



**INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ  
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

**Rozprawa doktorska**

***BADANIA PROCESU OTRZYMYWANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU  
FOSFOROWEGO W ZALEŻNOŚCI OD SPOSOBU ROZKŁADU  
SUROWCÓW FOSFOROWYCH.***

**mgr. inż. Adam Burkiewicz**

**Promotor:**

***Prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil***

**Promotor pomocniczy:**

***dr inż. Agata Tarnowska***

**Szczecin 2022**

---

*Chciałbym serdecznie podziękować*

*Pani promotor prof. dr hab. inż. B. Grzmil*

*oraz*

*Pani promotor pomocniczej dr inż. A. Tarnowskiej*

*za nadzór i pomoc podczas powstawania niniejszej*

*rozprawy doktorskiej.*

---

## Streszczenie

Celem pracy było zbadanie procesów otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (EKF) metodą dwuwodnianową w zależności od sposobu rozkładu fosforytów. Do tych badań zostały wytypowane cztery rodzaje surowców fosforonośnych oraz dwie instalacje produkcyjne, których właścicielem jest Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. Pierwsza instalacja to ciąg D o rocznej zdolności produkcyjnej 150 Gg 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, w której proces ekstrakcji fosforytów zachodzi w kaskadzie pięciu reaktorów. Natomiast druga instalacja to ciąg E z pojedynczym reaktorem o rocznej zdolności produkcyjnej 180 Gg w przeliczeniu na 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Kolejno w czterech etapach na dwóch instalacjach poddawano procesowi roztwarzania kwasem siarkowym(VI) surowce fosforonośne pochodzące z Maroko, Algierii oraz Senegalu o różnej zawartości zanieczyszczeń (Maroko, Maroko z Senegalem, Algier z Senegalem i Algier). Cykl pomiarowy dla każdego badanego przypadku trwał 12-13 dni. W wyprodukowanym EKF oznaczano gęstość, zawartość ortofosforanów(V) i siarczanów(VI) oraz temperaturę pulpy reakcyjnej. Natomiast w odprowadzanym fosfogipsie skupiono się na określeniu wilgotności, zawartych w nim trzech formach ortofosforanów(V) oraz porównywano pokrój kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia, ponieważ kształt oraz rozmiar kryształów fosfogipsu ma znaczący wpływ na sprawność fosforanową całego procesu.

Na podstawie uzyskanych wyników i opracowanych zależności stwierdzono między innymi, że:

- ekstrakcyjny kwas fosforowy o zbliżonym stężeniu można uzyskać, niezależnie od układu reakcyjnego, ale w przypadku rozkładu fosforytu o niskiej zawartości głównych zanieczyszczeń, najwyższą sprawność fosforanową procesu ekstrakcji uzyskano rozkładając fosforyt algierski w jednym reaktorze, mimo iż był to surowiec o wysokim zawartości zanieczyszczeń,
- rekomendowanym surowcem do przerobu na instalacji 5 reaktorów, pod kątem sprawności fosforanowej procesu jest surowiec marokańsko senegalski,
- surowcami zalecanymi do wykorzystania na instalacji jednoreaktorowej jest mieszanina fosforytów marokańsko senegalskich i czysty surowiec algierski.

Na podstawie wykonanych obliczeń bilansowych zysku i strat, z uwzględnieniem wskaźników przyjętych w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., biorąc pod uwagę zawartość fosforu w odprowadzanym fosfogipsie oraz ortofosforanów(V) w

---

surowym EKF stwierdzono, że można uzyskać dodatkowe korzyści finansowe zestawiając odpowiednie surowce fosforonośne do danego typu rozwiązania technologicznego instalacji.

W niniejszej pracy doktorskiej przeanalizowano skomplikowane procesy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, co pozwoliło przedstawić za pomocą zbiorczego bilansu zysków i strat propozycje oraz rekomendacje do wdrożenia w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A

---

## Summary

The aim of the work was to investigate the processes of obtaining extractive phosphoric acid by the dihydrate method depending on the method of phosphorite decomposition. Four types of phosphorus-bearing raw materials and two production installations owned by Grupa Azoty Zakłady Chemiczne "Police" S.A. were selected for these tests. The first installation is line D with an annual production capacity of 150 Gg of 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in which the phosphorite extraction process takes place in a cascade of five reactors. The second installation is the E-line with a single reactor with an annual production capacity of 180 Gg of 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Subsequently, in four stages, in two installations, phosphorus-bearing materials from Morocco, Algeria and Senegal with different impurity content (Morocco, Morocco with Senegal, Algiers with Senegal and Algiers) were subjected to the digestion process with sulfuric acid (VI). The measurement cycle for each tested case lasted 12-13 days. In the produced  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , the density, content of orthophosphates (V) and sulphates (VI) as well as the temperature of the reaction pulp were determined. On the other hand, in the discharged phosphogypsum, the focus was on determining the moisture content of the three forms of orthophosphate (V) contained in it, and the shape of calcium sulphate (VI) dihydrate crystals was compared, because the shape and size of the phosphogypsum crystals have a significant impact on the phosphate efficiency of the entire process.

On the basis of the obtained results and the developed dependencies, it was found that:

- extractive phosphoric acid with a similar concentration can be obtained, regardless of the reaction system, but in the case of decomposition of phosphate rock with a low content of the main impurities the highest phosphate efficiency of the extraction process was achieved by decomposing Algerian phosphate in one reactor, despite the fact that it was a raw material with a high content of impurities,
- the recommended raw material for processing in the 5 reactor installation, in terms of the phosphate efficiency of the process, is Moroccan Senegalese phosphates,
- the raw materials recommended for use in the single-reactor installation are a mixture of Moroccan Senegalese phosphates and pure Algerian raw material.

Based on the profit and loss balance calculations, including the indicators adopted in Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., and taking into account the phosphorus content in the discharged phosphogypsum and orthophosphates (V) in the raw  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , it

---

was found that additional financial benefits can be obtained by comparing the appropriate raw materials phosphorus-bearing for a given type of technological solution of the installation.

In this doctoral thesis, the complicated production processes of extractive phosphoric acid were analyzed, which allowed to present, by means of a collective balance of profits and losses, proposals and recommendations for implementation in Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

---

## SPIS TREŚCI

Streszczenie.....	3
Summary.....	5
Część literaturowa.....	9
1. Wstęp.....	9
2. Główne surowce stosowane w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.....	10
2.1. Surowce fosforonośne.....	10
2.2 Surowce fosforonośne stosowane w GA Z.CH. „Police” S.A.....	14
3. Produkcja kwasu fosforowego wraz ze stosowanymi metodami.....	15
3.1 Proces termiczny otrzymywania kwasu ortofosforowego(V).....	16
3.2 Proces mokry otrzymywania kwasu ortofosforowego(V).....	17
3.2.1 Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego przez roztwarzanie rudy fosforanowej kwasem azotowym(V).....	17
3.2.2 Otrzymywanie kwasu ortofosforowego(V) przez roztwarzanie fosforatów kwasem chlorowodorowym.....	18
3.2.3 Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w reakcji roztwarzania rudy fosforanowej kwasem siarkowym(VI).....	19
4. Podstawy fizykochemiczne głównych procesów podczas produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą siarczanową.....	21
4.1 Krystalizacja.....	24
4.2 Przegląd rodzajów reaktorów i układów technologicznych.....	32
4.3 Filtracja.....	42
5. Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w GA Z.CH. „Police” S.A.....	46
Część doświadczalna.....	48
Cel pracy .....	48
1. Charakterystyka stosowanych surowców.....	49
2. Sposób prowadzenia procesu.....	50
3. Metodyka badań i stosowane metod analityczne.....	53
3.1 Oznaczanie ortofosforanów(V) metodą spektrofotometryczną.....	53
3.2 Oznaczanie fosforanów(V) metodą wagową.....	53
3.3 Oznaczanie siarczanów(VI).....	54
3.4 Oznaczanie jonów fluoru metodą potencjometryczną.....	54

---

<b>3.5 Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) w oznaczaniu składu chemicznego fosforytów.....</b>	<b>54</b>
<b>3.6 Oznaczanie gęstości.....</b>	<b>54</b>
<b>3.7 Oznaczanie wilgotności.....</b>	<b>55</b>
<b>3.8 Oznaczanie ciężaru nasypowego.....</b>	<b>55</b>
<b>3.9 Określenie jakości kryształów fosfogipsu.....</b>	<b>55</b>
<b>4. Omówienie wyników.....</b>	<b>55</b>
<b>5. Obliczenia bilansowe.....</b>	<b>103</b>
<b>6. Propozycja wdrożenia.....</b>	<b>116</b>
<b>7. Wnioski.....</b>	<b>117</b>
<b>Spis literatury.....</b>	<b>120</b>
<b>Spis rysunków.....</b>	<b>126</b>
<b>Spis tabel .....</b>	<b>130</b>
<b>Spis stosowanych skrótów .....</b>	<b>132</b>



---

## CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 1. Wstęp

Kwas ortofosforowy(V) jest głównym kwasem nieorganicznym używanym pod względem wielkości produkcji w różnych gałęziach przemysłu. Jego objętościowe zużycie zajmuje drugie miejsce zaraz po kwasie siarkowym(VI). Największe zastosowanie kwasu ortofosforowego(V) to produkcja nawozów, fosforanów(V) amonu oraz superfosfatu potrójnego (TSP). Szacuje się, że 84% produkcji  $H_3PO_4$  trafia do wytwarzania nawozów, 6% to zastosowanie w otrzymywaniu dodatków paszowych dla zwierząt natomiast pozostała część trafia do innych gałęzi przemysłu. Na podstawie wielkości wolumenu, produkcja nawozów DAP ma największy wpływ na globalne tempo wzrostu zapotrzebowania kwasu ortofosforowego(V), stanowiąc 32% globalnej konsumpcji tego kwasu. Przewiduje się, że do roku 2026 będzie następował jego wzrost średnio o 1,6% rocznie

W latach 2016–2021 w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie nastąpiło znaczne obniżenie zdolności produkcyjnych  $H_3PO_4$  jednak globalnie zostały one zwiększone przez rozbudowę mocy instalacji produkcyjnych kwasu ortofosforowego(V) w Afryce oraz na Bliskim Wschodzie.

Kraje takie jak Chiny kontynentalne, Maroko i Arabia Saudyjska w ostatnich latach zwiększyły swoje zdolności produkcyjne wraz z eksportem kwasu ortofosforowego(V). Nastąpił wzrost importu  $H_3PO_4$  do USA z jednoczesnym zmniejszeniem jego eksportu z tego kraju. Szacuje się, że wydajność produkcji kwasu ortofosforowego(V) będzie wzrastać o ponad 5% rocznie. Aktualnie Brazylia pracuje nad wykorzystaniem rodzimych zasobów fosforytów.

Chiny kontynentalne, napędzane szybkim rozwojem gospodarki i rosnącym zapotrzebowaniem na nawozy fosforowe, stały się największym na świecie producentem i jednocześnie konsumentem kwasu ortofosforowego(V). Prognozy przewidują, że zarówno produkcja i konsumpcja tego kwasu w tym obszarze spadnie w latach 2022-2026, głównie z powodu rygorystycznych przepisów dotyczących ochrony środowiska.

Poniższa tabela 1 przedstawia światowe zdolności produkcyjne dotyczące otrzymywania  $H_3PO_4$ .

Tabela1. Zdolności produkcyjne kwasu ortofosforowego(V) w latach 2011-2020 w poszczególnych rejonach świata [1]

REGION ŚWIATA	ŚWIATOWE ZDOLNOŚCI PRODUKCJI KWASU FOSFOROWEGO(V) W TYS. Mg H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>									
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Europa Zachodnia	780	780	780	780	780	780	780	780	780	780
Europa Środkowa	1110	1110	972	972	972	972	972	972	972	972
Europa Wschodnia i Azja Środkowa	6 668	6 696	6 805	6 391	6 612	6 612	6 612	6 612	6 612	6 612
Ameryka Północna	13 691	13 305	14 616	13 305	12 260	12 260	12 260	12 260	12 260	12 260
Ameryka Łacińska	3 315	3 719	3 871	3 899	3 926	3 943	3 943	4 219	4 219	4 219
Afryka	10 816	10 816	11 313	11 914	12 610	13 852	14 473	14 556	15 724	17 856
Azja Zachodnia	5 066	5 102	5 129	5 857	5 652	5 419	7 489	7 489	7 489	7 489
Azja Południowa	2 993	3 224	3 224	3 224	3 559	3 559	3 559	3 559	3 621	3 621
Azja Wschodnia	26 587	28 835	30 194	31 496	32 699	33 072	33 996	35 142	35 418	35 487
Oceania	828	828	828	828	828	828	828	828	828	828
Razem	71 854	74 414	77 731	78 663	79 898	81 296	84 911	86 416	87 921	90 122

## 2. Główne surowce stosowane w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Fosfor jest drugim, zaraz po azocie, najczęściej stosowanym składnikiem pokarmowym w nawozach. Kolejnym ważnym dla roślin pierwiastkiem jest potas.

Fosfor jest pierwiastkiem niezbędnym do zdolności magazynowania i transportu energii wraz z integralności błon roślinnych. Jego udział jest bardzo ważny we wczesnej fazie wzrostu roślin, wpływa na rozwój korzeni, wczesne kwitnienie i dojrzewanie roślin. Ma również ogromne oddziaływanie na plonowanie, odporność roślin na niedobory wody oraz na choroby, sprzyja równomiernemu wytwarzaniu i dojrzewaniu roślin, ma wpływ na generatywne organy roślin. Zwiększa odporność roślin na przymrozki i mrozy, wpływa na wzrost zawartości białka, cukrów, skrobi, tłuszczu, witamin z grupy B, C i karotenu. Jest stałym składnikiem kwasów nukleinowych DNA i RNA, jest również niezbędny do prawidłowego przebiegu fotosyntezy, oddychania i przemiany materii rośliny. Zapobiega ujemnym skutkom wysokich dawek azotu, jednocześnie przyczyniając się do właściwego rozwoju i dojrzewania roślin. Skraca okres wegetacji oraz wpływa na bardziej wyrównane dojrzewanie łanu. Pierwiastek ten poprawia wypełnienie oraz zdolności do kiełkowania nasion, przyczynia się również do poprawy wartości biologicznej i technologicznej plonów [2,3].

### 2. 1. Surowce fosforonośne

Źródłem fosforu do produkcji kwasu ortofosforowego(V) są minerały fosforonośne. Zawartość fosforu w skorupie ziemskiej jest stosunkowo niewielka i wynosi 0,078% mas. Surowce fosforonośne mogą występować w ponad 170 odmianach,

---

głównie jako skały apatytowe pochodzenia magmowego (wulkanicznego) oraz skały fosforytowe pochodzenia osadowego. Apatyty zawierają około 40% mas.  $P_2O_5$  i najczęściej występują w postaci fluoroapatytu o wzorze  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  oraz chloroapatytu, hydroksyapatytu i karboapatytu. Surowce fosforonośne, w których najczęściej występuje frankolit o wzorze chemicznym  $5Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot 2CaF_2$  zawierają od 28% mas.  $P_2O_5$  do 34% mas.  $P_2O_5$ . Ważną informacją jest to, iż współczynniki wynikające ze wzoru wymienionych związków w rzeczywistości zawierają liczby ułamkowe. Dotychczas nie stwierdzono istnienia formy tych związków, w której wszystkie współczynniki byłyby wyrażone jako liczby całkowite. [4-26]

W porównaniu do fosforytów apatyty jako surowce mają korzystny wpływ na wydajność procesu produkcji  $H_3PO_4$ . Wynika to z wyższej zawartości fosforu, jednak ich cena jest zdecydowanie wyższa. Dodatkową zaletą apatytów jest mniejsza zawartość w nich zanieczyszczeń, co pozwala na uzyskanie dużo lepszej jakości kwasu [4-9, 14,15,20].

Fosforyty oprócz głównych składników tzn. wapnia i fosforu zawierają: fluor (>3% mas), krzemionkę, węglany, związki bitumiczne i humusowe, związki organiczne z prowadzonych operacji wzbogacania – flotacji. W ich skład wchodzi także inne zanieczyszczenia kationowe i anionowe: związki Fe, Al, Mg, K, Na, Cl, S, uran (10-200 ppm), kadm (5-60 ppm), Ti, Sr, Pb (2-20 ppm), As (3-15 ppm), Ba, Zn (80-400 ppm), Cu (25-200 ppm), Mn, Co oraz 10-15 innych pierwiastków – głównie metale ciężkie (1-5 ppm) [4,5, 16,17, 18, 24].

Apatyty różnią się od fosforytów zarówno zawartością składników głównych ( $P_2O_5$ , Ca i F), jak i innych stanowiących grupę zanieczyszczeń. Apatyty zawierają więcej fosforu, pierwiastków ziem rzadkich (ok. 0,8% mas  $Ln_2O_3$ ), Ti i Sr (ok. 0,5% mas  $TiO_2$ ), mniej natomiast chlorków, siarczanów(VI), a także kadmu i uranu (odpowiednio do ok. 0,8 ppm Cd i do ok. 10 ppm U). Apatyty, z racji pochodzenia, nie zawierają węglanów i związków organicznych. Mogą występować w nich niewielkie ilości węgla organicznego pochodzącego z operacji ich wzbogacania metodą flotacji [4,5, 12, 18, 22]. Tabela 2 przedstawia różnice w ilości zanieczyszczeń występujących w apatytach i fosforytach.

W surowcach fosforowych jony metali ciężkich wbudowane są w strukturę frankolitu zamiast jonów wapnia i w tej formie nie są pobierane przez rośliny. W wyniku przerobu fosforytów metodami chemicznymi lub mechanochemicznymi następuje rozbicie struktury apatytowej. Tworzą się między innymi.: fosforany(V) lub siarczany(VI) tych metali, które mogą już być pobierane przez rośliny [4,5].

Tabela 2. Zawartość składników głównych oraz zanieczyszczeń w surowcach fosforonośnych [22]

Składnik	Fosforyty	Apatyty
	% mas.	
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	28 – 37	35 – 40
Wapń (CaO)	44 – 53	48 – 54
Fluor (F)	3 – 4	1 – 4
Zanieczyszczenia	ppm	
Arsen (As)	10 – 20	1 – 10
Kadm (Cd)	5 – 50	0 – 2
Rtęć (Hg)	< 0,2	< 0,1
Uran (U)	50-150	<10
Metale ciężkie (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr)	200 – 800	50 – 150
Lantanowce (REE)	100 – 900	1400 – 6300
Radionuklidy (Bq/kg, Ra-226)	700 – 1400	10 – 110

Największe złoża apatytów znajdują się na półwyspie Kola, w Kanadzie, Norwegii, Szwecji, Finlandii, Estonii, Hiszpanii, Brazylii oraz w Indiach i Wietnamie. Natomiast fosforytów w krajach północnoafrykańskich: Maroku, Algierii, Tunezji, w południowym Kazachstanie, Egipcie, Stanach Zjednoczonych i Chinach [14,20,25]

Światowe zasoby fosforytów szacowane są na ok 300 mld Mg, jednak należy brać pod uwagę tylko ilość tych fosforytów, których wydobycie jest opłacalne pod względem produkcyjnym (tzw. rezerwy) [14,20,25] Światowe wydobycie i rezerwy fosforytów w latach 2016 – 2021 przedstawiają tabele 3 i 4.

Tabela 3. Światowa zdolność wydobycia fosforytów w latach 2016 – 2021 [20]

Światowa roczna zdolność wydobycia fosforytów				
tysiące Mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
REGION	2016		2021	
	ilość	%	Ilość	%
Chiny Kontynentalne	45 785,00	45,70	38 500,00	39,50
Afryka	21 867,00	21,80	22 530,00	23,10
Bliski wschód	8 245,00	8,20	10 178,00	10,40
Stany Zjednoczone	8 968,00	9,00	8 972,00	9,20
Wspólnota Niepodległych Państw i kraje bałtyckie	7 068,00	7,10	8 496,00	8,70
Centralna i Południowa Ameryka	4 036,00	4,00	4 748,00	4,90
Azja Południowo-Wschodnia i Oceania	1 954,00	2,00	1 940,00	2,00
Subkontynent indyjski	819,00	0,80	819,00	0,80
Meksyk	582,00	0,60	580,00	0,60
Zachodnia Europa	432,00	0,40	432,00	0,40
Azja Północno-Wschodnia	355,00	0,40	355,00	0,40
Kanada	-	-	-	-
Centralna Europa	-	-	-	-
Japonia	-	-	-	-
<b>ŁĄCZNIE</b>	<b>100 111,00</b>	<b>100,0</b>	<b>97 550,00</b>	<b>100,0</b>

Tabela 4. Światowe rezerwy fosforytów w roku 2020 [20]

Światowe rezerwy fosforytów rok 2020	
KRAJ	Rezerwy [mln Mg]
USA	1 000,00
Algeria	2 200,00
Australia	1 100,00
Brazylia	1 600,00
Chiny	3 200,00
Egipt	2 800,00
Indie	46,00
Izrael	57,00
Jordania	800,00
Kazachstan	260,00
Meksyk	30,00
Maroko i zachodnia Sahara	50 000,00
Peru	210,00
Rosja	600,00
Arabia Saudyjska	1 400,00
Senegal	50,00
Południowa Afryka	1 400,00
Syria	1 800,00
Togo	30,00
Tunezja	100,00
Wietnam	30,00
Inne kraje	2 287,00
<b>ŁĄCZNIE</b>	<b>71 000,00</b>

---

Szacuje się, że światowe wydobycie fosforytów będzie wzrastać, a największy wzrost nastąpi w północnej części Afryki [20]. Zmiany struktury globalnego wydobycia fosforytów można przedstawić w poniższych kategoriach:

- znaczące zwiększenie: Maroko, Arabia Saudyjska, Australia,
- zrównoważony wzrost: Rosja, Tunezja, Jordania, Egipt, Chiny, Kazachstan,
- nowe złoża: Peru, Namibia, Mozambik, Nowa Zelandia,
- długoterminowe perspektywy wzrostu wydobycia: Syria, Algieria, Senegal, Togo.

## **2.2. Surowce fosforonośne stosowane w GA Z.CH. „Police” S.A**

Surowce fosforonośne importowane są do Grupy Azoty ZCH „Police” S.A. drogą morską. Rozładunek fosforytów prowadzony jest przy pomocy żurawi portowych, które przesypują surowiec do zasobników kompensacyjno-nadawczych, skąd systemem przenośników taśmowych fosforyt transportowany jest do magazynów, których łączna zdolność magazynowania wynosi 200 tys. Mg.

Zmagazynowany surowiec podawany jest za pomocą ładowarki czerpakowej na zbiorczy przenośnik taśmowy, skąd trafia do odsiewaczy zanieczyszczeń. Surowiec następnie taśmociągiem przenoszony jest do instalacji młynowni (gdzie ulega rozdrobieniu w młynach kulowych) i dalej transportowany jest do zasobników wytwórni ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

W skali rocznej Grupa Azoty ZCH „Police” S.A. sprowadza do portu około 1 mln Mg fosforytów pochodzących głównie z Algierii, Maroka i Senegalu. W ostatnim dziesięcioleciu sporadycznie zdarzały się także dostawy z krajów takich jak: Izrael, Jordania, Togo, oraz Egipt [27]. W tabeli nr.5 podano charakterystykę głównych surowców fosforonośnych wykorzystywanych w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w Grupie Azoty ZCH „Police” S.A.

Tabela 5. Charakterystyka głównych surowców fosforonośnych importowanych przez Grupę Azoty ZCH „Police” S.A.

Surowiec	Zawartość											MER*,
	% mas							ppm				%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O	Ni	Cr	As	Cd	
MAROKO	31,1	3,8	3,4	0,4	0,2	0,6	2,6	30,0	158,0	19,0	16,0	3,9
ALGIER	29,4	3,7	2,2	0,4	0,4	1,3	1,2	16,0	220,0	10,0	23,0	7,1
SENEGAL	32,2	3,7	9,1	1,6	0,7	0,5	8,7	10,0	64,0	14,0	5,0	8,7
JORDAN	30,8	3,8	7,8	0,7	0,4	0,6	7,1	21,0	97,0	5,0	12,0	5,5
IZRAEL	31,2	3,6	1,5	0,1	0,1	0,3	1,8	25,0	39,0	6,0	16,0	1,7
EGIPT	29,0	3,1	7,2	0,4	1,8	0,5	4,3	-	-	-	5,0	9,6
TOGO	35,8	4,1	4,1	1,2	1,5	0,2	2,1	-	-	-	50,0	7,8
TUNEZJA	29,4	3,5	2,6	0,5	0,3	0,7	3,6	-	-	-	34,0	5,0

$$* MER = \frac{\%mas. (MgO + Al_2O_3 + Fe_2O_3)}{\%mas. P_2O_5} \cdot 100\%$$

### 3. Produkcja kwasu fosforowego wraz ze stosowanymi metodami

Kwas ortofosforowy(V) jest, jak już wspomniano, kluczowym substratem wykorzystywanym w przemyśle chemicznym, w większości w produkcji nawozów. Produkcja kwasu ortofosforowego(V) może się odbywać jedną z dwóch dostępnych metod: termiczną bądź też moką. Termiczne otrzymywanie kwasu ortofosforowego(V) jest kosztowne ale uzyskany kwas cechuje się wysoką czystością. Proces termiczny polega na spalaniu czystego fosforu w tlenie, a następnie uwodnienie tlenku fosforu(V). Używa się go w takich gałęziach przemysłu chemicznego, w których jest wymagana jego wysoka czystość i wyższe stężenie. Metoda mokra opiera się na reakcji między kwasami nieorganicznymi oraz rudami, które naturalnie zawierają fosfor. Kwas otrzymywany na tej drodze wykorzystuje się głównie do produkcji nawozów mineralnych.

Podstawowym rynkiem zbytu kwasu ortofosforowego(V) jest rynek nawozów fosforowych – przede wszystkim wytwarzanie fosforanów(V) amonu oraz TSP (superfosfat potrójny). Do otrzymywania nawozów zużywa się 84% światowej produkcji kwasu ortofosforowego(V), kolejne 6% to pasze przeznaczone do dokarmiania zwierząt. Pozostałe 10% to część H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zużywana w różnych gałęziach przemysłowych. Na podstawie wielkości wolumenów, produkcja nawozów DAP ma największy wpływ na globalne tempo wzrostu zapotrzebowania na kwas ortofosforowy(V), stanowiąc 32% globalnej konsumpcji. Prognozy wskazują, że do 2026 r. tempo tego wzrostu będzie na poziomie 1,6% rocznie [1].

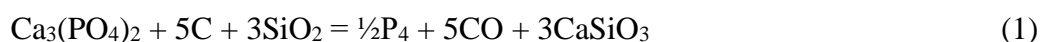
---

W latach 2016–2021 w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie nastąpiły znaczne redukcje zdolności produkcyjnych  $H_3PO_4$  spowodowane rozbudową mocy w Afryce i na Bliskim Wschodzie. Kraje takie jak Chiny kontynentalne, Maroko i Arabia Saudyjska zwiększyły zdolności produkcyjne  $H_3PO_4$  oraz zwiększyły eksport w kierunku USA. W Ameryce centralnej i południowej prognozy przewidują, że wydajność kwasu ortofosforowego(V) będzie wzrastać o ponad 5% rocznie ponieważ Brazylia rozwija się w kierunku wykorzystania rodzimych zasobów fosforytów. Rynki kwasu ortofosforowego(V) zarówno w Europie Zachodniej, jak i Środkowej są dość stabilne. Natomiast zdolności produkcyjne zostały znacznie rozszerzone w krajach WNP i krajach bałtyckich w latach 2016–21. Wzrost mocy miał miejsce w Kazachstanie, Litwie, Rosji i Ukrainie. Oczekuje się, że do końca 2023 roku zostanie uruchomiony w Wołchowie w Rosji nowy zakład produkujący kwas ortofosforowy(V) [1].

### 3.1. Proces termiczny otrzymywania kwasu ortofosforowego(V)

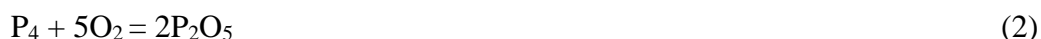
Otrzymywanie termicznego kwasu ortofosforowego(V) (tzw. TKF), składa się z następujących procesów i operacji produkcyjnych: [4, 7-9, 21,28-31]

1. Wytworzenie elementarnego białego fosforu poprzez redukcję fosforanów mineralnych węglem, w środowisku beztlenowym w obecności krzemionki:



Reakcja przebiega w elektrycznych piecach fosforowych do których dostarczane są duże ilości ciepła.

2. Utlenienie par fosforu białego do pentatlenku fosforu:



3. Absorpcja pięciotlenku fosforu w obiegowym roztworze  $H_3PO_4$  – w pierwszej kolejności pięciotlenek fosforu reaguje z parą wodną tworząc kwas metafosforowy(V), który dalej wiąże się z wodą w wyniku czego powstaje kwas ortofosforowy(V):



Kwas ortofosforowy(V) otrzymywany metodą termiczną z uwagi na wysoką czystość jest głównie wykorzystywany w wyrobach chemii gospodarczej, soli technicznych i spożywczych.



---

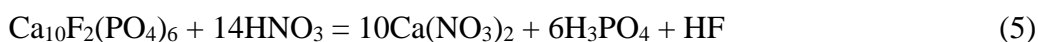
## 3.2. Proces mokry otrzymywania kwasu ortofosforowego(V)

W przemyśle nawozowym najczęściej do produkcji kwasu ortofosforowego(V) wykorzystywany jest tzw. proces mokry, w którym na surowce fosforonośne działa się kwasami mineralnymi. Kwas otrzymany metodami mokrymi nazywany jest ekstrakcyjnym kwasem fosforowym (EKF).

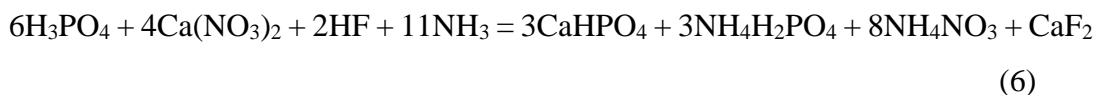
Do roztwarzania surowców fosforonośnych wykorzystuje się kwas chlorowodorowy, azotowy(V) lub kwas siarkowy(VI). Zastosowanie kwasu solnego w reakcji trawienia rudy fosforonośnej jest uwarunkowane dostępnością do niedrogiego kwasu chlorowodorowego, gdyż reakcja przebiega w nadmiarze tego kwasu.

### 3.2.1. Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego przez roztwarzanie rudy fosforanowej kwasem azotowym(V)

Do roztworzenia rudy fosforonośnej wykorzystuje się kwas azotowy(V) o stężeniu ok. 50-60% mas  $\text{HNO}_3$  [7,8,9,32,33]. W wyniku reakcji powstaje mieszanina kwasu ortofosforowego(V) oraz azotanu(V) wapnia.



Azotan(V) wapnia usuwany jest z roztworu przez krystalizację niskotemperaturową w tzw. procesie Odda. W wyniku reakcji fosforytu z kwasem azotowym(V) wzrasta temperatura roztworu do 50-60°C. W związku z tym reaktor chłodzi się do temperatury 15-20°C, w celu krystalizacji. około 60% azotanu(V) wapnia w postaci tetrahydratu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Kryształy oddzielane są od roztworu w operacji filtracji lub odwirowania. Pozostały roztwór zawierający 40% azotanu(V) wapnia poddawany jest reakcji z amoniakiem:



Zgodnie z powyższym równaniem połowa  $\text{P}_2\text{O}_5$  byłaby obecna w postaci fosforanu(V) amonu, który jest rozpuszczalny w wodzie natomiast pozostała część w postaci wodorofosforanu wapnia rozpuszczalnego w cytrynianie. Z uwagi na to, że stosunek wapnia do fosforu w większości skał fosforanowych jest wyższy niż w czystym fluoroapatycie, dlatego zakres rozpuszczalności w wodzie wynosi 30-40%. Z tego też powodu w produkcie końcowym występuje więcej azotanu(V) amonu niż wynikałoby to z powyższego równania.

---

Inny wariant procesu Odda, zakłada krystalizację azotanu(V) wapnia w postaci soli podwójnej  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  poprzez dodanie amoniaku lub azotanu(V) amonu przed procesem chłodzenia.

W zależności od wariantu procesu Odda, otrzymany azotan(V) wapnia lub sól podwójna mogą być następnie topione, granulowane i zostać wykorzystane jako nawóz. Jednakże, uzyskane w ten sposób produkty nawozowe zawierają relatywnie niewielkie ilości azotu (ok. 15% mas. N). Dlatego, też producenci przetwarzają uzyskaną sól do postaci azotanu(V) amonu:

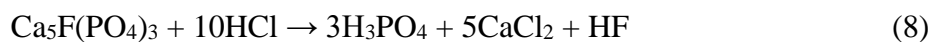


Roztwór azotanu(V) amonu można oddzielić od roztworu węglanu wapnia przez filtrację.

Uzyskanie czystego kwasu ortofosforowego(V) w tym procesie jest bardzo trudne. Z uwagi na obecność związków azotu w produkcie końcowym, metoda roztwarzania rudy fosforanowej kwasem azotowym(V) jest wykorzystywana wyłącznie w produkcji nawozów zwanych nitrofosami.

### **3.2.2. Otrzymywanie kwasu ortofosforowego(V) przez roztwarzanie fosforatów kwasem chlorowodorowym**

Proces ten polega na ługowaniu fosforytu w nadmiarze kwasu solnego i ekstrakcji  $\text{H}_3\text{PO}_4$  z fazy ciekłej alkoholem butylowym [7, 34, 35]. Do fazy organicznej przechodzi kwas fosforowy(V) i chlorowodorowy. Przez reekstrakcję wodą uzyskuje się  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ok. 15% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  zanieczyszczony kwasem chlorowodorowym. Podczas zatężania tej mieszaniny oddziela się i odzyskuje kwas chlorowodorowy. Reakcje rozkładu fosforatów tą metodą ilustrują następujące równania podstawowe:



gdzie: M to Fe, Al i inne.

Wydzielający się przy rozkładzie fluorowodor reaguje z krzemionką zawartą w surowcu tworząc kwas heksafluorokrzemowy:



Rozkład fosforytów kwasem chlorowodorowym przebiega dostatecznie szybko w stosunkowo niskich temperaturach i przy niewielkich stężeniach kwasu solnego.

Metoda ta jest nieuzasadniona ekonomicznie ze względu na wysoką cenę kwasu solnego. Kwas ortofosforowy(V) otrzymany w ten sposób charakteryzuje się czystością zbliżoną do kwasu ortofosforowego(V) termicznego. Metoda ta nie znalazła szerszego zastosowania ze względu na odprowadzanie znacznych ilości odpadowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  [20].

### **3.2.3. Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w reakcji roztwarzania rudy fosforanowej kwasem siarkowym(VI)**

Metoda produkcji EKF, polegająca na ekstrakcji kwasem siarkowym(VI) umożliwia otrzymanie stosunkowo czystego kwasu [4-8, 21, 28, 36-52]. W znacznie prostszy sposób z układu usuwany jest jon wapnia w postaci trudno-rozpuszczalnego wodzianu siarczanu(VI) wapnia (reakcja 12). Uzyskany w ten sposób EKF, może być wykorzystywany nie tylko w przemyśle nawozowym ale również może być stosowany w procesach wytwarzania soli fosforanowych(V).



Siarczan(VI) wapnia, w zależności od temperatury procesu oraz stężenia kwasu ortofosforowego(V) może wytrącać się w postaci anhydrytu  $\text{CaSO}_4$ , półwodzianu  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  lub gipsu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . W związku z tym technologie produkcji EKF z wykorzystaniem kwasu siarkowego (VI) można podzielić następująco:

1) Proces dwuwodnianowy (DH) prowadzony jest w temperaturze 70-80°C, po zakończeniu filtracji uzyskuje się surowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu ok. 25-29% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , który następnie jest zatężany najczęściej dwustopniowo, do stężenia ok. 50% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Głównymi zaletami tej metody jest jej prostota i elastyczność w przypadku przetwarzania szerokiego zakresu jakości surowców fosforonośnych. Natomiast do wad tej technologii zalicza się konieczność zatężania surowego EKF do wyższych stężeń oraz uzyskiwanie niższej wydajności fosforanowej [3,4,21,28,36-38,43,53,54].

2) Proces półwodnianowy (HH) – temperatura procesu wynosi ok. 90-110°C, po filtracji uzyskuje się  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu 40-50% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , który może być jeszcze

---

dalej zateżany. Zawartość zanieczyszczeń w EKF z procesu półwodzianowego jest niższa niż w kwasie otrzymanym metodą dwuwodzianową. Proces półwodzianowy jest bardziej skomplikowany niż dwuwodzianowy z powodu możliwego przejścia metastabilnego  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  w  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i konieczność utrzymania ścisłego reżimu technologicznego [3,5,21,28,37,55-63].

3) Proces anhydrytowy – temperatura reakcji w tym procesie wynosi 120-140°C, a otrzymany kwas ma stężenie ok. 55% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Z uwagi na silną korozję aparatury podczas ekstrakcji surowców fosforonośnych w temperaturach 90-140°C, proces anhydrytowy oraz półwodzianowy nie zostały rozpowszechnione w przemyśle [3].

4) Metody kombinowane:

a) Półwodzianowy z rekrytalizacją (HH-DH) – warunki prowadzenia procesu ekstrakcji są analogiczne jak w metodzie półwodzianowej, natomiast uzyskana tzw. pulpa półwodzianowa, trafia do rekrytalizatora. W rekrytalizatorze zachodzi przejście półwodzianu  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  w dwuwodzian  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , który następnie przesyłany jest na filtr. Kwas ortofosforowy(V) po filtracji ma stężenie ok. 32% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Proces półwodzianowy z rekrytalizacją charakteryzuje się wysokim stopniem odzysku fosforu z przerabianego surowca [3, 37].

b) Dwuwodzianowo-półwodzianowy (DH-HH)– proces prowadzony jest tak jak w przypadku metody dwuwodzianowej. Po wstępnym odfiltrowaniu kwasu powstały tzw. placek filtracyjny  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (z pominięciem etapu przemywania) kierowany jest do rekrytalizatora gdzie następuje przejście dwuwodzianu w półwodzian. Otrzymana pulpa półwodzianu siarczanu(VI) wapnia kierowana jest do filtracji właściwej, gdzie po oddzieleniu kwasu, odpadowy  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  jest przemywany. W procesie tym uzyskuje się  $\text{H}_3\text{PO}_4$  surowy o stężeniu 32-35% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  [3,37, 64-66]

c) Półwodzianowo-dwuwodzianowy (HH-DH) – ekstrakcja fosforytu prowadzona jest w temperaturze 90-110°C, w wyniku czego uzyskuje się mieszaninę reakcyjną zawierającą  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , która poddawana jest następnie filtracji pośredniej. Otrzymany filtrat zawracany jest do rektora a pozostałość trafia do rekrytalizatora w którym następuje przejście  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  w formę dwuwodzianową  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Następnie prowadzona jest filtracja właściwa, gdzie uzyskuje się  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu 40-52% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Metoda ta pozwala na uzyskanie kwasu o wysokim stężeniu oraz niskiej zawartości zanieczyszczeń [3,17, 67-71].

