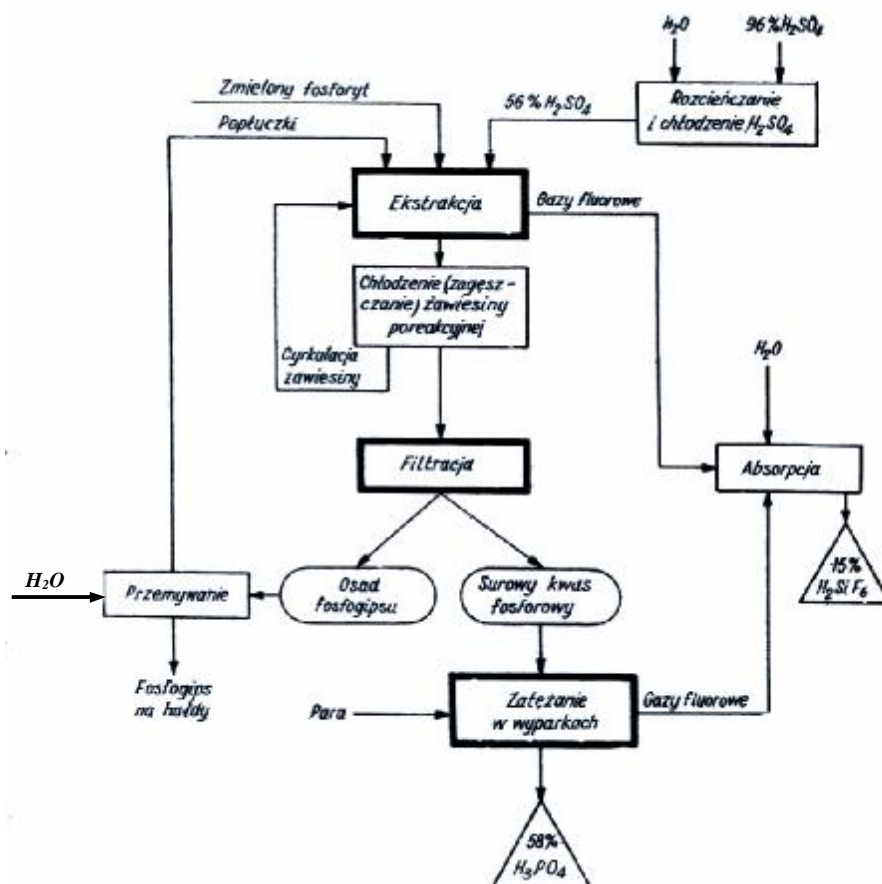
Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie. Użycie w procesie technologicznym kwasu siarkowego(VI), a nie kwasu azotowego(V) lub solnego ma tę zaletę, że jon wapniowy jest usuwany z roztworu w postaci trudno rozpuszczalnego  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Otrzymywany kwas fosforowy(V) jest stosunkowo czysty, może być stosowny nie tylko do produkcji nawozów, ale również do otrzymywania soli fosforowych.

Podczas procesu zachodzi następująca reakcja:



Produkcja kwasu fosforowego(V) tą metodą polega na działaniu kwasem siarkowym(VI) i popłuczki (ścieki z przemywania fosfogipsu) na surowiec fosforowy. Produktami rozkładu surowca fosforowego są:

- kwas fosforowy(V) – o zawartości około 25%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , który jest następnie zateżany, w zależności od zastosowania, do zawartości 32–54%  $\text{P}_2\text{O}_5$  i przesyłany do magazynu jako produkt gotowy,
- fosfogips – odprowadzany na składowisko jako odpad,
- związki fluoru – uwalniające się w trakcie ekstrakcji i zateżania w postaci HF i  $\text{SiF}_4$ , które absorbuje się w roztworze kwasu heksafluorokrzemowego. Proces prowadzi się do uzyskania stężenia  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  wynoszącego do 15% (taki kwas przesyła się do wytwórni heksafluorokrzemianu sodu) lub 20% (kwas o takim stężeniu jest oferowany jako kwas handlowy).



Rys. 3. Schemat ideowy produkcji kwasu fosforowego(V) [7]



Przy produkcji kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcji fosforytów kwasem siarkowym(VI) powstaje tak zwana pulpa (zawiesina siarczanu(VI) wapnia w kwasie fosforowym(V)). Aby zapewnić dostateczną płynność pulpy, ułatwiającą jej wymieszanie i filtrowanie, utrzymuje się stosunek ilości fazy ciekłej do fazy stałej w pulpie na poziomie 3 : 1. W celu utrzymania tego stosunku należy stosować rozcieńczony kwas siarkowy(VI). Do rozcieńczania kwasu siarkowego(VI) najbardziej celowe jest stosowanie rozcieńczonego kwasu fosforowego(V) otrzymanego przy przemywaniu fosfogipsu, gdyż w tym przypadku uzyskuje się bardziej stężony kwas fosforowy(V).

Proces technologiczny produkcji kwasu fosforowego(V) można podzielić na następujące operacje: [5]

- mielenie surowców fosforowych,
- dozowanie kwasu siarkowego(VI) kontaktowego oraz popłuczek do reaktorów,
- dozowanie surowca fosforowego do reaktorów,
- ekstrakcja,
- chłodzenie pulpy reakcyjnej,
- absorpcja gazów fluorowych z węzła ekstrakcyjnego,
- filtracja pulpy,
- magazynowanie kwasu fosforowego(V) surowego,
- ewakuacja fosfogipsu,
- zateżnianie kwasu surowego,
- absorpcja gazów fluorowych z węzła zateżniania kwasu,
- magazynowanie kwasu fosforowego zateżnionego.

Dozowanie surowca fosforowego sprzężone jest z dozowaniem czystego kwasu siarkowego(VI). Natomiast ilość dozowanego kwasu pohydrolitycznego (kwas siarkowy(VI) będący produktem odpadowy z produkcji bieli tytanowej) zależy od jego jakości (stężenia, zawartości zanieczyszczeń tj. związków żelaza, glinu, magnezu) oraz od stosowanego surowca fosforowego. Maksymalny poziom zanieczyszczeń (Fe+Al+Mg) pochodzących z surowca fosforowego i kwasu pohydrolitycznego nie może przekraczać 0,75 kmol/t 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### **Węzeł ekstrakcji**

Proces ekstrakcji przebiega w układzie reaktorów, do którego wprowadza się surowce. Reaktory 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. Układ pracuje przy dużym recykle pulpy z wykorzystaniem wyparki adiabaticznej do chłodzenia i zagęszczania pulpy. Wyparka jest wykonana z takich samych materiałów jak reaktory. Z układu reaktorów pulpa jest wprowadzana na filtr gdzie następuje oddzielenie kwasu fosforowego(V) od fosfogipsu. Opary wydostające się z układu reaktorów są kierowane do absorbera fluoru, w którym cieczą absorpcyjną jest roztwór kwasu fluorokrzemowego.

Wydajność węzła ekstrakcji zależy przede wszystkim od:

- stopnia rozdrobnienia surowca fosforowego,
- równomiernego dozowania surowców oraz zachowania prawidłowej proporcji pomiędzy fosforytem a kwasem siarkowym(VI),
- utrzymania stabilnych parametrów ekstrakcji np. temperatury w reaktorach, nadmiaru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i stężenia P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w pulpie,
- zapewnienia prawidłowej recyrkulacji pulpy,
- dobrego wymieszania pulpy,

- utrzymania stałego poziomu pulpy oraz stężenia siarczanu(VI) wapnia w reaktorach dzięki odprowadzeniu fosfogipsu w ilości proporcjonalnej do ilości wprowadzonego surowca fosforowego,
- dozowania w sposób ciągły środków przeciwpianowych we właściwych ilościach,
- stabilności ruchu całej instalacji produkcyjnej kwasu fosforowego(V).

### **Węzeł filtracji**

Zadaniem węzła filtracji jest rozdzielenie pulpy reakcyjnej na fazę stałą, czyli fosfogips i fazę ciekłą, czyli kwas fosforowy(V). Osad fosfogipsu przemywa się trzykrotnie wodą i kieruje na hałdy. Popłuczki zawierające wymyty z osadu  $H_3PO_4$  zwraca się do ekstrakcji.

### **Węzeł zateżania**

Instalacja zateżania kwasu fosforowego(V) surowego składa się z szeregu wyparek zateżających pracujących pod próżnią i ogrzewanych parą. Stalowy korpus tych wyparek jest wygumowany, a ich urządzenia wewnętrzne (rurki grzejne, rura przelewowa, przegrody itp.) są wykonane z kwasoodpornej stali. Zateżanie kwasu fosforowego ma na celu zwiększenie stężenia kwasu ze stężenia ok. 25% do stężenia, które jest wymagane przy produkcji nawozów, czyli  $32 \div 54 \% P_2O_5$ . Proces zateżania polega na odparowaniu części wody z surowego kwasu fosforowego przy równoczesnym wydzieleniu się oparów zawierających związki fluoru. Odparowanie wody następuje na skutek rozprężenia podgrzanego w wymienniku ciepła roztworu kwasu fosforowego(V). Opary z tego węzła są oczyszczane w węźle absorpcji związków fluoru.

### **Oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V)**

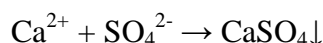
Kwas fosforowy(V) otrzymywany przez rozłożenie fosforytów kwasem siarkowym(VI) zawiera znaczne ilości domieszek, w szczególności związków fluoru. Fluor obecny w kwasie fosforowym(V) strąca się częściowo w postaci związków kompleksowych podczas magazynowania i przewozu (pogarsza to jego własności handlowe). Kwas ten nie spełnia również wymogów stawianych surowcom do produkcji dodatków paszowych (nadmierna zawartość związków fluoru). Również zawartość siarczanów(VI) (ok. 4%) uniemożliwia jego zastosowanie do produkcji technicznych soli fosforowych.

Oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) - EKF ze związków fluoru odbywa się w dwóch etapach:

- dozowanie ługu sodowego do reaktora w etapie ekstrakcji (wytrącenie fluoru w postaci heksafluorokrzemianu sodu),
- dozowanie krzemionki do kwasu fosforowego surowego w etapie zateżania (przejście fluoru do fazy gazowej i absorpcja związków fluoru w węźle absorpcji).

Istnieje także możliwość oczyszczania (odsiarczania) kwasu fosforowego(V) odfluorowanego. Jon siarczanowy(VI) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym(V) istnieje głównie w postaci wolnego kwasu siarkowego(VI). W procesie oczyszczania wykorzystuje się ograniczoną rozpuszczalność siarczanu(VI) wapnia w kwasie fosforowym(V).

Proces odsiarczania można opisać równaniem ogólnym:



### **Klarowanie kwasu fosforowego(V) odfluorowanego**

Zateżony kwas fosforowy(V) (52%  $P_2O_5$ ) nie jest roztworem klarownym i jednorodnym. Stanowi on mieszaninę roztworu kwasu fosforowego(V) i soli nieorganicznych oraz zawiesin głównie związków wapnia, żelaza i glinu. Ponadto znajduje się w nim nieprzereagowana krzemionka oraz drobne kryształki heksafluorokrzemianu sodu.

W tradycyjnym układzie klarowanie oparte jest na naturalnej sedymentacji. Proces ten wymaga kilkunastodniowego przebywania w odstojnikach. Aby skrócić czas opadania cząstek do kilku godzin, oraz zwiększyć klarowność roztworu stosuje się dodatkowo flokulant. Uzyskana zawiesina spływa grawitacyjnie do zbiorników magazynowych, gdzie następuje sedymentacja zawieszin zawartych w kwasie. Zateżony kwas fosforowy(V) pompowany jest do zbiornika rozdzielczego kwasu zateżonego skąd rozsyłany jest do zbiorników magazynowych.