W trakcie produkcji EKF z wykorzystaniem kwasu siarkowego(VI) do fazy gazowej przechodzi HF i  $\text{SiF}_4$ . Ten drugi związek powstaje w wyniku reakcji HF z krzemionką

---

obecną w surowcu fosforonośnym. W procesie absorpcji gazów odlotowych tetrafluorek krzemu reagując dalej z fluorowodorem tworzy kwas heksafluorokrzemowy ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Kwas ten jest produktem ubocznym z technologii wytwarzania kwasu ortofosforowego(V).

#### **4. Podstawy fizykochemiczne głównych procesów podczas produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą siarczanową**

Metoda mokra wytwarzania  $\text{H}_3\text{PO}_4$  opiera się na typowej reakcji podwójnej wymiany w roztworach [4,5,38,72]. Biorąc pod uwagę, że prawie wszystkie naturalne fosforyty mają strukturę apatytową z przewagą fluoroapatytu, sumaryczną reakcję rozkładu można przedstawić za pomocą równania:

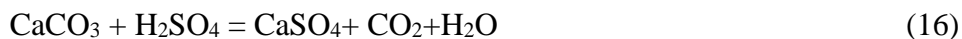


gdzie m wynosi 0, 0,5 lub 2,0.

Wywiązujący się podczas reakcji fluorowodór reaguje z zawartą w fosforytach krzemionką, który tworzy z fluorowodorem kwas heksafluorokrzemowy:



Ponieważ fosforyty zawierają zawsze pewne ilości różnych domieszek, jak  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  także związki pierwiastków ziem rzadkich, wanadu, uranu i innych, dlatego obok zasadniczej reakcji zachodzi szereg reakcji ubocznych powodujących większe zużycie kwasu siarkowego(VI) i zanieczyszczenie kwasu ortofosforowego(V) produktami tych reakcji. Węglan wapnia zawarty w fosforycie rozkłada się z wydzieleniem ditlenku węgla:



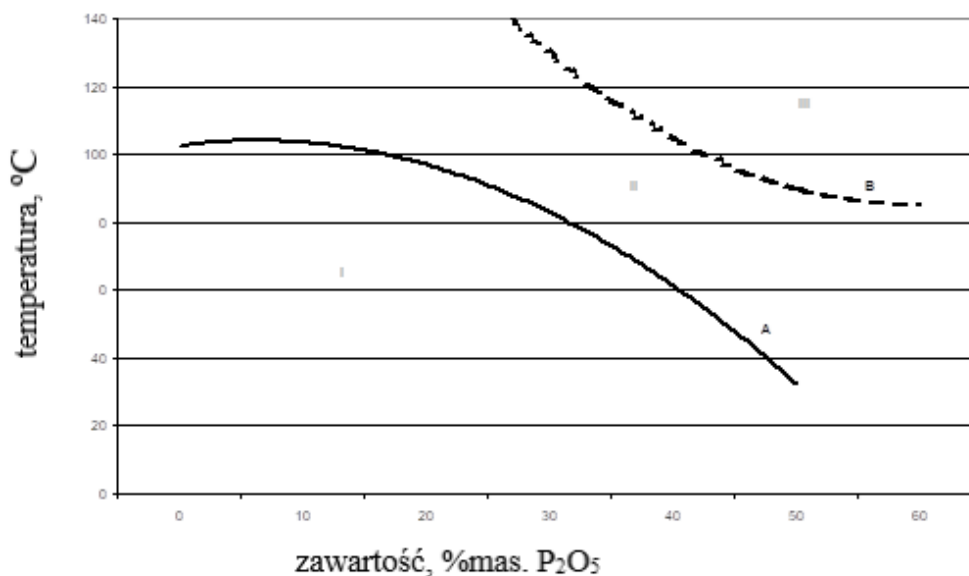
Szybkość przebiegu reakcji rozkładu ortofosforanu(V) wapnia jest większa niż przebiegu procesu krystalizacji. Czas ekstrakcji uwarunkowany jest zatem czasem trwania procesu krystalizacji.

Istotne znaczenie w metodzie mokrej produkcji kwasu ortofosforowego(V) mają warunki strącania różnych postaci siarczanu(VI) wapnia. Strącający się w czasie reakcji siarczan(VI) wapnia może występować w trzech postaciach:

- bezwodnego anhydrytu -  $\text{CaSO}_4$ ;
- półwodzianu -  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ;

- gipsu -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Stopień uwodnienia krystalizującego siarczanu(VI) wapnia wynika z warunków prowadzenia procesu, tzn. stężenia ortofosforanów(V) w fazie ciekłej mieszaniny reakcyjnej i temperatury reakcji (rys. 1).



Rys. 1. Stopień uwodnienia siarczanu(VI) wapnia w zależności od temperatury i stężenia kwasu ortofosforowego(V): I – pole krystalizacji dwuwodzianu, II – pole krystalizacji półwodzianu, III – pole krystalizacji anhydrytu [5]

Obok stopnia uwodnienia  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  duży wpływ na pokrój kryształów siarczanu(VI) wapnia mają: stopień przesylenia roztworu, stężenie wolnego kwasu siarkowego(VI) w roztworze, obecność domieszek itp. W zależności od tych warunków kryształy o tym samym stopniu uwodnienia mogą mieć różną wielkość i kształt, a wytrącone osady mogą odznaczać się większą lub mniejszą jednorodnością, co wpływa na ich właściwości filtracyjne [4, 5, 38, 72].

Czystość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, czyli zawartość w nim poszczególnych zanieczyszczeń zależy od gatunku roztwarzanej rudy fosforanowej, kwasu siarkowego(VI) stosowanego do jego rozkładu, technologii produkcji i stopnia korozji aparatury, w wyniku której do roztworu przechodzi np.: chrom i nikiel. Z kwasem siarkowym(VI) może być wprowadzona niewielka ilość arsenu, a także inne zanieczyszczenia takie jak jony żelaza i magnezu oraz związki tytanu i wanadu.

---

W procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, metale ciężkie w różnym stopniu przemieszczają się z surowca do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, a w efekcie do fosforanów(V) amonu wytwarzanych na jego bazie, np.:

- arsen w całości pozostaje w kwasie ortofosforowym(V),
- rtęć i ołów w postaci trudno rozpuszczalnych związków znajdują się w odprowadzanym odpadowym fosfogipsie,
- miedź i cynk w większym stopniu przedostają się do fosfogipsu,
- ponad 80% kadmu i uranu pozostaje w kwasie ortofosforowym(V),
- metale ziem rzadkich (lantanowce: La, Ce, Pr, Eu, Lt) oraz tytan i stront przemieszczają się głównie do fosfogipsu (ok. 80%).

Wpływ zanieczyszczeń zawartych w surowcach fosforowych związany jest nie tylko z ujemnym oddziaływaniem, niektórych z nich, poprzez nawozy na glebę, roślinę, organizmy zwierzęce i człowieka, ale także na przebieg procesów związanych z otrzymywaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów fosforowych [73-92].

Podczas produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą siarczanową kationowe i anionowe zanieczyszczenia wpływają na:

- właściwości fizykochemiczne kwasu ortofosforowego(V),
- rozpuszczalność  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – równowagowe stężenie nasycenia,
- charakterystykę granicznej warstwy roztworu przy kryształach  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (hamowanie lub przyspieszanie zarodkowania i wzrostu kryształów, modyfikacja pokroju kryształów – Fe, Al, Si, F, związki organiczne),
- $\text{HF}$ ,  $\text{F}^-$  na korozję aparatury (korozję hamuje dodatek  $\text{SiO}_2$  do stosunku wagowego  $\text{SiO}_2 : \text{F} = 4 : 1$ ),
- $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^{2-}$  na korozję aparatury,
- $\text{CO}_3^{2-}$  na wymieszanie pulpy w reaktorze, podwyższenie reaktywności surowca, pienienie (obniżenie pojemności reaktora o 25-30%, korozja uderzeniowa pomp), podwyższenie zużycia kwasu siarkowego(VI),
- aktywna  $\text{SiO}_2$  na wiązanie fluoru, obniżenie szybkości korozji, adsorpcję związków organicznych,
- nierozpuszczalna  $\text{SiO}_2$  na erozję aparatury,
- związki organiczne na barwę kwasu, krystalizację  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , tworzenie i stabilizację piany (podwyższenie strat  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), obniżenie pojemności reaktora o 25-30%),

- 
- $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  na tworzenie osadów wtórnych,
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  na obniżenie wydajności instalacji - tworzenie tzw. osadów wtórnych, wzrost lepkości ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, wiązanie fluoru w kwasie i obniżenie szybkości korozji w wyniku powstawania związków kompleksowych szczególnie z glinem.

Zanieczyszczenia obecne w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym mają istotny wpływ na prowadzenie operacji jego zateżnienia oraz właściwości fizykochemiczne nawozów produkowanych z jego wykorzystaniem i przebieg procesu technologicznego. Podczas wytwarzania szczególnie diwodorofosforanu(V) amonu (MAP) są one przyczyną:

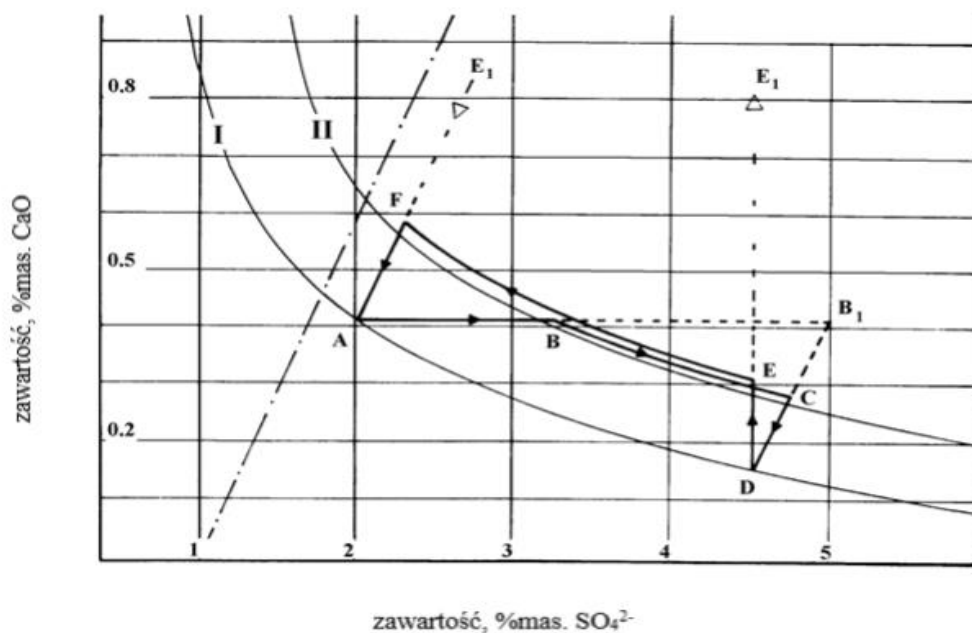
- ograniczenia rozpuszczalności fosforanów,
- obniżenia stosunku wagowego N : P w produkcie,
- zarastania reaktora rurowego i tworzenia się narostów na kurtynach wieży rozpyłowej i zgarniaku.

W procesie amonizacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wiele zanieczyszczeń wytrąca się jako związki zawierające nierozpuszczalne formy fosforu. Fosforany(V) nierozpuszczalne w cytrynianie powstają w częściowo zamonizowanym kwasie fosforowym(V) zawierającym żelazo lub glin. Również obecność magnezu w kwasie jest istotnym czynnikiem tworzenia się takich fosforanów(V) w nawozach amonowo-fosforowych. Potwierdzono to w badaniach w skali przemysłowej. Użycie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o niskiej zawartości magnezu powodowało powstawanie mniejszej ilości nieprzyswajalnych fosforanów(V) niż w przypadku kwasu zawierającego magnez [93].

#### **4.1. Krystalizacja**

Siłą napędową procesu krystalizacji jest różnica między stężeniem danej substancji krystalizującej z roztworu, a stężeniem równowagowym (stężeniem nasycenia). Krystalizację należy rozważać jako proces dwustopniowy obejmujący powstawanie zarodków krystalicznych (zarodkowanie) oraz wzrost kryształów. Oba etapy przebiegają równolegle [4,5,38,72, 94-100]. Spontaniczne tworzenie się zarodków może zachodzić tylko w roztworach przesyconych – powyżej progowej wartości przesylenia (krzywa II, rys. 2). W roztworze nienasyconym (poniżej krzywej I, rys. 2) – wobec ujemnej siły napędowej – nie mogą wzrastać kryształy ani też tworzyć się zarodki.





Rys. 2 Schematyczny wykres rozpuszczalności siarczanu(VI) wapnia w pulpie kwasu ortofosforowego(V) o stężeniu ok. 25% mas  $P_2O_5$  i zawartości części stałych ok. 25% mas: II – krzywa przesycenia roztworu, I – krzywa nasycenia roztworu; - · - teoretyczny kąt krystalizacji  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  [5]

Na rysunku 2 umieszczono krzywe obrazujące [5]:

AB – dozowanie kwasu siarkowego(VI);

BC – spontaniczne wytrącanie siarczanu(VI) wapnia po przekroczeniu krzywej przesycenia;

BB1 – prosta pokazująca teoretyczne warunki panujące w mieszaninie reakcyjnej podczas dozowania  $H_2SO_4$  (w reaktorze nie zachodzi reakcja, po przekroczeniu krzywej przesycenia, nie wytrącają się samoczynnie kryształy siarczanu(VI) wapnia);

B1C – prosta wyznaczająca teoretyczny kąt krystalizacji siarczanu(VI) wapnia od teoretycznego punktu B1 (zad dozowano kwas siarkowy(VI), podczas gdy w reaktorze nie zachodzi reakcja) do punktu C (dodano kwas siarkowy(VI), wytrąciły się kryształy siarczanu(VI) wapnia);

CD – wytrącanie i wzrost kryształów  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ;

DE – dozowanie surowca fosforonośnego;

EE1 – prosta ukazująca teoretyczne warunki w mieszaninie reakcyjnej podczas dozowania surowca fosforonośnego (w reaktorze nie zachodzi reakcja);

---

EF – spontaniczne wytrącanie dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia po przekroczeniu krzywej przesylenia;

FA – wytrącanie i wzrost kryształów  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]

Przykładowo:

W punkcie A układ znajduje się w stanie równowagi pomiędzy krystalizacją a rozpuszczaniem siarczanu(VI) wapnia (np. instalacja jest zatrzymana do postępu technologicznego):



Mieszanina reakcyjna charakteryzuje się następującymi parametrami: gęstość fazy ciekłej –  $1,25 \text{ kg/dm}^3$ ; stosunek fazowy fazy ciekłej do stałej – 3:1; zawartość: fazy stałej 25% mas.,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – ok. 25% mas; siarczany –  $25 \text{ g/dm}^3$  (2% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$ ), CaO – 0,41% mas. Jeżeli do pulpy o podanych właściwościach zaczniemy dozować kwas siarkowy(VI), wówczas układ zaczyna poruszać się wzdłuż linii AB. Zachodzi wzrost kryształów  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (będących już w układzie) oraz wytrącają się nowe. Obszar pomiędzy krzywymi I i II jest obszarem, w którym głównie zachodzi wzrost kryształów. Po przekroczeniu linii przesylenia II, od punktu B (ok.  $41 \text{ g/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ ; 0,41% mas. CaO), zahamowany zostaje wzrost kryształów, zaczynają spontanicznie wytrącać się kryształy  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Stężenie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  wzrasta, ale jednocześnie spada zawartość CaO w pulpie. Układ przesuwa się wzdłuż krzywej BC aż do miejsca przecięcia się z krzywą teoretyczną B1D. Od punktu C (ok.  $59 \text{ g/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$  i ok. 0,28% mas. CaO) w pulpie zaczynają narastać wcześniej wytrącone kryształy  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (linia CD), jednak nadal przebiega krystalizacja, aż do osiągnięcia stanu równowagi (punkt D: ok.  $56 \text{ g/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$  i 0,15% mas. CaO). Zostaje wtedy zahamowany zarówno wzrost kryształów jak i ich wytrącanie. Dodając do mieszaniny reakcyjnej surowca fosforonośnego zmieniamy ponownie stężenia siarczanów(VI) w pulpie (wzrasta stężenie CaO, przy stałej zawartości  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Właściwości układu przesuują się wzdłuż linii DE1 (wytrącanie i wzrost kryształów) aż do osiągnięcia punktu E (ok.  $56 \text{ g/dm}^3 \text{ SO}_4$ ; 0,31% mas. CaO) leżącego w strefie przesylenia.

Po przekroczeniu krzywej przesylenia II ponownie zaczyna krystalizować  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Parametry mieszaniny reakcyjnej zmieniają się do punktu F (ok.  $28 \text{ g/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ , 0,58% mas. CaO), wzrasta zawartość CaO, spada  $\text{SO}_4^{2-}$ . Po zadozowaniu kolejnej porcji fosforytu układ zaczyna poruszać się wzdłuż prostej FA, zapoczątkowany zostaje proces wzrostu kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia.

---

Najbardziej regularne i dobrze wykształcone kryształy dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia otrzymuje się przy niskim przesyleniu roztworu macierzystego. W procesie technologicznym realizowanym w sposób ciągły układ nie dochodzi do stanu całkowitego przereagowania, lecz osiąga równowagę dynamiczną. W wyniku zarodkowania i wzrostu kryształów powstaje masa substancji równoważna dozowanym reagentom. Im szybsze dozowanie, tym wyższe jest przesylenie roztworu macierzystego i tym więcej powstaje produktu krystalicznego w jednostce objętości i czasu.

Prowadzenie jednak procesu przy zbyt wysokim przesyleniu ograniczone jest hamowaniem reakcji rozkładu fosforytu, wywołanym blokowaniem ziaren surowca fosforowego warstewką siarczanu(VI) wapnia. Dzieje się tak dlatego, że reaktor jest miejscem, w którym zachodzi reakcja rozkładu fosforytu i krystalizacja. Ponadto im wyższe jest przesylenie roztworu, tym większa jest liczba wytraconych zarodków, a w rezultacie mniejsze są rozmiary kryształów.

Regulacja krystalizacji sprowadza się do utrzymania przesylenia fazy ciekłej w reaktorze, a tym samym szybkości zarodkowania na najniższym, optymalnym dla wzrostu kryształów poziomie. Należy unikać lokalnych wzrostów przesylenia roztworu reakcyjnego, które ograniczają znacznie możliwość regulacji szybkości zarodkowania i prowadzą do nierównomiernego wzrostu kryształów. Im większe i bardziej jednolite kryształy utworzą się w procesie krystalizacji, tym wyższa będzie w rezultacie wydajność filtracji masy reakcyjnej.

W procesie technologicznym dąży się do osiągnięcia maksymalnego stopnia rozkładu rudy fosforanowej oraz uzyskania fosfogipsu w postaci korzystnej do filtracji i przemycia. Zasadniczym problemem jest eliminacja miejscowych wzrostów stężeń reagentów w fazie ciekłej pulpy, a tym samym ograniczenie zarodkowania.

Prawidłowy przebieg procesu wymaga precyzyjnego i równomiernego dozowania surowców oraz utrzymania temperatury i stężenia jonów wapnia i siarczanów(VI) na stałym, optymalnym poziomie. Wymagania te spełnione są przez zainstalowanie precyzyjnych urządzeń do dozowania surowców, intensywne mieszanie oraz intensywną recyrkulację masy reakcyjnej. Wzrost stopnia recyrkulacji pulpy zmniejsza gradient stężenia jonów wapnia i siarczanu(VI) w roztworze macierzystym. W rezultacie zapewnia się również maksymalne przereagowanie surowca fosforonośnego

W realizacji technologicznej procesu dwuwodzianowego dla utrzymania temperatury mieszaniny reakcyjnej na odpowiednim, stałym poziomie nadmiar ciepła wydzielonego zarówno podczas reakcji rozkładu surowca, jak i rozcieńczania kwasu

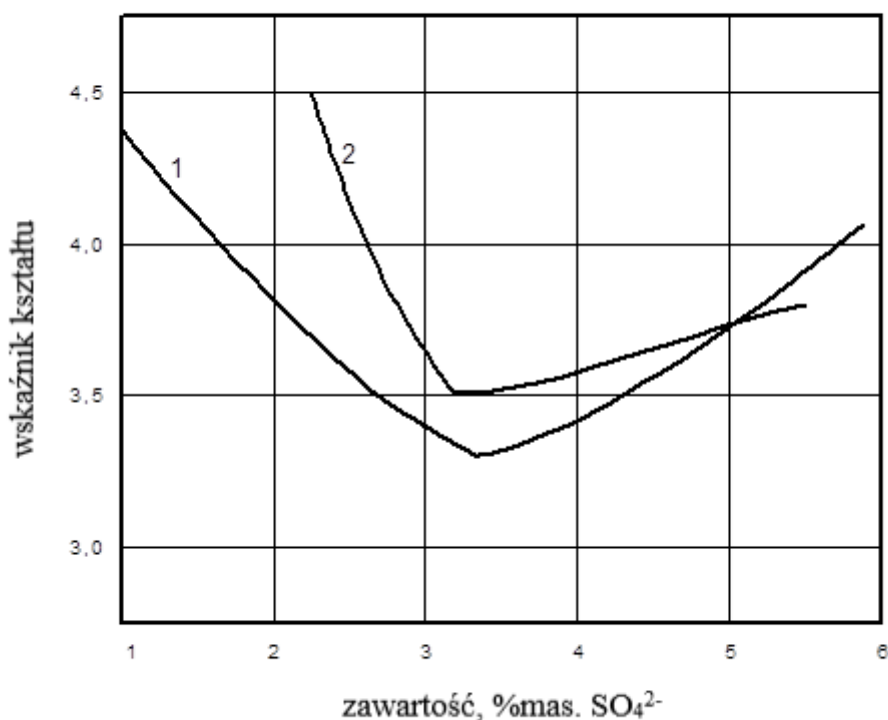
---

siarkowego(VI), usuwany jest przez przedmuchiwanie pulpy w reaktorach powietrzem lub przez chłodzenie ekspansyjne w wyparko – chłodnicach.

Wysoki stopień recyrkulacji pozwala uniknąć znacznych gradientów temperaturowych na drodze między reaktorem a wyparką adiabatyczną. Znaczne obniżenie temperatury w układzie powoduje wytrącanie się uciążliwych osadów wtórnych – siarczanu(VI) wapnia i fluorokrzemianów.

Najbardziej pożądaną dla filtracji i przemywania formą kryształów  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jest romboid o stosunku długości do szerokości nie większym niż 2 – 3. Wiele czynników wpływa na postać kryształów fosfogipsu. Decydujący wpływ na kształt i wymiary kryształów  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wywiera stężenie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze. Zbyt wysoka zawartość siarczanów(VI) sprzyja tworzeniu się igiełkowatych zrostów, łatwo wprowadzających się, lecz trudnych do przemycia. Przy nieco niższym stężeniu  $\text{SO}_4^{2-}$  tworzą się pojedyncze kryształy rombowe, łatwe do sączenia i przemycia. Dalsza niewielka redukcja zawartości siarczanów (VI) w fazie ciekłej pulpy powoduje wzajemne zrastanie się rombów na jednej powierzchni. Zbyt niskie (<1% mas.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) stężenie siarczanów(VI) prowadzi do krystalizacji gipsu w postaci cienkich płytek, trudnych do sączenia i mycia. Z roztworu zawierającego w nadmiarze jony  $\text{Ca}^{2+}$  gips wytrąca się w postaci bardzo drobnych kryształów w kształcie cienkich igiełek. W miarę zmniejszania stężenia wapnia, kryształy gipsu zaczynają rosnąć na szerokość.

Aby otrzymać jednorodny i grubokrystaliczny gips, zawartość jonów siarczanów(VI) i wapnia w fazie ciekłej w ekstraktorach powinna być możliwie stała. W zależności od stosowanego surowca optymalna zawartość  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w roztworze macierzystym waha się w granicach ok. 2 – 4% mas., np. dla fosforytu marokańskiego (rys.3) najniższą wartość wskaźnika kształtu kryształów (stosunek długości do szerokości), a tym samym najbardziej korzystny dla procesu filtracji kształt obserwuje się przy poziomie siarczanów(VI) w fazie ciekłej równym 3 – 4,5% mas.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kryształy fosfogipsu z surowca apatytowego osiągają optymalny kształt w zakresie stężeń 3 - 3,5% mas.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Rys. 3. Zależność wskaźnika kształtu krysztalów fosfogipsu od stężenia siarczanów(VI) w mieszaninie reakcyjnej; 1-apatyt, 2 – fosforyt Maroko [5]

W miarę zwiększania zawartości siarczanów(VI) w roztworze macierzystym obserwuje się szybki wzrost rozmiarów krysztalów zarówno długości jak i szerokości aż do osiągnięcia wartości maksymalnej, a następnie po przekroczeniu optymalnego poziomu – stopniowe powolne zmniejszanie się wielkości krysztalów. Przy krystalizacji fosfogipsu apatytowego zależności obserwowane są mniej ostre (rys.3).

Szybkość krystalizacji gipsu z roztworów zawierających niestechiometryczne ilości jonów Ca<sup>2+</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jest różna. Przy nadmiarze jonów Ca<sup>2+</sup> szybkość ta jest znacznie mniejsza niż przy nadmiarze jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Wynika z tego również wyższa trwałość roztworów z nadmiarem Ca<sup>2+</sup> przesyconych siarczanem(VI) wapnia.

Zwiększenie szybkości wydzielania fazy stałej przy nadmiarze jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wynika z dwóch powodów:

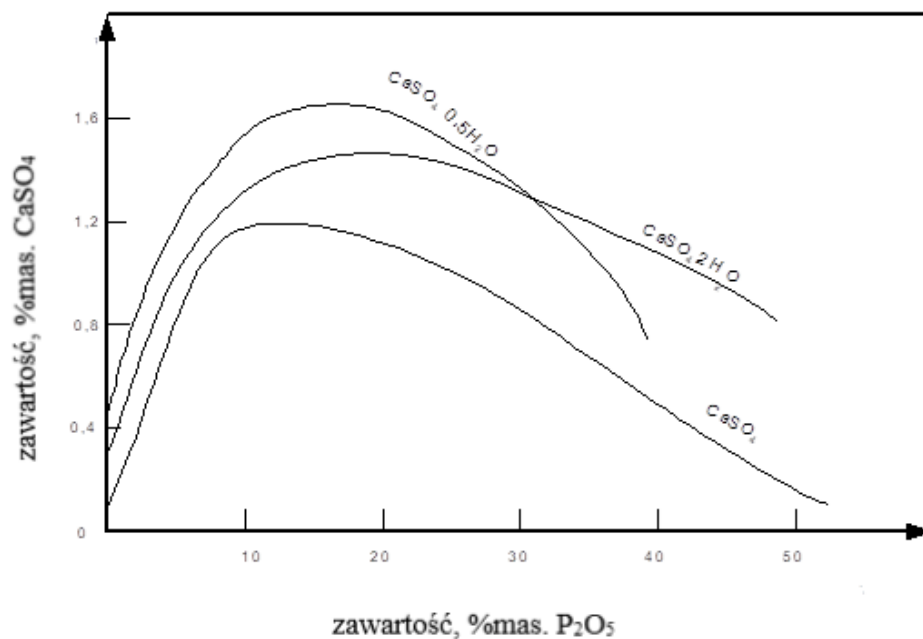
- zmniejszonej rozpuszczalności CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, czego rezultatem jest podwyższenie przesylenia sprzyjającego wzrostowi krysztalów;

---

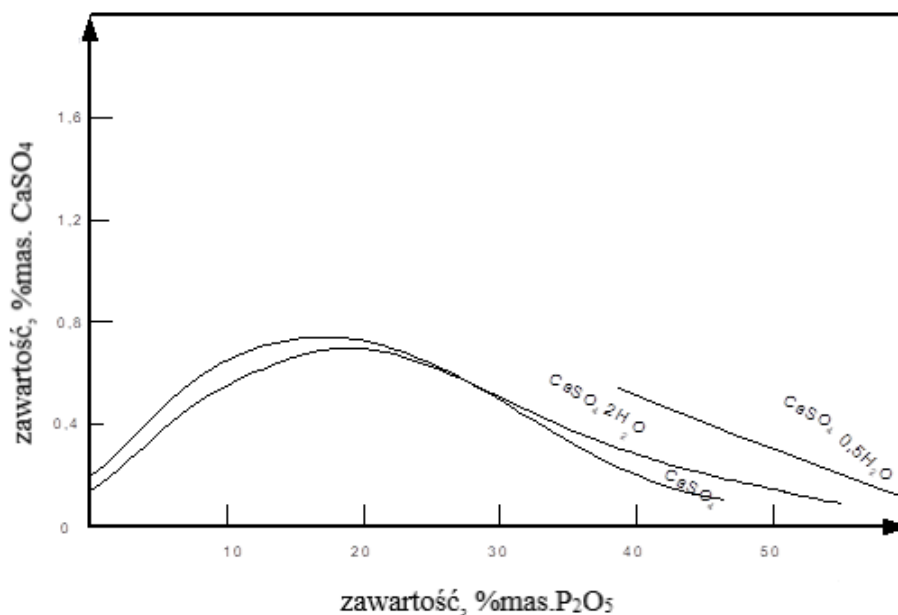
- zwiększonej szybkości transportu substancji krystalizującej do powierzchni kryształu; transport jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  jest bowiem procesem najwolniejszym i dlatego wzrost stężenia tych jonów zwiększa ich ilość dostępną dla krystalizacji w jednostce czasu.

Obecność pewnych zanieczyszczeń w roztworze może albo całkowicie tłumić wzrost kryształów, lub przyspieszać go, bądź działając selektywnie tylko na niektóre powierzchnie kryształów modyfikować ich pokrój [73-79]. Pewne zanieczyszczenia wywierają wpływ już przy bardzo niskich stężeniach (niższych od 1 ppm), podczas gdy inne muszą być obecne w dużych ilościach. Zanieczyszczenia wpływają na szybkość wzrostu w różny sposób. Mogą one zmieniać własności fazy ciekłej lub równowagowe stężenie nasycenia. Mogą również wpływać na charakterystykę granicznej warstwy roztworu przy kryształach. Obecność w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  soli żelaza i glinu wykazuje dodatni wpływ na wzrost kryształków siarczanu(VI) wapnia na szerokość utrudniając ich wzrost na długość. Nadmiar glinu natomiast powoduje pogorszenie krystalizacji. W przypadku obecności w roztworze większych ilości soli żelaza i nadmiaru kwasu siarkowego(VI) gips krystalizuje w postaci zrostków zdolnych do łatwej sedymentacji. Przy zawartości w roztworze większych ilości  $\text{SiO}_2$  kryształy gipsu wytrącają się w postaci cienkich igieł. Szczególnie szkodliwe są domieszki soli magnezu. Siarczan(VI) magnezu, ze względu na dobrą rozpuszczalność w kwasie ortofosforowym(V), pozostaje w roztworze powodując wzrost lepkości  $\text{H}_3\text{PO}_4$  jednocześnie pogarszając krystalizację gipsu

Drugim ważnym czynnikiem otrzymania odpowiednich kryształów siarczanu(VI) wapnia jest temperatura procesu [4,93]. Wpływ temperatury wyjaśnia się tym, że z jej wzrostem zmniejsza się stopień przesylenia roztworów, przez co zmniejsza się szybkość powstawania zarodków krystalizacji, a zwiększa się szybkość wzrostu kryształów. Optymalna temperatura krystalizacji  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ze względu na jego maksymalną rozpuszczalność w  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zawiera się w granicach 75 – 85°C (rys. 4 i 5).



Rys. 4. Izotermy rozpuszczalności siarczanów(VI) wapnia w kwasie ortofosforowym(V) w temperaturze 80°C [4]



Rys. 5. Izotermy rozpuszczalności siarczanów(VI) wapnia w kwasie fosforowym w temperaturze 25°C [4]

---

Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się rozpuszczalność  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w kwasie ortofosforowym(V) (rys. 4 i rys. 5] – co wiąże się ze spadkiem przesylenia roztworu jonami  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ , przez co zmniejsza się szybkość powstawania zarodków krystalizacji.

## 4.2. Przegląd rodzajów reaktorów i układów technologicznych

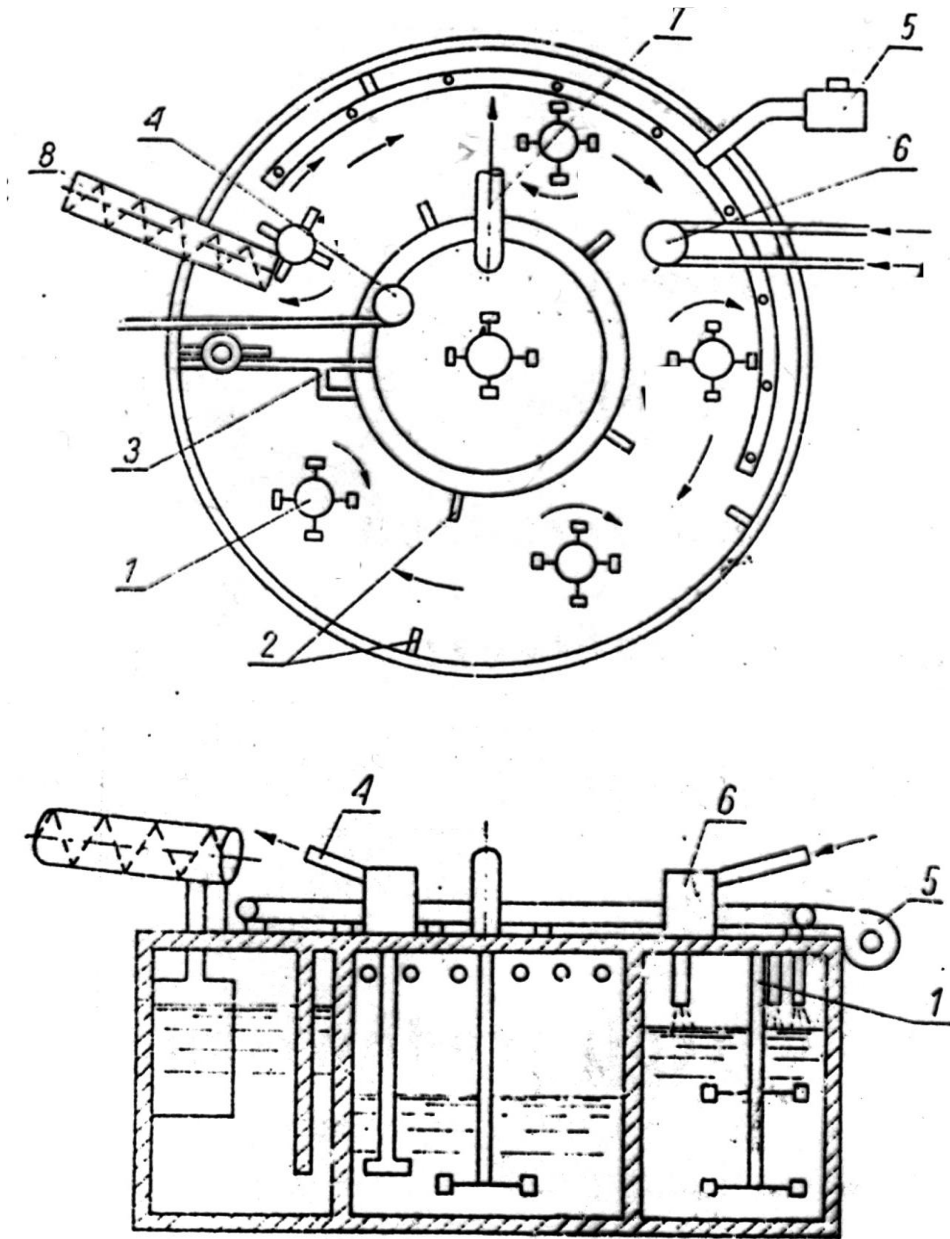
W celu poprawy warunków rozkładu surowca fosforowego i krystalizacji wodzianu siarczanu(VI) wapnia, utrzymania intensywnej cyrkulacji masy reakcyjnej, eliminacji lokalnych przesyceń i zmniejszenia strat fosforanów w fosfogipsie wprowadzono kolejno nowe konstrukcje układów reakcyjnych. W rozwiązaniach przemysłowych stosuje się pojedyncze reaktory jedno-, dwu- czy wielosekcyjne lub układy kilkureaktorowe pracujące szeregowo. Modernizując układy filtracyjne poprawiono stopień odmycia fosfogipsu uzyskując ten odpad o niższej wilgotności i zawartości fosforanów(V) [4,5,7-9,29,53,72,101-115].

Sprawność fosforanowa w procesie otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego ograniczona jest głównie zawartością fosforu w odpadowym fosfogipsie. Straty fosforu w fosfogipsie pochodzą z obecności: nieprzereagowanego surowca, fosforanów wbudowanych ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) w sieć krystaliczną gipsu oraz zaokludowanego roztworu kwasu ortofosforowego(V). Pierwsze z nich są wprost proporcjonalne do stężenia siarczanów(VI) w mieszaninie reakcyjnej i wynikają ze zbyt krótkiego czasu rozkładu, uziarnienia oraz reaktywności surowca. Kolejne straty są wprost proporcjonalne do stężenia fosforanów(V) i odwrotnie do siarczanów(VI) w pulpie reakcyjnej. Zawartość w fosfogipsie zaokludowanego roztworu kwasu ortofosforowego(V) jest wprost proporcjonalna do stężenia fosforanów(V) i odwrotnie do temperatury i zależy od zanieczyszczeń występujących w kwasie, pokroju kryształów gipsu oraz efektywności filtracji i przemywania [4,5,105,107, 114-116].

W większości starszych fabryk i metod stosuje się układ szeregu reaktorów co umożliwia wyłączenie z obiegu części aparatów np. na okres czyszczenia lub konserwacji bez przerywania produkcji. Z powodów uzasadnionych teorią procesu, możliwość intensyfikacji produkcji wymaga utrzymania stabilnych parametrów w wąskim zakresie stężeń i temperatur. Stabilność łatwiej można utrzymać, im większe jest wymieszanie masy reakcyjnej i im większy stosunek zawracanej pulpy przereagowanej do ilości



wprowadzanych surowców. Na rys. 6 przedstawiono pojedynczy reaktor opatentowany dla Dorr-Oliver w 1965 roku [4].



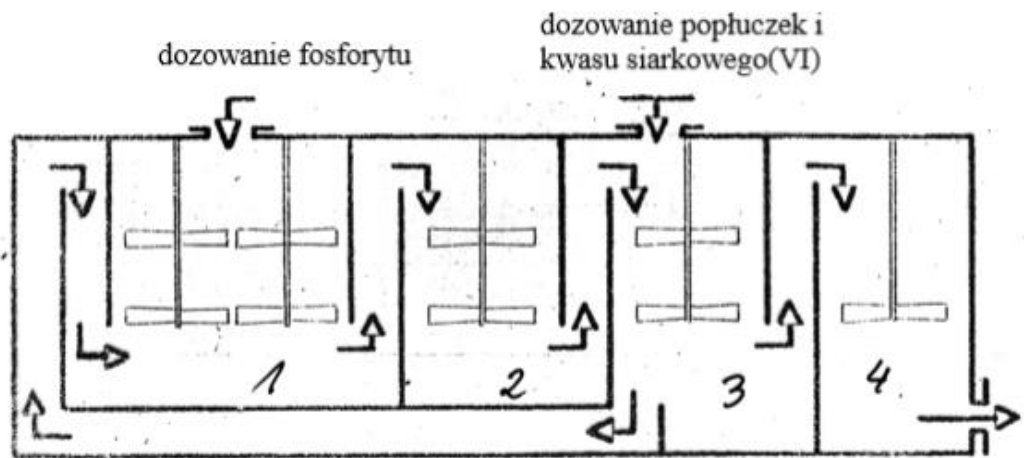
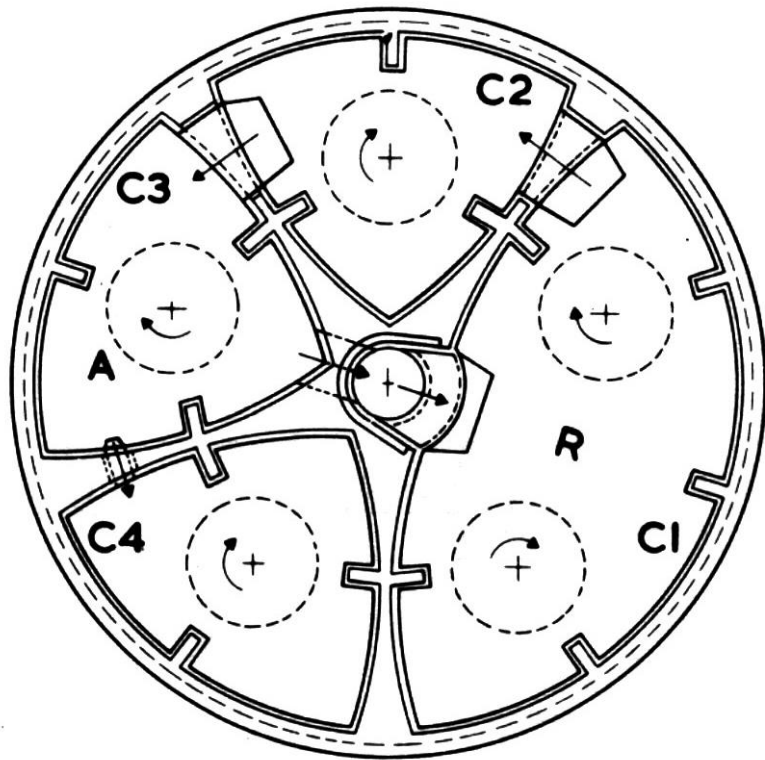
Rys. 6. Reaktor Dorr-Oliver: 1 – mieszadło, 2 – łamacz fal, 3 – przegrody z przelewem, 4 – odprowadzenie pulpy na filtr, 5- chłodzenie powietrzem, 6 – doprowadzenie kwasu siarkowego(VI) oraz popłuczek, 7 – wylot gazów, 8 – podajnik fosforytu, strzałki wskazują kierunek obrotu mieszadeł oraz kierunek wypływu pulpy [4]

---

Pierwsza tego typu instalacja została uruchomiona w skali przemysłowej w 1961 roku w Kellog. Reaktor ten jest zbudowany z dwóch części, ma kształt cylindrycznego zbiornika zewnętrznego, w którym znajduje się 5 szybkoobrotowych mieszadeł (1) i krótkie przegrody umożliwiające uzyskanie dużej turbulencji ruchu pulpy. Fosforyt podawany jest do środka wiru wytworzonego przez pierwsze mieszadło a kwasy (6) pomiędzy mieszadła drugie i trzecie z kolei. Po przejściu pulpy przez cały zewnętrzny reaktor, część przelewa się przez przegrody (3) do reaktora wewnętrznego, a większość przez przegrodę z przesuwным otworem na początek reaktora zewnętrznego, w pobliże pierwszego mieszadła. Masa reakcyjna znajdująca się w reaktorze wewnętrznym jest odprowadzana (4) do sekcji filtracyjnej. Specjalny układ rurociągów (5) pozwala dodatkowo schłodzić pulpę powietrzem. Możliwe jest też częściowe odprowadzenie masy reakcyjnej do wyparki adiabatycznej a następnie z powrotem do reaktora. W reaktorze tym uzyskano stosunek objętości zawracanej pulpy do odprowadzanej rzędu 100:1. Dla przykładu w układach wieloreaktorowych uzyskuje się recyrkulację między 15-20:1.

W układach wieloreaktorowych 95% reakcji przebiega w pierwszym lub drugim reaktorze, a więc w znacznie mniejszej objętości. W takim przypadku prawdopodobieństwo intensywnego zarodkowania jest bardzo duże. W związku z tym górna granica stężenia jonów siarczanowych(VI) musi być ściśle zdefiniowana. W zewnętrznej części reaktora pojedynczego, w której zachodzi zarodkowanie, uzyskuje się wyjątkowo dużą jednorodność masy reakcyjnej. Duża objętość takiego układu wraz z wysoką recyrkulacją eliminują możliwość powstawania lokalnych przesyceń, sprzyjając wzrostowi istniejących kryształów siarczanu(VI) wapnia, a nie tworzeniu nowych zarodków. W takich warunkach możliwe jest utrzymywanie wyższego stężenia jonów siarczanowych(VI). Straty procesowe są wyższe w układach wieloreaktorowych niż w pojedynczym reaktorze Dorr-Oliver [5].

Firmy takie jak UCB-PSG, Prayon, Fisons a także rumuńska firma Ipran opracowały własne projekty pojedynczych reaktorów. Na rys. 7 pokazano reaktor Fisons [4].

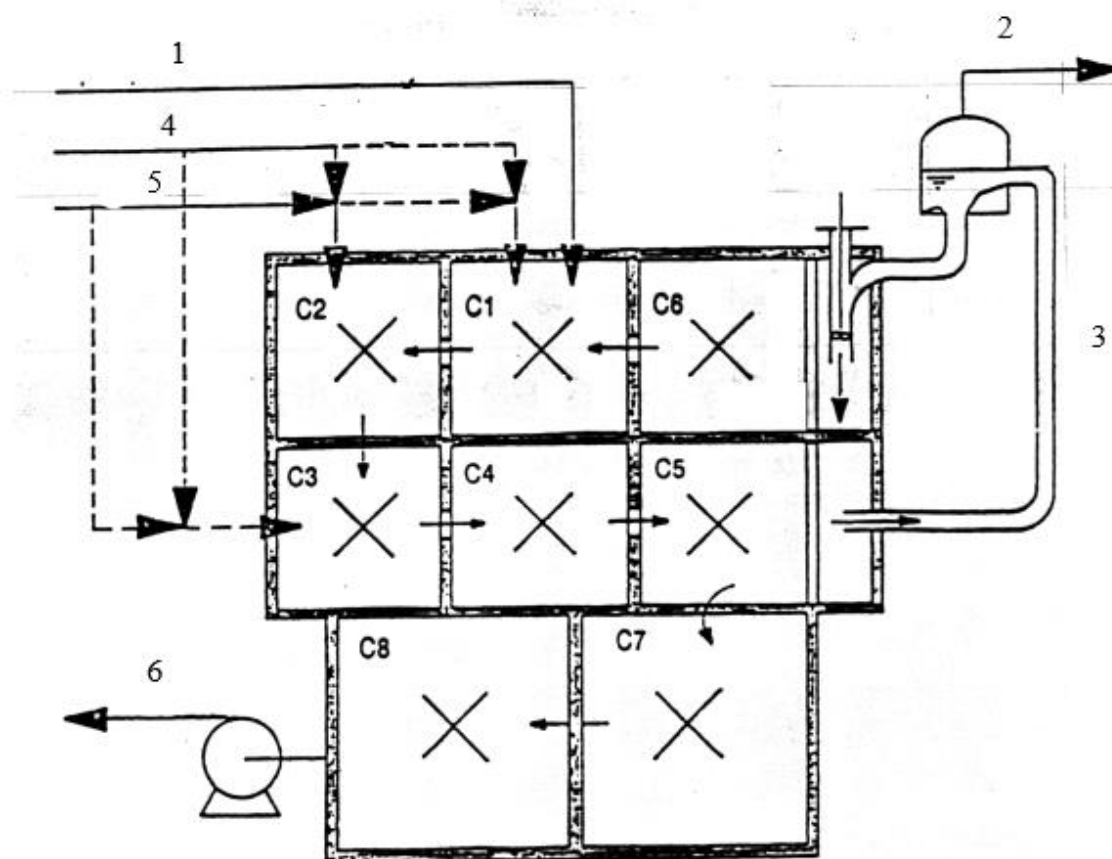


Rys. 7. Reaktor Fisons, C1 – C4 – segmenty reaktora, A – doprowadzenie mieszaniny kwasów siarkowego(VI) i popuczek, R – doprowadzenie surowca fosforowego [4]

W pojedynczych reaktorach stosuje się podobny obieg reagentów jak w układach wieloreaktorowych. Są to duże zbiorniki z wewnętrznymi przegrodami, których zaletą jest możliwość uzyskania intensywnej recyrkulacji bez przetłaczania pulpy na zewnątrz

reaktorów. Reaktory podzielone są na kilka segmentów z reguły od 3 do 8, często pierwszy segment reaktora ma objętość większą od pozostałych.

W układach pracujących na licencji Prayona stosuje się jeden duży reaktor podzielony na segmenty lub baterię reaktorów w formie kaskady [4,5,7-9,29]. Klasyczna instalacja Prayon Mark IV w układzie jednoreaktorowym ma sześć komór, każda prostokątna, o pojemności 245 m<sup>3</sup> z jednym mieszadłem. Reaktor można rozbudować, dodając więcej przedziałów. Powodem powiększenia reaktora może być konieczność przetwarzania surowców pochodzenia magmowego o mniejszej reaktywności niż pochodzenia osadowego. Proces Prayona zastosowano z dużym powodzeniem do północnoafrykańskich surowców fosforonośnych. Rysunek 8 przedstawia poszczególne sekcje w przykładowym reaktorze procesu Prayon Mark IV składającym się z 8 komór [29].



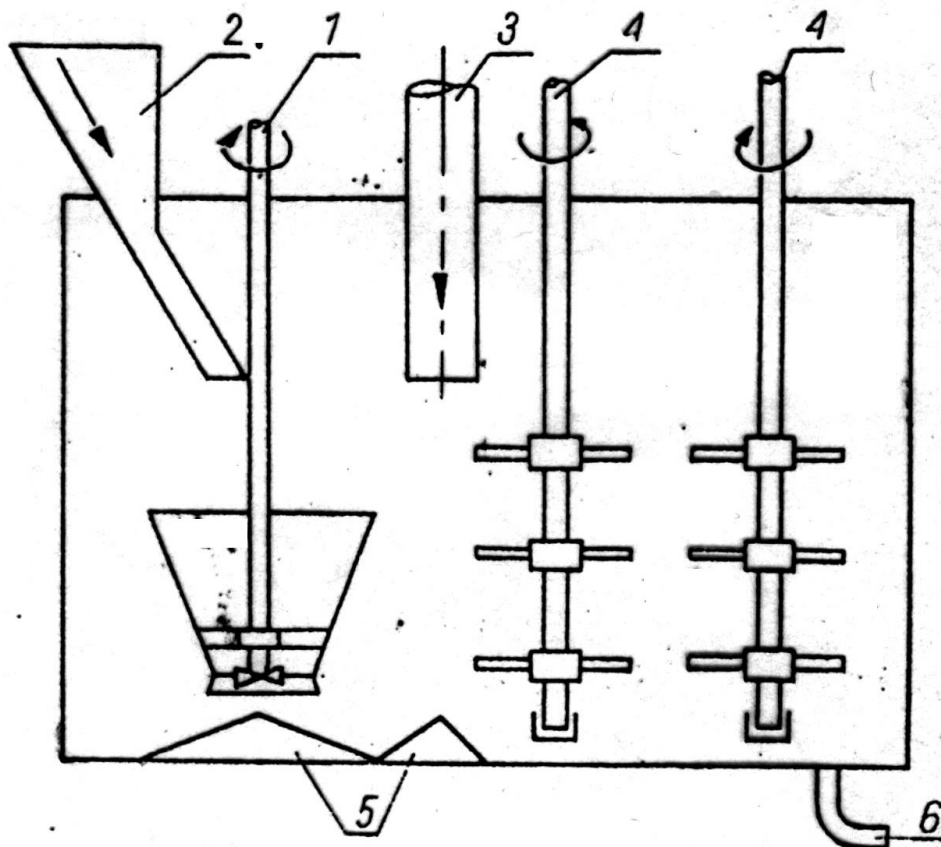
Rys. 8. Reaktor w procesie Prayon Mark IV: C1 - C7 poszczególne sekcje reaktora, 1 – dozowanie fosforytu, 2 – wyparka adiabatyczna 3 – recyrkulacja masy

---

reakcyjnej, 4 – popłuczki 5 – dozowanie kwasu siarkowego(VI), 6 – odprowadzanie masy reakcyjnej do sekcji filtracji [29]

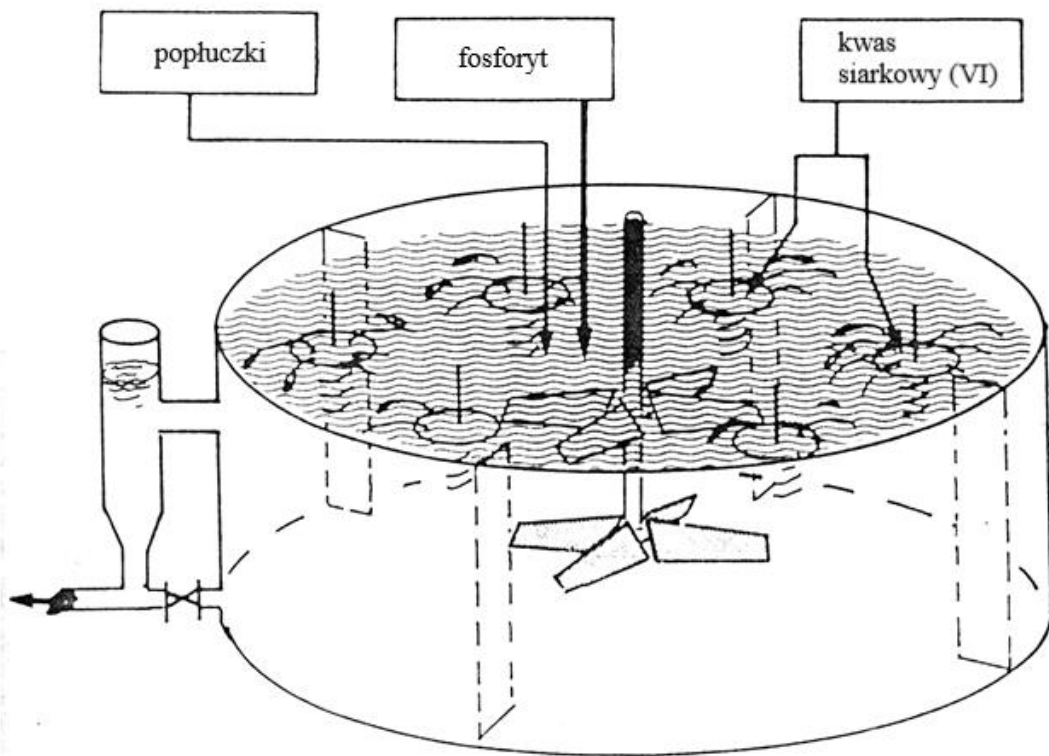
W powyższym procesie wytwarzany jest ekstrakcyjny kwas fosforowy o stężeniu około 28% mas.  $P_2O_5$ . Reagenty podawane są do wielokomorowego betonowego reaktora, którego wewnątrz wyłożone jest gumą i cegłami węglowymi. Specjalnie zaprojektowane otwory w ścianach wewnętrznych powodują, że pulpa reakcyjna przepływa do kolejnych poszczególnych sekcji reaktora. Każda z komór C1-C7 wyposażona jest w specjalnie skonstruowane mieszadło, które oprócz funkcji mieszania powoduje rozbijanie tworzącej się w procesie rozkładu piany.

Na rys.9 przedstawiono schemat pojedynczego reaktora UCB-PSG firmy belgijsko-francuskiej [4]. Dobowy przerób surowca fosforonośnego wynosi  $1 \text{ Mg/m}^3$  objętości roboczej reaktora. Projektanci tego urządzenia, twierdzą, że w tym reaktorze można uzyskać kwas ortofosforowy(V) o stężeniu wyższym, niż wynikałoby to z wykresów równowag między poszczególnymi wodzianami siarczanu(VI) wapnia [5]. Przy spełnieniu warunków założonych przez projektantów można otrzymać surowy kwas ortofosforowy(V) o stężeniu 35% mas.  $P_2O_5$  podczas, gdy w pozostałych rozwiązaniach technologicznych, w których odpadem jest dwuwodzien siarczan(VI) wapnia stężenie  $P_2O_5$  w kwasie rzadko przekracza 28% mas.

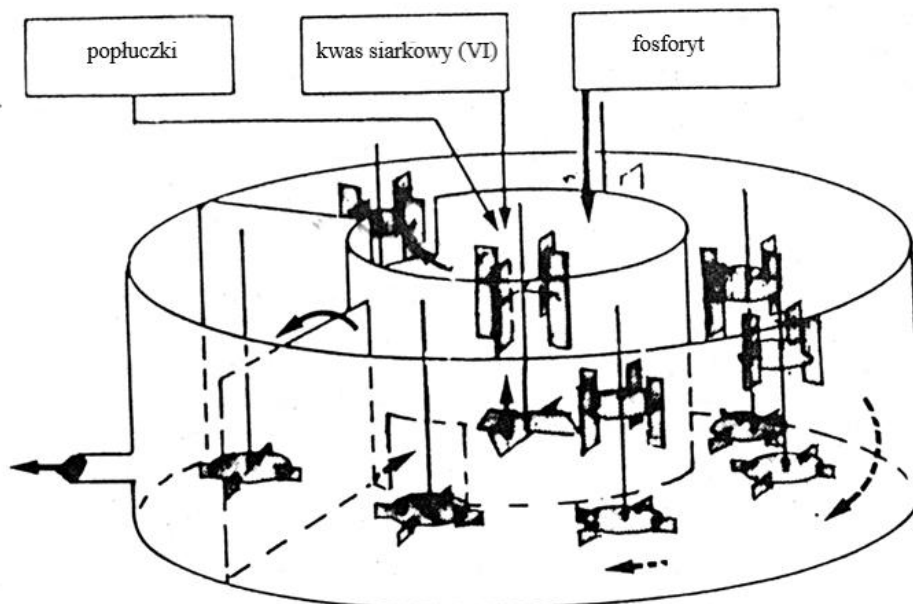


Rys. 9. Reaktor UCB-PSG: 1 – mieszadło turbinowe z dyfuzorem, 2 – doprowadzenie surowca fosforowego, 3 – doprowadzenie kwasu siarkowego(VI i popłuczek, 4 – mieszadło łopatkowe, 5 – profilowane dno, 6 – odpływ pulpy do sekcji filtracji [4]

Kolejnymi podobnymi do siebie układami reakcyjnymi są: francuski reaktor Rhone-Poulenc (rys.10) oraz tunezyjski reaktor SIAPE (rys.11) [5, 9, 29]. Z tym, że reaktor francuski wyposażony jest w jedno mieszadło, natomiast w tunezyjskim jest kilka.



Rys.10. Reaktor Rhone-Poulenc [5]



Rys. 11. Tunezyjski reaktor SIAPA [5]

---

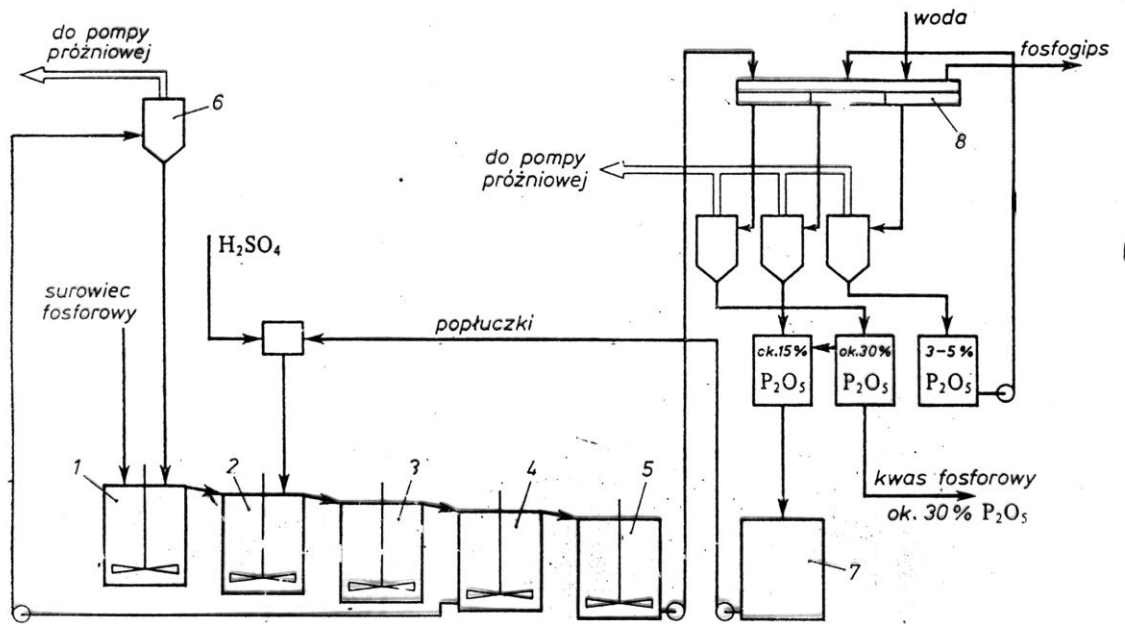
Reaktory zostały zaprojektowane z myślą o fosforach niższej jakości, mniej reaktywnych a nawet do ługowania fosforatów niemielonych. Projekty te uwzględniają również fosforaty z wysoką zawartością węglanów. Podczas reakcji rozkładu z rudy fosforanowej wydzielają się duże ilości dymku węgla, który pomaga w cyrkulacji oraz mieszaniu masy reakcyjnej.

Budowa reaktora francuskiego opiera się o cylindryczny stalowy (lub betonowy) zbiornik, którego wewnątrz jest wygumowane oraz zabezpieczone cegłami węglowymi. Na ścianach są umieszczone przegrody celem wymuszenia dodatkowego zawirowania masy reakcyjnej. Kwas siarkowy(VI) dozowany jest z wykorzystaniem kilku dysków, które rozpraszają ciecz. Kontrola temperatury opiera się o przepływ powietrza nad powierzchnią pulpy. Pokrywa reaktora umocowana jest około 1 metra nad poziomem masy reakcyjnej. Proces Rhône-Poulenc był pierwotnie pomyślany jako pojedynczy reaktor z chłodzeniem wyparnym. Po kilku latach firma zmodyfikowała swój proces, wprowadzając drugi reaktor i nazywając połączenie procesem Rhône-Poulenc Diplo [29].

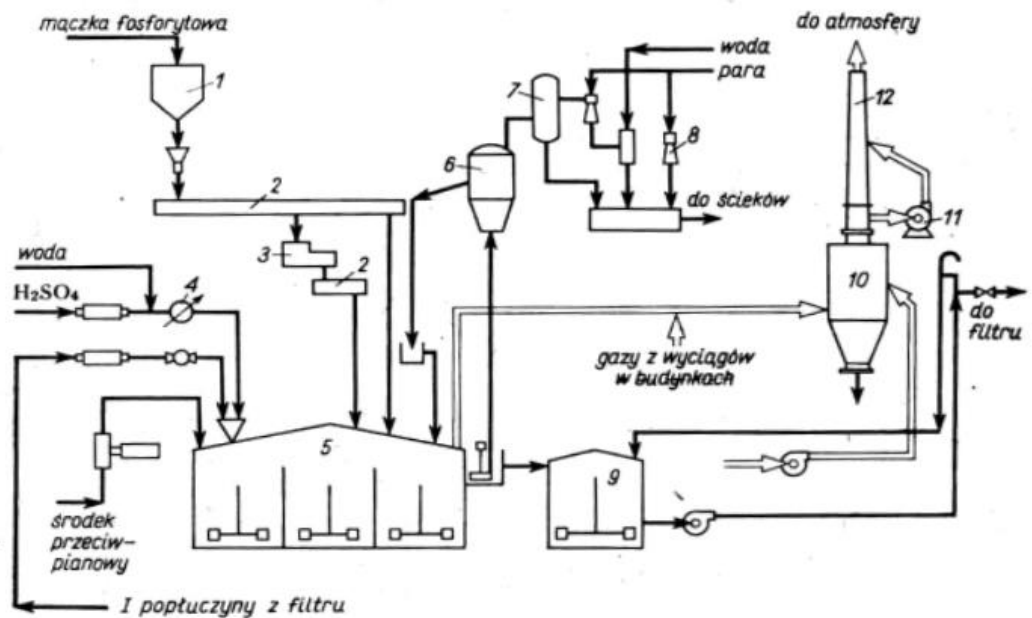
Budowa tunezyjskiego reaktora SIAPE oparta jest o betonowy cylindryczny zbiornik uszczelniony wewnątrz warstwą gumy oraz wyłożony cegłami węglowymi [5,9]. W środkowej części zbiornika umieszczona jest komora z centralnym mieszadłem, do której dozowany jest fosforat, popłuczki oraz kwas siarkowy(VI). Z komory centralnej pulpa transportowana jest do komory zewnętrznej w kształcie pierścienia skąd w ostatnim etapie kierowana jest do sekcji filtracji. W komorze zewnętrznej umieszczono kilka mieszadeł zapewniających intensywne mieszanie pulpy reakcyjnej [113].

Na rys. 12 przedstawiono schemat produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą dwuwodnianową w układzie wieloreaktorowym, a na rys. 13 w układzie jednoreaktorowym.





Rys.12 Schemat produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą dwuwodnianową: 1-5 kaskada reaktorów, 6 – wyparka adiabatyczna, 7 – zbiornik zawracanych popłuczek, 8 –sekcja filtracji



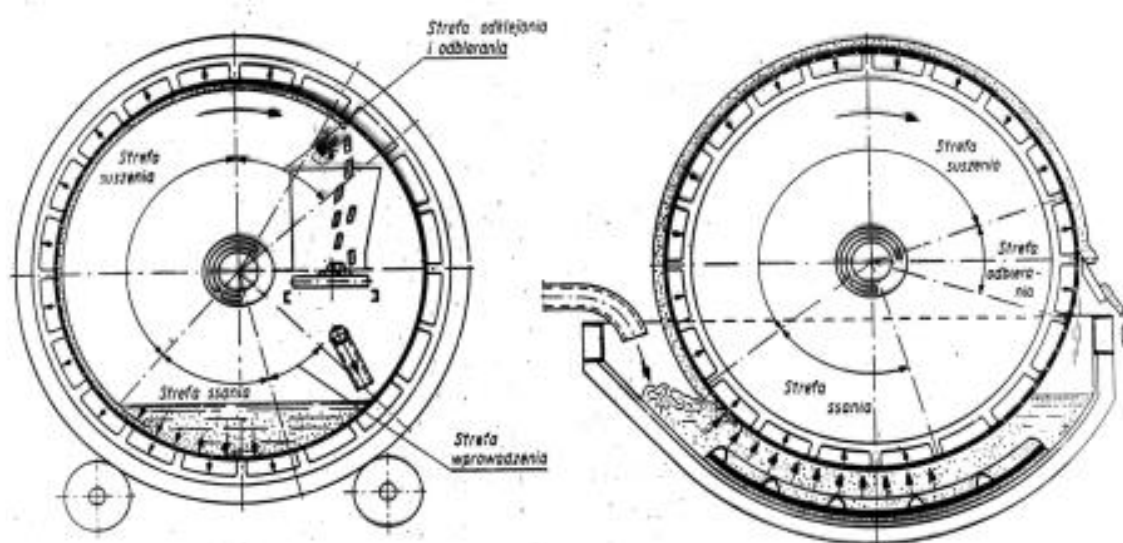
Rys.13 Schemat instalacji Dorr-Oliver do roztwarzania fosforatów w jednym reaktorze: 1 – zasobnik fosforytu, 2 – przenośniki taśmowe, 3 – waga, 4 – przepływomierz kwasu siarkowego(VI), 5 – reaktor, 6 – wyparka adiabatyczna, 7 – skraplacz

barometryczny, 8 – pompa próżniowa, 9 – zbiornik zasilający filtr, 10 – skrubler fluoru, 11 – wentylator oparów, 12 – emitor fluoru [4]

### 4.3. Filtracja

Zadaniem węzła filtracji jest maksymalne rozdzielenie mieszaniny reakcyjnej na fazę stałą –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oraz fazę ciekłą kwas ortofosforowy(V) oraz uzyskanie gipsu o najniższej wilgotności i wysokim stopniu odmycia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [4,5,7-9,29,101,102,117-121].

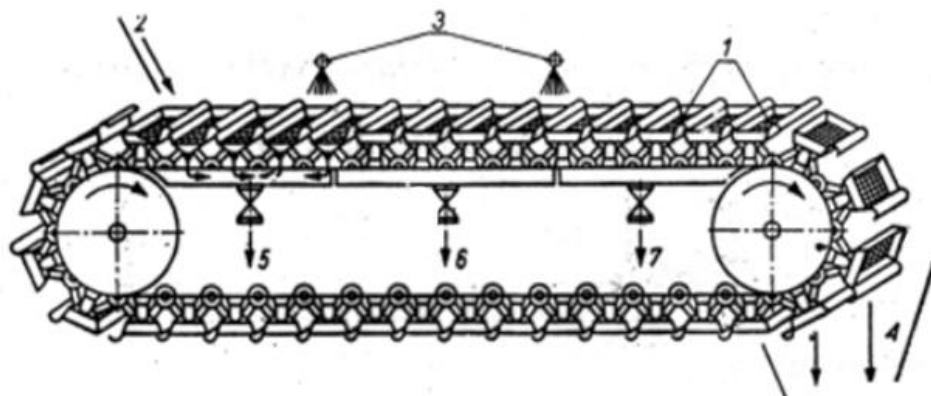
Początkowo stosowane naczynia filtracyjne (cedzidła), prasy filtracyjne czy odstożniki Dorra nie sprawdziły się. Pierwszym poważnym osiągnięciem było zastosowanie filtrów ciągłych. Były to próżniowe, obrotowe filtry bębnowe z zewnętrzną i wewnętrzną powierzchnią filtracyjną (rys.14). Zewnątrz pracowały częściowo zanurzone w misie wypełnionej mieszaniną reakcyjną poddawaną filtracji.



Rys. 14. Wewnętrzny i zewnętrzny obrotowy filtr bębnowy [101]

Jednak dopiero zastosowanie filtrów taśmowych pozwoliło na dokładniejsze odmycie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z odprowadzanego wodzianu siarczanu(VI) wapnia. Kolejnym etapem modernizacji operacji filtracji w produkcji ekstrakcyjnego

kwasu fosforowego było wprowadzenie filtrów taśmowo-komorowych (rys. 15) i taśmowo-panwiowych.



Rys. 15. Schemat filtru taśmowo-komorowego : 1 – ruchome komórki z filtrowaną masą, 2 – podawanie pulpy, 3 – ciecierz myjąca, 4 – odbiór przemytego placeka filtracyjnego, 5 – odbiór filtratu, 6 – odbiór pierwszych popłuczek, 7 – odbiór drugich popłuczek, [101]

Obecnie stosuje się trzy typy filtrów do oddzielania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego od kryształów wodzianu siarczanu(VI) wapnia: filtr przechylny, filtr stołowy i filtr taśmowy [29]. Wszystkie te filtry są otwarte do atmosfery i wymagają wentylacji w celu usunięcia oparów, wykorzystują próżnię, aby ułatwić przepływ cieczy przez placek filtracyjny, stosują płukanie wodą, aby zminimalizować straty  $P_2O_5$ . Dostępne są w różnych standardowych rozmiarach od  $10\text{ m}^2$  do  $300\text{ m}^2$ .

Przykładem filtra z przechylnymi panwiami jest filtr Prayon lub Bird-Prayon (rys. 16) [29]. Jest to obrotowy aparat składający się z 24 celek filtracyjnych. Każda celka składa się z obudowy wykonanej ze stali kwasoodpornej, podkładki filtracyjnej z perforowanej blachy kwasoodpornej, płótna filtracyjnego, zespołu dźwigni, dwóch rolek doprowadzenia i odwracania celki, oraz wału, na którym osadzona jest celka. Celki obracają się wokół osi filtra.



Rys. 16. Filtr Prayona [27]

Filtr Prayona podzielony jest na następujące strefy:

- prefiltratu (odprowadzanie przesączu wstępnego),
- filtratu (odprowadzanie surowego kwasu ortofosforowego, (V)),
- I mycie placka, II mycie placka,
- III mycie placka,
- dosuszenia (dokładne odciągnięcie resztek cieczy z placka filtracyjnego),
- nadmuch placka filtracyjnego powietrzem celem spulchnienia,
- ekspedycja  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- mycie celek.

Celki połączone są do obiegu próżniowego współpracującego z pompą próżniową. Obrót celki ssącej filtra Prayona o  $180^\circ$  w stosunku do normalnego położenia, połączony z nadmuchiem powietrza, powoduje odpadnięcie placka  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  od płótna filtracyjnego. Placek spada do leja zsykowego, w którym zostaje pokruszony przez kratę znajdującą się na drodze spadku placka. Dwuwodny siarczan (VI) wapnia spada na taśmociąg, który systemem taśmociągów przenosi odpad na składowisko. Wydajność filtracji zależy od: jakości i rozmiarów kryształów fosfogipsu, grubości placka filtracyjnego, wartości podciśnienia, szybkości obrotów filtra Prayona.

---

Jakość kryształów zależy od prawidłowego przebiegu procesu krystalizacji  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w reaktorach. Kryształy dobrze wykształcone o niewielkim rozrzucie wielkości, tworzą placek dobrze filtrujący się, nie stwarzający trudności w odmywaniu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Kryształy w postaci igiełek, nawet przy znacznych wymiarach, posiadają dużą energię powierzchniową. Utrzymują znacznie większą ilość cieczy w fosfogipsie, stąd trudności w wymyciu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  z placka oraz znacznie większe zużycie wody do jego przemywania [45,92]. Zasadą pracy jest reguła, że ciecz myjąca powinna zniknąć z celki na krótko przed wejściem celki pod następną operację (tj. ok. jedną celkę).

Podciśnienie w obiegu wtórnym (strefa dosuszania) powinno zapewnić minimum wilgotności w fosfogipsie. Woda z mycia płócien nie może przelewać się do leja zsykowego fosfogipsu. Jest to szkodliwe ze względu na trudności w transporcie mokrego fosfogipsu na składowisko. Przy znacznej, przekraczającej reżim technologiczny, zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  w I popłuczkiach (np. zła filtracja, wysoka zawartość fosforanów(V) w reaktorach) – parametr ten reguluje się przez ograniczenie przepływu prefiltratu do I popłuczki i skierowanie jego nadmiaru do magazynu surowego  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Filtr stołowy znany jako filtr UCEGO (UCB – Belgia i Pechiney-Saint-Gobain – Francja) jest obrotowym filtrem poziomym. Zawiesina jest pompowana na filtr w jednej strefie. Następnie jest odwadniana i wielokrotnie myta, przy czym woda do mycia staje się bardziej kwaśna, a placek filtracyjny bardziej wolny od  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Elastyczna gumowa ścianka zapobiega spływaniu zawiesiny ze stołu. Pozioma śruba usuwa gips ze stołu i po umyciu ta część stołu jest ponownie gotowa na podanie zawiesiny [29, 117].

Ciągły ruchomy próżniowy filtr taśmowy [29,118,119], np.: Eimco. Taśma wykonana jest ze wzmocnionej gumy i jest ukształtowana za pomocą rolek tworzących ścianki boczne i kanały umożliwiające przepływ cieczy pod tkaniną, która znajduje się na taśmie. Pas porusza się poziomo w linii prostej. Podawana jest zawiesina i na różnych etapach wzdłuż długości filtra zachodzi oddzielenie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i płukanie wodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na końcu filtra gips odpada, a tkanina przechodzi przez rolkę nośną. Po powrocie do rolki napędowej, tkanina i pasek są oddzielone od siebie, dzięki czemu można je umyć.