W zbiornikach magazynowych część soli rozpuszczonych w fazie ciekłej i będących w zawiesinie ulega wytrąceniu i sedymentacji. Po okresie odstawania, szlam zebrany na dnie zbiornika, odpompowuje się do reaktorów (węzeł ekstrakcji). Po odprowadzeniu szlamu ze zbiornika magazynowego znajdujący się w nim kwas fosforowy(V) nadaje się do wysyłki na wydział nawozowy celem przetworzenia go w nawozy wieloskładnikowe.

**Tabela 2.** Podstawowe parametry i wskaźniki procesu otrzymywania kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną dwuwodnianową [5]

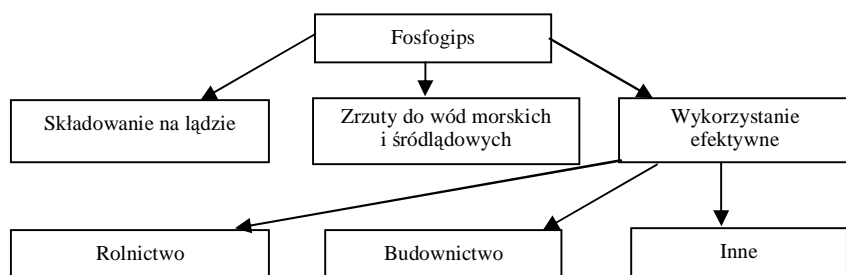
Surowce i energia	Zużycie
Surowiec fosforanowy	2,6-3,5 t/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Woda procesowa	4-7 m <sup>3</sup> /t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Woda chłodnicza	100-150 m <sup>3</sup> /t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Para niskoprężna	0,5-2,2 t/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Energia elektryczna	120-180 kWh/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Kwas siarkowy(VI)	2,0-2,1 t/t H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (100%)
<b>produkt</b>	
Kwas fosforowy(V)	około 25% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kwas produkcyjny
	42-54% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kwas zateżony (w zależności od zastosowania)
<b>odpad</b>	
Fosfogips	4,6-5,2 t/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Instalację kwasu fosforowego surowego opuszczają odpady produkcyjne:

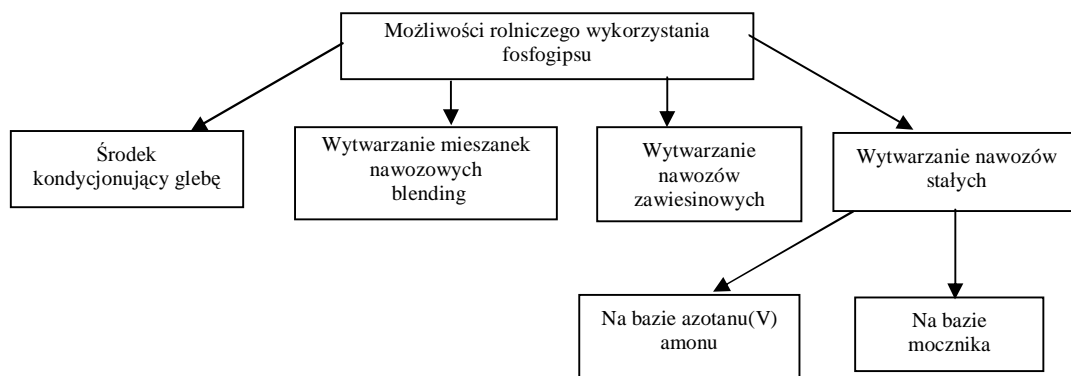
- fosfogips,
- produkty uboczne - kwas heksafluorokrzemowy,
- ścieki pochłonicze,
- ścieki kwaśne,
- gazy poekstrakcyjne,
- opary usuwane wentylatorem z nad filtra.

Głównym odpadem powstającym w procesie produkcji kwasu fosforowego(V) jest fosfogips. Powstaje on na etapie filtracji pulpy poreakcyjnej. Jest on mieszaniną różnych związków chemicznych. Podstawowym składnikiem jest (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O). Ilość fosfogipsu zależy od stosowanego surowca fosforowego i wynosi średnio (w przeliczeniu na suchą masę): 4 ÷ 5 t fosfogipsu/ t 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Odpad ten odprowadza się taśmociągami na składowisko fosfogipsu.

Fosfogips znajduje zastosowanie jako nawóz siarczanowy w rejonach nieprzemysłowych o niskiej zawartości siarczanów(VI) w glebie, pod uprawy siarkochłonne oraz jako podłoże pod uprawy pieczarek. Łączne wykorzystanie fosfogipsu do tych, a także innych celów, jest bardzo małe w stosunku do wielkości jego produkcji i ponad 95% ogólnej ilości wytworzonego fosfogipsu jest kierowana na składowiska odpadów.



**Rys. 4.** Możliwości gospodarczego wykorzystania fosfogipsu [5]



**Rys. 5.** Możliwości wykorzystania fosfogipsu do celów rolniczych [5]

**Tabela 3.** Ogólna charakterystyka fosfogipsu [5]

Lp.	Parametr	
1.	Postać	Sól krystaliczna
2.	Barwa	Biało szara
3.	Wilgoć[% m/m]	20–30
4.	pH	min. 2.6
5.	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O [%]	94–96
6.	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [%]	1–3
7.	CaF <sub>2</sub> [%]	1–3
8.	SiO <sub>2</sub> [%]	0,5–5
9.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowite [%]	0,6–2
10.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalne [%]	0,1–1
11.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0,03–0,2
12.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0,05–0,2
13.	As [ppm]	<1
14.	Cd [ppm]	3–13
15.	Cr [ppm]	1–17
16.	Ni [ppm]	1–9
17.	Cu [ppm]	2–10
18.	Zn [ppm]	6–17
19.	Pb [ppm]	1–20
20.	Mn [ppm]	1–9
21.	Hg [ppm]	<1

## Ścieki

Źródłami powstawania ścieków przemysłowych są procesy technologiczne przebiegające w instalacji do produkcji kwasu fosforowego(V), a także niekontrolowane zrzuty.

Ścieki pochłodnicze niezakwaszone nie wymagają neutralizacji. Odprowadzane są kanałem zrzutowym do kanalizacji. Podobnie kierowane są wody opadowe lub roztopowe ujęte w systemie kanalizacji na terenie wytwórni.

Ścieki kwaśne powstają głównie w węzłach: filtracji, absorpcji i zateżania. Źródłem zakwaszenia jest kwas fosforowy(V) i heksafluorokrzemowy. Ścieki te odprowadzane są kanałem do oczyszczania i neutralizacji mleczkiem wapiennym. Osady wytrącone ze ścieków są kierowane na składowisko fosfogipsu.

## Gazy

Powstające w procesie ekstrakcji, filtracji i zateżania EKF gazy kierowane są do stacji absorpcji fluoru skąd, po oczyszczeniu, kierowane są dalej kominem do atmosfery. W procesie wytwarzania EKF powstają duże ilości produktów gazowych. Są to, przede wszystkim, związki chemiczne fluoru ( $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$  i  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) oraz dwutlenek węgla. Ponadto do fazy gazowej przedostają się też pyły surowców używanych w procesie. Z pozostałych węzłów, z których emisja związków fluoru jest znacznie mniejsza, gazy te przedostają się bezpośrednio do środowiska. Związki fluoru emitowane z wytwórni kwasu fosforowego(V) wywierają bardzo niekorzystny wpływ na środowisko. Powodują one zniszczenia korozyjne różnych urządzeń i budowli, a także mogą powodować szereg chorób organizmów zwierzęcych i roślinnych (tab. 5).

## Rozwój technologii wytwarzania kwasu fosforowego

W procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego możliwe są udoskonalenia w zakresie: lepszego wykorzystania surowca, obniżenia zużycia energii oraz zmniejszenia uciążliwości dla środowiska tego rodzaju produkcji. Jako przyszłościowe rozwiązania dla naszego przemysłu należy przyjąć procesy z rekrytalizacją fosfogipsu, pozwalające na zwiększenie wydajności fosforowej i obniżenie zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  w fosfogipsie. Przy szerszym wykorzystaniu takich metod można oczekiwać podwyższenia stopnia gospodarczego wykorzystania fosfogipsu. Mimo, że nie ma to bezpośredniego związku z technologią wytwarzania EKF, można także oczekiwać większego wykorzystania fosfogipsu do produkcji nawozów azotowo-siarkowych na bazie fosfogipsu i azotanu amonu lub mocznika. Obecnie daje się zauważyć tendencje do wykorzystywania surowców fosforowych o wyższej czystości. Wobec bardzo ograniczonych zasobów tych surowców, tego typu rozwiązania nie wydają się uzasadnione. Kolejne dające się zauważyć zmiany w technologii produkcji kwasu fosforowego to lepsze wykorzystanie związków fluoru wydzielających się podczas różnych etapów wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) – EKF.

### 4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do zaplanowania przebiegu ćwiczeń i ich wykonania.

1. Jakie metody stosuje się do otrzymywania kwasu fosforowego(V)?
2. Co oznaczają skróty EKF, TKF?
3. Czym różnią się EKF, a TKF?
4. Gdzie jest wykorzystywany kwas ortofosforowy(V)?
5. Jak produkuje się kwas fosforowy(V) metodą ekstrakcyjną? Wyjaśnij na podstawie schematu ideowego.

6. Jakie procesy jednostkowe zachodzą podczas produkcji kwasu fosforowego(V)?
7. Jakim równaniem chemicznym można opisać reakcję zachodzącą podczas produkcji kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną?
8. Jak przebiegają kolejne etapy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) metodą dwuwodnianową?
9. Z jakich materiałów konstrukcyjnych wykonana jest aparatura do produkcji EKF?
10. Dlaczego konieczne jest oczyszczanie EKF?
11. Jak przebiega proces oczyszczania EKF?
12. Jakie odpady powstają podczas produkcji EKF?
13. Jaki wpływ na środowisko mają zakłady produkujące EKF?

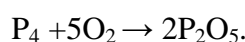
### 4.2.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

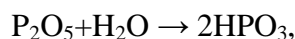
Zaprojektuj schemat ideowy wytwarzania kwasu ortofosforowego(V) przez spalanie fosforu metodą dwustopniową na podstawie zamieszczonego opisu technologicznego.

#### Chemizm procesu:

Produkcja kwasu ortofosforowego(V) przez spalanie fosforu metodą dwustopniową. Fosfor spala się w piecu elektrycznym przy udziale tlenu z powietrza, otrzymuje się tlenek fosforu(V):



W następnym etapie tlenek fosforu(V) reaguje z parą wodną dając kwas metafosforowy(V):



który dalej wiąże się z wodą dając kwas ortofosforowy(V):



#### Opis procesu technologicznego [2]:

Metoda dwustopniowa polega na spalaniu ciekłego fosforu. Stopiony fosfor i sprężone powietrze wprowadzane jest do palnika połączonego z aparatem wieżowym. Spalanie fosforu do pięciotlenku następuje w komorze aparatu wieżowego z wykładziną grafitową, po której ściankach spływa kwas fosforowy i następuje absorpcja  $P_2O_5$ . Część bardziej stężonego kwasu (88%) jest odprowadzana po oziębieniu do zbiornika, a pozostała ilość, po rozcieńczeniu wodą, jest zwracana ponownie do zraszania ścian aparatu. Mgłą kwasu fosforowego pochodzącą z aparatu wieżowego kondensuje się w elektrofiltrach. Uzyskuje się kwas o stężeniu 77%, który po zmieszaniu z kwasem 88% daje produkt bardzo czysty: kwas handlowy o stężeniu ok. 85%.

#### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapoznać się z przykładowym schematem ideowym (materiał nauczania punkt 4.2.1. schemat ideowy produkcji kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną),
- 2) zapoznać się z opisem procesu technologicznego produkcji kwasu ortofosforowego(V) przez spalanie fosforu metodą dwustopniową,

- 3) ustalić surowce, produkty i etapy procesu technologicznego,
- 4) narysować schemat ideowy stosując typowe oznaczenia przy projektowaniu schematów ideowych (w razie trudności skorzystaj z pomocy nauczyciela),
- 5) zaprezentować wykonane ćwiczenie na forum klasy,
- 6) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- komputer z oprogramowaniem umożliwiającym przygotowanie schematu lub kartka formatu A4, ołówek, gumka, przybory kreślarskie,
- opis procesu technologicznego. Produkcja kwasu ortofosforowego(V) przez spalanie fosforu metodą dwustopniową.

## Ćwiczenie 2

Oceń szkodliwość kwasu siarkowego(VI) stosowanego w produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą ekstrakcyjną dwuwodnianową.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapoznać się z Kartą charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego – kwas siarkowy(VI) 98% i 56%,
- 2) zapoznać się z materiałem nauczania punkt 4.2.1.,
- 3) przewidzieć zagrożenia wynikające ze stosowania stężonego kwasu siarkowego(VI) w procesie technologicznym, dla:
  - pracownika,
  - aparatury i urządzeń,
  - środowiska.
- 4) zaproponować:
  - środki ochrony osobistej dla pracownika,
  - materiały, z jakich powinna być wykonana aparatura,
  - sposób postępowania z odpadami zawierającymi kwas siarkowy(VI).
- 5) zaprezentować wykonane ćwiczenie,
- 7) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kartka formatu A4,
- Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego – kwas siarkowy(VI) (98%) i 56%,
- opis procesu technologicznego produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą ekstrakcyjną.

#### 4.2.4. Sprawdzian postępów

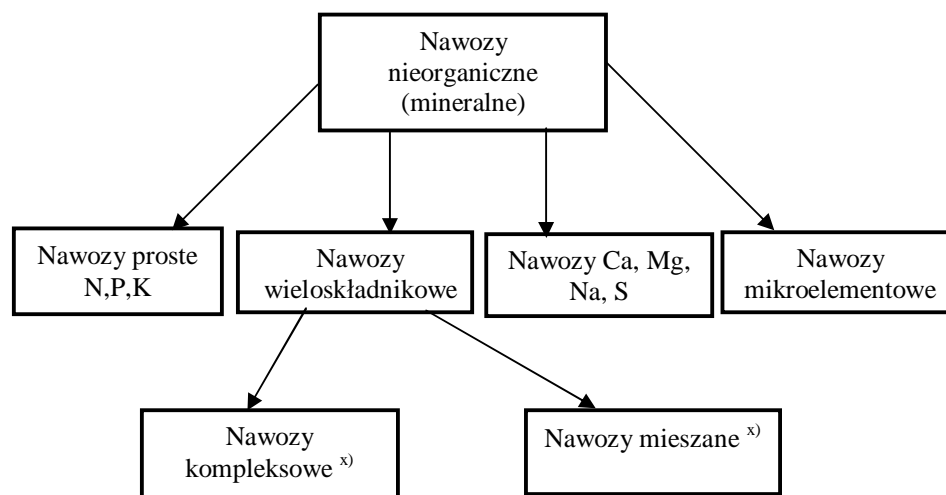
<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) analizować opis procesu technologicznego?	..	..
2) analizować schemat ideowy otrzymywania kwasu fosforowego(V) metodą ekstrakcyjną dwuwodnianową?	..	..
3) stosować typowe oznaczenia, przy tworzeniu schematu ideowego?	..	..
4) opracować schemat ideowy na podstawie opisu procesu technologicznego?	..	..
5) przewidywać zagrożenia wynikające z pracy z substancjami niebezpiecznymi występującymi w procesie technologicznym?	..	..
6) przewidywać zagrożenia eksploatacyjne aparatów i urządzeń wytwórni ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V)?	..	..
7) scharakteryzować problemy ochrony środowiska występujące podczas produkcji kwasu fosforowego(V)?	..	..
8) stosować zasady bhp i ochrony środowiska obowiązujące przy produkcji kwasu fosforowego(V)?	..	..



## 4.3. Produkcja nawozów fosforowych

### 4.3.1. Materiał nauczania

Na świecie produkuje się wiele różnych nawozów sztucznych na potrzeby rozwijającej się gospodarki rolnej. Nawozy te można podzielić, między innymi, ze względu na zawartość składników mineralnych. Podział ten przedstawia rys. 6.



**Rys. 6.** Podział nawozów mineralnych ze względu na zawartość składników [5]  
x) nawozy proste i wieloskładnikowe mogą zawierać Ca, Mg, Na, S i mikroelementy

### Podział nawozów fosforowych

Nawozy fosforowe proste, jednoskładnikowe (posiadające w swoim składzie tylko jeden podstawowy składnik pokarmowy – fosfor) można podzielić, ze względu na skład i zawartość fosforu, na następujące rodzaje:

- superfosfat, zawierający jako składniki główne diwodorooortofosforan(V) wapnia oraz siarczan(VI) wapnia, o minimalnej zawartości  $P_2O_5$  od 16% (superfosfat prosty), poprzez 25% (superfosfat wzbogacony) do 38% (superfosfat potrójny),
- precypitat (zwany inaczej dwufosfatem), zawierający jako składnik główny wodorooortofosforan(V) wapnia, o minimalnej zawartości  $P_2O_5$  38 %,
- fosforyty częściowo rozłożone, zawierające jako składniki główne diwodorooortofosforan (V) wapnia oraz siarczan(VI) wapnia, o minimalnej zawartości  $P_2O_5$  20%,
- fosforyty miękkie, zawierające jako składniki podstawowe ortofosforan(V) wapnia i węglan wapnia, o minimalnej zawartości  $P_2O_5$  25%,
- termofosfat, zawierający jako składniki główne zasadowy fosforan wapnia i krzemian wapnia, o minimalnej zawartości  $P_2O_5$  25%,
- fosforan glinowo-wapniowy, zawierający jako składniki główne ortofosforany glinu i wapnia, o minimalnej zawartości  $P_2O_5$  30%.

Spośród wymienionych wyżej nawozów, w Polsce na skalę wielkoprzemysłową wytwarza się głównie superfosfaty oraz fosforyty częściowo rozłożone. Te właśnie nawozy fosforowe mają największe znaczenie gospodarcze.

## Właściwości superfosfatów

Podstawową właściwością superfosfatów jest zawartość w nich rozpuszczalnego w wodzie diwodorooortofosforanu(V) wapnia (składnik podstawowy) łatwo przyswajalnego dla roślin, a także innych związków fosforu rozpuszczalnych w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i w kwasach mineralnych. Ponadto, w zależności od producenta, w skład tych nawozów wchodzi składniki dodatkowe takie jak wapń, siarka czy mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu upraw, np. bor, miedź, cynk, mangan, molibden, kobalt. (tab. 4). Wszystkie typy superfosfatów (proste, wzbogacone i potrójne) zawierają te same składniki, tylko w różnych proporcjach.

Dostępne na rynku nawozy fosforowe występują w dwóch formach: w postaci pylistej lub w postaci granulatu. Posiadają charakterystyczny zapach. Są trudno rozpuszczalne w wodzie i tworzą z wodą zawiesinę o pH około 4,5. Uwalnianie fosforu do gleby następuje stopniowo w dłuższym czasie.

**Tabela 4.** Skład niektórych superfosfatów produkowanych w Polsce (na podstawie charakterystyki podawanej przez producenta) [opracowanie własne]

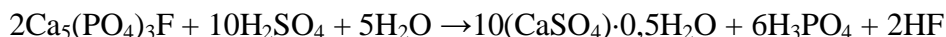
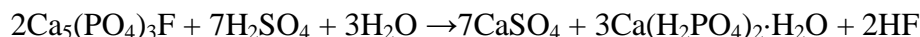
Nazwa, (producent)	Forma produktu	Zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Inne składniki pokarmowe
SUPERFOSFAT WZBOGACONY (AGROCHEM)	granulowany, o granulach średnicy 2-5 mm	40% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	wapń-34% (CaO), siarka - 5% (SO <sub>3</sub> ), oraz mikroelementy
SUPERFOSFAT 19 Nawóz WE (Z.CH.LUBOŃ)	pylisty	18,5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w kwasach mineralnych, 17,5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w obojętnym roztworze cytrynianu amonu, w tym min. 93,0% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w wodzie	wapń- 24,0% (CaO) siarka- 12,0% (S) mikroelementy, takie jak: bor 15 ppm, miedź 16 ppm, mangan 28 ppm, cynk 125 ppm
SUPERFOSFAT MAGNEZOWY P(Mg) 15-(5) (Z.CH.LUBOŃ)	pylisty	15,0% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w kwasach mineralnych, min. 13,0% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w obojętnym roztworze cytrynianu amonu, min. 6,5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w wodzie,	magnez- minimum 5,0% (MgO) mikroelementy, takie jak: bor 12 ppm, miedź 20 ppm, mangan 140 ppm, cynk 110 ppm.
SUPERFOSFAT PROSTY GRANULOWANY (FOSFAN)	granulowany, o granulach średnicy 2-5 mm	minimum 19% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	wapń -34%(CaO) siarka -33% (SO <sub>3</sub> ) kobalt (Co), miedź (Cu), mangan (Mn), molibden (Mo), cynk (Zn)
SUPERFOSFAT WZBOGACONY (FOSFORY)	granulowany, o granulach średnicy 2-5 mm	40% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w kwasach mineralnych, 25% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w obojętnym roztworze cytrynianu amonu, w tym min. 93% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w wodzie,	wapń- 30% CaO tlenek wapnia całkowity, wapń- 12% CaO tlenek wapnia rozpuszczalny w wodzie, siarka-5% SO <sub>3</sub> postaci siarczanów rozpuszczalnych w wodzie

### Chemizm wytwarzania superfosfatów

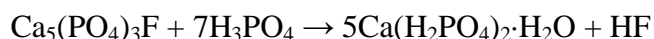
Do produkcji superfosfatu prostego i fosforytu częściowo rozłożonego stosuje się następujące surowce podstawowe:

- fosforyty i apatyty,
- kwas siarkowy(VI),

Wytwarzanie superfosfatu prostego polega na rozkładzie fosforytu za pomocą kwasu siarkowego(VI). Reakcję tę można opisać następującymi równaniami [5]:



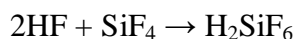
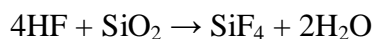
Proces ten przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie występuje nadmiar kwasu siarkowego(VI), dzięki temu tworzy się kwas ortofosforowy(V). Równocześnie w pierwszym okresie wytrąca się z reagującej mieszaniny większość siarczanu(VI) wapnia. Początkowo siarczan(VI) wapnia ma postać półwodną, która w warunkach prowadzenia procesu produkcyjnego ulega przemianie do innych form uwodnionych, głównie  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  czyli gipsu. Po przereagowaniu całej ilości kwasu siarkowego kończy się proces powstawania kwasu ortofosforowego(V). Dalsza część procesu rozkładu fosforytów polega na oddziaływaniu powstałego w pierwszym etapie kwasu ortofosforowego(V) na dotychczas nierozłożony fluoroapatyt. Produktem tej reakcji jest diwodoroortofosforan (V) wapnia jednowodny. Reakcja ta przebiega zgodnie z następującym równaniem [5]:



Równocześnie przebiega szereg reakcji ubocznych kwasów z zanieczyszczeniami surowca. Zawarte w fosforytach węglany wapniowe i magnezowe reagują zarówno z kwasem siarkowym(VI) jak i z kwasem ortofosforowym(V) według poniższych równań[5]:



Powstający w wyniku rozkładu fosforytów fluorowodór reaguje z krzemionką lub krzemianami zanieczyszczającymi surowiec zgodnie z równaniami [5]:



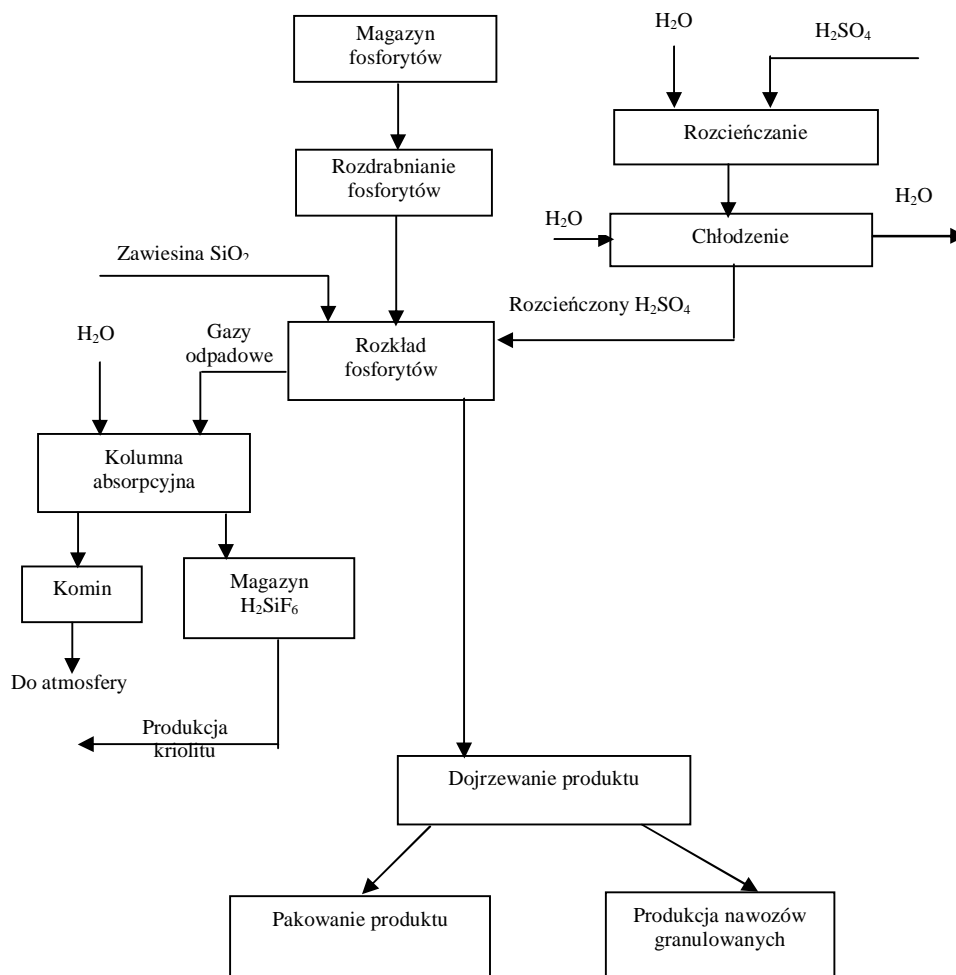
Wytwarzanie superfosfatu wzbogaconego i potrójnego, zwanego również skoncentrowanym, odbywa się podobnie jak produkcja superfosfatu prostego, z tym że fosforyty rozkładane są za pomocą kwasu ortofosforowego(V) zawierającego co najmniej 50%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . W ten sposób można otrzymać nawóz o wysokiej zawartości fosforu nawet z ubogich fosforytów.

## Przebieg produkcji superfosfatu

Wytwarzanie superfosfatu prostego obejmuje następujące operacje i procesy jednostkowe:

- przygotowanie surowców fosforytowych polegające na ich rozdrobnieniu do ziaren wielkości poniżej 0,16 mm,
- rozcieńczanie i chłodzenie kwasu siarkowego (VI), w celu doprowadzenia go do odpowiedniego stężenia i temperatury, zależnej do rodzaju użytego surowca ( $30\div 40^{\circ}\text{C}$  w przypadku stosowania fosforytów,  $50\div 70^{\circ}\text{C}$  dla apatytów),
- zarabianie superfosfatu, czyli wymieszanie składników, w czasie którego zostaje zapoczątkowany rozkład fosforytów,
- dojrzewanie superfosfatu w magazynie, trwające 2-3 tygodnie, w czasie którego dokończone zostają reakcje rozkładu fosforytów zapoczątkowane w czasie zarabiania superfosfatu.

Istotnym składnikiem procesu wytwarzania superfosfatu prostego jest także absorbowanie gazów fluorowych, którego celem jest uzyskanie kwasu heksafluorkrzemowego, poprzez rozpuszczenie gazów fluorowych w wodzie.



Rys. 7. Schemat ideowy produkcji superfosfatu pojedynczego w formie pylistej [5]

## **Przykładowe zużycie surowców i mediów energetycznych na jednostkę produktu** na przykładzie ZCh .SIARKOPOL sp. z o.o.[5]

### **Superfosfat prosty pylisty:**

360-390 kg/t – kwas siarkowy (100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
170-190 kg/t – surowce fosforowe (100% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### **Fosforyt częściowo rozłożony:**

200-240 kg/t – surowce fosforowe (100% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
100-300 kg/t – kwas siarkowy (100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### **Media energetyczne:**

energia elektryczna – 20-50 kWh/t,  
para wodna – 0-2 GJ/t,  
powietrze sprężone – 1-5 Nm<sup>3</sup>/t,  
woda przemysłowa – 0,2-0,8 m<sup>3</sup>/t.

Produkcja superfosfatu wzbogaconego i potrójnego przebiega podobnie do produkcji superfosfatu prostego, z tą różnicą, że na zmielone fosforyty działa się kwasem ortofosforowym(V) lub jego mieszaniną z kwasem siarkowym(VI). W wyniku tego procesu uzyskuje się nawóz skoncentrowany o wysokiej zawartości fosforu.

### **Dobór materiałów konstrukcyjnych aparatury**

Ze względu na wykorzystywanie do wytwarzania nawozów fosforowych stężonych kwasów: siarkowego(VI) i ortofosforowego(V) oraz obecność w produktach rozkładu fosforytów fluorowodoru, aparatura stosowana w tej produkcji musi być kwasoodporna.

Proces przygotowania kwasu (zarówno siarkowego(VI) jak i ortofosforowego(V)) prowadzi się w zbiornikach wyłożonych blachą ołowianą, winidurem (twarde PCW), teflonem lub innym tworzywem sztucznym o właściwościach kwasoodpornych. Wszystkie węzownice wykorzystywane w tym procesie muszą być wykonane ze stali kwasoodpornej lub ołowiu, przy czym w nowoczesnych instalacjach ołów nie jest stosowany.

Na etapie rozkładu fosforytów, oprócz kwasu wprowadzonego tam jako surowiec, pojawia się wydzielony w tym procesie fluorowodor. Powoduje to konieczność dodatkowego zabezpieczenia antykorozyjnego. W tym celu aparaturę pokrywa się zwykle gumą, faolitem (żywica fenolowo-krezolowa z napełniaczem kwasoodpornym) lub teflonem.

### **Produkty uboczne i odpady z produkcji nawozów fosforowych**

Surowce do produkcji nawozów fosforowych zawierają w swoim składzie oprócz związków fosforu także inne związki chemiczne, co powoduje powstawanie znacznych ilości odpadów. Można zaliczyć do nich:

- fluorowodor (HF), powstający z zawartego w fosforytach fluoroapatytu, który pod działaniem kwasu rozkłada się właśnie do fluorowodoru (HF). Jeżeli w surowcu nie występuje krzemionka związek, to ten nie wchodzi w dalsze reakcje. W tym przypadku można fluor odzyskać w postaci fluorowodoru,
- tetrafluorek krzemu (SiF<sub>4</sub>), powstający w reakcji fluorowodoru z krzemionką lub krzemianami zanieczyszczającymi surowiec fosforytowy,
- kwas heksafluorkrzemowy (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), powstający w reakcji fluorowodoru z tetrafluorkiem krzemu.

## Odpadowe związki fluorowe

Wszystkie powstające przy produkcji nawozów fosforowych związki fluorowe są uznawane za odpady niebezpieczne (ich wpływ na środowisko i zdrowie ludzi podany jest w tabeli nr 5). W związku z tym wskazane jest, aby do minimum ograniczyć ich przedostawanie się do środowiska. W tym celu wskazany jest dalszy ich przerób na inne związki fluoru, mające większe gospodarcze zastosowanie, takie jak:

- kwas fluorowodorowy, stosowany do trawienia szkła, do syntezy fluorków i jako produkt wyjściowy do całej chemii fluoru,
- kriolit, używany głównie jako topnik w przemyśle szklarskim, aluminiowym, a także w przemyśle ceramicznym, hutnictwie szkła, w produkcji topników spawalniczych, ogni sztucznych, materiałów ściernych,
- heksafluorokrzemian sodu, używany w produkcji szkła mlecznego w przemyśle szklarskim, emalii w przemyśle ceramicznym, kitów, zapraw, betonu kwasoodpornego, w produkcji innych związków fluoru oraz do fluorowania wody.

**Tabela 5.** Wpływ fluorowych produktów odpadowych na zdrowie i środowisko [opracowanie własne]

Nazwa produktu odpadowego	Wpływ na zdrowie i środowisko
fluorowodór (HF)	<ul style="list-style-type: none"><li>- wywołuje poważne oparzenia, zapalenie spojówek, może doprowadzić do ślepoty</li><li>- uszkadza drogi oddechowe, wątrobę, nerki i mózg,</li><li>- wypiera wapń i jego sole z organizmu wywołując fluorozę</li><li>- wywołuje hipokalcemię z ciężką i ma działanie kardiotoksyczne,</li><li>- wywołuje liczne schorzenia u zwierząt, jest trujący dla ryb i planktonu,</li><li>- działa szkodliwie na rośliny, wywołując znaczne szkody w drzewostanie i wśród roślin uprawnych,</li><li>- wywołuje korozję metali i niszczy szkło</li></ul>
czterofluorek krzemu (SiF <sub>4</sub> )	<ul style="list-style-type: none"><li>- działa drażniąco na drogi oddechowe,</li></ul>
kwas heksafluorokrzemowy (H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> )	<ul style="list-style-type: none"><li>- jest silnie toksyczny,</li><li>- powoduje raka skóry i błon śluzowych,</li><li>- pary i ciecz działają żrąco na wszystkie części ciała,</li><li>- pary kwasu mogą spowodować podrażnienia gardła i płuc oraz wywołać przewlekłe nieżyty krtani i dróg oddechowych, prowadząc do ich obrzęku</li></ul>

## Odpady stałe [5]

Instalacja do produkcji nawozów fosforowych nie jest źródłem stałych odpadów. Niewielkie ilości odpadów mogą zostać wytworzone okazjonalnie, podczas szlamowania zbiorników magazynowych oraz jako partie półproduktów i produktów niespełniające wymagań. Na ogół można je zawrócić do procesu wytwarzania nawozów. Podobnie postępuje się z pyłami powstającymi w procesie. Z urządzeń odpylających, np. cyklonów, zawracane są one do procesu granulacji nawozu.