Ewolucja w dziedzinie filtracji obejmowała nie tylko konstrukcję filtrów lecz także stosowanie tkanin filtracyjnych. Początkowo były to tkaniny z włókien naturalnych. Obecnie są to materiały syntetyczne podtrzymywane na siatkach.

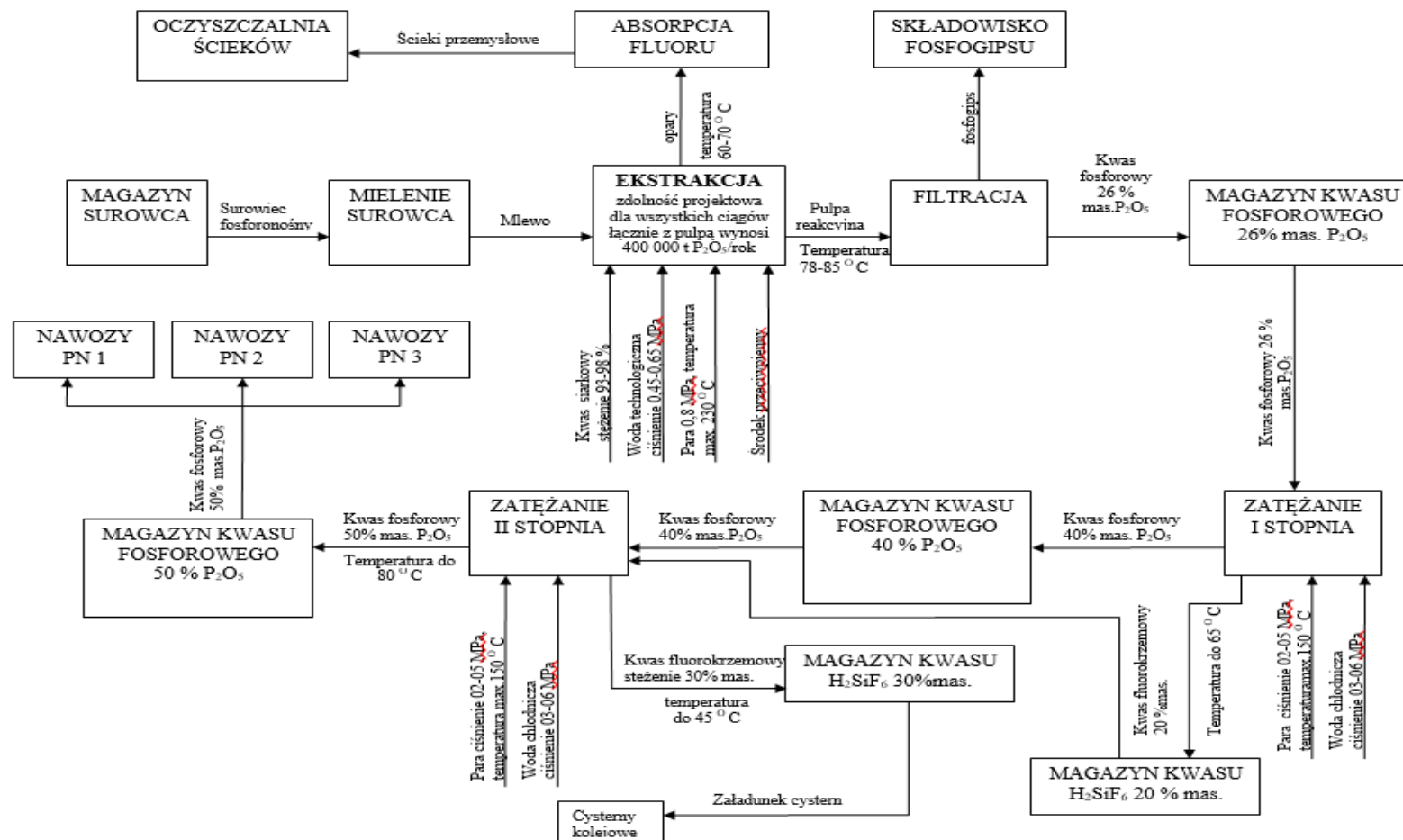
---

## 5. Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w GA Z.CH. „Police”

### S.A

W GA Z.Ch. „Police” SA ekstrakcyjny kwas fosforowy otrzymuje się metodą dwuwodnianową (rys. 17). Produktami rozkładu surowca fosforowego są: kwas ortofosforowy(V) stężeniu ok. 25- 27% mas.  $P_2O_5$ , który jest następnie zatężany, w zależności od zastosowania, do stężenia 32 - 54% mas.  $P_2O_5$  i gromadzony w zbiornikach technologicznych. Fosfogips odprowadzany jest na składowisko jako odpad. Związki fluoru uwalniające się w etapie ekstrakcji i zatężania, w postaci HF i  $SiF_4$ , absorbuje się je w obiegowym roztworze kwasu heksafluorokrzemowego i jako roztwór o stężeniu min. 27% mas.  $H_2SiF_6$  przesyła się do zbiorników magazynowych a następnie kieruje do odbiorców zewnętrznych.

Przy produkcji kwasu ortofosforowego metodą ekstrakcji fosforytów kwasem siarkowym(VI) powstaje tak zwana pulpa - zawiesina siarczanu(VI) wapnia w  $H_3PO_4$ . Aby zapewnić dostateczną płynność pulpy, ułatwiającą jej wymieszanie i filtrowanie, najkorzystniejszy w praktyce jest stosunek fazy ciekłej do fazy stałej w pulpie jak 3 : 1. W celu utrzymania tego stosunku należy stosować rozcieńczony kwas siarkowy(VI). Do rozcieńczania tego kwasu najbardziej celowe jest wykorzystanie rozcieńczonego kwasu ortofosforowego(V) otrzymanego przy przemywaniu fosfogipsu, gdyż uzyskuje się wtedy bardziej stężony kwas ortofosforowy(V) [27].



Rys. 17. Schemat blokowy produkcji ekstrakcyjnego kwasu ortofosforowego (V) w GA Z.CH. „Police” S.A [16]

---

## CZĘŚĆ LITERATUROWA

### Cel pracy

Najczęściej stosowaną metodą moką produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego jest roztwarzanie surowca fosforonośnego kwasem siarkowym(VI) w procesie dwuwodnianowym. Rozwiązanie to jest łatwe do opanowania w warunkach przemysłowych pod względem ekstrakcji fosforytów różnej jakości jak i krystalizacji powstającego równocześnie metastabilnego dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia w porównaniu do sposobu półwodnianowego czy metod kominowanych.

W celu utrzymania wymaganych parametrów rozkładu surowca fosforowego i krystalizacji wodzianu siarczanu(VI) wapnia, utrzymania intensywnej cyrkulacji masy reakcyjnej w reaktorze, eliminacji lokalnych przesyceń i zmniejszenia strat fosforanów w fosfogipsie stosuje się pojedyncze reaktory jedno-, dwu- czy wielosekcyjne lub układy kilkureaktorowe pracujące szeregowo. Rozmiar i wybór typu reaktora zależą w dużej mierze od przewidywanego rodzaju ekstrahowanego surowca, analizy pożądanej wydajności procesu oraz zastosowanej licencji.

W Grupie Azoty ZCh Police SA produkuje się ekstrakcyjny kwas fosforowy metodą dwuwodnianową na licencji Prayona w systemie wieloreaktorowym (układ czterech lub pięciu reaktorów) i w jednym reaktorze.

Celem pracy doktorskiej było porównanie efektywności ekstrakcji 4 typów surowców fosforonośnych o różnym składzie chemicznym na dwóch wybranych instalacjach produkcyjnych, tzn. pracującej w układzie pięciu reaktorów oraz w systemie jednoreaktorowym.

Priorytetem było określenie w zależności od typu instalacji i parametrów procesowych:

- stopnia rozkładu wybranych surowców fosforonośnych,
- właściwości otrzymanych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych,
- strat fosforu w odprowadzanych fosfogipsach i pokroju kryształów  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Głównym celem było wskazanie, na podstawie rezultatów z uzyskanych badań, typu surowców fosforonośnych, które powinny być przerabiane na odpowiednim układzie technologicznym danej instalacji produkcyjnej w GA ZCh „Police” SA.



## 1. Charakterystyka stosowanych surowców

W procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wykorzystano zmielone fosforyty, których charakterystykę podano w tabeli 6. Surowce te pochodziły z krajów Afryki, skąd dostarcza się je do portu morskiego w Policach. Fosforyty poddawano mieleniu w młynach kulowych w celu uzyskania ziaren o średnicy poniżej 1 mm. W zmielonych surowcach największy udział, wynoszący ok. 60%, stanowiła frakcja ziaren o średnicy 0,125-0,5 mm, a pozostałość tworzyły cząstki o średnicy poniżej 0,125 mm. Ekstrakcję surowców prowadzono kontaktowym kwasem siarkowym wytwarzanym w Grupie Azoty ZCh „Police” S.A.

Tabela 6. Charakterystyka surowców fosforonośnych

Surowiec	Zawartość											Gęstość nasypowa	MER*
	% mas							ppm				kg/dm <sup>3</sup>	%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O	Ni	Cr	As	Cd		
MAROKO	31,1	3,8	3,4	0,4	0,2	0,6	2,6	30,0	158,0	19,0	16,0	1,4	3,9
ALGIER	29,4	3,7	2,2	0,4	0,4	1,3	1,2	16,0	220,0	10,0	23,0	1,6	7,1
SENEGAL	32,2	3,7	9,1	1,6	0,7	0,5	8,7	10,0	64,0	14,0	5,0	1,3	8,7
MA/SE	31,4	3,8	5,1	0,8	0,4	0,6	4,4	24,0	129,8	17,5	12,7	1,4	5,3
AL/SE	30,2	3,7	4,3	0,8	0,5	1,1	3,5	14,2	173,2	11,2	17,6	1,5	7,6

$$* \text{MER} = \frac{\% \text{mas. (MgO + Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}{\% \text{mas. P}_2\text{O}_5} \cdot 100\%$$

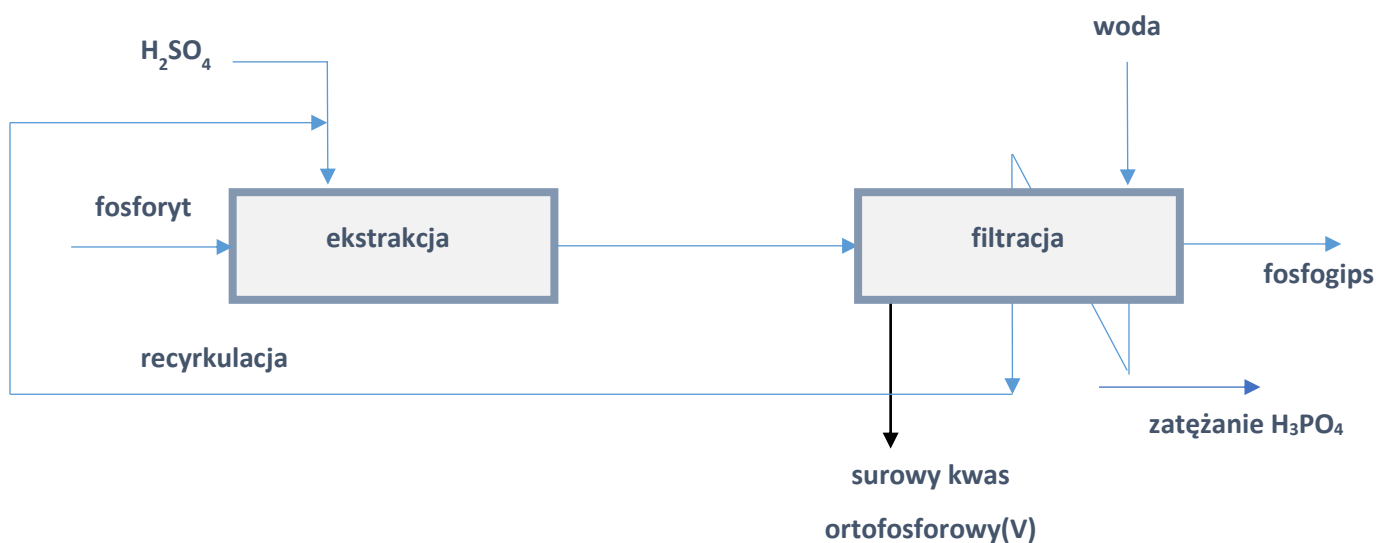
Z uwagi na wyższą wilgotność surowca senegalskiego w porównaniu do pozostałych, podjęto decyzję o poddawaniu procesowi ekstrakcji jego mieszaninę z fosforytem marokańskim lub algierskim. Udział masowy poszczególnych suchych surowców został ustalony na poziomie 70% Maroko lub Algier oraz 30% Senegal.

Kontaktowy kwas siarkowy – to oleista, bezbarwna i silnie żrąca ciecz, która bardzo dobrze jest zdysocjowana w roztworach wodnych. Stężenie tego kwasu wynosiło od 93% mas. H<sub>2</sub>SO do 98% mas. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a gęstość w temp. 20°C zawiera się w okolicach 1,83-1,84 g/cm<sup>3</sup>.

Do reaktora rozkładu fosforytów kierowano popłuczki z pierwszego etapu przemysłu o zawartości 19-22% mas.  $P_2O_5$  i gęstości 1,19-1,24 g/cm<sup>3</sup>.

## 2. Sposób prowadzenia procesu

W celach porównawczych do badań wytypowano dwa ciągi produkujące ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) (EKF) w Grupie Azoty ZCh „Police” S.A. Pierwszy (ciąg D) o średniej rocznej wydajności 150 Gg kwasu ortofosforowego(V) w przeliczeniu na 100%  $H_3PO_4$  i drugi (ciąg E) o wydajności 180 Gg. Pierwszy z nich (instalacja PF3) pracował w układzie wieloreaktorowym, a drugi w jednoreaktorowym (instalacja PF4). Uproszczony schemat wytwarzania EKF uwzględniający etap ekstrakcji fosforytów i oddzielania faz oraz przemysłu fosfogipsu przedstawiono na rys. 18



Rys. 18. Uproszczony schemat produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą dwuwodnianą

Na pierwszej instalacji PF3 (ciąg D) proces ekstrakcji przebiegał w pięciu reaktorach połączonych szeregowo korytami przelewowymi w temperaturze 80-85°C. Do pierwszego reaktora wprowadzano surowiec fosforonośny oraz kwas siarkowy(VI) rozcieńczony tzw. popłuczki (EKF o zawartości 10-24% mas.  $P_2O_5$ ) do stężenia 60% mas.  $H_2SO_4$ . Surowce te mieszają się z tzw. pulpą (mieszanina reakcyjna) podawaną z

---

wyparki adiabatyycznej. Pulpa reakcyjna przepływa z pierwszego reaktora, przez kolejne do ostatniego. Pierwszy reaktor wyposażony jest w 3 mieszadła obrotowe, natomiast w pozostałych 4 reaktorach są pojedyncze mieszadła. Z reaktora IV pulpę tłoczy się do wyparki adiabatyycznej i po schłodzeniu kieruje do pierwszego reaktora. Z V reaktora pompa tłoczy pulpę na filtr. Obieg pulpy w cyklu reaktory – wyparka – reaktory, jak również zadana krotność recyrkulacji jest podyktowana różnicą w szybkości rozkładu surowca a szybkością krystalizacji fosfogipsu. Szybkość przebiegu reakcji rozkładu fosforanu(V) wapnia jest większa niż szybkość przebiegu procesu krystalizacji. Czas ekstrakcji uwarunkowany jest zatem czasem trwania krystalizacji. Procesy zachodzące w reaktorach w trakcie ekstrakcji są egzotermiczne. W trakcie przebiegu procesu obserwuje się tendencję do wzrostu temperatury pulpy. Kontrolę temperatur panujących w reaktorach zapewniają sondy podające impulsy na sterownię do rejestratora w układzie pomiarowym. Regulacja temperatury mieszaniny reakcyjnej możliwa jest dzięki odparowaniu z niej części wody w wyparce adiabatyycznej. Poziom pulpy w reaktorach kontroluje się przez sondę przekazującą impulsy do sterowni. Stosowane reaktory zbiornikowe ze stali węglowej wyłożone są wykładziną gumową i wymurówką kwasoodporną. Objętość robocza każdego z nich wynosi 195 m<sup>3</sup>.

Pulpa z reaktora V podawana jest dozownikiem na filtr PRAYONA, na którym oddziela jest fazę ciekłą (filtrat) od fazy stałej (dwuwodnian siarczanu(VI) wapnia). Powierzchnia filtra wynosi 80 m<sup>2</sup>. Filtrat kierowany jest ze zbiornika filtratu do zbiornika technologicznego EKF, a część do zbiornika I popłuczek. W celu obniżenia zawartości ortofosforanów(V) w masie gipsowej stosuje się trzy mycia. Na I mycie dozuje się II popłuczki. Popłuczki I ze zbiornika I popłuczek kierowane są do rozcieńczania stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na II mycie dozowane są III popłuczki, które spływają do zbiornika II popłuczek. Do mycia celek filtra stosuje się podgrzaną wodę ze skraplacza wyparki adiabatyycznej. Woda po myciu celek (tzw. woda gipsowa) służy do III mycia placka fosfogipsu i po przesączeniu zasila zbiornik III popłuczek. Stężenie I popłuczek regulowane jest objętością EKF kierowanego do zbiornika I popłuczek.

Proces filtracji odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem, przy stałym dozowaniu pulpy i cieczy myjącej. Ciecze myjące powinny pokrywać całą powierzchnię placka fosfogipsu i odpływać krótko przed następnym cyklem mycia. Fosfogips zrzucony jest poprzez zsypanicę fosfogipsu na przenośnik taśmowy. Taśmą tą fosfogips dostaje się do przesyphu, który kieruje go na przenośnik taśmowy zbiorczy.

---

Natomiast na drugiej instalacji PF4 (ciąg E) rozkład fosforytu prowadzony był w żelbetonowym zabezpieczonym chemoodpornie pojedynczym reaktorze z wydzielonymi komorami tworzącymi strefy charakterystycznych stadiów procesu. Reaktor zaprojektowany jest w postaci stojącego walca z wydzielonymi trzema komorami: cylindryczną komorą wewnętrzną (tzw. centralną) i dwiema komorami zewnętrznymi (tzw. peryferyjnymi). Jego objętość robocza wynosi 1260 m<sup>3</sup>. Wyposażony jest w mieszadło centralne oraz osiem mieszadeł peryferyjnych, które zapewniają intensywne mieszanie pulpy. Ponadto w reaktorze zainstalowane są: pompa cyrkulacyjna pulpy, której zadaniem jest zapewnienie odpowiedniego stopnia cyrkulacji pulpy wewnątrz reaktora, pompa pulpy na filtr i rozcieńczalnik stężonego kontaktowego kwasu siarkowego popłuczka. Wewnątrz reaktora znajdują się przelewy (powodujące żądany przepływ pulpy), a także otwory w przegrodach umożliwiające swobodny przepływ powietrza i gazów nad powierzchnią mieszaniny reakcyjnej.

Do komory wewnętrznej reaktora podawano przez mieszalnik mieszaninę kwasu siarkowego(VI) i I popłuczka z filtracji. W pokrywie reaktora przewidziano dodatkowe otwory umożliwiające zmianę lokalizacji mieszalnika kwasu siarkowego(VI) w celu dobrania odpowiednich parametrów technologicznych ekstrakcji fosforytu. Z reaktorem współpracuje pompa masowa podająca pulpę na wyparkę adiabatyczną. Z wyparki adiabatycznej ochłodzona pulpa spływa do komory zewnętrznej. Komora centralna połączona jest z komorą peryferyjną przegrodami: górną i dolną. Przegrodą górną pulpa z komory centralnej przedostaje się do komory zewnętrznej. Z kolei komora zewnętrzna łączy się przegrodą dolną z komorą, z której pulpa pompą podawana jest na filtr PRAYONA o powierzchni 136m<sup>2</sup>.

Operacja filtracji na omawianej instalacji przebiega w sposób opisany wcześniej. Wymienione poniżej parametry filtracji na obu ciągach produkcyjnych są podobne: ciśnienie absolutne w obiegu pierwotnym filtra PRAYONA (18 - 25 kPa), ciśnienie absolutne w obiegu wtórnym filtra PRAYONA (12 - 15 kPa), grubość placka fosfogipsu (4 - 6 cm), obroty filtra (2 - 5 min./obrót) i temperatura pulpy podawanej na filtr (78 - 85°C).

---

### **3. Metodyka badań i stosowane metod analityczne**

Wytypowane instalacje pracują w każdym roku średnio 300 dni, pozostały czas wykorzystywany jest do przeprowadzenia niezbędnych remontów (postój 30 dniowy instalacji) oraz cotygodniowych postojów technologiczno-czyszczeniowych. Podczas prowadzonych badań co 4 godziny pobierano próbki pulpy reakcyjnej kierowanej do sekcji filtracji. Określano w nich stosunek fazy stałej do ciekłej oraz gęstości obu faz. W fazie ciekłej (ekstrakcyjny kwas fosforowy - EKF) oznaczano zawartość ortofosforanów(V) oraz siarczanów(VI). W próbkach fosfogipsu określano wilgotność oraz zawartość ortofosforanów(V) całkowitych i rozpuszczalnych w wodzie.

#### **3.1. Oznaczanie ortofosforanów(V) metodą spektrofotometryczną**

Zawartość ortofosforanów(V) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym oznaczano metodą spektrofotometryczną. Polega ona na powstawaniu w kwaśnym środowisku heteropolikwasu fosforowanadomolibdenowego o barwie pomarańczowo-żółtej i pomiarze absorbancji roztworów zależnej od zawartości fosforanów(V) przy długości fali 420 nm. Natomiast ten składnik w dwuwodzianie siarczanu(VI) wapnia określano również metodą spektrofotometryczną ale o większej czułości tzn. z redukcją powstałego w kwaśnym środowisku heteropolikwasu molibdenofosforowego o żółtym zabarwieniu do błękitu fosforomolibdenowego. Absorbancję analizowanych roztworów mierzono przy fali o długości 650 nm. W pierwszym przypadku zastosowano przepływowy Autoanalizator 3 firmy SEAL Analytical (analiza EKF) a w drugim spektrofotometr Helios Aquamate Vis firmy Thermo Scientific [122].

#### **3.2. Oznaczanie fosforanów(V) metodą wagową**

Ortfosforany(V) w fosforytach określano metodą masową, wytrącając je w postaci osadu fosforomolibdenianu chinoliny, który prażono w temperaturze 250°C i ważono. Przyjęty sposób postępowania był zgodny z obowiązującymi normą [123].

---

### **3.3. Oznaczanie siarczanów(VI)**

Siarczany(VI) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym analizowano metodą objętościową miareczkując roztworem chlorku baru w kwaśnym środowisku wodno-acetonowym wobec wskaźnika nitchromazo. W czasie miareczkowania wytrąca się osad siarczan(VI) baru. Nadmiar soli baru reaguje ze wskaźnikiem barwiąc w punkcie równoważnikowym roztwór na błękitno. W celu uzyskania wyraźnej zmiany zabarwienia wskaźnika, do badanego roztworu dodaje się ilość wzorcowego kwasu siarkowego(VI) [124].

### **3.4. Oznaczanie jonów fluoru metodą potencjometryczną**

Zawartość związków fluoru w fosforytach oznaczano metodą potencjometryczną z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody fluorkowej firmy Orion i jonometr Orion Versa Star firmy Thermo Scientific. Do regulacji siły jonowej roztworów oraz wiązania kationów wielowartościowych tworzących fluorkowe związki kompleksowe zastosowano cytrynian sodu [125].

### **3.5. Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) w oznaczaniu składu chemicznego fosforytów**

Metodę ICP-OES zastosowano w analizie składu chemicznego fosforytów wykorzystując aparat ICP-OES AVIO 500 firmy PerkinElmer. Wytworzona w trakcie badania plazma argonowa o bardzo wysokiej temperaturze powoduje przejście atomów poszczególnych pierwiastków w stan wzbudzenia. Powrót do stanu stacjonarnego skutkuje wyemitowaniem pochłoniętej energii w postaci fotonu o określonej długości fali, charakterystycznej dla każdego pierwiastka. Generowane widmo emisyjne analizowane jest przez układ optyczny (siatka dyfrakcyjna) i rejestrowane przez odpowiedni detektor [126].

### **3.6. Oznaczanie gęstości**

Gęstość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego określano metodą wagową.

---

### **3.7. Oznaczanie wilgotności**

Wilgotność fosfogipsu określano przez pomiar zmiany masy w wyniku suszenia w temperaturze 50<sup>0</sup>C w czasie 4 godzin.

### **3.8. Oznaczanie ciężaru nasypowego**

Ciężar nasypowy fosforytów określano przez pomiar masy fosforytu nasypanego do cylindra o określonej pojemności [127].

### **3.9. Określenie jakości kryształów fosfogipsu**

Pokrój i wielkość kryształów fosfogipsu obserwowano pod mikroskopem polaryzacyjnym trójokularowym MOTIC BA310POL [128].

## **4. Omówienie wyników**

Badania prowadzono w latach 2018-2020. Ze względu na specyfikę wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w polickich zakładach oraz konieczność zabezpieczenia odpowiedniego zapasu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> niezbędnego do produkcji nawozów wieloskładnikowych DAP/NPK, w wymienionym przedziale czasowym wybrano szarże produkcyjne, w których wytypowane instalacje przerabiały dany fosforyt lub mieszaninę fosforytów w co najmniej w 10 dniowym okresie. Na bazie uzyskanych wyników z badań laboratoryjnych obliczano wartości średnie charakteryzujące, w danej dobie oraz całej szarży produkcyjnej uzyskany ekstrakcyjny kwas fosforowy pod względem gęstości, zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) oraz fosfogips w odniesieniu do fosforanów(V) oraz wilgotności. Wyniki z przeprowadzonych badań zebrano w tabelach 7-14, natomiast na kolejnych rysunkach (rys. 19-50) pokazano zmiany analizowanych parametrów procesowych zaobserwowanych w kolejnych dobach pracy instalacji w zależności od ekstrahowanego surowca i wytypowanego układu reaktorów na konkretnej instalacji. Dane dotyczące zawartości ortofosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF odniesiono do wartości średnich uzyskanych z każdej doby.

---

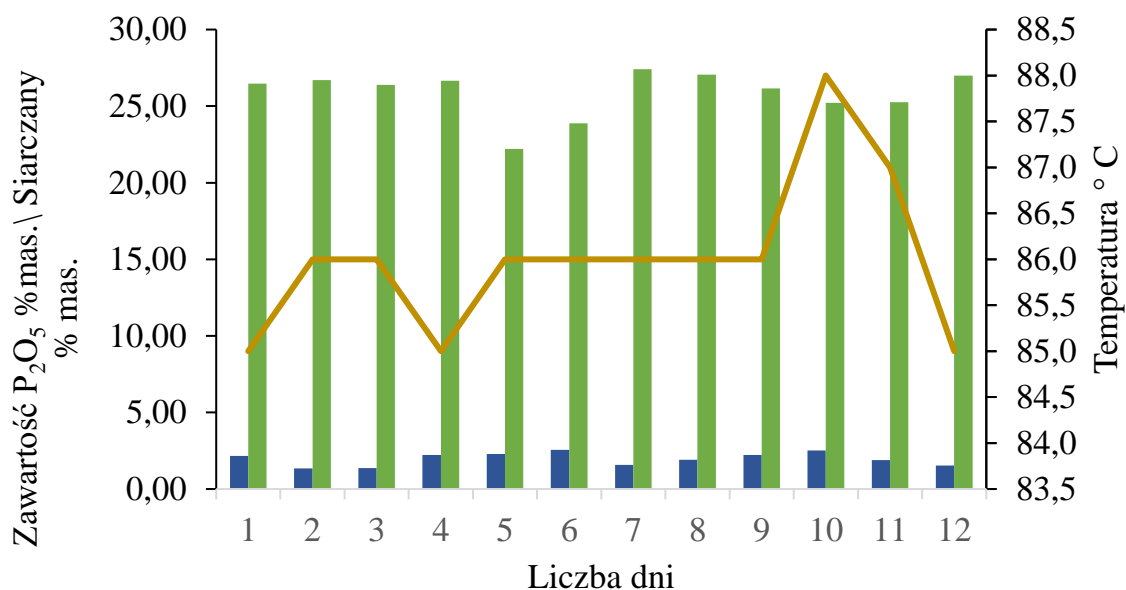
W tabeli 7 zawarto dane odnoszące się do wyników uzyskanych z procesu roztwarzania fosforytu marokańskiego na instalacji D pracującej w układzie wieloreaktorowym. W 12-dniowej szarzy produkcyjnej uzyskano 5032,6 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $H_3PO_4$ ) zużywając 12 667,05 Mg fosforytu o zawartości 31,1% mas.  $P_2O_5$ . W analizowanym okresie badawczym zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w szerokim zakresie od wartości minimalnej wynoszącej 19,19% mas.  $P_2O_5$  do 28,00% mas.  $P_2O_5$ . W przypadku siarczanów(VI) były to odpowiednio wahania od 0,81% mas. do 3,59% mas. Proces ekstrakcji przebiegał w temperaturze 85-88°C. Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) mieściły się odpowiednio w przedziałach 22,22-27,41% mas.  $P_2O_5$  i 1,35-2,56% mas.  $SO_4^{2-}$ . Gęstość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o tej charakterystyce zmieniała się od 1,24 g/cm<sup>3</sup> do 1,31 g/cm<sup>3</sup> (tabela 7, rys. 19).

Z omawianego procesu odprowadzono fosfogips o wilgotności 25,81-36,01% mas.  $H_2O$  zawierający ortofosforany(V) całkowite mieszczące się w przedziale 0,78-2,26% mas.  $P_2O_5$ . Były to głównie ortofosforany(V) wynikające z niedostatecznego odmycia EKF z placka filtracyjnego fosfogipsu, których zawartość zmieniała się od 0,63% mas.  $P_2O_5$  do 2,24% mas.  $P_2O_5$ . Drugą formą były ortofosforany(V) wynikające z obecności nieprzereagowanego fosforytu oraz wbudowania dwuwodzianu wodorortofosforanu(V) wapnia w sieć krystalograficzną gipsu. Odpowiadało temu 0,02-0,28% mas.  $P_2O_5$  (tabela 7, rys. 20)



Tabela 7. Wyniki badań rozkładu fosforu Maroko na instalacji wieloreaktorowej

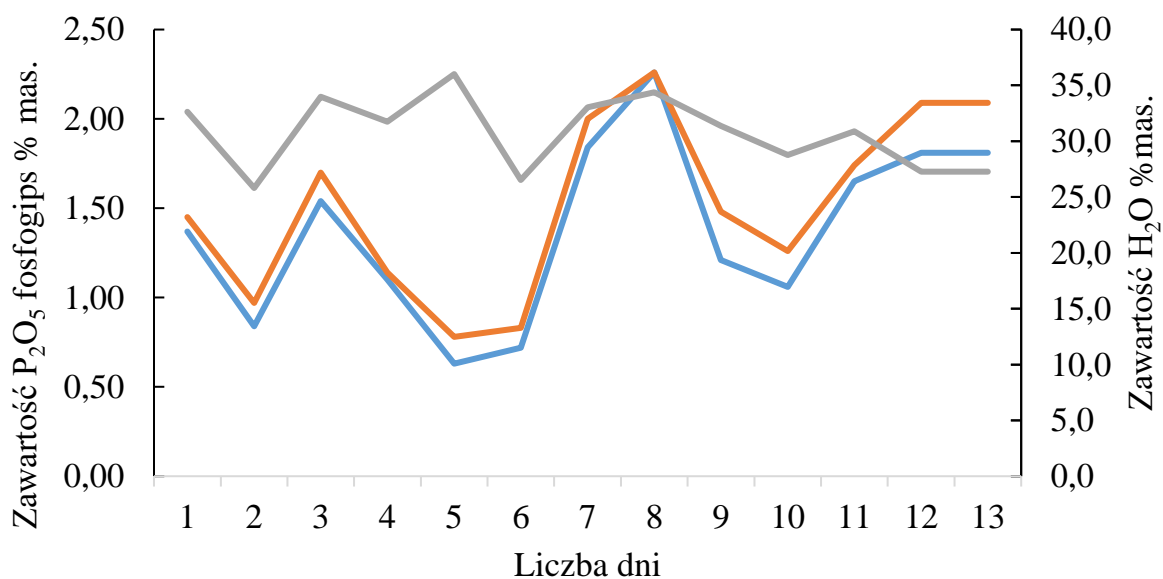
Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips					
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.									Zawartość, % mas.		
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia			całkowite	rozp. w wodzie	nierozpuszczalne	
12.10.2018	340,30	85,00	1,30	1,48	2,82	2,15	25,25	27,70	26,48	32,64	1,45	1,37	0,08		
13.10.2018	283,10	86,00	1,28	0,88	1,82	1,35	25,60	27,79	26,70	25,81	0,97	0,84	0,13		
14.10.2018	569,70	86,00	1,31	0,81	1,93	1,37	24,79	28,00	26,40	33,98	1,70	1,54	0,16		
15.10.2018	560,40	85,00	1,30	1,21	3,22	2,22	25,99	27,33	26,66	31,75	1,14	1,10	0,04		
16.10.2018	322,00	86,00	1,24	1,73	2,83	2,28	19,19	25,20	22,20	36,01	0,78	0,63	0,15		
17.10.2018	468,50	86,00	1,29	1,53	3,59	2,56	22,97	24,77	23,87	26,53	0,83	0,72	0,11		
18.10.2018	523,50	86,00	1,31	1,33	1,83	1,58	27,10	27,71	27,41	33,03	2,00	1,84	0,16		
19.10.2018	531,20	86,00	1,30	1,36	2,44	1,90	26,38	27,71	27,05	34,38	2,26	2,24	0,02		
20.10.2018	363,40	86,00	1,30	1,96	2,50	2,23	25,60	26,70	26,15	31,36	1,48	1,21	0,27		
21.10.2018	286,00	88,00	1,29	1,80	3,22	2,51	23,40	27,04	25,22	28,76	1,26	1,06	0,20		
22.10.2018	282,00	87,00	1,29	1,14	2,66	1,90	24,30	26,20	25,25	30,89	1,74	1,65	0,09		
23.10.2018	502,50	85,00	1,30	0,88	2,19	1,54	26,30	27,70	27,00	27,27	2,09	1,81	0,28		
	Σ		Wartości średnie												
	5032,60	86,00	1,29	1,34	2,59	1,97	24,74	26,99	25,86	31,03	1,48	1,33	0,14		



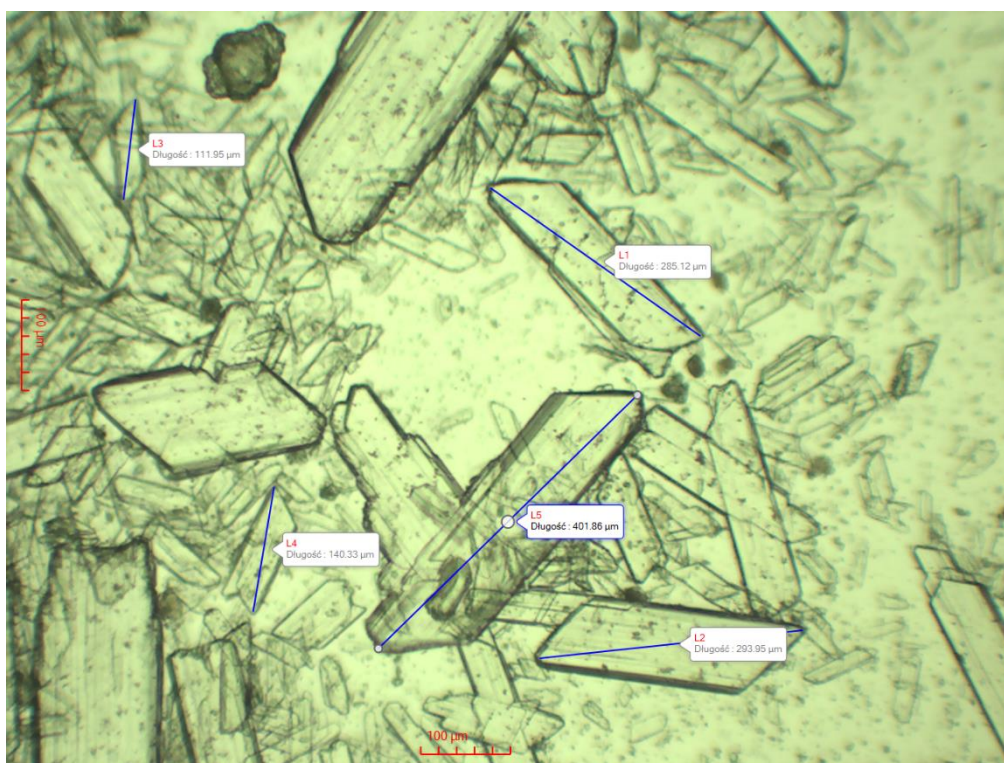
Rys. 19. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji D w średniej temperaturze 86°C instalacji (■ –  $P_2O_5$  w EKF, ■ –  $SO_4^{2-}$  w EKF, — – temperatura)

Zauważyć można, że w 5 oraz 6 dobie produkcyjnej średnia zawartość ortofosforanów(V) w EKF była niższa (odpowiednio 22,2% mas.  $P_2O_5$  i 23,87% mas.  $P_2O_5$ ) niż w pozostałych dobach (średnio 26,43% mas.  $P_2O_5$ ). W tych dwóch dobach odprowadzany fosfogips zawierał znacząco mniej całkowitych ortofosforanów(V) (0,78-0,83% mas.  $P_2O_5$ ) ze względu na efektywniejsze odmycie EKF o niższej gęstości i lepkości.