## Ścieki

Wody odpadowe powstają głównie na etapie mokrego oczyszczania gazów odlotowych. Ścieki z procesu absorpcji, zawierające kwas heksafluorokrzemowy, kierowane są do zbiorników magazynowych a następnie do dalszej przeróbki na kriolit lub heksafluorokrzemian sodu. Wody z mokrego odpylania gazów, zawierające pył nawozowy, są częściowo wykorzystywane do przeróbki nawozów pylistych w granulatach (w granulacjach) a częściowo odprowadzane do kanalizacji i kierowane do oczyszczalni ścieków.

## Emisja zanieczyszczeń do powietrza

Źródłem zanieczyszczenia powietrza w procesie produkcji nawozów są głównie gazy posuszarnicze zawierające ciekłe i gazowe składniki granulowanych nawozów oraz produkty spalania gazu ziemnego. Głównym zanieczyszczeniem są związki fluorowe lub amoniak. Ponadto emitowane gazy mogą zawierać chlorowodór. Gazy te poprzez układ absorpcji, w którym są oczyszczane, odciągane są z instalacji wentylatorem i emitowane kominem do atmosfery.

### 4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na poniższe pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do zaplanowania przebiegu ćwiczeń i ich wykonania.

1. Jakie są rodzaje nawozów fosforowych?
2. Jaka jest zawartość fosforu w różnych rodzajach superfosfatów?
3. W jakiej postaci występuje fosfor w superfosfatach?
4. Z jakich etapów składa się proces produkcji superfosfatu?
5. Jakie reakcje zachodzą podczas rozkładu fosforytów kwasem siarkowym(VI) i kwasem ortofosforowym(V)?
6. Jakie rodzaje odpadów powstają w zakładach produkujących superfosfaty?
7. Jakie produkty uboczne powstają przy produkcji superfosfatów?
8. W jakich reakcjach chemicznych powstają odpadowe produkty fluorowe wytwarzane w czasie produkcji superfosfatów?
9. Jakie zagrożenia dla środowiska stanowi wytwarzanie superfosfatów?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Wykonaj oznaczenie zawartości fosforu, obecnego w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie, w superfosfacie metodą miareczkową.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) przypomnieć sobie regulamin pracowni chemicznej, zasady bhp obowiązujące przy wykonywaniu oznaczeń chemicznych,
- 2) zapoznać z instrukcją wykonania ćwiczenia zamieszczoną poniżej,
- 3) przygotować stanowisko pracy zgodnie z zasadami bhp i ergonomii,
- 4) dobrać odpowiedni sprzęt i odczynniki do wykonania oznaczenia,
- 5) przeprowadzić oznaczenie ściśle według instrukcji, zwracając uwagę na dokładność wykonania oznaczenia,
- 6) przeprowadzić obliczenia zawartości fosforu w badanej próbce, według wzorów zamieszczonych w instrukcji,
- 7) porównać wyniki swoich obliczeń z informacją podaną przez producenta badanego nawozu,
- 8) sprzątnąć swoje stanowisko pracy, umyć używany sprzęt i zabezpieczyć odczynniki,
- 9) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, nie zapominając o podaniu wniosków (o zasady sporządzania sprawozdania zapytaj nauczyciela).

- Wyposażenie stanowiska pracy:
- instrukcja wykonania oznaczenia,
  - odczynniki:
    - wodorotlenek sodu NaOH cz.d.a – roztwór o stężeniu  $c_{\text{NaOH}}=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  i o stężeniu  $c_{\text{NaOH}}=0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,
    - chlorek wapnia  $\text{CaCl}_2$  cz.d.a – roztwór 30% (m/m),
    - oranż metylowy, wskaźnik – roztwór 0,1 % (m/m),
    - fenoloftaleina, wskaźnik – roztwór 1% (m/m),
  - sprzęt:
    - waga analityczna,
    - mieszadło magnetyczne,
    - moździerz,
    - sito o oczkach 0,5 mm,
    - kolba miarowa o pojemności 250 cm<sup>3</sup>,
    - cylinder miarowy o pojemności 250 cm<sup>3</sup>,
    - zlewka o pojemności 400 cm<sup>3</sup> - 2 szt.,
    - lejek i sączki,
    - szkiełko zegarkowe,
    - pipeta,
    - kolba stożkowa o pojemności -500 cm<sup>3</sup>,
    - biureta,
  - środki ochrony osobistej.

#### **Instrukcja wykonania oznaczenia [4]**

##### I etap

Ekstrakcja związków fosforu wodą

Próbkę badanego nawozu utrzyć w moździerzu i przesiał przez sito o średnicy oczek 0,5 mm. Odważyć na wadze analitycznej około 5 g rozdrobnionej próbki, przenieść do zlewki o pojemności 400 cm<sup>3</sup>, dodać 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i po przykryciu szkiełkiem zegarkowym- mieszać mieszadłem magnetycznym w ciągu 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą destylowaną do kreski, a po opadnięciu osadu, roztwór przesączyć przez suchy sączek do suchej zlewki.

##### II etap

Wykonanie oznaczenia

Odmierzyć pipetą 50 cm<sup>3</sup> roztworu ekstrakcyjnego do kolby stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Próbkę rozcieńczyć 150 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, dodać 3 krople oranżu metylowego i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu  $c_{\text{NaOH}}=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  do zmiany zabarwienia z czerwonej na żółtą. Następnie do mieszaniny po pierwszym miareczkowaniu dodać 50 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku wapnia, kilka kropli fenoloftaleiny, oziębć do temperatury 14°C i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu  $c_{\text{NaOH}}=0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



### III etap

Obliczanie zawartości wolnego kwasu ortofosforowego(V)

Zawartość wolnego kwasu ortofosforowego(V) ( $x_1$ ) w przeliczeniu na  $P_2O_5$ , obliczyć w procentach według wzoru:

$$x_1 = \frac{V_1 \cdot 0,007098 \cdot 250}{m_p \cdot 50} \cdot 100$$

gdzie:

$V_1$ - objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu  $c_{NaOH}=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , zużyta na miareczkowanie wobec oranżu metylowego, [ $\text{cm}^3$ ],

0,007098- ilość  $P_2O_5$  odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu  $c_{NaOH}=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ],

$m_p$  – masa badanej próbki, odważonej do ekstrakcji [g].

Łączną zawartość  $H_3PO_4$  i  $Ca(H_2PO_4)_2$  ( $x_2$ ) w przeliczeniu na  $P_2O_5$  obliczyć w procentach masowych według wzoru:

$$x_2 = \frac{V_2 \cdot 0,017745 \cdot 250}{m_p \cdot 50} \cdot 100$$

gdzie:

$V_2$ - objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu  $c_{NaOH}=0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , zużyta na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny [ $\text{cm}^3$ ],

0,017745- masa  $P_2O_5$  odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu  $c_{NaOH}=0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ],

$m_p$ - masa badanej próbki, odważonej do ekstrakcji [g].

### Ćwiczenie 2

Oblicz masę odpadowego fluorowodoru wydzielającego się przy produkcji 1 tony superfosfatu prostego w procesie rozkładu fosforytów kwasem siarkowym(VI). Przyjmij, że surowiec fosforytowy zawiera 70% apatytów fluorowych a rozkład zachodzi z wydajnością równą 80 %.

#### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapoznać się z przykładowym zużyciem surowców w zakładzie produkującym superfosfat prosty (materiał nauczania 4.3.1 i dodatkowe informacje podane przez nauczyciela),
- 2) korzystając z przykładowych danych zużycia surowców, obliczyć masę apatytów fluorowych zawartą w 1 tonie surowca fosforytowego,
- 3) napisać równania reakcji rozkładu fosforytów w procesie produkcji superfosfatu prostego (materiał nauczania 4.3.1),
- 4) obliczyć stechiometryczną (teoretyczną) masę wydzielającego się w procesie fluorowodoru, uwzględniając zarówno reakcje apatytów fluorowych z kwasem siarkowym (VI), jak i z wytworzonym w procesie kwasem ortofosforowym (V),
- 5) obliczyć rzeczywistą masę wydzielonego fluorowodoru, uwzględniając wydajność zachodzącego procesu,
- 6) sprawdzić poprawność wykonanych obliczeń.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- układ okresowy pierwiastków,
- tabele zużycia surowców w wytwórniach superfosfatów,
- kalkulator,
- literatura z rozdziału 6.

### 4.3.3. Sprawdzenie postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wymienić rodzaje nawozów fosforowych?	..	..
2) scharakteryzować właściwości superfosfatów?	..	..
3) napisać równania reakcji zachodzących w czasie produkcji superfosfatów?	..	..
4) porównać wytwarzanie superfosfatu prostego i potrójnego uwzględniając substrat kwasowy i zawartość fosforu w produkcie?	..	..
5) posłużyć się schematem ideowym wytwarzania superfosfatów?	..	..
6) scharakteryzować przebieg procesu wytwarzania superfosfatów?	..	..
7) scharakteryzować wpływ substratów i produktów przemysłu nawozów fosforowych na dobór materiałów do budowy aparatury stosowanej w tym przemyśle?	..	..
8) scharakteryzować produkty uboczne z procesu wytwarzania superfosfatów?	..	..
9) wymienić odpady z produkcji superfosfatów?	..	..
10) posługując się przepisem badań wykonać oznaczenie zawartości fosforu w nawozie?	..	..
11) obliczyć ilość odpadowych produktów fluorowych z procesu wytwarzania superfosfatów?	..	..

## 4.4. Produkcja nawozów wieloskładnikowych

### 4.4.1. Materiał nauczania

#### Podział nawozów wieloskładnikowych typu NPK (azotowo-fosforowo-potasowych)

Z punktu widzenia technologii wytwarzania, wieloskładnikowe nawozy stałe dzieli się na:

- nawozy mieszane; wytwarzane przez mechaniczne zmieszanie wielu składników,
- na nawozy złożone (kompleksowe); wytwarzane na drodze reakcji chemicznych.

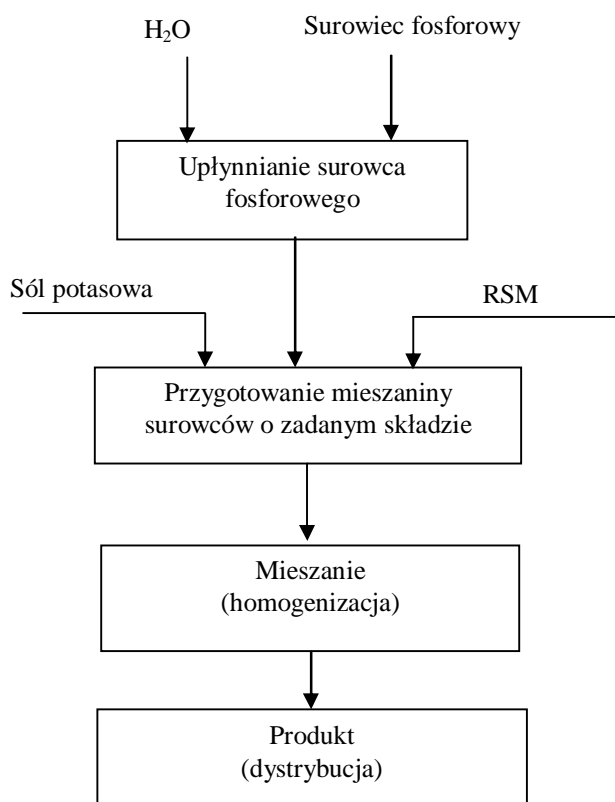
Odrębną grupę stanowią, coraz popularniejsze, nawozy płynne: klarowne i zawieszinowe.