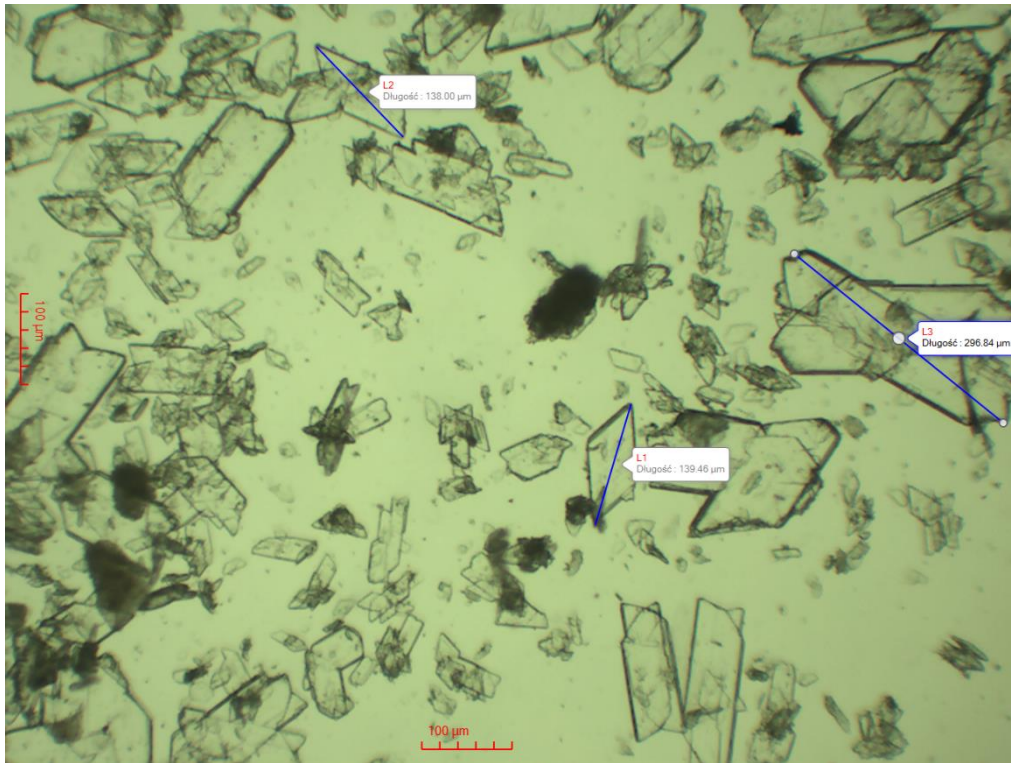
Analizy laboratoryjne z piątej oraz szóstej doby produkcyjnej wskazały na niską zawartość ortofosforanów(V) w fosfogipsie. Natomiast zauważyć można podwyższoną ich zawartość w 7, 8, 11 i 12 dobie produkcyjnej. Zaobserwowane różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) z gipsu mogły wynikać z różnego pokroju i wielkości kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na rysunku 21 oraz rysunku 22 przedstawiono obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu z 6 i 8 doby pomiarowej.



Rys. 20. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji D (— — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> całkowite, — — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozpuszczalne, — — wilgotność fosfogipsu)



Rys. 21. Kryształy fosfogipsu z 6 doby produkcyjnej



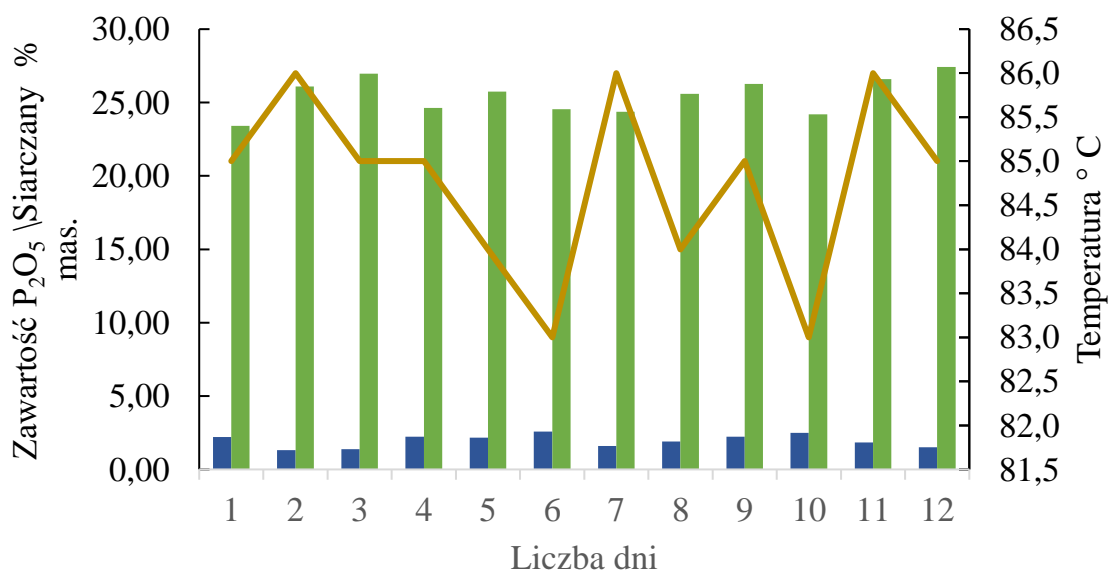
Rys. 22. Kryształy fosfogipsu z 8 doby produkcyjnej

Powyższe rysunki przedstawiają różne kształty oraz wielkość kryształów dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia. Przekątne kryształów z szóstej doby produkcyjnej są znacznie większe, kryształy mają bardziej wyrazisty kształt. Natomiast z ósmej doby kryształy gipsu są mniejsze, o mniej regularnym pokroju, co wpłynęło na wyraźne obniżenie efektywności przemywania fosfogipsu i podwyższenie w nim zawartości ortofosforanów(V). Można zauważyć iż w omawianych dobach pomiarowych różna była zawartość w uzyskanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) i ortofosforanów(V). Wynosiła ona odpowiednio 2,56% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 23,87% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 1,90% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 27,05% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wiadomo, że na pokrój i wielkość kryształów gipsu istotnie wpływa stężenie siarczanów(VI) w mieszaninie reakcyjnej.

W tabeli 8 zawarto dane odnoszące się do wyników uzyskanych z procesu roztwarzania fosforytu marokańskiego na instalacji E pracującej w układzie jednoreaktorowym. 12-dniowa szarża pozwoliła uzyskać 5 964,1 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Zużyto przy tym 15 011,64 Mg fosforytu o zawartości 31,1% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W analizowanym okresie pracy instalacji zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w szerokim zakresie od wartości minimalnej wynoszącej 22,00% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  do 28,03% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W przypadku siarczanów(VI) były to odpowiednio wahania od 0,81% mas. do 3,62% mas. Proces ekstrakcji fosforytu kwasem siarkowym(VI) zachodził w temperaturze 83-86°C.

Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF mieściły się odpowiednio w przedziałach 23,40-27,43% mas.  $P_2O_5$  i 1,32-2,58% mas.  $SO_4^{2-}$ . Gęstość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o podanych parametrach zmieniała się od 1,27 g/cm<sup>3</sup> do 1,33 g/cm<sup>3</sup> (tabela 8, rys. 23).

Z omawianego powyżej procesu odprowadzono fosfogips o wilgotności 20,79-32,56% mas.  $H_2O$  zawierający ortofosforany(V) całkowite mieszczące się w przedziale 0,79-3,36% mas.  $P_2O_5$ . Były to głównie ortofosforany(V) wynikające z niedostatecznego odmycia EKF z placka filtracyjnego fosfogipsu, których zawartość zmieniała się od 0,78% mas.  $P_2O_5$  do 2,96% mas.  $P_2O_5$ . Zawartość ortofosforany(V), wynikająca z obecności nieprzereagowanego fosforytu oraz wbudowania  $CaHPO_4 \cdot H_2O$  w sieć krystalograficzną gipsu, wynosiła 0,02-0,40% mas.  $P_2O_5$  (tabela 8, rys. 24).



Rys. 23. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji E w średniej temperaturze 85°C instalacji (■ –  $P_2O_5$  w EKF, ■ –  $SO_4^{2-}$  w EKF, — – temperatura)

Zauważyć można, że w 1 dobie produkcyjnej średnia zawartość ortofosforanów(V) w EKF była najniższa (23,40% mas.  $P_2O_5$ ), a w pozostałych dobach ich średnia wynosiła 25,67% mas.  $P_2O_5$  aby w ostatniej dobie osiągnąć poziom 27,43% mas.  $P_2O_5$ . Odprowadzany fosfogips zawierał znacznie więcej całkowitych ortofosforanów(V) (2,22-3,36% mas.  $P_2O_5$ ) w 3, 7, 8, 9, 10 i 11 dobie produkcyjnej ze względu na mniej efektywne odmycie EKF. W pozostałych

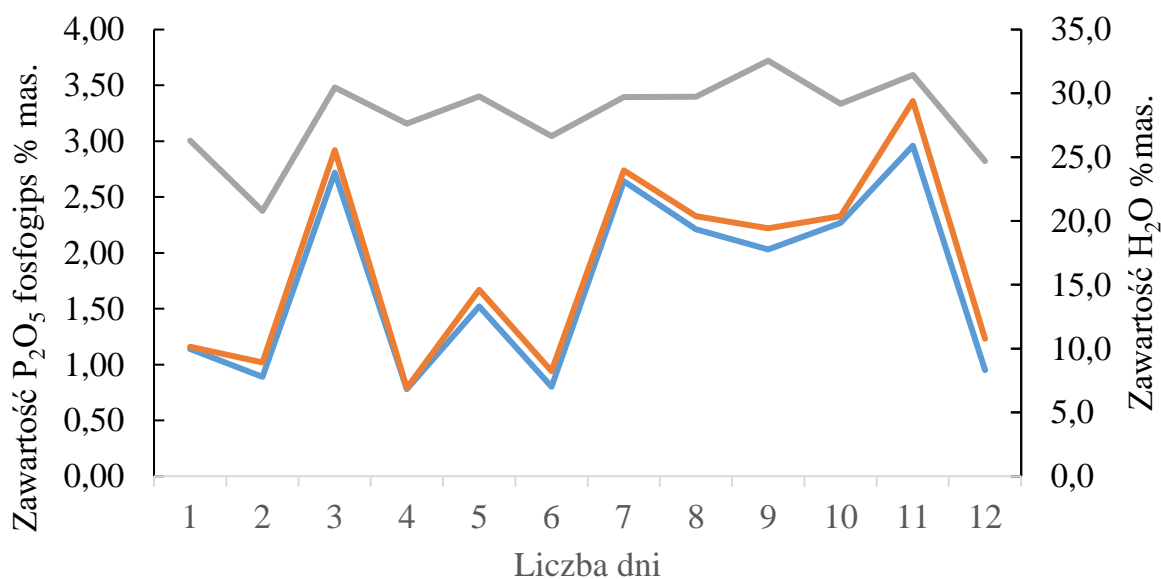
---

dobach pracy instalacji średnia zawartość ortofosforanów(V) w fosfogipsie zawierała się w przedziale 0,79-1,67% mas.  $P_2O_5$ . (tabela 8, rys. 24)

Tabela 8. Wyniki badań rozkładu fosforytu Maroko na instalacji jednoreaktorowej

Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips			
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.						Zawartość, % mas.			
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia		całkowite	rozp. w wodzie	
25.10.2018	290,4	85	1,27	1,52	2,89	2,20	22,13	24,67	23,40	26,30	1,16	1,14	0,02
26.10.2018	620,7	86	1,31	0,86	1,77	1,32	25,20	27,00	26,10	20,79	1,02	0,89	0,13
27.10.2018	328,4	85	1,30	0,81	1,94	1,38	26,21	27,72	26,97	30,45	2,92	2,72	0,20
28.10.2018	267,4	85	1,29	1,22	3,25	2,24	23,29	25,99	24,64	27,62	0,79	0,78	0,01
29.10.2018	505,3	84	1,30	1,65	2,69	2,17	24,80	26,67	25,74	29,76	1,67	1,52	0,15
30.10.2018	416,0	83	1,28	1,54	3,62	2,58	23,77	25,31	24,54	26,65	0,94	0,80	0,14
31.10.2018	566,6	86	1,29	1,35	1,86	1,61	23,00	25,72	24,36	29,71	2,74	2,64	0,10
01.11.2018	582,0	84	1,30	1,36	2,44	1,90	23,84	27,35	25,60	29,73	2,33	2,21	0,12
02.11.2018	565,9	85	1,30	1,96	2,50	2,23	25,50	27,02	26,26	32,56	2,22	2,03	0,19
03.11.2018	438,4	83	1,30	1,79	3,20	2,49	22,00	26,40	24,20	29,18	2,33	2,27	0,06
04.11.2018	694,9	86	1,33	1,11	2,58	1,84	25,17	28,03	26,60	31,44	3,36	2,96	0,40
05.11.2018	688,1	85	1,32	0,87	2,16	1,51	27,05	27,80	27,43	24,70	1,23	0,95	0,28
	Σ		Wartości średnie										
	5964,10	84,75	1,30	1,34	2,58	1,96	24,33	26,64	25,49	28,24	1,89	1,74	0,15

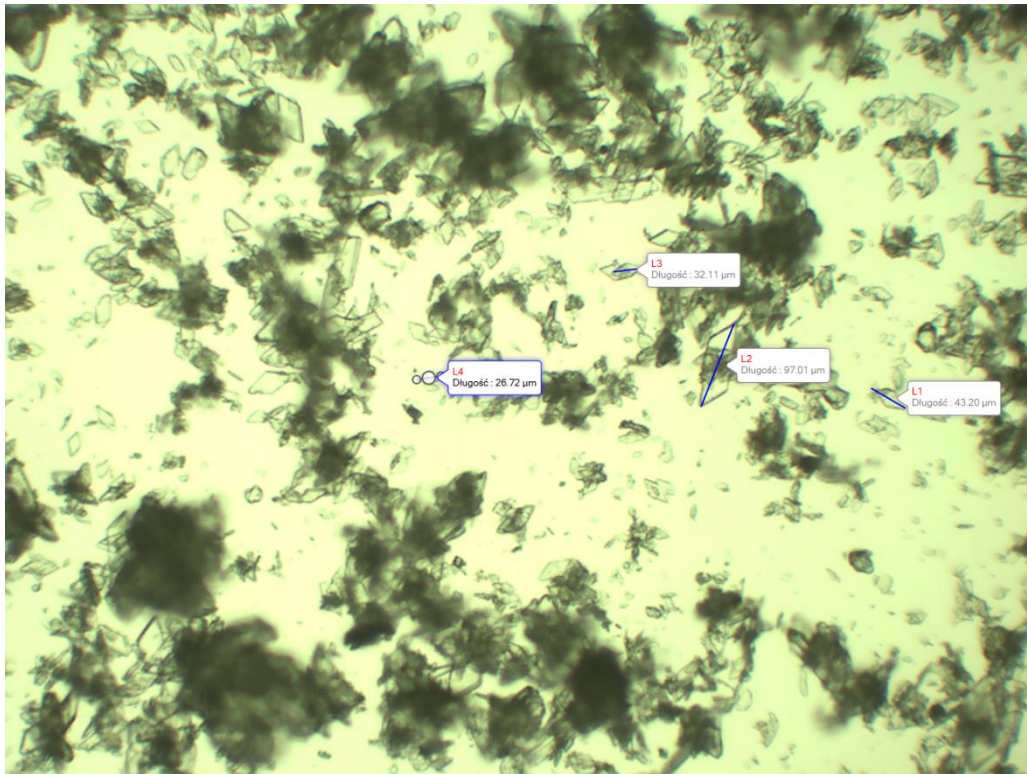




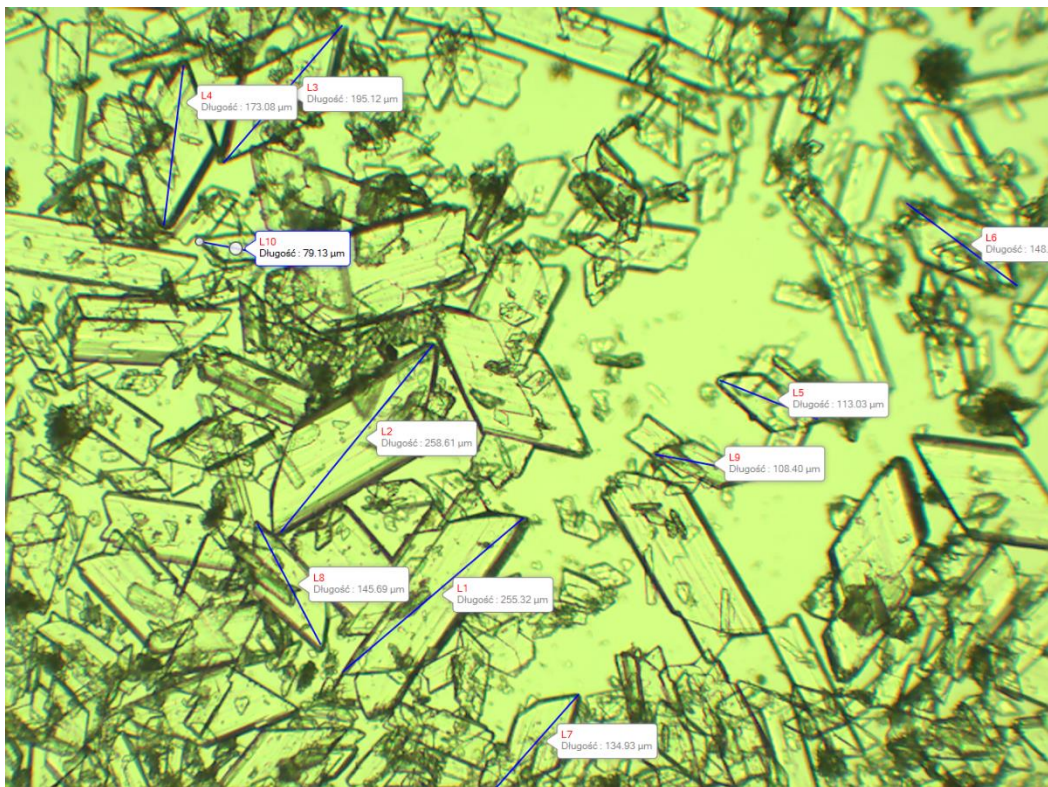
Rys. 24. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji E (—  $P_2O_5$  całkowite, —  $P_2O_5$  rozpuszczalne, — wilgotność fosfogipsu)

Zaobserwowane różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) z gipsu mogły wynikać, podobnie jak poprzednio, z różnego kształtu i wielkości kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na rysunku 25 oraz rysunku 26 przedstawiono obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu z 11 i 12 doby pomiarowej.





Rys. 25. Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej



Rys. 26. Kryształy fosfogipsu z 12 doby produkcyjnej

Powyższe rysunki potwierdzają różnice w kształcie oraz wielkość kryształów fosfogipsu. Przekątne kryształów z dwunastej doby produkcyjnej są znacznie większe, mają

---

bardziej wyraźny kształt rombów. Natomiast z doby jedenastej kryształy gipsu są mniejsze, o mniej regularnym pokroju, kształtem przypominają rozbite tabliczki co wpłynęło na wyraźne obniżenie efektywności przemywania fosfogipsu i podwyższenie w nim zawartości ortofosforanów(V). Można zauważyć, że w omawianych dwóch dobach pomiarowych były inne zawartości w uzyskanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) i ortofosforanów(V). Wynosiły one odpowiednio 1,84% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 26,60% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 1,51% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 27,43% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wartości laboratoryjne otrzymanych wilgotności fosfogipsu z wybranych 2 dób produkcyjnych pokazują znaczne różnice wynoszące 6,74% mas.  $\text{H}_2\text{O}$  (w jedenastej dobie wartość ta wynosiła 31,44% mas.  $\text{H}_2\text{O}$ , natomiast w dwunastej 24,70% mas  $\text{H}_2\text{O}$ ). Przy lepszym pokroju kryształu odmycie fosfogipsu jest bardziej efektywne i wpływa na poprawę suszenia placka filtracyjnego.

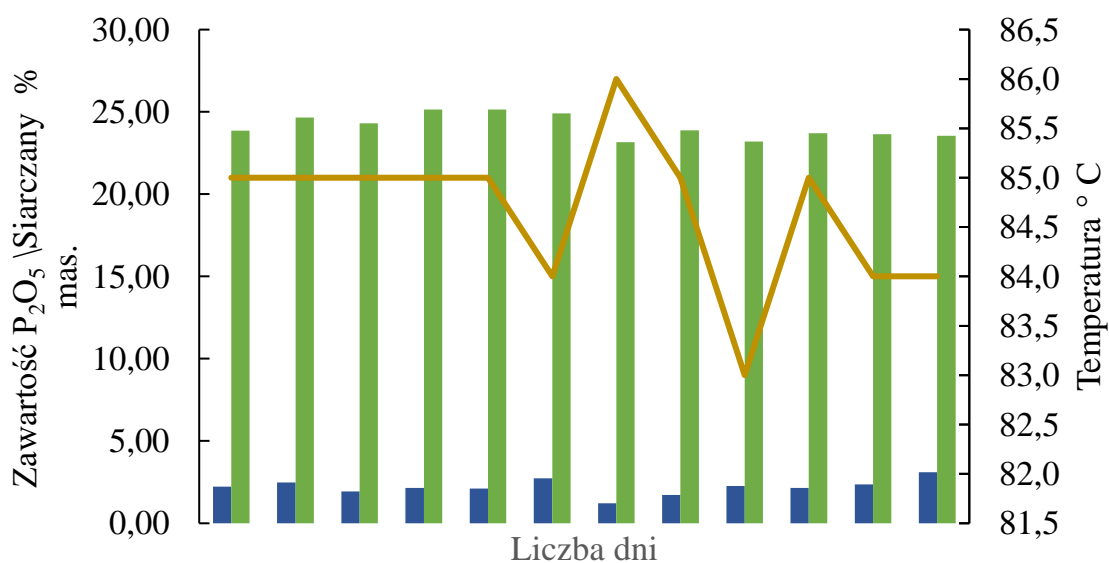
Tabela 9 zawiera dane odnoszące się do wyników uzyskanych z procesu ekstrakcji mieszaniny fosforytów marokańskiego z senegalskim w układzie 70:30. Proces badany był na instalacji D pracującej w układzie wieloreaktorowym. W 12-dniowej szarzy produkcyjnej uzyskano 4 991,9 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) zużywając

Tabela 9. Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji wieloreaktorowej

Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips			
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.						Zawartość, % mas.			
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia			całkowite	
26.07.2019	505,7	85	1,29	1,69	2,76	2,22	23,30	24,42	23,86	23,09	1,16	0,75	0,41
27.07.2019	458,8	85	1,29	1,96	2,99	2,47	23,91	25,40	24,66	24,13	1,43	1,24	0,19
28.07.2019	443,4	85	1,28	1,26	2,63	1,94	23,90	24,70	24,30	24,58	1,30	1,07	0,23
29.07.2019	474,6	85	1,30	1,68	2,62	2,15	24,40	25,90	25,15	26,03	1,48	1,37	0,11
30.07.2019	464,6	85	1,30	1,18	3,04	2,11	24,00	26,30	25,15	28,90	1,27	1,01	0,26
31.07.2019	305,0	84	1,29	2,45	3,02	2,74	24,40	25,40	24,90	28,57	1,46	1,33	0,13
01.08.2019	137,0	86	1,28	0,99	1,45	1,22	22,70	23,60	23,15	24,62	1,27	1,05	0,22
02.08.2019	295,0	85	1,29	0,85	2,61	1,73	23,45	24,30	23,88	26,14	1,32	1,07	0,25
03.08.2019	482,0	83	1,30	1,52	3,00	2,26	22,10	24,30	23,20	31,07	1,48	1,03	0,45
04.08.2019	486,0	85	1,31	1,68	2,60	2,14	23,30	24,10	23,70	29,84	0,97	0,77	0,20
05.08.2019	466,0	84	1,30	1,85	2,89	2,37	22,90	24,40	23,65	34,15	1,70	1,41	0,29
06.08.2019	473,8	84	1,29	1,80	4,40	3,10	23,30	23,80	23,55	32,65	1,47	0,95	0,52
	Σ		Wartości średnie										
	4991,90	84,67	1,29	1,58	2,83	2,21	23,47	24,72	24,10	27,81	1,36	1,09	0,27

12 522,22 Mg mieszaniny fosforytów o zawartości 31,4% mas.  $P_2O_5$ . W podanym okresie badawczym zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w zakresie od wartości minimalnej wynoszącej 22,10% mas.  $P_2O_5$  do maksymalnej 26,30% mas.  $P_2O_5$ . W przypadku siarczanów(VI) były to odpowiednio wahania od 0,85% mas. do 4,4% mas. Proces ekstrakcji przebiegał w temperaturze 83-86°C. Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) mieściły się odpowiednio w przedziałach 23,15-25,15% mas.  $P_2O_5$  i 1,22-3,10% mas.  $SO_4^{2-}$ . Gęstość takiego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zmieniała się od 1,28 g/cm<sup>3</sup> do 1,31 g/cm<sup>3</sup> (tabela 9, rys. 27).

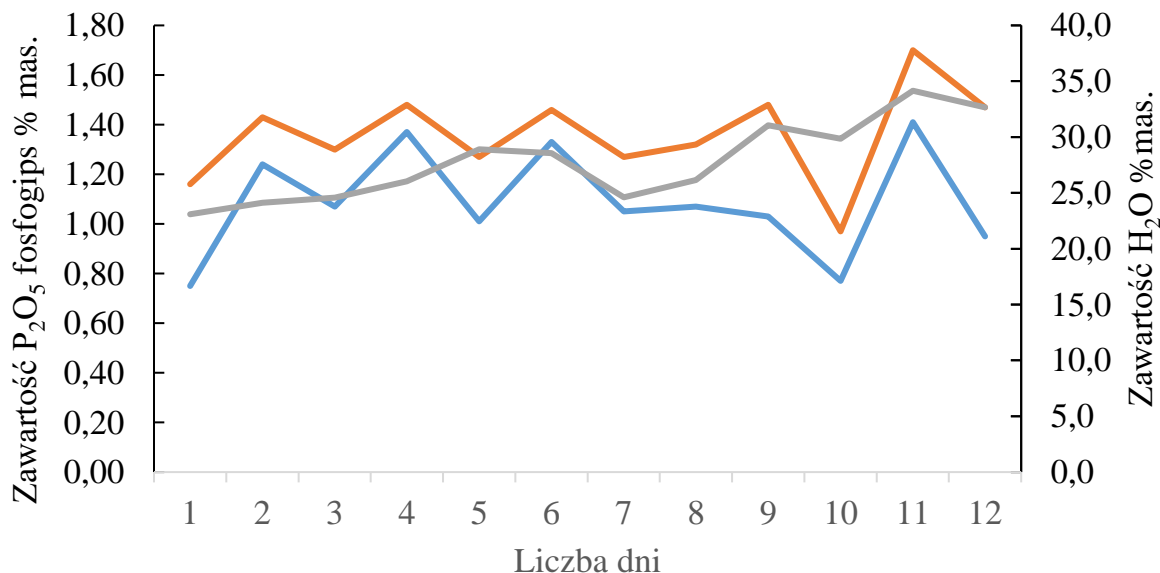
Fosfogips z omawianego powyżej procesu miał wilgotność 23,09-34,15% mas.  $H_2O$ . Zwierał ortofosforany(V) całkowite mieszczące się w przedziale 0,97-1,70% mas.  $P_2O_5$ . Były to, podobnie jak w poprzednich przypadkach, głównie ortofosforany(V) wynikające z niedostatecznego odmycia EKF z fosfogipsu, których zawartość zmieniała się od 0,75% mas.  $P_2O_5$  do 1,41% mas.  $P_2O_5$ . Zawartość drugiej formy ortofosforanów(V) wynosiła 0,11-0,52% mas.  $P_2O_5$  (tabela 9, rys. 28)



Rys. 27. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji D w średniej temperaturze 85°C instalacji (■ –  $P_2O_5$  w EKF, ■ –  $SO_4^{2-}$  w EKF, — – temperatura)

Zauważyć można, że w porównaniu do dwóch pierwszych badanych procesów przerób mieszaniny fosforytów MASE w układzie wieloreaktorowym przebiegał jak dotąd najbardziej stabilnie. Pomimo większych wahań siarczanów(VI) w mieszaninie reakcyjnej, zawartość  $P_2O_5$

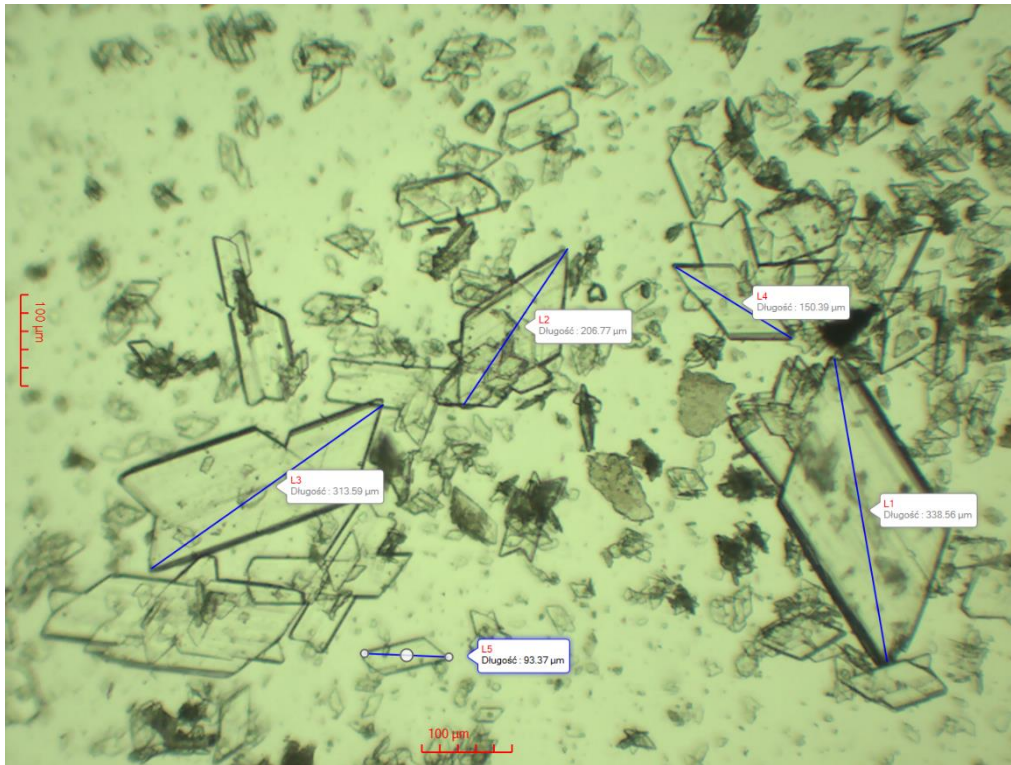
w EKF oraz poziom fosforanów(V) w odprowadzanym fosfogipsie był na akceptowalnym poziomie. W jedenastej dobie produkcyjnej nastąpił nieznaczny wzrost całkowitych fosforanów(V) w odprowadzanym fosfogipsie do poziomu 1,70% mas.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Również w tej dobie poziom fosforanów(V) nieodmytych wzrósł do poziomu 1,40% mas.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



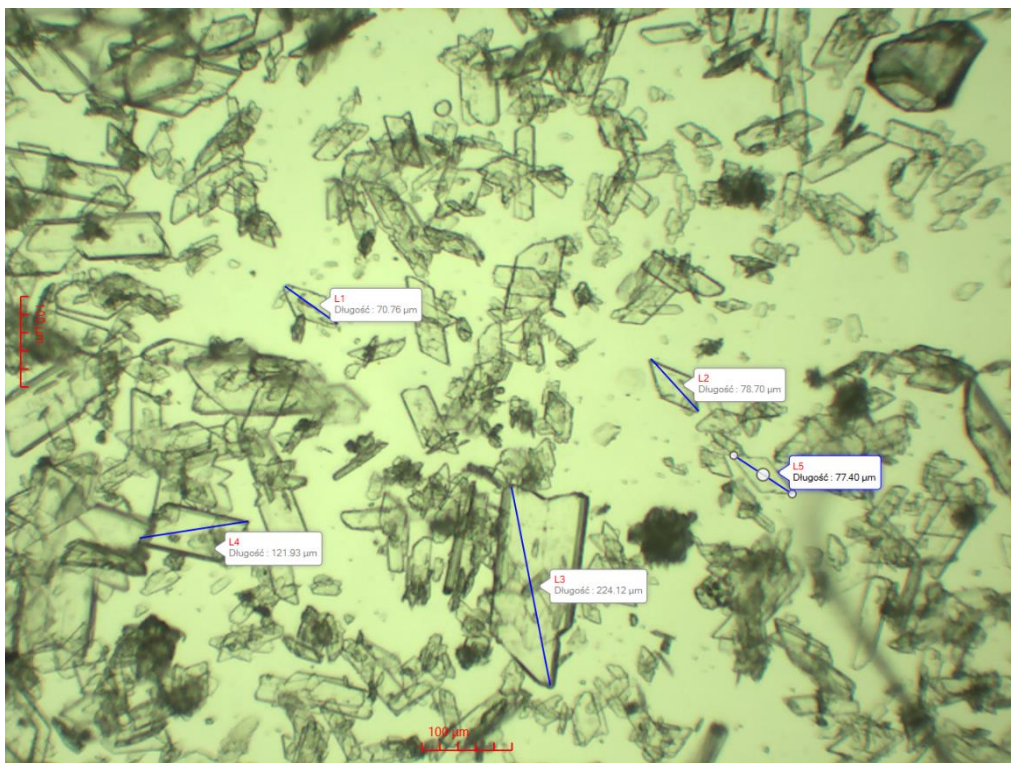
Rys. 28. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji D (— — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> całkowite, — — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozpuszczalne, — — wilgotność fosfogipsu)

W pozostałych dobach analizy laboratoryjne wskazywały na niską zawartość ortofosforanów(V) w fosfogipsie. Jednak zaobserwowano różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) z placka filtracyjnego, które były spowodowane różnym pokrojem i wielkością kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na rysunku 29 oraz rysunku 30 przedstawiono obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu z rozkładu mieszaniny fosforytów MaSe z 10 i 11 pomiarowej doby produkcyjnej.





Rys.29. Kryształy fosfogipsu z 10 doby produkcyjnej



Rys. 30. Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej

Powyższe rysunki przedstawiają różne kształty oraz wielkość kryształów dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia odprowadzanego z rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal.

---

Przekątne kryształów z dziesiątej doby produkcyjnej są znacznie większe, kryształy mają regularny kształt rombów. Natomiast z doby jedenastej są mniejsze, kształtem przypominają małe, cienkie pastylki, co obniżyło efektywność przemywania fosfogipsu i podwyższenie w nim zawartości ortofosforanów(V). Można zauważyć, iż w omawianych dobach pomiarowych podobna była średnia zawartość w uzyskanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) i ortofosforanów(V). Wynosiła ona odpowiednio 2,14% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 23,70% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 2,37% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 23,65% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Natomiast temperatura procesu w 10 dobie było o  $1^\circ\text{C}$  wyższa niż w 11 dobie, co mogło w tym przypadku mieć wpływ na krystalizację gipsu. Zauważono, że w przypadku ekstrakcji mieszaniny fosforytów MASE w układzie wieloreaktorowym oznaczono w fosfogipsie podwyższoną zawartość ortofosforanów(V) wynikających z obecności nieprzereagowanego fosforytu oraz wbudowania dwuwodzianu wodorortofosforanu(V) wapnia w sieć krystalograficzną gipsu niż w dwóch poprzednich cyklach badawczych. Było to odpowiednio 0,11-0,52% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (tabela 9, rys. 28)

W tabeli 10 zamieszczono dane pomiarowe z procesu roztwarzania mieszaniny fosforytów marokańskiego z senegalskim w układzie 70:30. Proces, w tym przypadku, prowadzony był na instalacji E. Cykl produkcyjny trwał 12 dni, podczas którego uzyskano 7440,8 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) zużywając 18 665,31 Mg mieszaniny fosforytów o zawartości 31,4% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W analizowanym okresie badawczym zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w szerokim zakresie od wartości minimalnej wynoszącej 18,58% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  do maksymalnej 29,83% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W przypadku siarczanów(VI) były to wahania od 1,49% mas. do 3,43% mas. Proces ekstrakcji przebiegał w temperaturze  $83-85^\circ\text{C}$ . Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) mieściły się odpowiednio w przedziałach 22,44-29,10% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 2,00-2,98% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$ . Gęstość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zmieniała się od  $1,24\text{ g/cm}^3$  do  $1,35\text{ g/cm}^3$  (tabela 10, rys. 31).

Z omawianego procesu odprowadzono fosfogips o wilgotności 25,69-33,63% mas.  $\text{H}_2\text{O}$  zawierający ortofosforany(V) całkowite mieszczące się w przedziale 0,60-1,90% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Były to głównie ortofosforany(V) spowodowane niedostatecznym odmyciem EKF z placka filtracyjnego fosfogipsu. Zawartość ich zmieniała się od 0,50% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  do 1,10% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pozostałe ortofosforany(V) wynikające z pozostałości nieprzereagowanego fosforytu oraz wbudowania dwuwodzianu wodorortofosforanu(V) wapnia w sieć krystalograficzną gipsu, wynosiły 0,10-0,80% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (tabela 10, rys. 32).

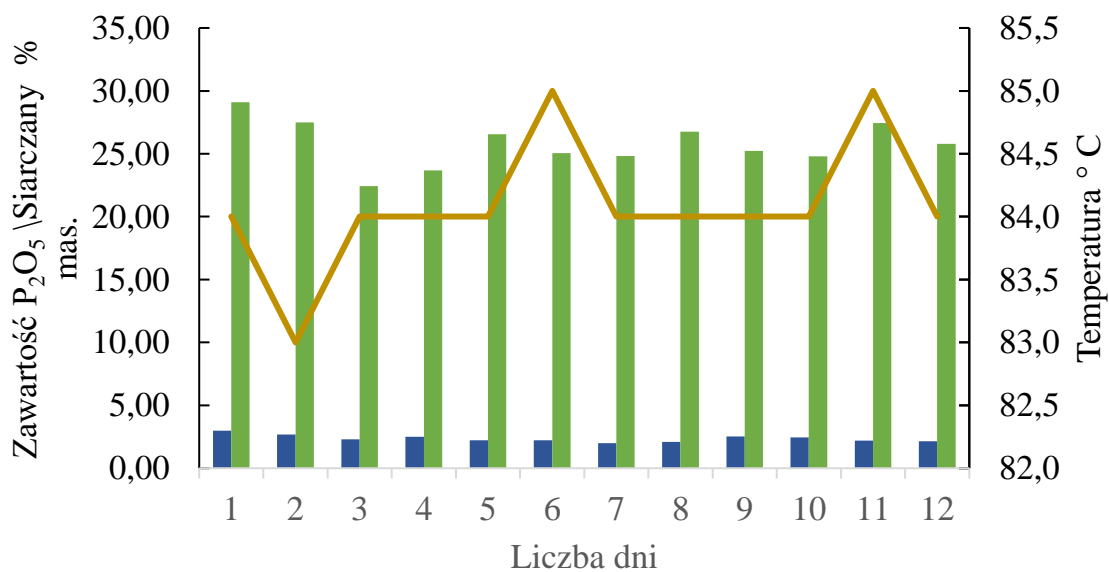
---

Zauważyć można, że w 3 i 4 dobie produkcyjnej średnia zawartość ortofosforanów(V) w EKF była wartością jedną z niższych i wynosiła odpowiednio 22,44% mas.  $P_2O_5$  i 23,68% mas.  $P_2O_5$ , natomiast w pozostałych dobach osiągała wartość powyżej 24,80% mas.  $P_2O_5$ . W 3 i 4 dobie odprowadzany fosfogips zawierał znacząco mniej całkowitych ortofosforanów(V) (0,60-0,70% mas.  $P_2O_5$ ) ze względu na efektywniejsze odmycie EKF o niższej gęstości i lepkości. Natomiast w jedenastej dobie produkcyjnej odprowadzany fosfogips zawierał znacznie więcej całkowitych ortofosforanów(V) na poziomie 1,90% mas.  $P_2O_5$ .

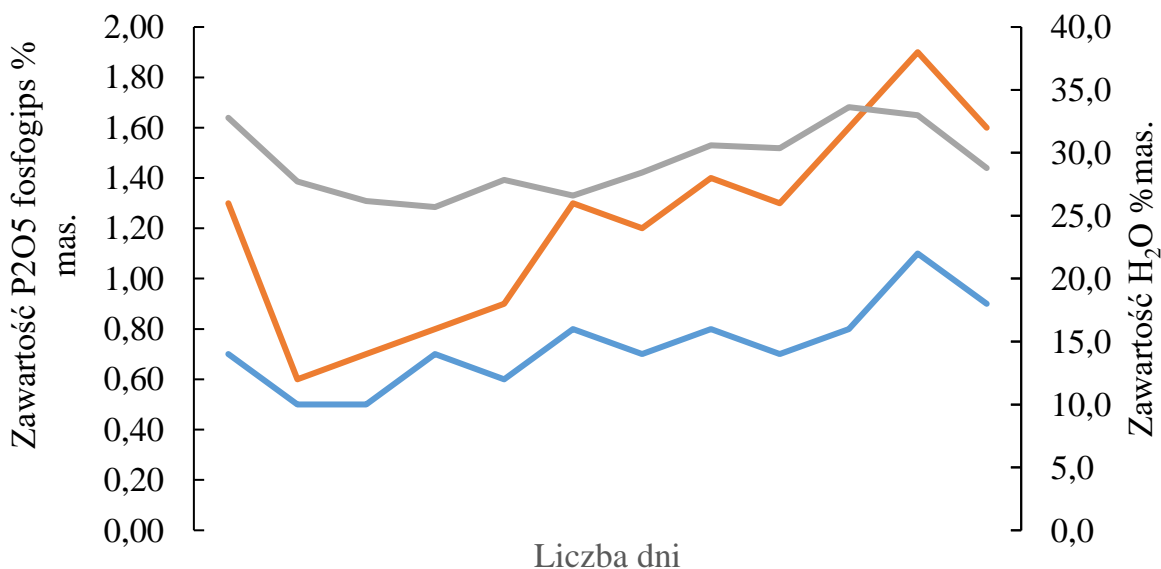


Tabela 10. Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji jednoreaktorowej

Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips			
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.						Zawartość, % mas.			
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia			całkowite	
24.04.2019	583,0	84	1,35	2,53	3,43	2,98	28,37	29,83	29,10	32,78	1,30	0,70	0,60
25.04.2019	56,0	83	1,32	2,40	2,98	2,69	27,00	28,00	27,50	27,73	0,60	0,50	0,10
26.04.2019	201,0	84	1,24	1,98	2,61	2,30	18,58	26,30	22,44	26,17	0,70	0,50	0,20
27.04.2019	680,0	84	1,32	1,89	3,09	2,49	21,20	26,15	23,68	25,69	0,80	0,70	0,10
28.04.2019	689,3	84	1,34	2,05	2,38	2,22	25,50	27,60	26,55	27,85	0,90	0,60	0,30
29.04.2019	729,2	85	1,30	1,88	2,57	2,23	24,20	25,90	25,05	26,59	1,30	0,80	0,50
30.04.2019	747,0	84	1,31	1,49	2,51	2,00	24,13	25,51	24,82	28,44	1,20	0,70	0,50
01.05.2019	787,0	84	1,34	1,79	2,38	2,09	25,32	28,20	26,76	30,60	1,40	0,80	0,60
02.05.2019	790,1	84	1,32	2,16	2,92	2,54	24,67	25,78	25,23	30,36	1,30	0,70	0,60
03.05.2019	817,2	84	1,33	1,71	3,18	2,45	23,17	26,43	24,80	33,63	1,60	0,80	0,80
04.05.2019	779,0	85	1,35	1,85	2,55	2,20	26,65	28,23	27,44	32,98	1,90	1,10	0,80
05.05.2019	582,0	84	1,35	1,65	2,62	2,14	24,63	26,96	25,80	28,79	1,60	0,90	0,70
	Σ		Wartości średnie										
	7440,80	84,08	1,32	1,95	2,77	2,36	24,45	27,07	25,76	29,30	1,22	0,73	0,48

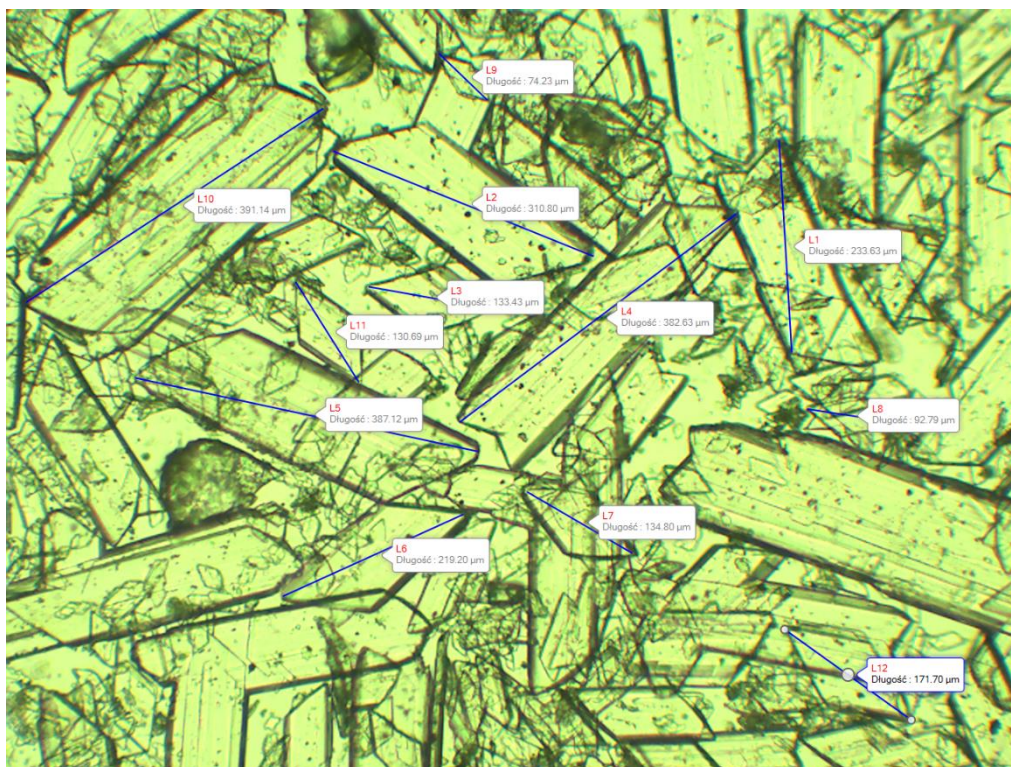


Rys. 31. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszanki fosforanów Maroko i Senegal na instalacji E w średniej temperaturze 84°C instalacji (■ – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w EKF, ■ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w EKF, — – temperatura)

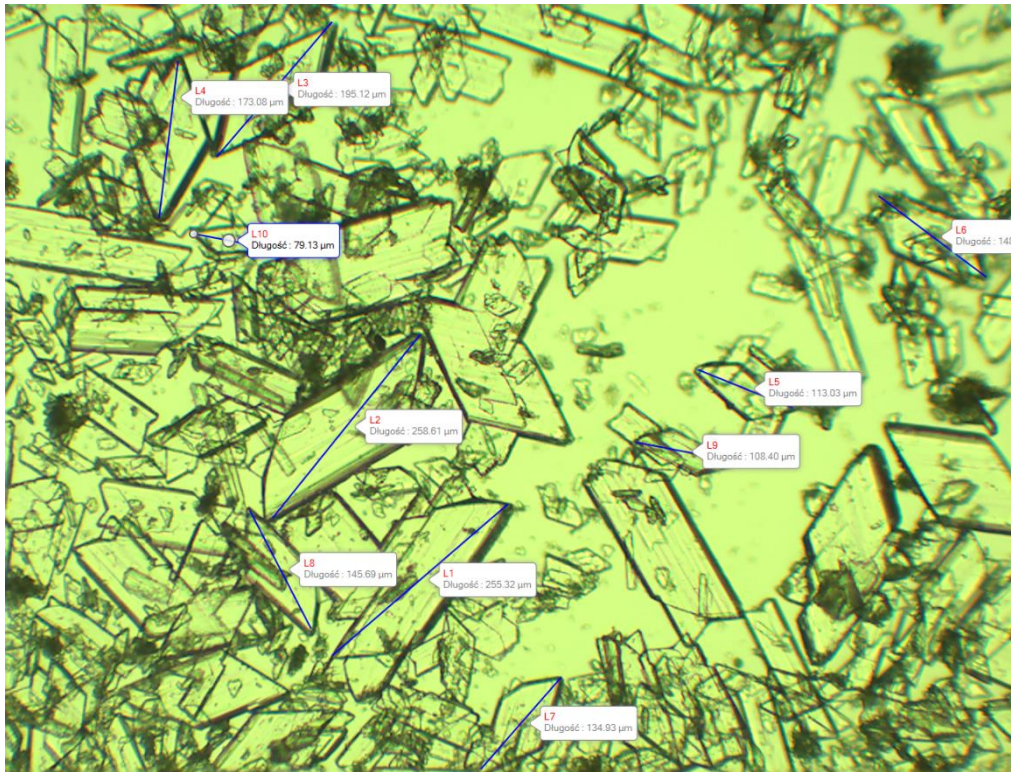


Rys. 32. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszanki fosforanów Maroko i Senegal na instalacji E (— – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> całkowite, — – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozpuszczalne, — – wilgotność fosfogipsu)

Zaobserwowane różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) z gipsu były wynikiem różnego kształtu i wielkości kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na rysunku 33 oraz rysunku 34 przedstawiono obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu z 3 i 11 doby pomiarowej.



Rys. 33. Kryształy fosfogipsu z 3 doby produkcyjnej



Rys. 34. Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej

Powyższe rysunki przedstawiają różne kształty oraz wielkość kryształów dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia. Przekątne kryształów z 3 doby produkcyjnej są znacznie większe, kryształy mają bardziej ładny wyraźny kształt rombów i jest ich znacznie więcej. Natomiast z doby jedenastej kryształy gipsu są mniejsze, kształtem przypominają porozbijane płaskie tabliczki, widać również dużą ilość frakcji drobnej, która wpływa na obniżenie efektywności przemywania fosfogipsu i podwyższenie w nim zawartości ortofosforanów(V) rozpuszczalnych w wodzie. Można zauważyć, iż w omawianych dobach pomiarowych zawartość w uzyskanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) była podobna i wynosiła odpowiednio 2,30 i 2,20% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$ . Jednak zawartość ortofosforanów(V) w EKF znacząco różniła się i odpowiednio wynosiła dla 3 i 11 doby 22,44% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 27,44% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ , co przełożyło się również na gęstość EKF wynoszącą odpowiednio dla 3 i 11 doby 1,24  $\text{g/cm}^3$  i 1,35  $\text{g/cm}^3$ . Parametry te z kolei wpłynęły na różnice w wilgotności gipsów i zawartości w nich  $\text{P}_2\text{O}_5$  całkowitego, rozpuszczalnego w wodzie oraz nieprzereagowanego odpowiednio dla 3 i 11 doby 0,70% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,50% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,20% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 1,90% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1,10% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ , i 0,80% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

W kolejnym etapie ekstrakcji poddano mieszaninę fosforytów algierskiego z senegalskim w układzie 70:30. Proces badany był na instalacji D pracującej w układzie



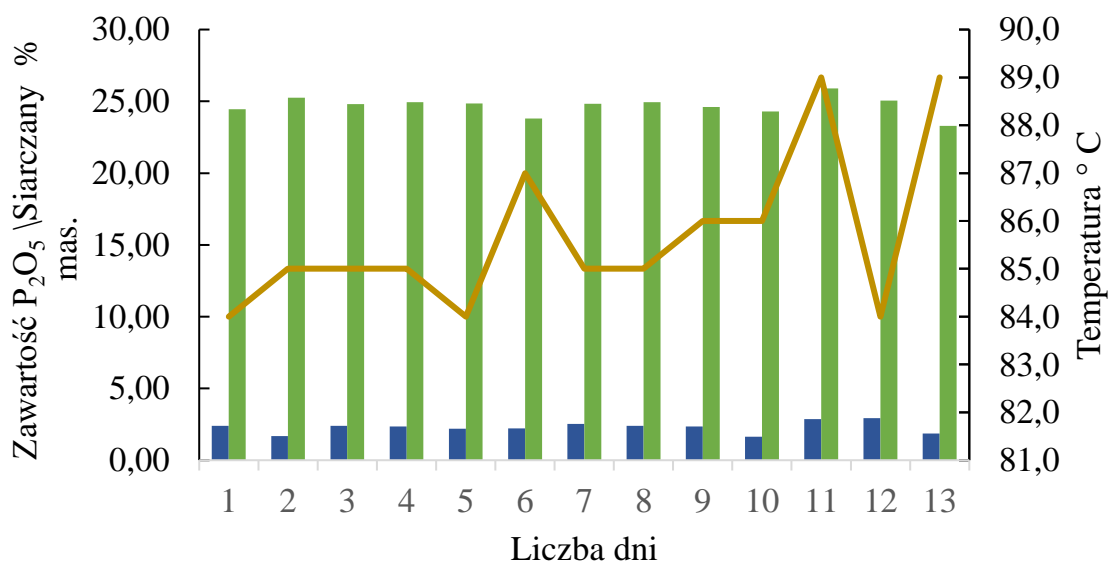
---

wieloreaktorowym. W tym przypadku szarża pomiarowa trwała 13 dni, w której uzyskano 5 049,70 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $H_3PO_4$ ) zużywając 13 400,65 Mg fosforytu o zawartości 30,24% mas.  $P_2O_5$ . W analizowanym cyklu badawczym zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w zakresie ok. 4% od wartości minimalnej 22,50% mas.  $P_2O_5$  do maksymalnej 27,10% mas.  $P_2O_5$ . Stężenie siarczanów(VI) odpowiednio wahało się od 0,77% mas. do 4,76% mas. Proces ekstrakcji zachodził w temperaturze 84-89°C. Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF mieściły się odpowiednio w przedziałach 23,30-25,90% mas.  $P_2O_5$  i 1,63-2,92% mas.  $SO_4^{2-}$ . Gęstość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o tej charakterystyce zmieniała się od 1,27 g/cm<sup>3</sup> do 1,32 g/cm<sup>3</sup> (tabela 11, rys. 35).

Z omawianego procesu odprowadzono fosfogips o wilgotności 26,94-33,55% mas.  $H_2O$  zawierający całkowite ortofosforany(V) mieszczące się w przedziale 0,74-2,05% mas.  $P_2O_5$ . Zawartość ortofosforanów(V) rozpuszczalnych w wodzie (nieodmyty EKF) zmieniała się od 0,69% mas.  $P_2O_5$  do 1,64% mas.  $P_2O_5$ . Kolejną formą były ortofosforany(V) nierozpuszczalne w wodzie (pozostałość nieprzereagowanego fosforytu oraz wbudowanie dwuwodzianu wodorortofosforanu(V) wapnia w sieć krystalograficzną gipsu). Odpowiadało jej 0,02-0,41% mas.  $P_2O_5$  (tabela 11, rys. 36). Zauważyć można, że w 8 dobie produkcyjnej średnia zawartość ortofosforanów(V) w EKF utrzymywała się na średnim poziomie 24,95% mas.  $P_2O_5$ , podobnie jak w pozostałych dobach (średnio 24,67% mas.  $P_2O_5$ ).

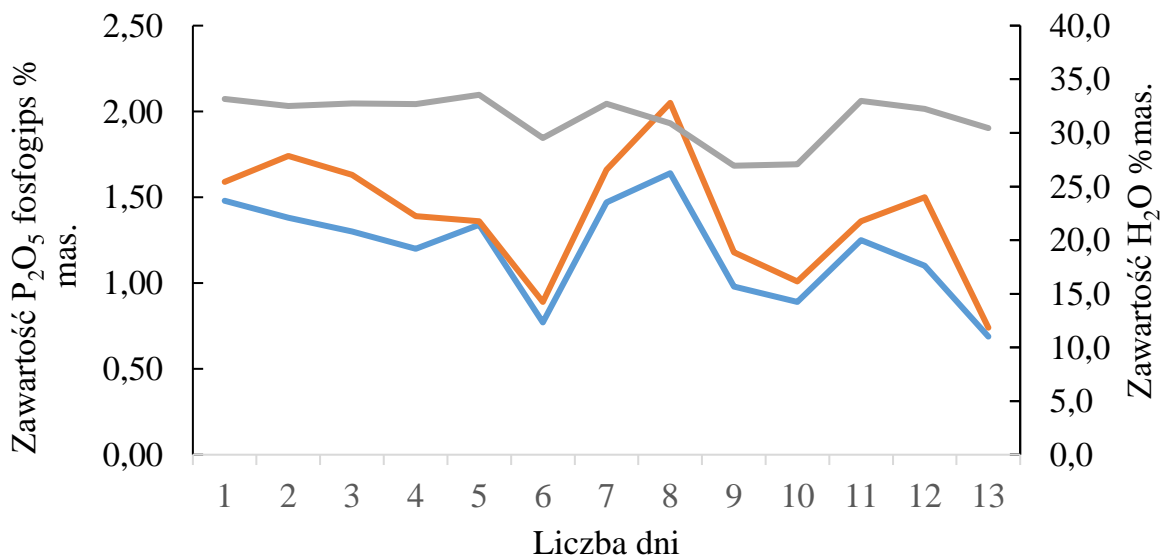
Tabela 11. Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji wieloreaktorowej

Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips			
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.						Zawartość, % mas.			
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia			całkowite	
07.06.2019	457,0	84	1,30	0,77	4,04	2,40	23,10	25,80	24,45	33,17	1,59	1,48	0,11
08.06.2019	470,3	85	1,32	0,88	2,49	1,69	24,10	26,40	25,25	32,50	1,74	1,38	0,36
09.06.2019	465,1	85	1,31	0,81	3,97	2,39	23,30	26,30	24,80	32,73	1,63	1,30	0,33
10.06.2019	461,0	85	1,30	1,05	3,64	2,34	24,40	25,50	24,95	32,69	1,39	1,20	0,19
11.06.2019	313,8	84	1,30	1,44	2,93	2,18	24,30	25,40	24,85	33,55	1,36	1,34	0,02
12.06.2019	199,8	87	1,30	1,26	3,18	2,22	22,79	24,80	23,80	29,52	0,89	0,77	0,12
13.06.2019	454,0	85	1,31	1,31	3,75	2,53	24,40	25,25	24,83	32,71	1,66	1,47	0,19
14.06.2019	466,0	85	1,32	1,19	3,62	2,41	24,40	25,50	24,95	30,88	2,05	1,64	0,41
15.06.2019	448,0	86	1,31	1,48	3,21	2,35	24,30	24,90	24,60	26,94	1,18	0,98	0,20
16.06.2019	368,0	86	1,28	1,38	1,87	1,63	23,10	25,50	24,30	27,07	1,01	0,89	0,12
17.06.2019	485,8	89	1,29	1,49	4,23	2,86	24,70	27,10	25,90	32,98	1,36	1,25	0,11
18.06.2019	299,7	84	1,28	1,09	4,76	2,92	24,50	25,60	25,05	32,24	1,50	1,10	0,40
19.06.2019	161,2	89	1,27	1,55	2,18	1,87	22,50	24,10	23,30	30,44	0,74	0,69	0,05
	Σ		Wartości średnie										
	5049,70	85,69	1,30	1,21	3,37	2,29	23,84	25,55	24,69	31,34	1,39	1,19	0,20



Rys. 35. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji D w średniej temperaturze 86°C instalacji (■ – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w EKF, ■ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w EKF, — – temperatura)

Jednak odprowadzany fosfogips zawierał znacznie więcej całkowitych ortofosforanów(V) - 2,05% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Rozpuszczalne w wodzie fosforany(V) wyniosły w nim 1,64%mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Również w tej dobie największą wartość w odprowadzanym dwuwodzianie siarczanu(VI) wapnia (0,41% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) osiągnęły ortofosforany(V) nierozpuszczalne.

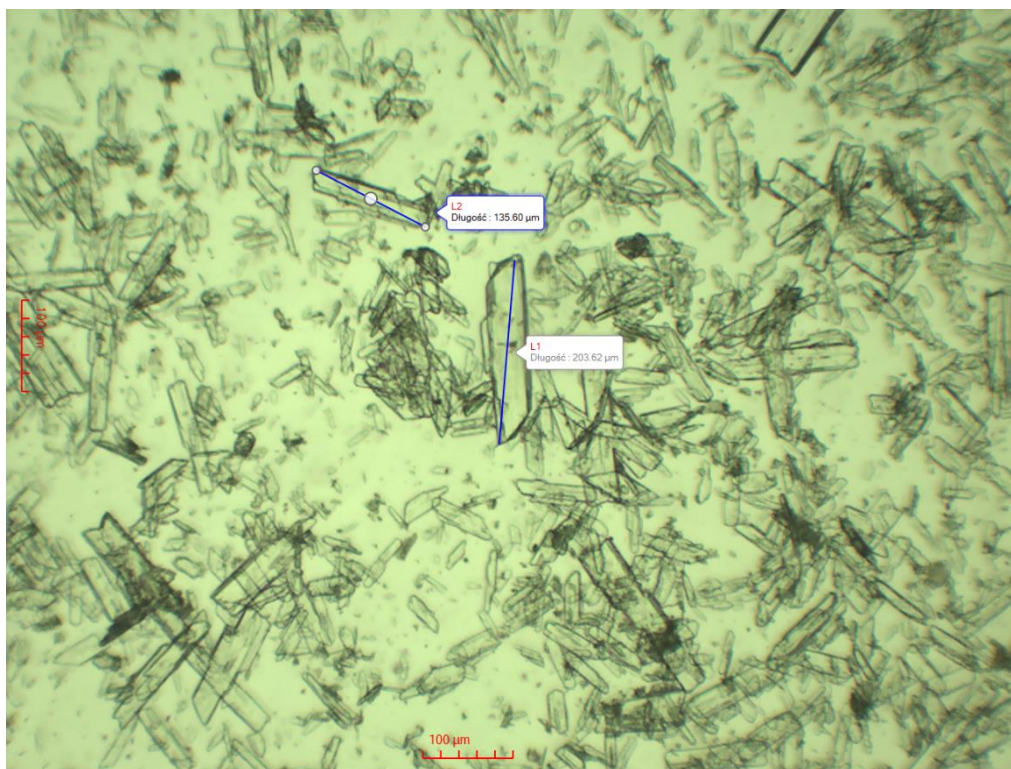


Rys. 36 Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszaniny fosforytów

---

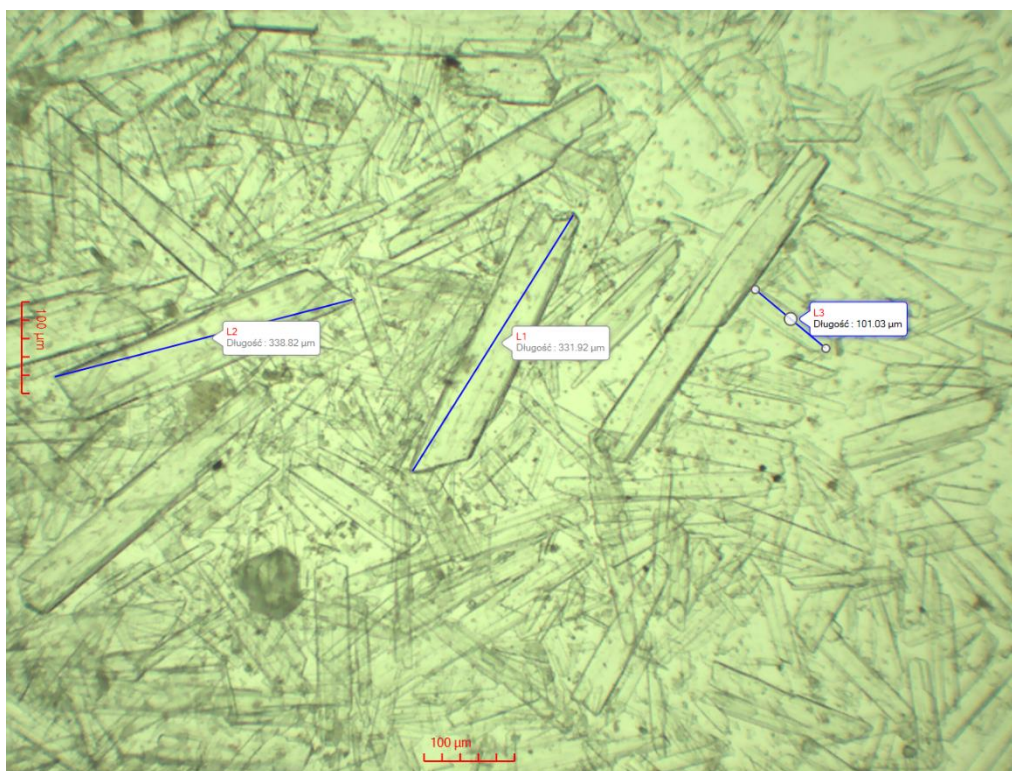
Algier i Senegal na instalacji D (— —  $P_2O_5$  całkowite, — —  $P_2O_5$  rozpuszczalne, — — wilgotność fosfogipsu)

W pozostałych dobach średnia zawartość całkowitych ortofosforanów(V) w fosfogipsie wyniosła 1,34% mas.  $P_2O_5$ , natomiast rozpuszczalnych w wodzie odpowiednio 1,15% mas.  $P_2O_5$ . Zaobserwowane różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) z gipsu mogły wynikać z jakości kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na rysunku 37 przedstawiono z omawianej 8 doby produkcyjnej obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu, natomiast rysunek 38 przedstawia dla porównania 4 dobę produkcyjną, w której zawartość całkowitych ortofosforanów(V) w fosfogipsie wyniosła 1,39% mas.  $P_2O_5$ , rozpuszczalnych 1,20% mas.  $P_2O_5$  i nierozpuszczalnych 0,19% mas.  $P_2O_5$ .



Rys. 37. Kryształy fosfogipsu z 8 doby produkcyjnej





Rys. 38. Kryształy fosfogipsu z 4 doby produkcyjnej

Powyższe rysunki przedstawiają różne kształty oraz wielkości kryształów dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia potwierdzając postawioną tezę. Przekątne kryształów z ósmej doby produkcyjnej są znacznie mniejsze, kryształy te dodatkowo mają mniej wyrazisty kształt podobny do małych, cienkich pastylek. Natomiast z czwartej doby produkcyjnej kryształy gipsu są znacznie większe, o bardziej regularnym romboidalnym pokroju, co wpłynęło na wyraźne poprawienie efektywności przemywania fosfogipsu i zmniejszenie w nim zawartości ortofosforanów(V). Można zauważyć, iż w omawianych dobach pomiarowych podobna była zawartość w uzyskanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) i ortofosforanów(V). Wynosiła ona odpowiednio w 8 i 4 dobie produkcyjnej 2,41% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 24,95% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 2,34% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 24,95% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dodatkowo w 4 dobie produkcyjnej gęstość EKF była nieco niższa w porównaniu do 8 doby produkcyjnej, wartości wyniosły odpowiednio 1,30 i 1,32  $\text{g/cm}^3$ , w tym przypadku mniejsza lepkość kwasu pozwoliła uzyskać efektywniejsze odmycie EKF.

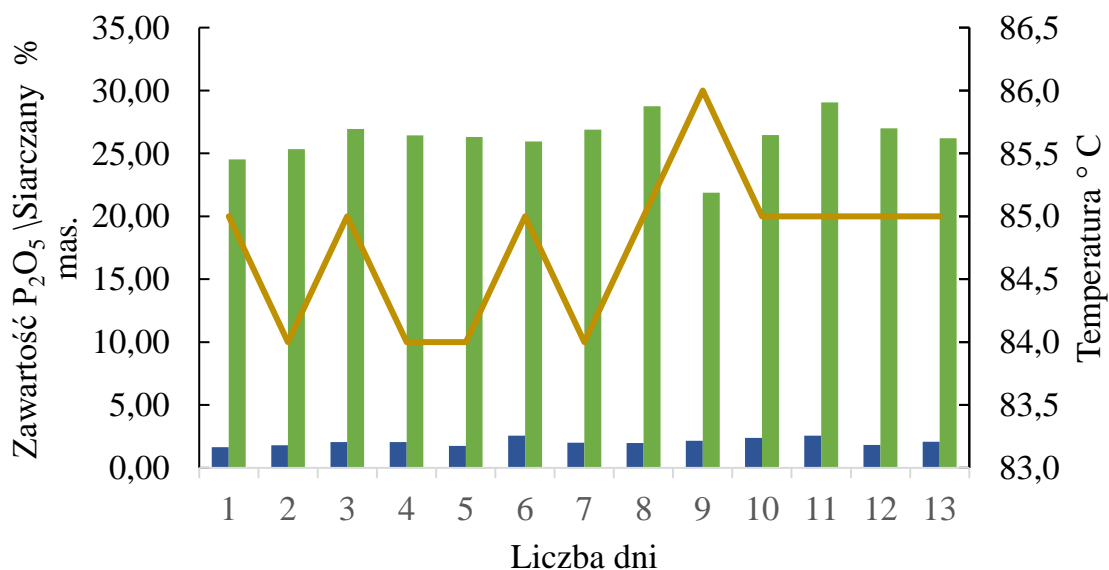
W tabeli 12 zawarto dane odnoszące się do wyników uzyskanych z procesu roztwarzania mieszaniny fosforytów algierskiego i senegalskiego na instalacji E pracującej w układzie jednoreaktorowym. W tym przypadku również szarża produkcyjna trwała 13 dni, z której otrzymano 4 266,6 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) zużywając 11 322,50 Mg fosforytu o zawartości 30,24% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W analizowanym czasie

Tabela 12. Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji jednoreaktorowej

Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips			
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.						Zawartość, % mas.			
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia			całkowite	
01.01.2020	144,0	85	1,31	1,14	2,15	1,64	21,84	27,20	24,52	31,76	2,77	1,87	0,90
02.01.2020	390,3	84	1,32	1,32	2,30	1,81	23,60	27,10	25,35	28,74	2,29	2,27	0,02
03.01.2020	434,0	85	1,33	1,75	2,38	2,06	26,30	27,56	26,93	34,33	2,74	2,63	0,11
04.01.2020	301,9	84	1,33	1,90	2,21	2,05	25,54	27,32	26,43	34,68	2,28	2,13	0,15
05.01.2020	387,0	84	1,32	1,54	1,95	1,74	25,70	26,90	26,30	35,12	2,17	2,00	0,17
06.01.2020	418,0	85	1,33	1,88	3,27	2,57	25,30	26,60	25,95	33,66	1,17	1,09	0,08
07.01.2020	414,6	84	1,34	1,81	2,21	2,01	26,43	27,35	26,89	32,72	2,27	2,08	0,19
08.01.2020	165,7	85	1,35	1,74	2,20	1,97	28,52	29,00	28,76	35,21	2,01	1,86	0,15
09.01.2020	250,0	86	1,29	1,80	2,50	2,15	20,40	23,33	21,87	31,26	1,59	1,57	0,02
10.01.2020	504,4	85	1,33	2,08	2,69	2,39	25,31	27,60	26,46	32,66	1,83	1,66	0,17
11.01.2020	345,0	85	1,35	1,94	3,19	2,57	27,71	30,40	29,06	32,98	2,10	1,71	0,39
12.01.2020	316,0	85	1,32	1,40	2,23	1,82	26,10	27,89	27,00	30,64	1,39	0,83	0,56
13.01.2020	195,7	85	1,30	1,82	2,35	2,09	26,08	26,34	26,21	33,82	2,08	1,99	0,09
	Σ		Wartości średnie										
	4266,60	84,77	1,32	1,70	2,43	2,07	25,29	27,28	26,29	32,89	2,05	1,82	0,23

badawczym zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w zakresie od wartości wynoszącej 20,40% mas.  $P_2O_5$  do aż 30,40% mas.  $P_2O_5$ . W przypadku siarczanów(VI) były to odpowiednio wahania od 1,14% mas. do 2,37% mas. Proces ekstrakcji przebiegał w temperaturze 84-86°C. Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) w uzyskanym EKF mieściły się odpowiednio w przedziałach 21,87-29,06% mas.  $P_2O_5$  i 1,64-2,57% mas.  $SO_4^{2-}$ . Gęstość tych kwasów zmieniała się od 1,29 g/cm<sup>3</sup> do 1,35 g/cm<sup>3</sup> (tabela 12, rys. 39).

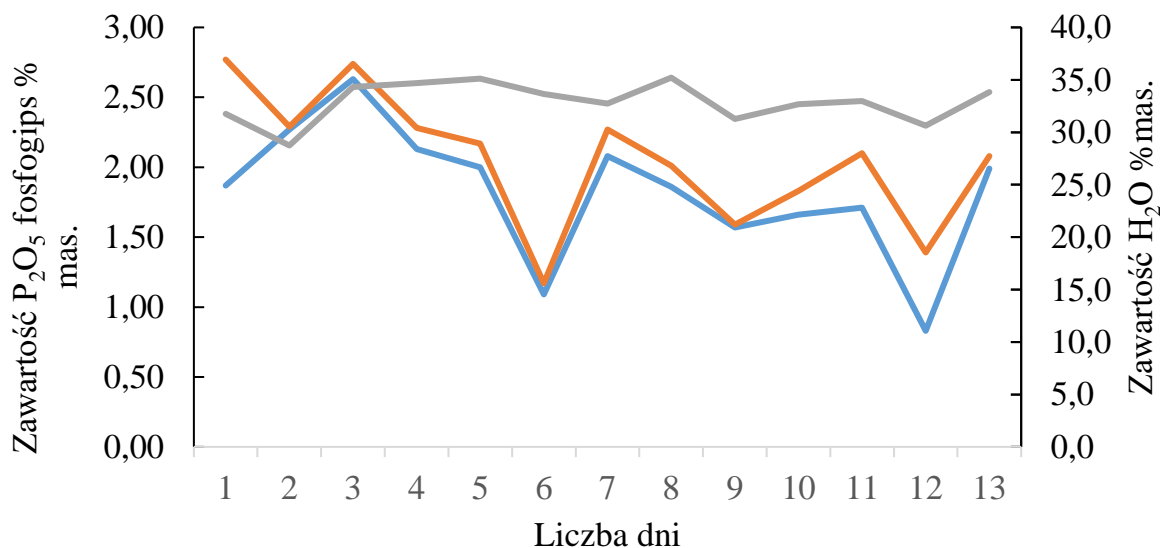
W omawianym procesie odpadem był fosfogips o wilgotności 28,74-35,21% mas.  $H_2O$  zawierający ortofosforany(V) całkowite mieszczące się w przedziale 1,17-2,77% mas.  $P_2O_5$ . Były to głównie, w większości przypadków, ortofosforany(V) wynikające z niedostatecznego odmycia EKF z placka filtracyjnego fosfogipsu, których zawartość zmieniała się od 0,83% mas.  $P_2O_5$  do 2,63% mas.  $P_2O_5$ . Drugą formą były ortofosforany(V) wynikające z obecności nieprzereagowanego fosforytu oraz wbudowania  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  w sieć krystalograficzną gipsu. Odpowiadało temu 0,02-0,90% mas.  $P_2O_5$  (tabela 12, rys. 40).