Zaletą nawozów wieloskładnikowych jest dostarczanie składników pokarmowych w zrównoważonych proporcjach, ograniczających niebezpieczeństwo przedawkowania jednego z pierwiastków i zaburzenia równowagi w środowisku glebowym.

#### Nawozy płynne

Do niedawna nawozy płynne były mało popularne w uprawach rolnych, ale obecnie zdobywają coraz większe uznanie. Ich stosowanie ma szereg zalet: ułatwia mechanizację prac, zmniejsza nakłady pracy przy transporcie i stosowaniu nawozów, umożliwia jednocześnie wykonanie nawożenia i innych zabiegów agrotechnicznych.

Najbardziej znanymi klarownymi nawozami płynnymi są nawozy azotowe typu RSM (roztwory saletrzano-mocznikowe). Do najbardziej znanych nawozów zawieszinowych należą natomiast nawozy wieloskładnikowe azotowo-fosforowe, fosforowo-potasowe i azotowo-fosforowo-potasowe.



**Rys. 8.** Schemat ideowy wytwarzania zawieszinowych nawozów wieloskładnikowych w oparciu o fosforany wytwarzane ubocznie przy oczyszczaniu kwasu ortofosforowego(V) ekstrakcyjnego [5]

## **Przebieg produkcji wieloskładnikowych nawozów stałych typu NPK**

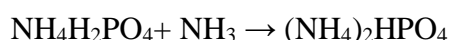
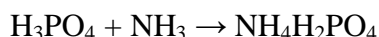
Wytwarzanie kompleksowych nawozów NPK prowadzi się:

- na bazie kwasu ortofosforowego(V),
- na bazie superfosfatów lub częściowo rozłożonego fosforytu.

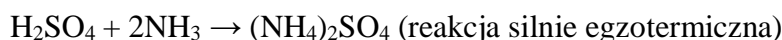
## **Wytwarzanie granulowanych kompleksowych nawozów NPK z kwasu ortofosforowego(V)**

Proces wytwarzania granulowanych kompleksowych nawozów NPK z kwasu ortofosforowego(V) składa się z następujących etapów:

- wytworzenie pulpy diwodoroortofosforanu(V) amonu (MAP) w procesie neutralizacji kwasu ortofosforowego(V) gazowym amoniakiem w reaktorze, tzw. saturatorze. Proces ten opisać można następującymi równaniami [5]:



Dodanie do procesu kwasu siarkowego(VI), umożliwia utrzymanie odpowiednio wysokiej temperatury reakcji.



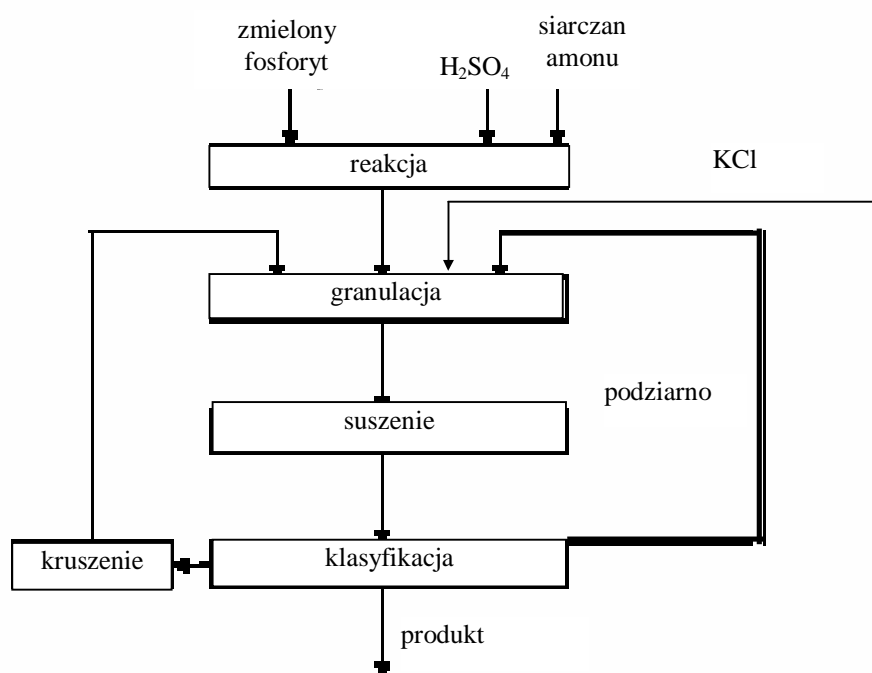
- zmieszanie pulpy MAP z zawrotem (drobnymi cząsteczkami produktu o wielkościach niespełniających norm, które zawracane są z procesu sortowania) i pozostałymi reagentami (solą potasową KCl, magnezytem  $\text{MgCO}_3$ , wypełniaczami i mikroelementami, np.  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) w dwóch bliźniaczych mieszalnikach - granulatorach,
- suszenie granulatu, w temperaturze zależnej od składu jakościowego powstającego produktu, za pomocą gorącego powietrza i spalin ze spalania gazu ziemnego,
- sortowanie wysuszonych granulek w węźle frakcjonowania, z którego granulki o zbyt małych i zbyt dużych rozmiarach (wielkość prawidłowa 2-5 mm) zawracane są ponownie na początek procesu,
- chłodzenie produktu końcowego za pomocą powietrza,
- powlekanie, za pomocą natryskiwania, produktu końcowego środkiem antyzbrylającym zabezpieczającym nawóz przed wpływem wilgoci i zbrylaniem, np. wodną emulsją parafinową,
- absorpcja oparów i pyłów, w układzie cyklonów i płuczek, mająca na celu ograniczenie emisji oraz strat gazowego amoniaku i pyłu nawozowego. Pył zawracany jest z powrotem do procesu,
- magazynowanie produktu końcowego.

## **Wytwarzanie granulowanych kompleksowych nawozów NPK na bazie częściowo rozłożonego fosforytu (rys.9)**

Proces wytwarzania granulowanych kompleksowych nawozów NPK na bazie częściowo rozłożonego fosforytu składa się z następujących operacji:

- odmierzanie i wstępne zmieszanie poszczególnych surowców,
- rozdrabnianie i homogenizacja mieszaniny surowców,
- granulowanie mieszaniny, która podawana jest zwilżeniu za pomocą amoniaku, kwasu ortofosforowego(V) lub pary wodnej,

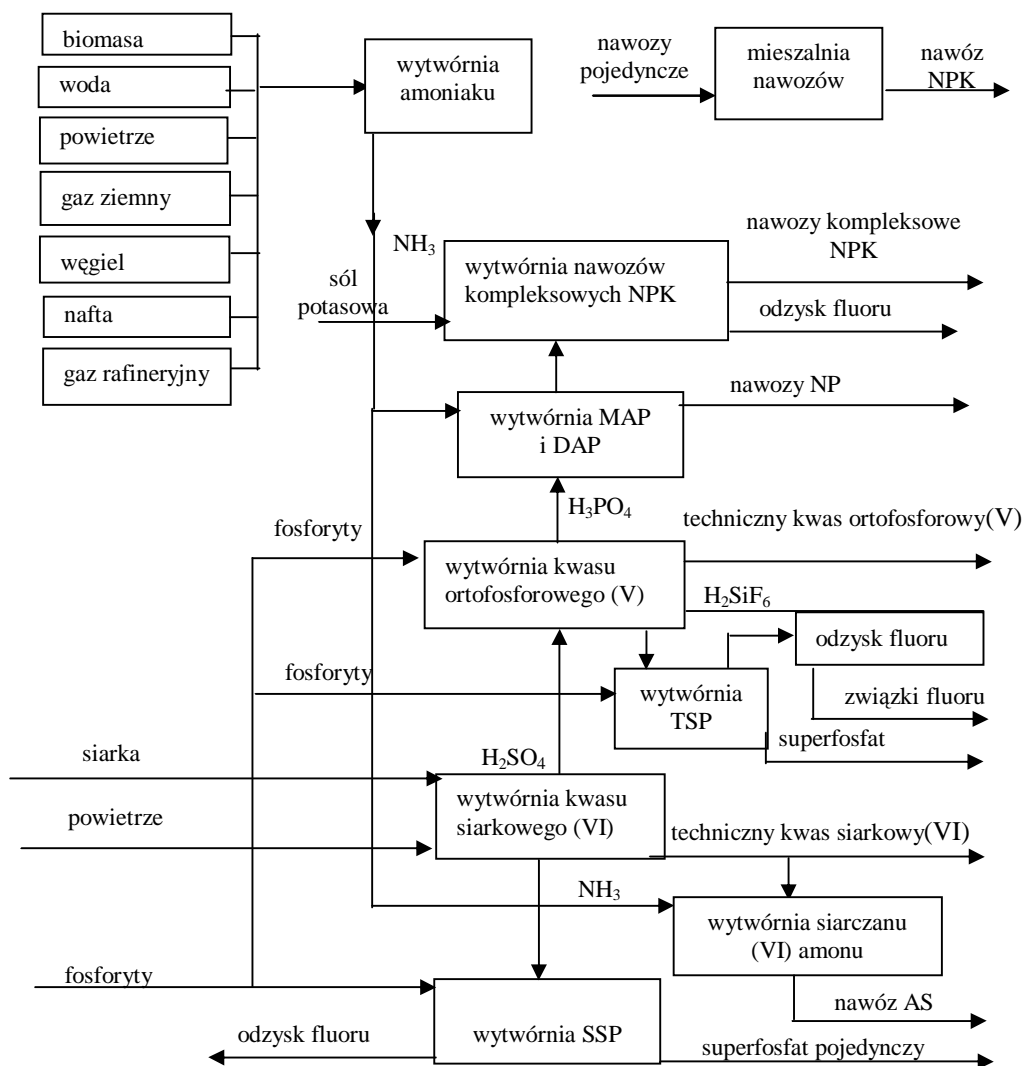
- suszenie granulatu, za pomocą mieszaniny powietrza i gazów spalinowych pochodzących ze spalania gazu ziemnego,
- segregacja wysuszonego granulatu, w wyniku której granulki zbyt małe (tzw. podziarno) zwracane są ponownie do granuladora, a zbyt duże (tzw. nadziarno) do urządzenia rozdrabniającego,
- rozdrabnianie nadziarna granulatu (rozdrobnione nadziarno również zwracane jest do granuladora),
- schładzanie gotowego produktu oraz powierzchniowe pokrycie środkiem antyzbrylającym,
- magazynowanie produktu.



Rys. 9. Schemat ideowy wytwarzania nawozów typu NPK na bazie częściowo rozłożonego fosforytu [5]

### Powiązania: surowce – półprodukty – produkty dla przemysłu nawozowego

Do produkcji nawozów mineralnych wykorzystywane są różne surowce. Różnorodność surowcowa wynika między innymi z różnego składu nawozów produkowanych dla potrzeb różnych rodzajów upraw. Wiele z wykorzystywanych surowców to produkty odpadowe z innych zakładów syntezy chemicznej, w tym także zakładów produkcji nawozów. Partie superfosfatów nie spełniające norm jakościowych mogą być użyte jako surowiec fosforowy. Zamiast czystego kwasu siarkowego(VI) używany bywa kwas będący produktem ubocznym z wytwarzania bieli tytanowej. Nie spełniający norm mocznik, (pochodzący z odpadów zakładów produkcji nawozów azotowych) w mieszaninie z  $H_2SO_4$  i fosforytami, zastępuje pulpę MAP. Te same surowce mogą być przetwarzane w produkty różnymi metodami, przy wykorzystaniu różnych procesów i różnych surowców pomocniczych. Powiązania: surowce – półprodukty – produkty dla przemysłu nawozowego pokazuje rys. 10.