Rys. 39. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji E w średniej temperaturze 85°C instalacji (■ –  $P_2O_5$  w EKF, ■ –  $SO_4^{2-}$  w EKF, — – temperatura)

Zauważyć można, duże rozbieżności w 9 i 11 dobie produkcyjnej, gdzie średnia zawartość ortofosforanów(V) w EKF wyniosła odpowiednio 21,87 i 29,06% mas.  $P_2O_5$ , natomiast w pozostałych dobach średnia wyniosła 26,44% mas.  $P_2O_5$ . W tych dwóch dobach

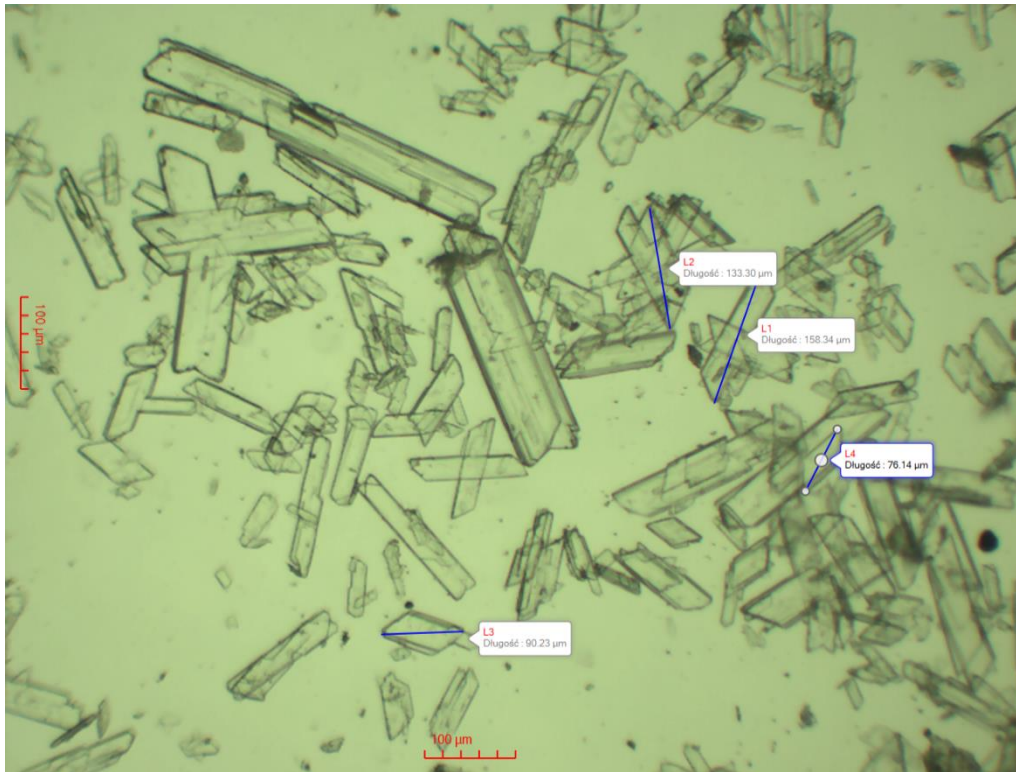
odprowadzany fosfogips zawierał różne ilości całkowitych ortofosforanów(V) odpowiednio 1,59% mas.  $P_2O_5$  i 2,10% mas.  $P_2O_5$ . Analizy dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia z pozostałych dób produkcyjnych wskazują, że średni wartość tego parametru była na wysokim poziomie - 2,09% mas.  $P_2O_5$ .



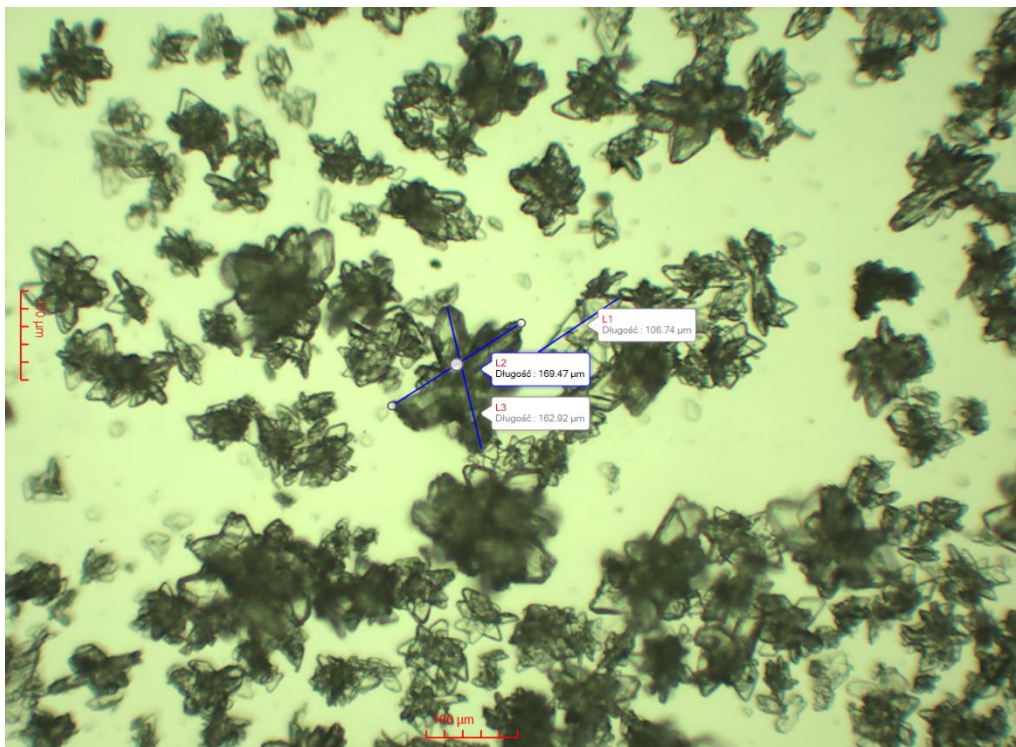
Rys. 40. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji E (—  $P_2O_5$  całkowite, —  $P_2O_5$  rozpuszczalne, — wilgotność fosfogipsu)

Analizy laboratoryjne z szóstej, dziewiątej i dwunastej doby produkcyjnej wskazały na niską zawartość ortofosforanów(V) w fosfogipsie. Natomiast zauważyć można podwyższoną ich zawartość w pozostałych dobach. Zaobserwowane różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) z gipsu mogą wynikać najprawdopodobniej z różnego pokroju i wielkości kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na rysunku 41 oraz rysunku 42 przedstawiono obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu z 9 i 11 doby pomiarowej.





Rys. 41 Kryształy fosfogipsu z 9 doby produkcyjnej



Rys. 42. Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej

Powyższe rysunki przedstawiają kolejny przykład różnych kształtów oraz wielkości kryształów dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia. Przekątne kryształów z dziewiątej i jedenastej doby produkcyjnej mają podobne rozmiary, jednak kryształy z dnia dziewiątego mają bardziej

---

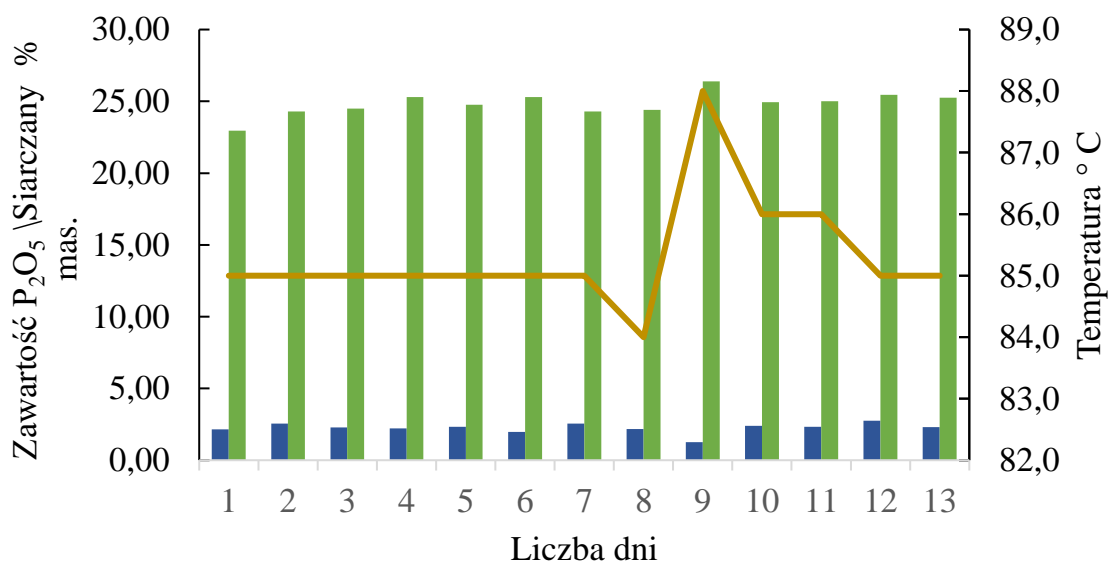
wyraźny pokrój, zauważyć można wyraźne kształty równoległoboków. Natomiast z jedenastej doby kryształy gipsu cechują się mniej regularnym pokrojem, mają wygląd zrostów, co wpłynęło na wyraźne obniżenie efektywności przemywania fosfogipsu i podwyższenie w nim zawartości ortofosforanów(V). Można zauważyć, że w omawianych dobach pomiarowych różna była zawartość w uzyskanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) i ortofosforanów(V). Wynosiła ona odpowiednio 2,15% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 21,87% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 2,57% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 29,06% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dodatkowo we wskazanych dobach produkcyjnych gęstość EKF w pierwszym i drugim omawianym przypadku wynosiła odpowiednio 1,29 i 1,35  $\text{g/cm}^3$ , co również miało znaczący wpływ na efektywność odmywania placka filtracyjnego.

Kolejnym surowcem wykorzystanym w badaniach był fosforyt Algier. W tabeli 13 zawarto dane odnoszące się do roztwarzania tego fosforytu na instalacji D pracującej w układzie wieloreaktorowym. Z 13-dniowej szarży produkcyjnej uzyskano 5 092,00 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) zużywając 13 873,10 Mg fosforytu o zawartości 29,40% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W analizowanym okresie produkcyjnym zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w zakresie ok. 2% od 22,70% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  do 26,40% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W przypadku siarczanów(VI) były to odpowiednio wahania od 1,18% mas. do 3,39% mas. Proces ekstrakcji przebiegał w temperaturze 84-88°C. Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) w otrzymanych kwasach mieściły się odpowiednio w przedziałach 22,95-26,40% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 1,27-2,74% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$ . Gęstość tych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych zmieniała się od 1,27  $\text{g/cm}^3$  do 1,32  $\text{g/cm}^3$  (tabela 13, rys. 43).

Z omawianego procesu odprowadzono fosfogips o wilgotności 28,02-34,16% mas.  $\text{H}_2\text{O}$  zawierający ortofosforany(V) całkowite mieszczące się w przedziale 1,12-3,78% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , rozpuszczalne w wodzie w zakresie od 0,98% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  do 2,89% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz nierozpuszczalne w wodzie w ilości 0,02-0,89% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (tabela 13, rys. 44). Zaobserwowano, że w 1 dobie produkcyjnej średnia zawartość ortofosforanów(V) w EKF była niższa (odpowiednio 22,957% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) niż w pozostałych dobach (średnio 24,99% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

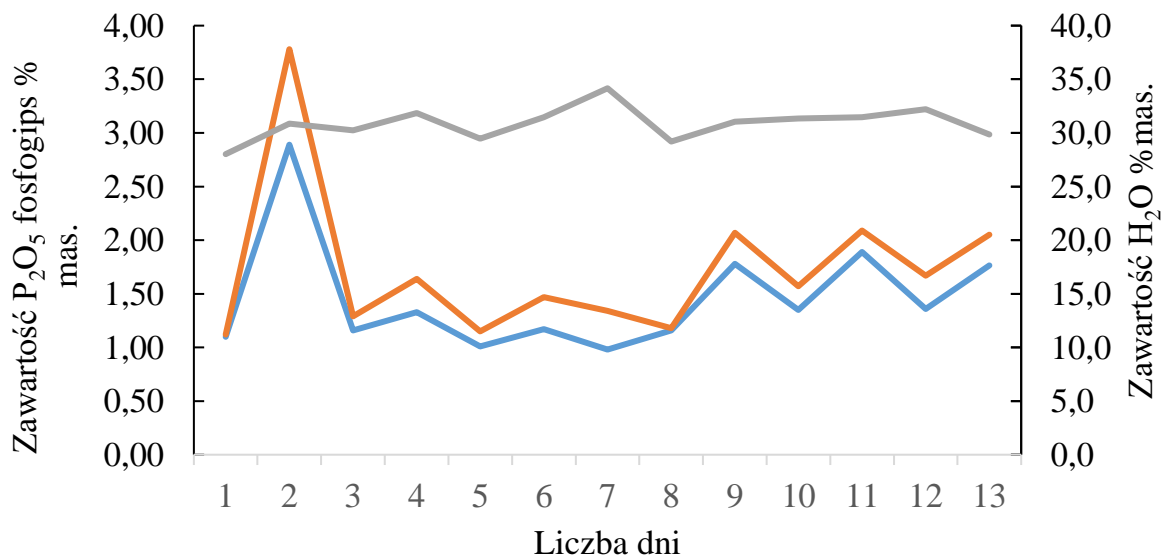
Tabela 13. Wyniki badań rozkładu fosforytu Algier na instalacji wieloreaktorowej

Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips			
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.						Zawartość, % mas.			
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia		całkowite	rozp. w wodzie	
18.11.2020	167,9	85	1,27	1,32	2,98	2,15	22,70	23,20	22,95	28,02	1,12	1,10	0,02
19.11.2020	453,8	85	1,30	1,70	3,39	2,55	23,80	24,80	24,30	30,87	3,78	2,89	0,89
20.11.2020	470,0	85	1,31	1,72	2,83	2,28	24,00	25,00	24,50	30,23	1,29	1,16	0,13
21.11.2020	469,0	85	1,31	1,57	2,85	2,21	24,80	25,80	25,30	31,86	1,64	1,33	0,31
22.11.2020	473,0	85	1,32	1,89	2,76	2,33	24,30	25,20	24,75	29,47	1,15	1,01	0,14
23.11.2020	495,0	85	1,31	1,72	2,23	1,97	24,90	25,70	25,30	31,45	1,47	1,17	0,30
24.11.2020	485,0	85	1,27	1,97	3,14	2,55	23,70	24,90	24,30	34,16	1,34	0,98	0,36
25.11.2020	313,0	84	1,27	1,97	2,36	2,16	24,20	24,60	24,40	29,20	1,18	1,16	0,02
26.11.2020	97,0	88	1,28	1,18	1,35	1,27	26,40	26,40	26,40	31,04	2,07	1,78	0,29
27.11.2020	345,0	86	1,27	1,50	3,27	2,39	23,90	26,00	24,95	31,35	1,57	1,35	0,22
28.11.2020	458,2	86	1,29	1,40	3,24	2,32	24,40	25,60	25,00	31,45	2,09	1,89	0,20
29.11.2020	435,1	85	1,29	2,13	3,36	2,74	24,70	26,20	25,45	32,21	1,67	1,36	0,31
30.11.2020	430,0	85	1,28	1,49	3,11	2,30	24,90	25,60	25,25	29,86	2,05	1,76	0,29
	Σ		Wartości średnie										
	5092,00	85,31	1,29	1,66	2,84	2,25	24,36	25,31	24,83	30,86	1,72	1,46	0,27



Rys. 43. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Algier na instalacji D w średniej temperaturze 85°C instalacji (■ – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w EKF, ■ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w EKF, — – temperatura)

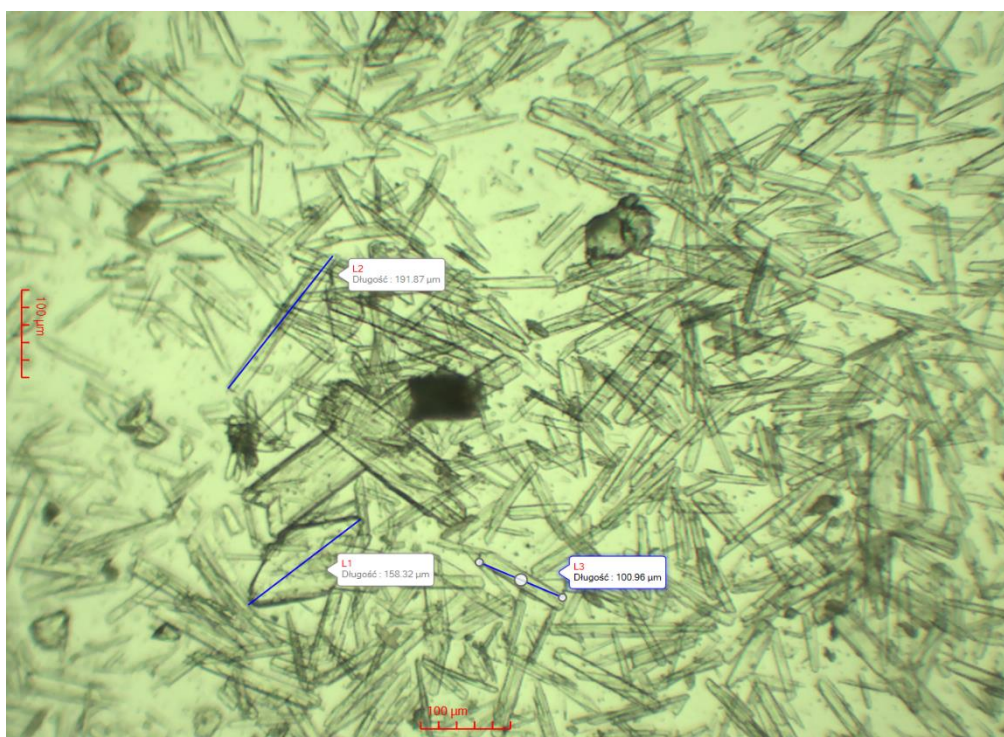
W tej dobie odprowadzany fosfogips zawierał mniej całkowitych ortofosforanów(V) (1,12% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ze względu na efektywniejsze odmycie EKF o niższej gęstości i lepkości. Z kolei w drugiej dobie produkcyjnej zawartość całkowitych ortofosforanów(V) w fosfogipsie wyniosła aż 3,78% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



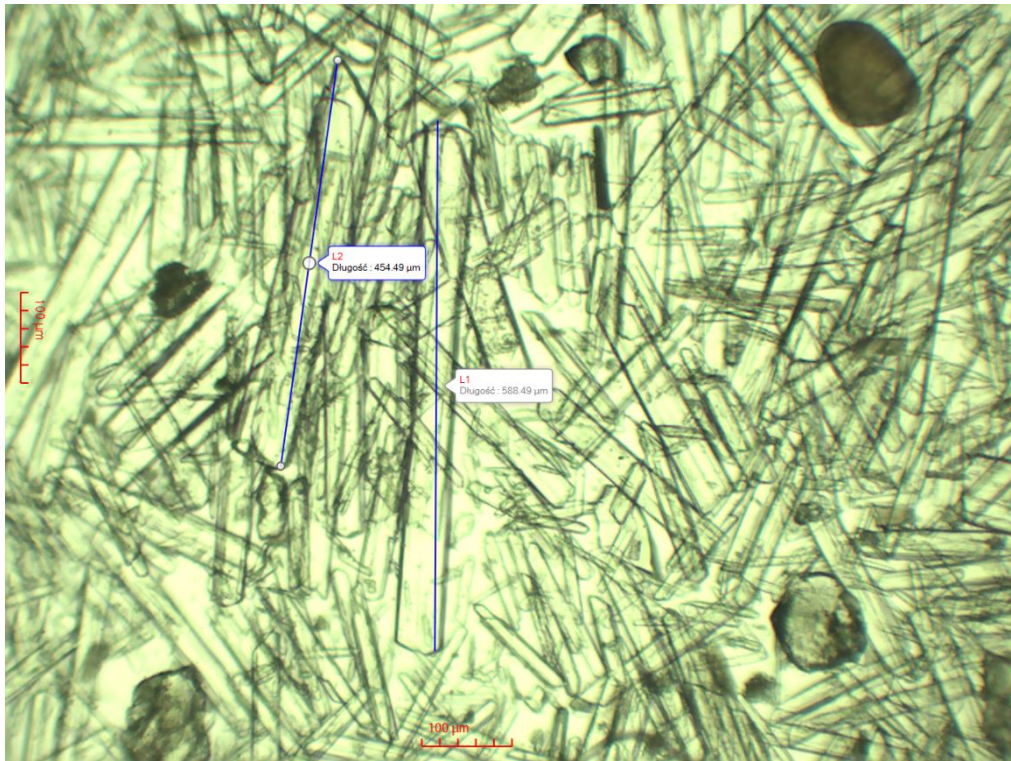
Rys. 44. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Algier na instalacji D (— – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> całkowite, — – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozpuszczalne, — – wilgotność fosfogipsu)



Analizy laboratoryjne z kolejnych dob produkcyjnych wskazały na niższą zawartość ortofosforanów(V) w fosfogipsie, jedynie w 9, 11 i 13 dobie produkcyjnej, ich wartość przekroczyła w niewielkim stopniu 2% mas.  $P_2O_5$  (odpowiednio 2,07% mas.  $P_2O_5$ , 2,09% mas.  $P_2O_5$  i 2,05% mas.  $P_2O_5$ ). Zaobserwowane różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) z gipsu mogły wynikać z różnego pokroju i wielkości kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na rysunku 45 oraz rysunku 46 przedstawiono obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu z 2 i 3 doby pomiarowej.



Rys. 45. Kryształy fosfogipsu z 2 doby produkcyjnej



Rys. 46. Kryształy fosfogipsu z 3 doby produkcyjnej

Powyższe rysunki to kolejny przykład różnych form, kształtów oraz wielkości kryształów dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia. Przekątne kryształów z drugiej doby produkcyjnej są znacznie mniejsze, kryształy mają formę igieł oraz częściowo ich kształt przypomina postać rombów, widać również drobną frakcję. Natomiast obraz przedstawiający 3 dobę to większe kryształy gipsu, o bardziej regularnym pokroju szerokich igieł oraz równoległoboków, ten kształt wpływa na wyraźne zwiększenie efektywności przemywania fosfogipsu i obniżenie w nim zawartości ortofosforanów(V). Można zauważyć iż w omawianych dobach pomiarowych różna była zawartość w uzyskanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) i ortofosforanów(V). Wynosiła ona odpowiednio 2,15% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 22,95% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 2,55% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 24,30% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pokrój i wielkość kryształów gipsu między innymi istotnie zależy od stężenia siarczanów(VI) w mieszaninie reakcyjnej.

W tabeli 14 zamieszczono dane odnoszące się do wyników uzyskanych z kolejnego procesu roztwarzania tzn. fosforytu algierskiego na instalacji E pracującej w układzie jednego reaktora. W 13-dniowej szarzy produkcyjnej uzyskano 5 392,80 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) zużywając 14 692,63 Mg fosforytu o zawartości 29,40% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W analizowanych dobach badawczych zawartość ortofosforanów(V) w EKF zmieniała się w zakresie od wartości minimalnej wynoszącej 20,73% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  do 29,70% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,

---

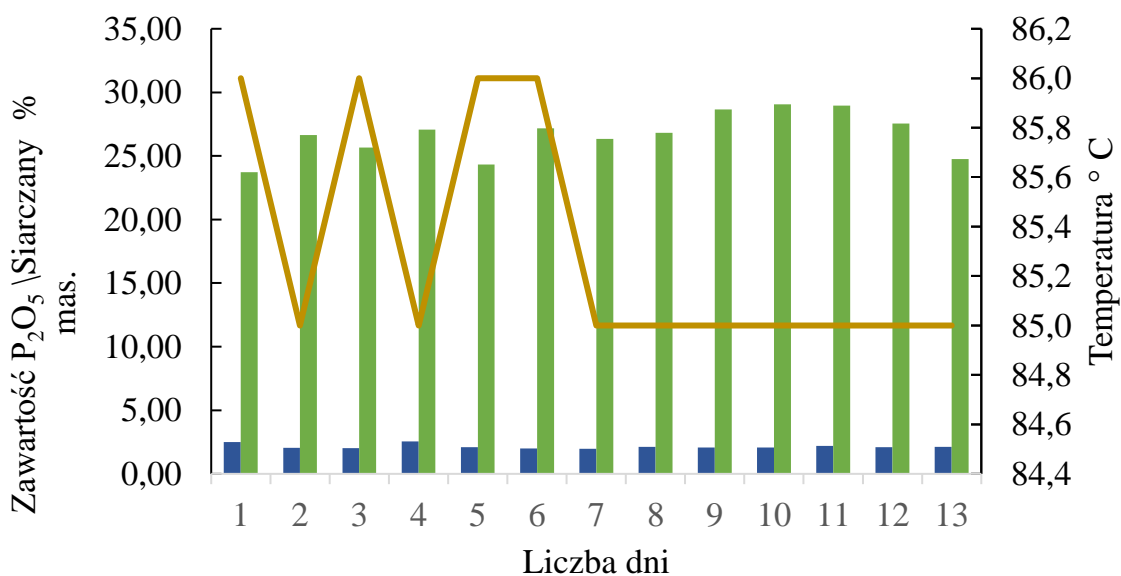
czyli aż o 9%. W przypadku siarczanów(VI) były to odpowiednio wahania od 1,21% mas. do 3,22% mas. Proces ekstrakcji przebiegał w temperaturze zbliżonej 85-86°C. Średnie dobowe zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF mieściły się odpowiednio w przedziałach 23,72-29,07% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 1,96-2,55% mas. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Gęstość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o tej charakterystyce zmieniała się od 1,29 g/cm<sup>3</sup> do 1,35 g/cm<sup>3</sup> (tabela 14, rys. 47).

Fosfogips, z omawianego procesu, odprowadzono o wilgotności 30,80-35,80% mas. H<sub>2</sub>O zawierający ortofosforany(V) całkowite mieszczące się w przedziale 0,968-2,28% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Były to podobnie jak w poprzednich badaniach ortofosforany(V) wynikające z niedostatecznego odmycia EKF z placka filtracyjnego fosfogipsu, których zawartość zmieniała się od 0,86% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do 2,26% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Drugą formą były ortofosforany(V) wynikające z obecności nieprzereagowanego fosforytu oraz wbudowania dwuwodzianu wodorortofosforanu(V) wapnia w sieć krystalograficzną gipsu. Odpowiadało temu 0,01-0,22% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tabela 14, rys . 48). Analizując tabelę zauważyć można, że w 1, 5 oraz 13 dobie produkcyjnej średnia zawartość ortofosforanów(V) w EKF była niższa (odpowiednio 23,72% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 24,33% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 24,76% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) niż w pozostałych dobach (średnio 27,40% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

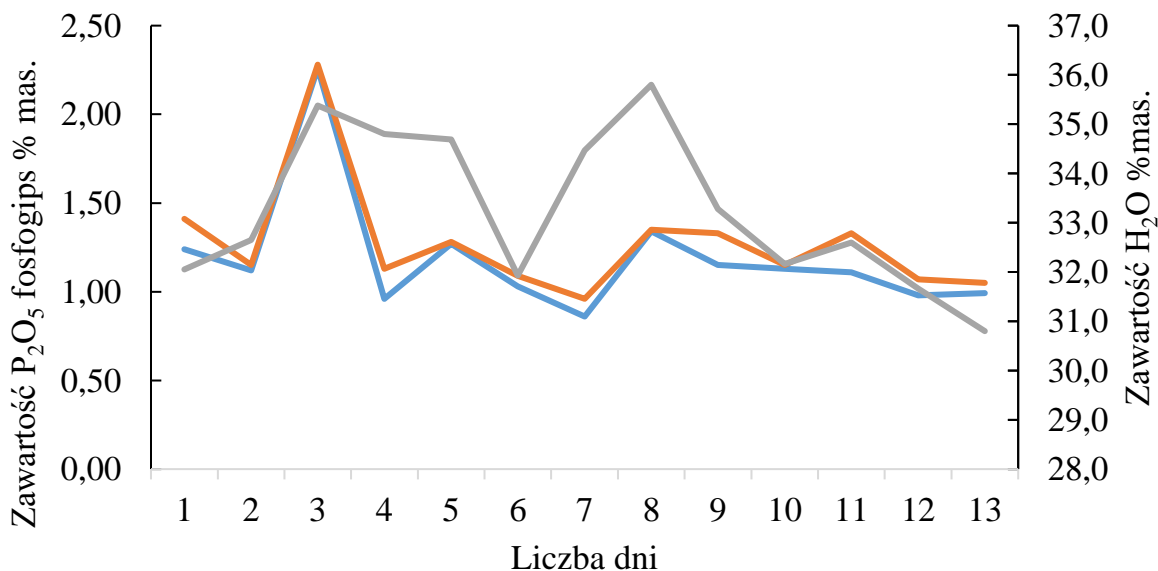
W 12 dobach, czyli praktycznie w całym okresie badawczym, odprowadzany fosfogips zawierał znacząco mniej całkowitych ortofosforanów(V) (0,96-1,41% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ze względu na efektywniejsze odmycie EKF o niższej gęstości i lepkości. Natomiast w trzeciej dobie produkcyjnej wartość ortofosforanów(V) wyniosła 2,28% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Analizy laboratoryjne z trzeciej doby produkcyjnej wskazują również jedną z najwyższych wartości w odniesieniu do wilgotności fosfogipsu - 35,38% mas. H<sub>2</sub>O. Zaobserwowane różnice w niedostatecznym odmyciu ortofosforanów(V) wynikają z różnego kształtu i wielkości kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia, co wykazano na rysunku 49 oraz rysunku 50. Przedstawiają one obrazy badanego pod mikroskopem fosfogipsu z 3 i 7 doby pomiarowej.

Tabela 14. Wyniki badań rozkładu fosforytu Algier na instalacji jednoreaktorowej

Data produkcji	Produkcja EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temp. pulpy, °C	EKF							Fosfogips			
			Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Zawartość, % mas.						Zawartość, % mas.			
				Siarczany(VI)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
				Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia			całkowite	
20.01.2018	521,5	86	1,30	1,78	3,22	2,50	20,73	26,70	23,72	32,05	1,41	1,24	0,17
21.01.2018	495,6	85	1,31	1,66	2,41	2,04	25,40	27,90	26,65	32,65	1,15	1,12	0,03
22.01.2018	424,4	86	1,31	1,21	2,82	2,02	24,00	27,34	25,67	35,38	2,28	2,26	0,02
23.01.2018	307,1	85	1,31	1,95	3,16	2,55	26,55	27,60	27,08	34,80	1,13	0,96	0,17
24.01.2018	232,2	86	1,29	1,98	2,22	2,10	23,28	25,37	24,33	34,69	1,28	1,27	0,01
25.01.2018	468,5	86	1,32	1,75	2,25	2,00	26,02	28,30	27,16	31,93	1,09	1,03	0,06
26.01.2018	427,3	85	1,31	1,33	2,60	1,96	25,00	27,70	26,35	34,47	0,96	0,86	0,10
27.01.2018	480,0	85	1,32	1,86	2,39	2,13	25,83	27,83	26,83	35,80	1,35	1,34	0,01
28.01.2018	458,9	85	1,33	1,93	2,23	2,08	28,28	29,02	28,65	33,28	1,33	1,15	0,18
29.01.2018	447,4	85	1,35	1,81	2,34	2,08	28,64	29,50	29,07	32,16	1,15	1,13	0,02
30.01.2018	429,2	85	1,35	2,00	2,38	2,19	28,23	29,70	28,97	32,60	1,33	1,11	0,22
31.01.2018	263,0	85	1,32	1,82	2,39	2,11	26,60	28,50	27,55	31,66	1,07	0,98	0,09
01.02.2018	437,7	85	1,29	1,80	2,43	2,12	22,94	26,57	24,76	30,80	1,05	0,99	0,06
	Σ		Wartości średnie										
	5392,80	85,31	1,32	1,76	2,53	2,14	25,50	27,85	26,67	33,25	1,28	1,19	0,09

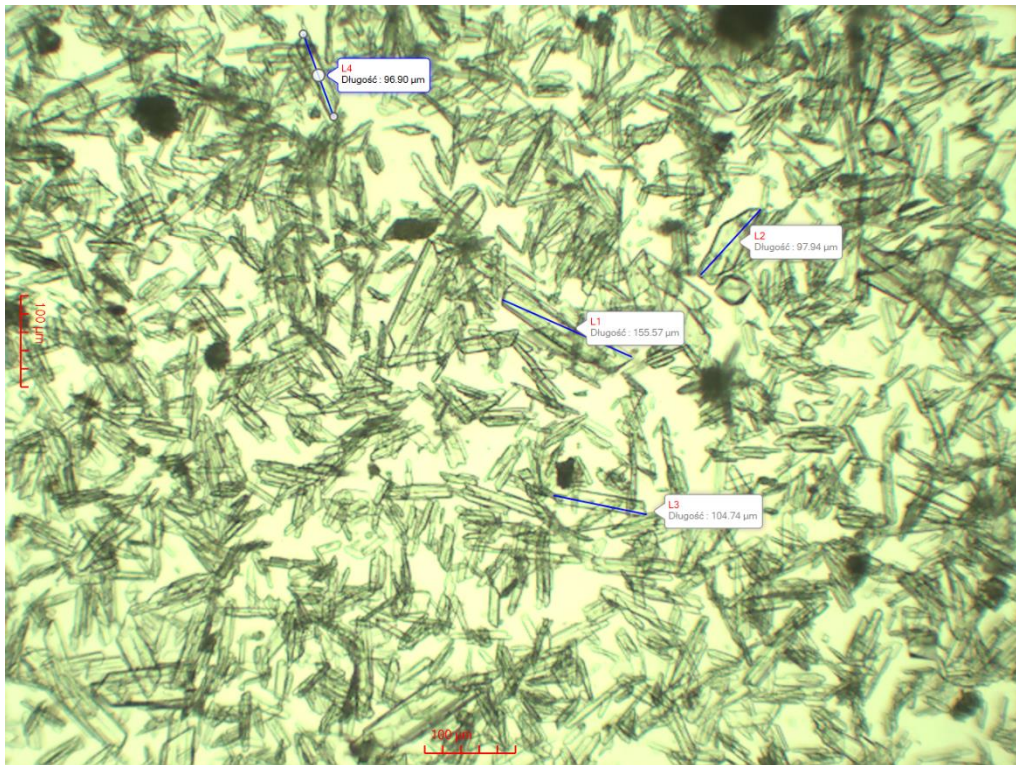


Rys. 47. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Algier na instalacji E w średniej temperaturze 85°C instalacji ( █ – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w EKF, █ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w EKF, — – temperatura)

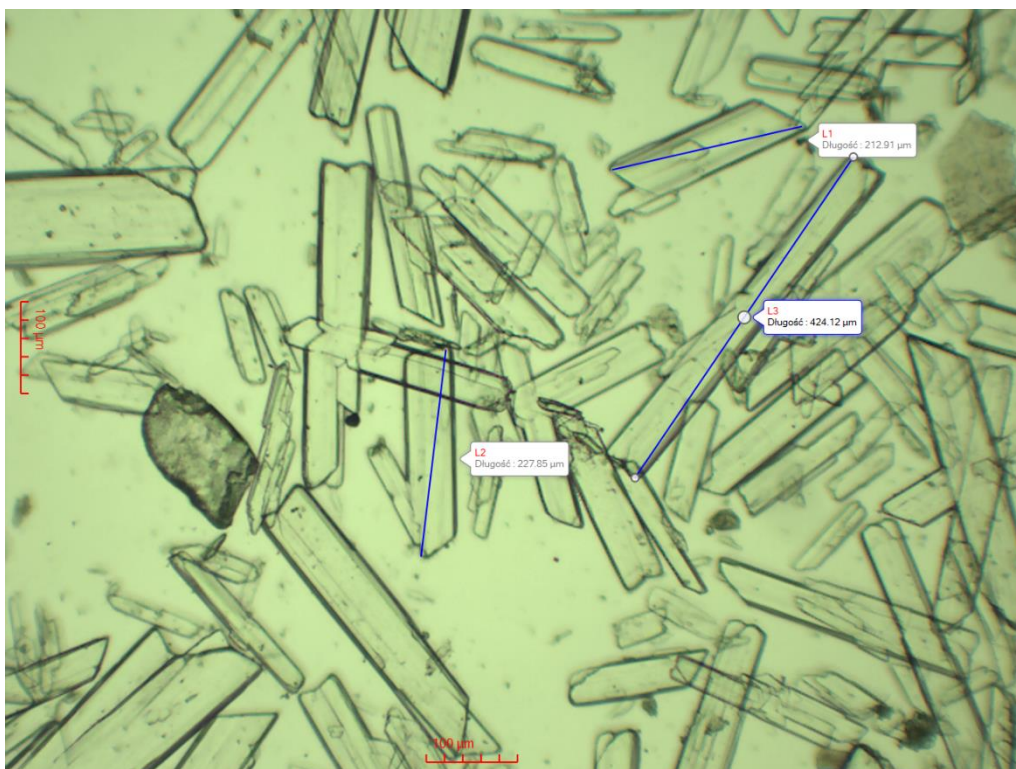


Rys. 48. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Algier na instalacji E (— – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> całkowite, — – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozpuszczalne, — – wilgotność fosfogipsu)





Rys. 49. K rysztaly fosfogipsu z 3 doby produkcyjnej



Rys. 50. Krysztaly fosfogipsu z 7 doby produkcyjnej

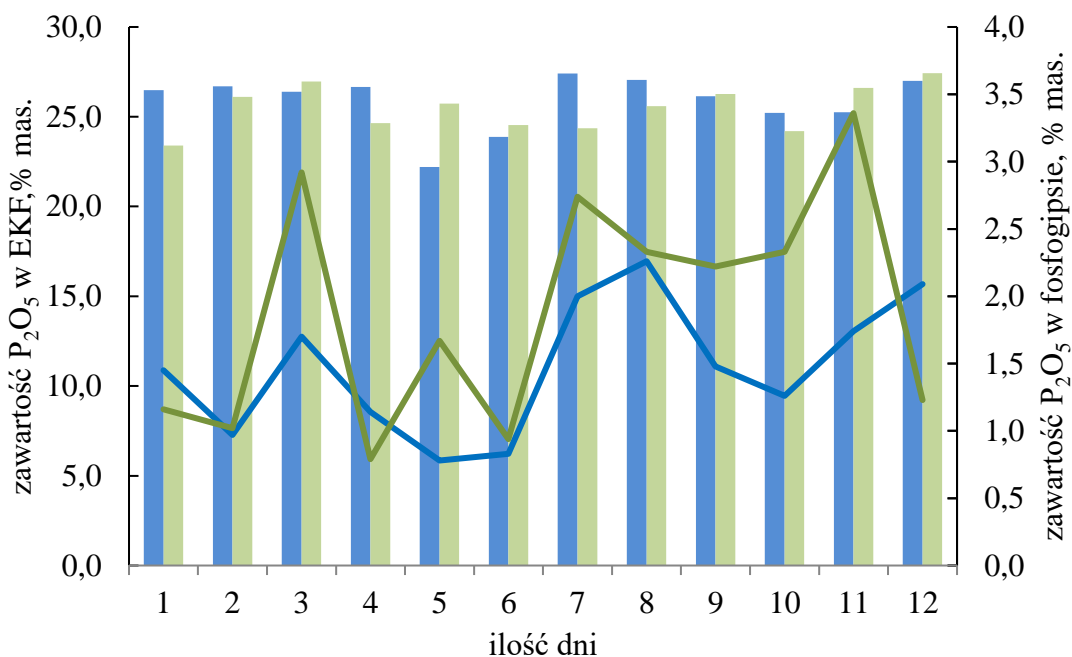
---

Powyższe rysunki przedstawiają znacząco różniące się kształty oraz rozmiary kryształów dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia. Przekątne kryształów z siódmej doby produkcyjnej są o wiele większe, kryształy wyraźny regularny kształt rombów. Natomiast z trzeciej doby produkcyjnej kryształy gipsu są o wiele mniejsze. Kształt drobnych igieł, częściowa forma zrostów oraz drobna frakcja tabliczek wpłynęła na obniżenie efektywności przemywania fosfogipsu i podwyższenie w nim zawartości ortofosforanów(V). Można zauważyć, iż w omawianych dobach pomiarowych uzyskano bardzo podobne zawartości w ekstrakcyjnych kwasach fosforowych siarczanów(VI) i ortofosforanów(V). Wynosiły one odpowiednio 2,02% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 25,67% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz 1,96% mas.  $\text{SO}_4^{2-}$  i 26,35% mas  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Gęstość EKF w obu dobach miała taką samą wartość wynoszącą  $1,31 \text{ g/cm}^3$ . Wilgotność fosfogipsu odpowiednio wyniosła 35,38% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 34,47% mas.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Kształt oraz rozmiar kryształów dwuwodnianu siarczanu(VI) wapnia ma, jak wykazano, znaczny wpływ na zawartość całkowitych fosforanów(V) w ewakuowanym fosfogipsie. Czasami zdarza się, że przy dobrym stanie technicznym urządzeń, zweryfikowanym podczas przestojów technologicznych i remontowych, proces filtracji przebiega niestabilnie ze znacznymi stratami  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W takim przypadku ogromne znaczenie ma pokrój i wielkość kryształów gipsu. Obserwowane mogą być między innymi trzy przypadki mające wpływ na pokrój i wielkość kryształów czyli na sprawność filtracji:

- Krystalizacja dużej ilości małych, drobnych kryształów może wynikać z nieprawidłowego wymieszania kwasu siarkowego(VI) z popłuczkaami, z być niewłaściwej pracy mieszadeł w reaktorze lub ze zbyt dużej zawartości fazy stałej w pulpie.
- Kryształy o kształcie igieł, tworzą się przy wysokim poziomie siarczanów(VI) i podczas wysokich temperatur, powodując problem z właściwym odmyciem placka filtracyjnego. Romby natomiast powstają przy niższej zawartości  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- W przypadku kryształów normalnych, grubokrystalicznych może dochodzić do zakłócenia operacji filtracji spowodowanej obecnością nadmiaru aktywnej nie związanej amorficznej krzemionki, która zapycha płótna filtracyjne

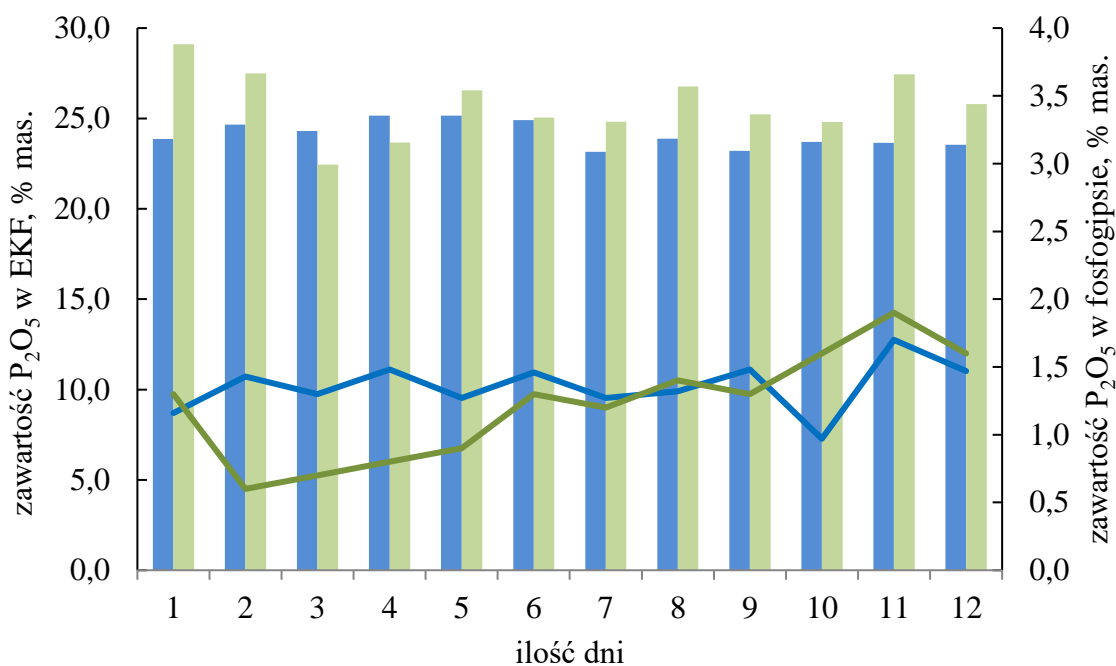
Na kolejnych wykresach (rys. 51-54) porównano zmiany analizowanych parametrów procesowych obserwowanych w kolejnych dniach pracy instalacji w zależności od rozwiązania technologicznego. Odnoszą się one, tak jak poprzednio do uzyskanych średnich wartości dobowych.