**Rys. 10.** Powiązania surowce - półprodukty - produkt przemysłu nawozowego [5]  
 MAP- diwodorooortofosforan amonu, DAP- wodorooortofosforan amonu, AS- siarczan (VI) amonu,  
 SSP- superfosfat pojedynczy, TSP- superfosfat potrójny, NP- nawóz azotowo-fosforowy

### Produkty uboczne i odpady z produkcji nawozów wieloskładnikowych

W zależności od zastosowanej technologii, zarówno ilość jak i rodzaj produktów ubocznych i odpadowych może się znacznie różnić. Poniżej podane są informacje dotyczące produkcji granulowanych nawozów NPK na bazie kwasu ortofosforowego(V).

#### Odpady stałe

W procesie produkcji nawozów wieloskładnikowych powstają znaczne ilości pyłów. Najwięcej powstaje w węzłach: granulacji, suszenia, frakcjonowania, rozdrabniania i chłodzenia. Pyły te jednak, po uprzednim wydzieleniu w urządzeniach odpylających, w całości zawracane są do procesu i nie wydostają się na zewnątrz. Także produkt niespełniający norm jakościowych w całości zawracany jest do procesu.

#### Ścieki

Ścieki powstałe w procesie produkcji nawozów wieloskładnikowych zawracane są do procesu produkcyjnego. Również wody zużyte powstające w trakcie uruchomień, zatrzymań, awarii wykorzystywane są ponownie w produkcji. W razie awaryjnego wycieku kwasów czy

pulpy, rozlane substancje neutralizuje się wapnem. Powstałe w ten sposób szlamy zawraca się do procesu produkcji nawozów.

### **Emisja gazów [5]**

W procesie wytwarzania nawozów wieloskładnikowych powstają duże ilości gazów, zawierających substancje niebezpieczne, które stwarzają ryzyko zagrożenia dla ludzi i środowiska. W skład gazów wchodzi: amoniak, dwutlenek siarki, tlenki azotu, związki fluoru, tlenek i dwutlenek węgla oraz para wodna, a w przypadku produkcji nawozów typu PK śladowe ilości chlorowodoru. Gazy te poprzez układ absorpcji, w którym są oczyszczane, odciągane są z instalacji wentylatorem i emitowane kominem do atmosfery.

Maksymalne wskaźniki emisji zanieczyszczeń:

- związki fluorowe 0,15 kg/t,
- amoniak 0,30kg/t,
- tlenki azotu (parametr nienormowany),
- tlenek węgla(parametr nienormowany),
- dwutlenek węgla (parametr nienormowany).

### **Wpływ produkcji nawozów wieloskładnikowych na bazie surowców fosforowych na środowisko [5]**

Starannie prowadzone procesy wytwarzania nawozów wieloskładnikowych z zastosowaniem nowoczesnych technologii nie generują znaczących ilości odpadów stałych i ścieków, gdyż powstające strumienie odpadowe mogą być praktycznie w całości wykorzystane do produkcji związków fluoru lub w procesach granulacji nawozów. Wątpliwy jest co prawda sposób utylizacji związków fluoru przy granulacji nawozów, ale na ogół wiąże się z rozcieńczeniem fluoru w masie nawozu i nie powinno to przynieść szkód w uprawach. Tym bardziej, że mała ilość fluoru oddziałuje korzystnie na rozwój niektórych roślin (np. kukurydzy). Instalacje wytwarzające nawozy emitują duże ilości gazów odlotowych, głównie z węzła suszenia produktów. Gazy te są poddawane operacjom oczyszczania i do środowiska przedostają się głównie substancje pochodzące ze spalania gazu używanego do suszenia. Ilości zanieczyszczeń emitowanych z tych źródeł mieszczą się w normach. Nie stanowią zatem nadmiernego obciążenia środowiska. Należy podkreślić, że w ostatnich latach krajowe zakłady wprowadziły szereg zmian asortymentu wytwarzanych nawozów. Zmiany te spowodowały wyraźne obniżenie emisji związków fluoru z węzła rozkładu surowca fosforowego. Ze względu na duże masy używanych surowców i wytwarzanych produktów powinien być prowadzony monitoring zanieczyszczeń. Monitoring ten powinien dotyczyć przede wszystkim związków fluoru w gazach odlotowych gdyż te zanieczyszczenia mogą spowodować największe szkody w środowisku (patrz tab. 5).

#### **4.4.2. Pytania sprawdzające**

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do zaplanowania przebiegu ćwiczeń i ich wykonania.

1. Jak dzieli się nawozy wieloskładnikowe NPK ze względu na technologię wytwarzania?
2. Z jakich podstawowych etapów składa się proces produkcji nawozów wieloskładnikowych?
3. Na jakich podstawowych surowcach bazują wytwórnie nawozów NPK?
4. Jakie produkty, pochodzące z wytwarzania innych nawozów, stosowane są w produkcji nawozów NPK?
5. Jakie reakcje chemiczne zachodzą w czasie wytwarzania pulpy MAP?

6. Jakie produkty uboczne i odpadowe powstają w czasie produkcji nawozów wieloskładnikowych?
7. Jak zagospodarowywane są pyły wytworzone w procesie granulacji nawozów NPK?
8. W jaki sposób produkcja nawozów NPK może wpływać na środowisko naturalne?

### 4.4.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Zaprojektuj schemat ideowy wytwarzania stałych nawozów wieloskładnikowych typu NPK na bazie kwasu ortofosforowego (V), uwzględniając jego powiązania z wytwórniami kwasu siarkowego (VI) i amoniaku.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zapoznać się z przykładowym schematem ideowym (materiał nauczania punkt 4.4.1-schemat ideowy wytwarzania nawozów typu NPK na bazie częściowo rozłożonego fosforytu),
- 2) zapoznać się z opisem procesu technologicznego produkcji stałych nawozów wieloskładnikowych typu NPK na bazie kwasu ortofosforowego(V) (materiał nauczania punkt 4.4.1 - wytwarzanie granulowanych kompleksowych nawozów NPK z kwasu ortofosforowego(V) oraz produkty uboczne i odpady z produkcji nawozów wieloskładnikowych),
- 3) ustalić surowce, produkty i etapy procesu technologicznego,
- 4) narysować schemat ideowy, pamiętając o zastosowaniu typowych oznaczeń,
- 5) zaprezentować wykonane ćwiczenie,
- 6) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- komputer z oprogramowaniem umożliwiającym przygotowanie schematu lub kartka formatu A4, ołówek, gumka, przybory kreślarskie
- opis procesu technologicznego.

#### Ćwiczenie 2

Porównaj rozpuszczalności różnych superfosfatów i nawozów NPK w wodzie.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) przypomnieć sobie regulamin pracowni chemicznej, zasady BHP obowiązujące przy wykonywaniu oznaczeń chemicznych,
- 2) zapoznać z instrukcją wykonania ćwiczenia zamieszczoną poniżej,
- 3) przygotować stanowisko pracy zgodnie z zasadami bhp i ergonomii,
- 4) dobrać odpowiedni sprzęt i odczynniki do wykonania oznaczenia,
- 5) przeprowadzić oznaczenie ściśle według instrukcji, zwracając uwagę na dokładność wykonania oznaczenia,
- 6) przeprowadzić obliczenia rozpuszczalności badanych próbek, według wzoru zamieszczonych w instrukcji,
- 7) porównać obliczoną rozpuszczalność superfosfatów z obliczoną rozpuszczalnością nawozu NPK,



- 8) sprzątnąć swoje stanowisko pracy, umyć używany sprzęt i zabezpieczyć odczynniki,
- 9) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, nie zapominając o podaniu wniosków (o zasady sporządzanie sprawozdania zapytaj nauczyciela).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcja wykonania oznaczenia,
- sprzęt:
  - waga analityczna,
  - moździerz,
  - sito o oczkach 0,2 mm,
  - kolby miarowe o pojemności 100 cm<sup>3</sup> - 3 szt.,
  - zlewki o pojemności 150 cm<sup>3</sup> – 3 szt.,
  - lejek,
  - sączi,
  - parownica 3 szt.,
- środki ochrony osobistej.

### **Instrukcja wykonania oznaczenia**

I etap

Wykonanie oznaczenia

Przygotować próbki trzech różnych nawozów granulowanych: superfosfatu prostego, superfosfatu skoncentrowanego i nawozu NPK. Próbkę każdego badanego nawozu kolejno utrzyć w czystym moździerzu i przesiać przez sito o średnicy oczek 0,2 mm. Odważyć na wadze analitycznej 2 g rozdrobnionej próbki, przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Po zakończeniu mieszania zawartość zlewki przesączyć przez suchy, zważony uprzednio sączi, do suchej zlewki. Sączi z osadem przenieść do parownicy i pozostawić w temperaturze pokojowej do całkowitego wysuszenia. Po wysuszeniu zważyć sączi z osadem na wadze analitycznej.

II etap

Obliczanie rozpuszczalności nawozu.

Rozpuszczalność nawozu w wodzie obliczyć zgodnie ze wzorem:

$$r = m_1 - m_2 \quad [\text{g}]$$

gdzie:

$m_1$ - masa próbki nawozu pobrana do oznaczenia [g],

$m_2$ - masa próbki nawozu po wysuszeniu [g].

#### 4.4.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wymienić rodzaje nawozów wieloskładnikowych?	..	..
2) napisać równania reakcji zachodzących w procesach technologicznych produkcji nawozów wieloskładnikowych ?	..	..
3) wymienić podstawowe surowce do produkcji nawozów NPK?	..	..
4) określić powiązania surowców, półproduktów i produktów zakładów produkujących kwas ortofosforowy(V), kwas siarkowy(VI), nawozy fosforowe i wieloskładnikowe?	..	..
5) sporządzić schemat ideowy obrazujący powiązania produkcji nawozów NPK z produkcją kwasu siarkowego(VI), kwasu ortofosforowego(V), amoniaku?	..	..
6) posługując się przepisem laboratoryjnym wykonać oznaczenie i określić rozpuszczalność różnych nawozów w wodzie?	..	..

## **5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ**

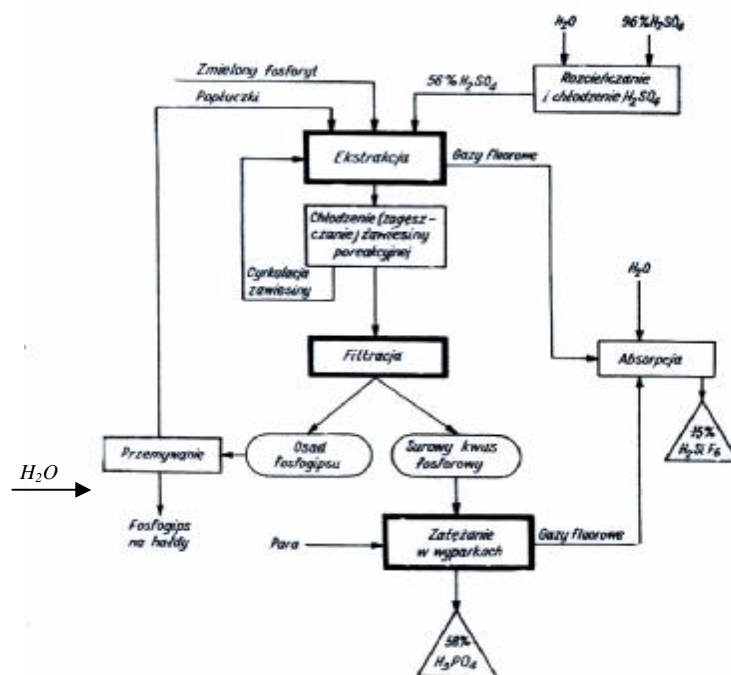
### **INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ**

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań.
4. Test zawiera 20 zadań wielokrotnego wyboru o różnym stopniu trudności. W każdym zadaniu tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi, stawiając w odpowiedniej rubryce znak X. W przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci czas wolny.
8. Na rozwiązanie testu masz 40 min.

Powodzenia

## ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

- Apatyt posiada strukturę krystalograficzną:
  - trygonalną,
  - tetragonalną,
  - heksagonalną,
  - jednoskośną.
- Podstawowymi surowcami do produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą ekstrakcyjną dwuwodnianową są:
  - fosforyt i kwas siarkowy(VI),
  - fosforyt i kwas azotowy(V),
  - apatyt i kwas solny,
  - aragonit i kwas siarkowy(VI).
- Gaz ziemny w procesach technologicznych **nie jest** wykorzystywany jako:
  - surowiec energetyczny,
  - źródło wodoru,
  - surowiec do produkcji nawozów,
  - źródło tlenu.
- Aparatura do produkcji ekstrakcyjnego kwasu ortofosforowego(V) powinna być wykonana ze:
  - stali węglowej,
  - stali kwasoodpornej,
  - polietylenu,
  - polichlorku winylu.
- Na podstawie zamieszczonego schematu ideowego produkcji kwasu fosforowego(V) określ, na jakich etapach powstają gazy fluorowe:
  - filtracji i ekstrakcji,
  - ekstrakcji i zatężania,
  - absorpcji i ekstrakcji,
  - filtracji i zatężania.

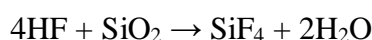


Schemat ideowy produkcji kwasu fosforowego(V) [7]

6. Ile kg wody i 96%  $H_2SO_4$ , należy odważyć, aby przygotować 1,44 tony kwasu siarkowego(VI) 56% potrzebnego do produkcji kwasu fosforowego(V)?

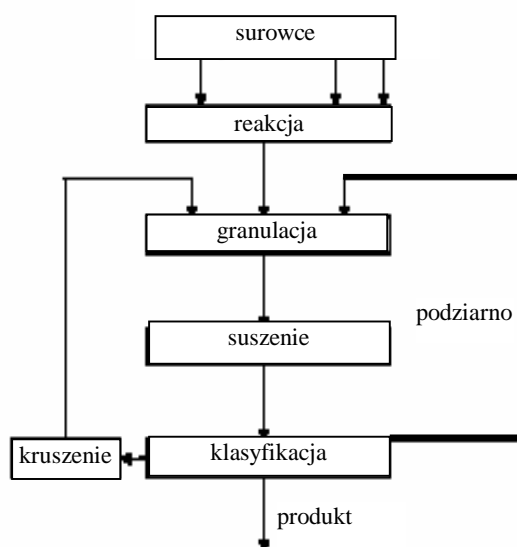
	woda [kg]	kwas siarkowy(VI) 96% [kg]
a)	600	840
b)	0,6	0,84
c)	840	600
d)	60	84

7. Głównym składnikiem fosfogipsu jest:
- $Ca_3(PO_4)_2$ ,
  - $CaF_2$ ,
  - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,
  - $CaHPO_4$ .
8. Bezpośrednio do kanalizacji mogą być odprowadzone ścieki z:
- wężła filtracji,
  - wężła ekstrakcji,
  - wężła zateżania,
  - chłodzenia.
9. Do minerałów fosforowych należą:
- fluoryt i kalcyt,
  - apatyt i fosforyt,
  - piryt i apatyt,
  - fluoryt i aragonit.
10. Oznaczając rozpuszczalność minerału fosforanowego w stężonym kwasie solnym 35%, pracować należy:
- w rękawicach ochronnych i okularach ochronnych,
  - pod degestorium w fartuchu ochronnym,
  - w fartuchu ochronnym, w rękawicach ochronnych i w maseczce,
  - w rękawicach gumowych, okularach typu „gogle”, fartuchu ochronnym.
11. Superfosfat pojedynczy zawiera w swoim składzie jako składniki podstawowe
- wodoroortofosforan(V) wapnia i siarczan(VI) wapnia,
  - diwodoroortofosforan(V) wapnia i siarczan(VI) wapnia,
  - diwodoroortofosforan(V) wapnia i ortofosforan(V) wapnia,
  - wodoroortofosforan(V) wapnia i ortofosforan(V) wapnia.
12. Jaka jest zasadnicza różnica w produkcji superfosfatu prostego i skoncentrowanego?
- inny rodzaj substratów fosforowych,
  - inna kolejność prowadzenia procesów technologicznych,
  - inny substrat kwasowy,
  - inne surowce pomocnicze.
13. Oblicz, ile tetrafluorku krzemu wydzieli się w reakcji 120 kg fluorowodoru z krzemionką, jeżeli z 80 kg fluorowodoru powstaje 60 kg tetrafluorku krzemu.



- 70 kg,
- 90 kg,
- 100 kg,
- 150 kg.

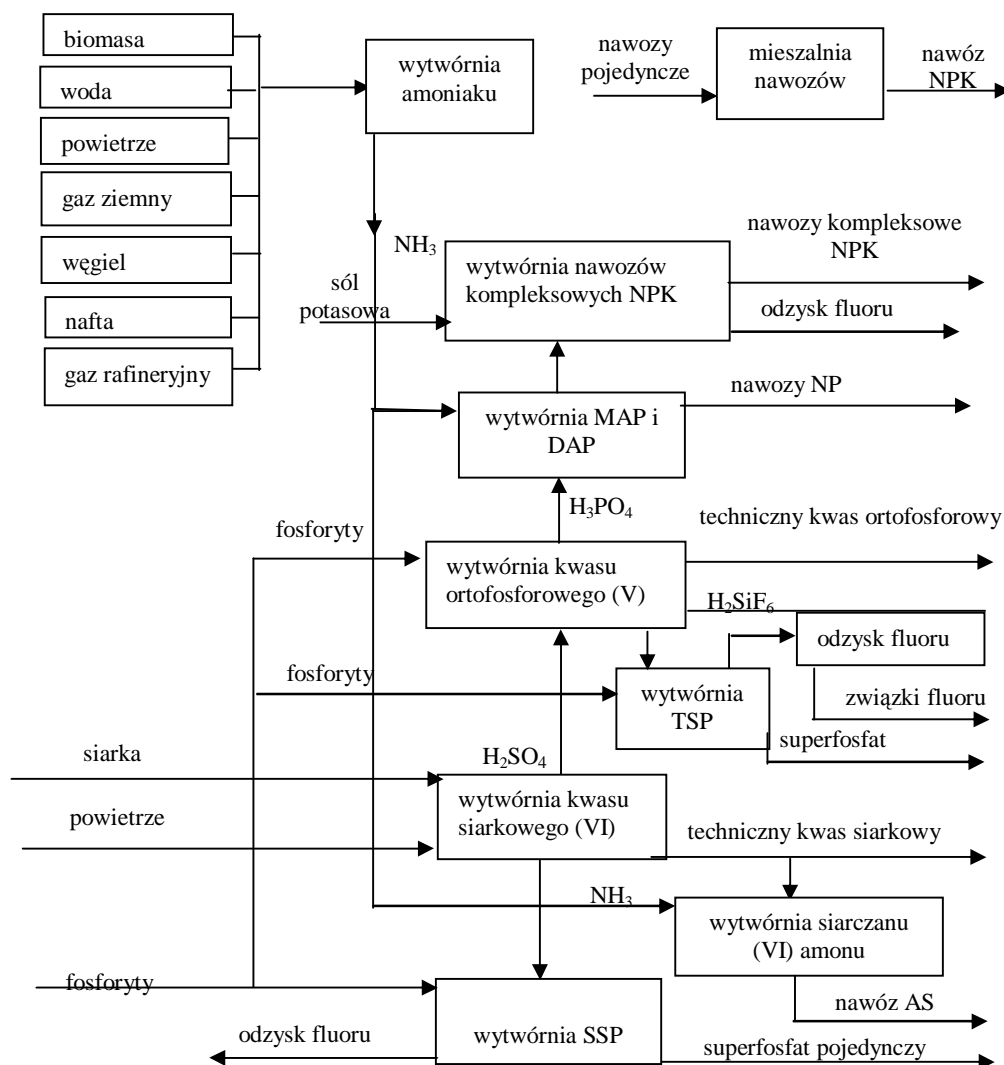
14. Który z wymienionych produktów ubocznych procesu wytwarzania superfosfatów ma zastosowanie gospodarcze?
- tetrafluorek krzemu,
  - kwask heksafluorokrzemowy,
  - fluorowodór,
  - kwask fluorowodorowy.
15. Które z poniższych równań reakcji chemicznych przedstawia powstawanie superfosfatów z apatytów?
- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 7\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HF}$
  - $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
16. Ustal jakie surowce wprowadzane są do procesu technologicznego przedstawionego na załączonym poniżej schemacie.
- fosforyty, kwask ortofosforowy(V), kwask siarkowy(VI),
  - fosforyty, kwask siarkowy(VI), amoniak,
  - fosforyty, kwask ortofosforowy(V), amoniak,
  - kwask ortofosforowy(V), kwask siarkowy(VI), sól potasowa.



Schemat produkcji superfosfatu wzbogaconego [5]

17. Który z podanych związków **nie jest** bezpośrednio wykorzystywany w produkcji nawozów NPK?
- kwask siarkowy(VI),
  - chlorek potasu,
  - kwask azotowy,
  - amoniak.
18. Który z wymienionych surowców dodawany jest do nawozów wieloskładnikowych NPK jak mikroelement?
- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,
  - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
  - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,
  - $\text{CaCO}_3$ .

19. W jaki sposób zagospodarowywane są pyły z procesu produkcji nawozów wieloskładnikowych?
- odprowadzane są przez komin do atmosfery,
  - wykorzystywane są do produkcji kwasu fluorowodorowego,
  - zawracane są do procesu produkcji,
  - po wydzieleniu w urządzeniach odpylających odprowadzane są na wysypisko odpadów.
20. Na podstawie schematu zależności powiązań surowców, półproduktów i produktów przemysłu nawozowego określ, w jakich wytwórniach używa się amoniaku jako surowca.
- wytwórnia kwasu ortofosforowego(V), wytwórnia SSP,
  - wytwórnia MAP, wytwórnia TSP,
  - wytwórnia amoniaku, wytwórnia MAP,
  - wytwórnia MAP, wytwórnia siarczanu amonu,



Schemat powiązań surowców, półproduktów, produktów przemysłu nawozowego [5]

# KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

## Wytwarzanie kwasu fosforowego(V) oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punktacja
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
<b>Razem</b>					



## 6. LITERATURA

1. Bolewski A., Manecki A.: Mineralogia szczegółowa. PAE, Warszawa 1993
2. Bortel E., Konecny H.: Zarys technologii chemicznej. PWN, Warszawa 1992
3. Encyklopedia pwn.pl-seria multimedialna. pwn.pl 2001
4. Klepaczko-Filipiak B., Łoin J.: Pracownia chemiczna. Analiza techniczna. WSiP, Warszawa 1994
5. Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce. Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych. Wersja II. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005
6. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Analiza ilościowa. WSiP, Warszawa 1998
7. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1996
8. Słownik chemiczny. Wiedza Powszechna, Warszawa 1982
9. Sylwestrzak H.: Apatyt i inne fosforany. PiG, Warszawa 1998
10. Ustawa z dnia 26.07.2000 r. o nawozach i nawożeniu Dz.U. nr 89 poz. 991 z późn. zm.