Rys. 51. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (EKF) i fosfogipsie podczas rozkładu fosforytu Maroko na ciągu D i E w kolejnych dniach pracy instalacji ( ■ – EKF D, ■ – EKF E, — – fosfogips D, — – fosfogips E)

W 12-dniowym cyklu badawczym rozkładając fosforyt marokański (rys. 51) otrzymano: w układzie wieloreaktorowym ok. 14 080 Mg ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o średnim stężeniu 25,9% mas.  $P_2O_5$ , a jednoreaktorowym ok. 16 940 Mg EKF 25,5% mas.  $P_2O_5$ . W pierwszym przypadku proces prowadzono w temperaturze 85-88°C, a w drugim w 83-86°C. Średnia dobowa zawartość ortofosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF z instalacji D mieściła się w zakresie 22,2-27,0% mas.  $P_2O_5$  i 1,4-2,6% mas.  $SO_4^{2-}$ . Natomiast w EKF z instalacji E było to odpowiednio 23,4-27,4% mas.  $P_2O_5$  i 1,3-2,6% mas.  $SO_4^{2-}$ . Zawartość fosforu całkowitego w fosfogipsie odprowadzonym z ciągu D wynosiła 0,78-2,26% mas.  $P_2O_5$ , (średnio 1,48% mas.  $P_2O_5$ ), a z ciągu E 0,79-3,36% mas.  $P_2O_5$  (średnio 1,89% mas.  $P_2O_5$ ). Wskazuje to na wyższe procesowe straty fosforu z fosforytu Maroko na linii produkcyjnej E pracującej w układzie jednoreaktorowym w porównaniu do rozwiązania z pięcioma reaktorami.

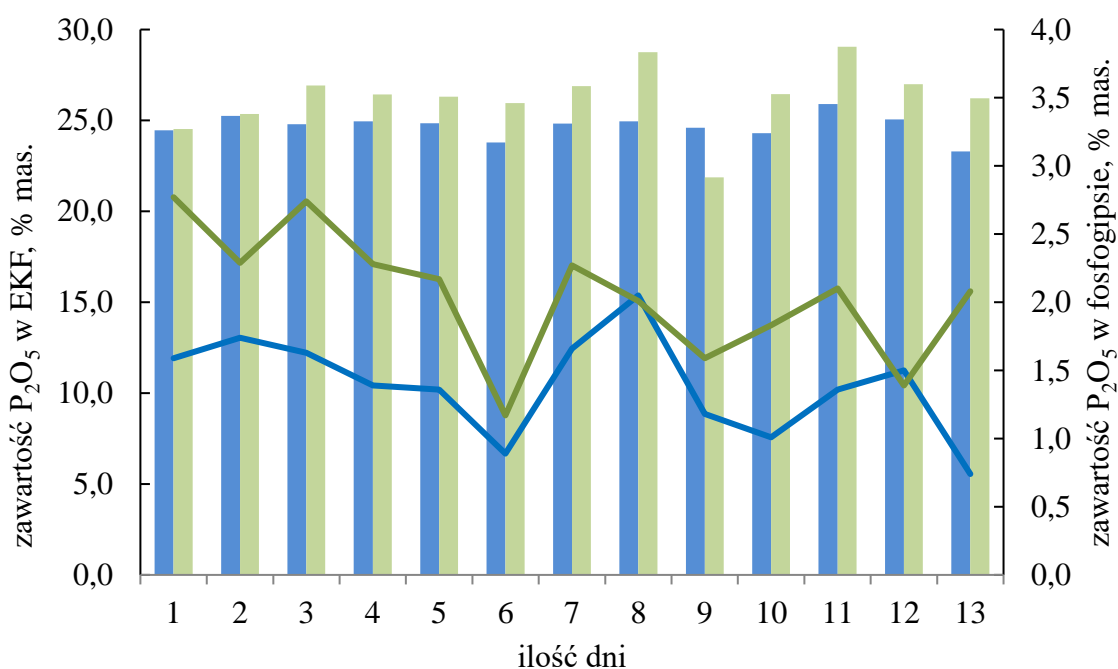




Rys. 52. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (EKF) i fosfogipsie podczas rozkładu mieszaniny fosforytów marokańsko-senegalskiej na ciągu D i E w kolejnych dniach pracy instalacji ( ■ – EKF D, ■ – EKF E, — – fosfogips D, — – fosfogips E)

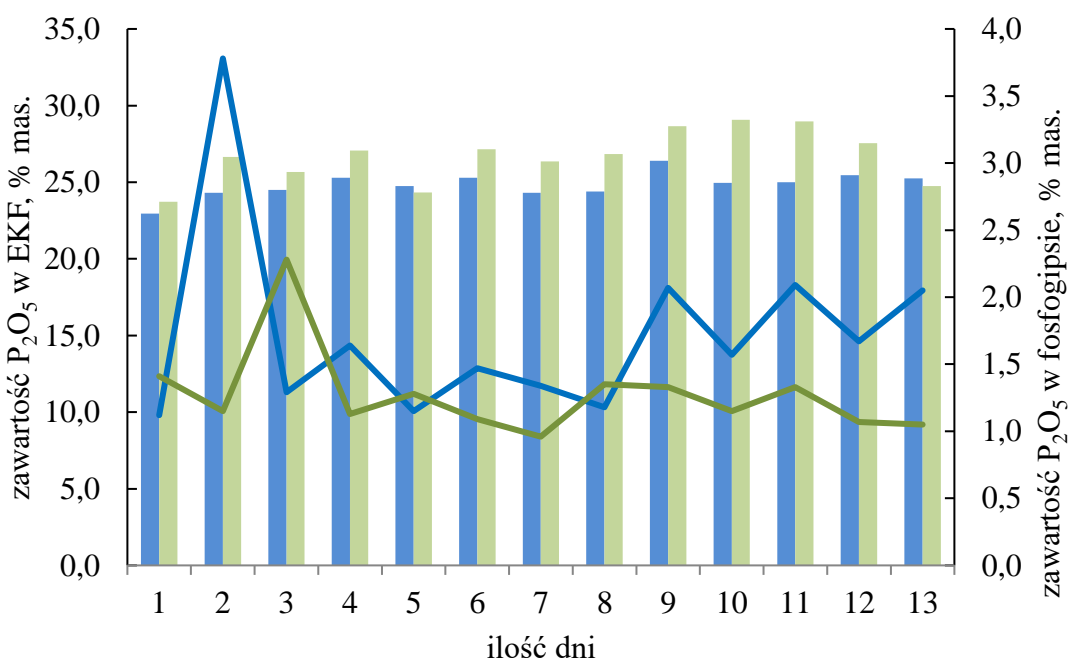
Badania dotyczące rozkładu mieszaniny fosforytu marokańskiego z senegalskim prowadzono, podobnie jak w poprzednim przypadku, przez 12 dni uzyskując w układzie wieloreaktorowym ok. 15 000 Mg ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o średnim stężeniu 24,1% mas.  $P_2O_5$ , a jednoreaktorowym odpowiednio ok. 20 900 Mg EKF 25,8% mas.  $P_2O_5$ . W obu przypadkach proces przebiegał w podobnym zakresie temperatur 83-85°C. Średnia dobową (rys. 52) zawartość ortofosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF z instalacji D mieściła się odpowiednio w zakresie 23,2-25,2% mas.  $P_2O_5$  i 1,2-3,1% mas.  $SO_4^{2-}$ . Natomiast w EKF z instalacji E było to 22,4-29,1% mas.  $P_2O_5$  i 2,1-3,0% mas.  $SO_4^{2-}$ . Zawartość fosforu całkowitego w fosfogipsie odprowadzanym z ciągu D mieściła się w zakresie 0,97-1,70% mas.  $P_2O_5$ , (średnio 1,36% mas.  $P_2O_5$ ), a z ciągu E 0,60-1,90% mas.  $P_2O_5$  (średnio 1,22% mas.  $P_2O_5$ ). Tak więc wyższą sprawność fosforanową procesu ekstrakcji mieszaniny fosforytów uzyskano rozkładając mieszaninę surowców Maroko-Senegal w jednym reaktorze niż w pięciu połączonych szeregowo. Odwrotnie niż w przypadku ekstrakcji czystego fosforytu ze złóż marokańskich.

Trzeci gatunek surowca fosforonośnego to mieszanina zmielonych fosforytów z Algierii oraz z Senegalu. Rozkład na wytypowanych ciągach produkcyjnych trwał 13 dni. Wytworzono w układzie wieloreaktorowym ok. 14 810 Mg ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o średnim stężeniu 24,7% mas.  $P_2O_5$  a jednoreaktorowym ok. 11 770 Mg EKF 26,3% mas.  $P_2O_5$  (rys. 53). W omówionych wcześniej badaniach produkcja ekstrakcyjnego kwasu fosforowego była wyższa na instalacji E niż D. Proces rozkładu mieszaniny fosforytów przebiegał w temperaturze 84-89°C w układzie wieloreaktorowym, a w jednym reaktorze w 84-86°C. W tym pierwszym przypadku średnia temperatura z całego cyklu pomiarowego była wyższa o 10°C. Średnia dobowa zawartość ortofosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF z instalacji D mieściła się w zakresie 23,3-25,9% mas.  $P_2O_5$  i 1,6-2,9% mas.  $SO_4^{2-}$ . Natomiast w EKF z instalacji E było to odpowiednio 21,9-29,1% mas.  $P_2O_5$  i 1,6-2,6% mas.  $SO_4^{2-}$ . Zawartość fosforu całkowitego w fosfogipsie odprowadzanym z ciągu D mieściła się w zakresie 0,74-2,1% mas.  $P_2O_5$ , (średnio 1,39% mas.  $P_2O_5$ ), a z ciągu E 1,17-2,77% mas.  $P_2O_5$  (średnio 2,05% mas.  $P_2O_5$ ). Wyższą sprawność fosforanową procesu ekstrakcji mieszaniny fosforytów z Algierii i Senegalu uzyskano rozkładając surowiec w pięciu reaktorach połączonych szeregowo niż w jednym. Podobnie jak w przypadku ekstrakcji fosforytu marokańskiego.



Rys. 53. Zmiany zawartości ortofosforanów(V) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (EKF) i fosfogipsie podczas rozkładu mieszaniny fosforytów pochodzenia algierskiego i senegalskiego na ciągu D i E w kolejnych dniach pracy instalacji ( ■ – EKF D, ■ – EKF E, — – fosfogips D, — – fosfogips E)

W przypadku ostatniego z surowców cykl badawczy wynosił jak poprzednio 13 dni. Wyprodukowano w układzie wieloreaktorowym ok. 14 870 Mg ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o średnim stężeniu 24,8% mas.  $P_2O_5$  a w jednoreaktorowym ok. 14 630 Mg EKF 26,7% mas.  $P_2O_5$  (rys. 54). Proces rozkładu fosforytu pochodzenia algierskiego przebiegał, w pierwszym rozwiązaniu technologicznym, w temperaturze 84-88°C a w drugim w 85-86°C. W obu sposobach średnia temperatura z całego cyklu pomiarowego była taka sama i wynosiła 85,3°C. Średnia dobowa zawartość ortofosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF z instalacji D mieściła się w zakresie 23,0-26,4% mas.  $P_2O_5$  i 1,3-2,7% mas.  $SO_4^{2-}$ . Natomiast w EKF z instalacji E było to odpowiednio 23,7-29,0% mas.  $P_2O_5$  i 2,0-2,6% mas.  $SO_4^{2-}$ . Zawartość fosforu całkowitego w fosfogipsie z ciągu D mieściła się w zakresie 1,12-3,78% mas.  $P_2O_5$ , (średnio 1,72% mas.  $P_2O_5$ ), a z ciągu E 0,96-2,28% mas.  $P_2O_5$  (średnio 1,28% mas.  $P_2O_5$ ). Wyższą więc sprawność fosforanową procesu ekstrakcji fosforytu Algier uzyskano rozkładając ten surowiec w jednym reaktorze niż w pięciu, podobnie jak w przypadku rozkładu mieszaniny fosforytów pochodzących z Maroka i Senegalu.

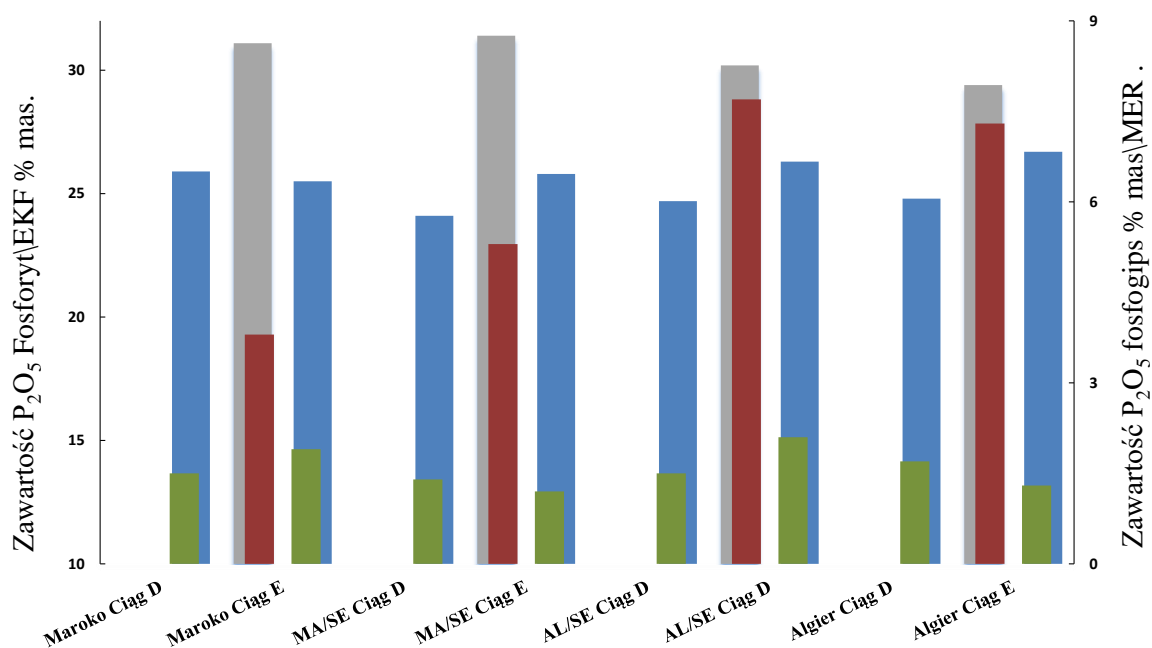


Rys. 54. Zmiany zawartości ortofosforanów w EKF i fosfogipsie podczas rozkładu fosforytu Algier na ciągu D i E w kolejnych dniach pracy instalacji ( ■ – EKF D, ■ – EKF E, — – fosfogips D, — – fosfogips E)

Na kolejnych wykresach (rys. 55 i rys. 56) porównano uzyskane dane badawcze w zależności od gatunku rozkładanego fosforytu oraz zastosowanego rozwiązania technologicznego, przy czym zaprezentowane wyniki odniesiono do wartości średnich z całego, branego pod uwagę, okresu pracy instalacji (tabela 15).

Tabela 15. Wartości średnie wyników badań laboratoryjnych EKF oraz fosfogipsu

Surowiec	EKF		Fosfogips			
	Zawartość, % mas.					
	Siarczany (VI)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
	Wartość średnia			całkowite	rozp. w wodzie	nierozpuszczalne
Maroko D	1,97	25,86	31,03	1,48	1,33	0,14
Maroko E	1,96	25,49	28,24	1,89	1,74	0,15
Maroko i Senegal D	2,21	24,10	27,81	1,36	1,09	0,27
Maroko i Senegal E	2,36	25,76	29,30	1,22	0,73	0,48
Algier i Senegal E	2,29	24,69	31,34	1,39	1,19	0,20
Algier i Senegal D	2,07	26,29	32,89	2,05	1,82	0,23
Algier D	2,25	24,83	30,86	1,72	1,46	0,27
Algier E	1,70	25,30	29,10	1,19	0,98	0,21

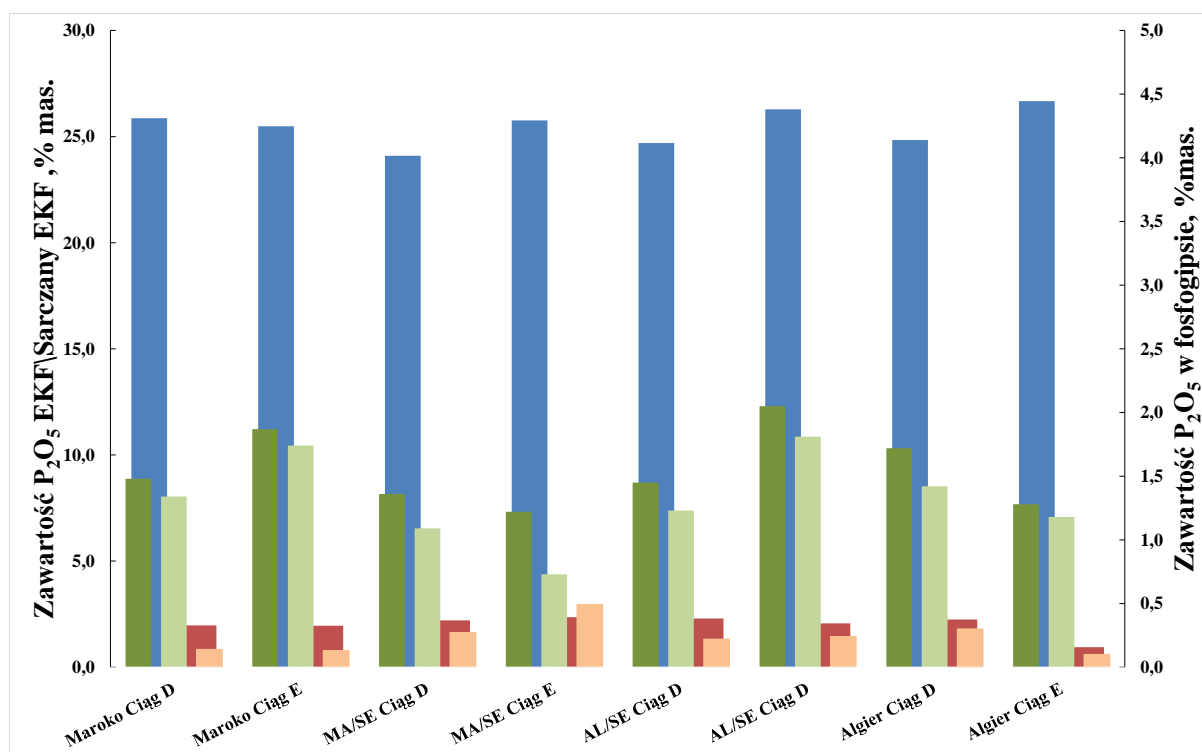


---

Rys. 55. Porównanie zawartości ortofosforanów w EKF i fosfogipsie w zależności od gatunku fosforytu i typu instalacji ( ■ –  $P_2O_5$  w EKF, ■ –  $P_2O_5$  w fosfogipsie, ■ – MER, ■ – zawartość  $P_2O_5$  w fosforycie)

Zawartość ortofosforanów w zastosowanych surowcach mieściła się w granicach 29,4-31,4% mas.  $P_2O_5$ . Fosforyt Maroko charakteryzował się najniższą wartością parametru MER – 3,8%, czyli stosunkiem sumy głównych zanieczyszczeń odniesionych do  $P_2O_5$ . Kolejno była to mieszanina fosforytów marokańsko senegalskich, czysty surowiec algierski i mieszanina algiersko senegalska, przy czym dla tych dwóch ostatnich różnice były niewielkie: odpowiednio 7,3% i 7,7%. Otrzymano ekstrakcyjne kwasy fosforowe o stężeniu w zakresie 24,1-26,7% mas.  $P_2O_5$  (rys. 55). Kwasy o wyższym stężeniu uzyskano, w trzech przypadkach na cztery, rozkładając fosforyty na instalacji pracującej w układzie jednoreaktorowym – E. Jedynie ekstrahując fosforyt marokański o niskim MER otrzymano, na obu instalacjach, EKF o zbliżonym stężeniu, tzn. 25,9% mas.  $P_2O_5$  i 25,5% mas.  $P_2O_5$ . Z przedstawionych na rys. 55 zależności wynika, iż chcąc wyprodukować EKF o wyższym stężeniu, w przypadku rozkładu fosforytów o wyższym MER, należy prowadzić proces na instalacji E. Odprowadzany na składowisko fosfogips zawierał 1,22-2,05% mas.  $P_2O_5$  całkowitego. Niestety nie znaleziono żadnej korelacji pomiędzy stratami fosforu w fosfogipsie a gatunkiem przerabianego fosforytu, stężeniem otrzymywanego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego czy układu reaktorów.

W części literaturowej pracy omówiono wpływ parametrów procesowych na straty fosforu w technologii wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, tzn. na zawartość fosforu w odpadowym fosfogipsie. Na rys. 56 porównano dane dotyczące zawartości w EKF ortofosforanów(V) i siarczanów(VI) oraz ortofosforanów(V) w fosfogipsie dla czterech fosforytów i dwóch instalacji. W przypadku fosfogipsów oprócz całkowitej w nich zawartości fosforu zamieszczono wyniki dotyczące zawartości tego składnika wynikające z niedostatecznego stopnia wymycia zaokludowanego EKF oraz z obecności w nim nieprzereagowanego ortofosforanu(V) wapnia i  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ .



Rys. 56. Porównanie zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF i fosforanów(V) w fosfogipsie w zależności od gatunku fosforytu i typu instalacji (■ –  $P_2O_5$  w EKF, ■ –  $SO_4^{2-}$  w EKF, ■ – całkowite  $P_2O_5$  w fosfogipsie, ■ –  $P_2O_5$  nieodmyte z fosfogipsu ■ –  $P_2O_5$  wbudowane w strukturę fosfogipsu i nieprzereagowany fosforyt)

Celem zestawienia wyników badań przedstawionych na rys. 56 było znalezienie zależności między zawartością fosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF a stratami fosforu w odpadowym fosfogipsie. W otrzymanych ekstrakcyjnych kwasach fosforowych stężenie ortofosforanów(V) mieściło się w zakresie 24,1-26,7% mas.  $P_2O_5$ , a siarczanów(VI) 1,8-2,4% mas.  $SO_4^{2-}$ . Zmiany zawartości w fosfogipsie trzech form fosforanów(V), przeliczone na  $P_2O_5$ , kształtowały się następująco: całkowite - 1,22-2,05% mas., rozpuszczalne w wodzie (zaokludowany EKF) - 0,73-1,81% mas. i nierozpuszczalne w wodzie (nieprzereagowany fosforan(V) wapnia i  $CaHPO_4 \times 2H_2O$ ) – 0,10-0,49% mas. Straty w fosfogipsie fosforanów(V) rozpuszczalnych w wodzie powinny być wprost proporcjonalne do ich stężenia w EKF. Niestety takiej zależności nie zaobserwowano. Nie zauważono również korelacji między zawartością w fosfogipsie fosforanów(V) nierozpuszczalnych w wodzie a branymi pod uwagę parametrami charakteryzującymi EKF. Straty fosforu wynikające z niedostatecznego rozkładu fosforytu są wprost proporcjonalne do stężenia siarczanów(VI) w EKF, a fosforu

---

wbudowanego w strukturę fosfogipsu odwrotnie proporcjonalne do ich stężenia i wprost do zawartości fosforanów(V) w EKF, co utrudnia interpretację uzyskanych wyników.

Fosfogips o niższej zawartości fosforanów(V) całkowitych i nierozpuszczalnych w wodzie otrzymano w przypadku ekstrakcji fosforytów marokańskich, ich mieszaniny z fosforytami senegalskimi oraz mieszaniny fosforytów algierskich z senegalskimi w pięciu reaktorach a fosforytu algierskiego w jednym. Dla tego ostatniego surowca sprawność fosforanowa procesu ekstrakcji w jednym reaktorze była najwyższa, gdyż fosfogips zawierał 1,28% mas.  $P_2O_5$  całkowitego i 0,10% mas.  $P_2O_5$  nierozpuszczalnego w wodzie. Natomiast fosfogips z rozkładu fosforytów marokańskich, marokańsko senegalskich oraz algiersko senegalskich na instalacji D zawierał 1,36-1,48% mas.  $P_2O_5$  całkowitego i 0,14-0,27% mas.  $P_2O_5$  nierozpuszczalnego w wodzie.

## 5. Obliczenia bilansowe

Omówione w poprzednim punkcie wyniki badań dotyczące rozkładu czterech surowców fosforonośnych (pojedynczych – Maroko, Algier i w mieszaninie z Senegalem) wykorzystano do oceny efektywności pracy obu instalacji w stosunku do standardów przyjętych w GA ZCH „Police” SA.

W tabeli 16 przedstawiono ponadnormatywny bilans uzysku/strat  $P_2O_5$  całkowitego w odprowadzonym na składowisko fosfogipsie w odniesieniu do standardu przyjętego w GA Z.CH „Police” S.A.. Przyjmuje się, że do wyprodukowania 1 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100% mas.  $H_3PO_4$ ) z surowca Marokańskiego potrzeba zużyć 2,517 Mg surowca fosforonośnego. Przerabiając ten surowiec odprowadzamy na składowisko 4,15 Mg fosfogipsu, ponieważ wyznaczona doświadczalnie liczba gipsowa dla tego procesu wynosi 1,65. Dopuszczalna obliczona zawartość ortofosforanów(V) całkowitych w procesie wynosi wtedy 1,40% mas.  $P_2O_5$ . Wszystkie wartości powyżej tej liczby to dodatkowe straty wynikające ze zwiększonej zawartości ortofosforanów(V) w odpadowym fosfogipsie, które można przeliczyć na utraconą produkcję EKF lub wykorzystany nadmiernie surowiec fosforonośny. W omawianym badaniu procesu zarówno na dla linii wieloreaktorowej (D) jak i jednoreaktorowej (E) straty są ponadnormatywne. W odniesieniu do produkcji EKF wynoszą one odpowiednio 23,07 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$  dla linii D oraz 167,49 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$  dla linii E. Natomiast biorąc pod uwagę straty fosforytu Maroko to kształtowały się one następująco: 58,08 Mg dla ciągu D i 421,57 Mg dla ciągu E. Do obliczeń poniesionych dodatkowo kosztów przyjęto średnią cenę surowca marokańskiego z 2021 roku wynoszącą

---

135\$ oraz średnią wartość dolara w tym samym roku na poziomie 3,6545 PLN. Wynosiły one odpowiednio ok. 28,6 tys. PLN i ok. 208 tys. PLN.

Tabela 17 odnosi się do bilansu oraz strat wynikających z procesu zateżnienia EKF do poziomu 42% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dopiero kwas o tym stężeniu może zostać wykorzystany do produkcji nawozów wieloskładnikowych typu MAP/DAP/NPK. W GA Z.CH „Police” S.A. standardowo przyjmuje się, że do wyprodukowania 1 Mg zateżnionego kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100% mas.) potrzeba 4,10 GJ ciepła otrzymanego z pary procesowej. Zateżnienie dla tego bilansu kalkulowane jest od wartości 25% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do 42% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Koszt 1GJ w polickich zakładach szacuje się na poziomie 60 PLN, jest to średnia cena przyjęta do raportów finansowych za cały 2021 rok. Zauważyć można, iż otrzymany EKF na linii D charakteryzował się niższą od standardu zawartością P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wynoszącą 24,74% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i w tym przypadku dla całej szarży produkcyjnej bilans strat wyniósł 217,55 GJ. Natomiast na linii E wytworzony EKF miał większą od standardu zawartość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wynoszącą 26,70% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i w tym przypadku dla całej szarży produkcyjnej bilans zysku wyniósł 1552,63 GJ. Wartościowo odpowiadało do stracie ok. 13 tys. PLN i zyskowi ok. 93 tys. PLN.



Tabela 16. Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji fosforu Maroko na instalacji D oraz E

Surowiec, ciąg	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ilość zużytego fosforu, Mg	liczba gipsowa	produkcja gipsu, Mg	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w fosfogipsie, Mg	
standard	1,00	2,517	1,65	4,15	1,40	5,81	
Maroko D	5032,60	12667,05	1,65	20900,64	1,40	292,61	
Maroko E	5964,10	15011,64	1,65	24769,21	1,40	346,77	
Surowiec, ciąg	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, Mg	bilans uzysku/strat, Mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,	bilans uzysku/strat, Mg H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	bilans uzysku/strat, Mg fosfor	bilans uzysku/strat, USD	bilans uzysku/strat, PLN
standard	1,40	-	-	-	-	135 śr. cena surowca 2021r	3,6545 śr.wartość dolara 2021r
Maroko D	1,48	309,33	-16,72	-23,07	-58,08	-7 840,53	-28 653,23
Maroko E	1,89	468,14	-121,37	-167,49	-421,57	-56 912,05	-207 985,09

Tabela 17. Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżnienia EKF Maroko do 42% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Surowiec, ciąg	ilość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w EKF, %mas.	zateżnienie, % mas.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	zużycie ciepła w parze, GJ	koszt ciepła w parze, PLN	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
standard	25,00	42,00	4,10	246,00	-	
Maroko D	24,74	42,00	4,14	248,59	5032,60	
Maroko E	26,70	42,00	3,84	230,38	5964,10	
Surowiec, ciąg	wskaźnikowe zużycie ciepła w parze, GJ	rzeczywiste zużycie ciepła w parze, GJ	bilans zysku/strat, GJ	bilans zysku/strat, PLN		
standard	-	-	-	wg. wskaźnika	w badanym procesie	zysk/strata
Maroko D	20633,66	20851,21	-217,55	1 238 019,60	1 251 072,46	-13 052,86
Maroko E	24452,81	22900,18	1552,63	1 467 168,60	1 374 010,68	93 157,92

---

W tabeli 18 przedstawiono ponadnormatywne uzyski oraz straty  $P_2O_5$  całkowitego w odprowadzanym fosfogipsie w odniesieniu do standardu przyjętego w GA Z.CH „Police” S.A. dla mieszanin fosforytów Maroko i Senegal. Przyjmuje się, że do wyprodukowania 1 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100% mas.  $H_3PO_4$ ) z mieszaniny tych surowców należy zużyć 2,509 Mg surowca fosforonośnego. Przerabiając tą mieszaninę surowcową odprowadzamy na składowisko 3,93 Mg fosfogipsu, ponieważ wyznaczona doświadczalnie liczba gipsowa dla tego procesu wynosi 1,57. Dopuszczalna obliczona zawartość ortofosforanów(V) całkowitych w fosfogipsie wynosi wtedy 1,62% mas.  $P_2O_5$ . Wszystkie wartości poniżej tej liczby to dodatkowe zyski wynikające ze zmniejszonej zawartości ortofosforanów(V) w odpadowym fosfogipsie, które można przeliczyć na dodatkową produkcję EKF lub oszczędności surowców fosforonośnych. W omawianym badaniu procesu zarówno dla linii wieloreaktorowej (D) jak i jednoreaktorowej (E) możemy zauważyć ponadnormatywne zyski. W odniesieniu do produkcji EKF wynoszą one odpowiednio 51,15 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$  dla linii D oraz 117,89 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$  dla linii E. Natomiast biorąc pod uwagę zysk mieszaniny fosforytów to wyniki kształtowały się następująco: 177,06 Mg dla ciągu D i 408,12 Mg dla ciągu E. Do obliczeń kosztów przyjęto jak w poprzednim badaniu średnią cenę mieszaniny surowców z 2021 roku wynoszącą 137,4\$ oraz średnią wartość dolara w tym samym roku. Zyski w tym przypadku wynosiły odpowiednio ok. 89 tys. PLN i ok. 205 tys. PLN.

Tabela 19 odnosi się do bilansu oraz strat wynikających z procesu zateżania EKF do poziomu 42% mas.  $P_2O_5$ . Sposób obliczania ewentualnych zysków lub strat wyliczony został identycznie jak w poprzednio badanym procesie. Zauważyć można, iż otrzymany EKF na linii D charakteryzował się niższą od standardu zawartością  $P_2O_5$  wynoszącą 24,10% mas.  $P_2O_5$  i w tym przypadku dla całej szarży produkcyjnej bilans strat wyniósł 768,73 GJ. Natomiast na linii E wytworzony EKF miał większą od standardu zawartość  $P_2O_5$  wynoszącą 25,76% mas.  $P_2O_5$  i w tym przypadku dla całej szarży produkcyjnej bilans zysku wyniósł 903,41 GJ. Wartościowo odpowiadało do stracie ok. 46 tys. PLN i zyskowi ok. 54 tys. PLN.

Tabela 18 . Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji D oraz E

Surowiec, ciąg	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ilość zużytego fosforytu, Mg	liczba gipsowa	produkcja gipsu, Mg	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w fosfogipsie, Mg	
standard	1,00	2,509	1,57	3,93	1,62	6,36	
MaSe D	4991,90	12522,22	1,57	19609,80	1,62	317,68	
MaSe E	7440,80	18665,31	1,57	29229,88	1,62	473,52	
Surowiec, ciąg	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, Mg	bilans uzysku/strat, Mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	bilans uzysku/strat, Mg H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	bilans uzysku/strat, Mg fosforyt	bilans uzysku/strat, USD	bilans uzysku/strat, PLN
standard	1,62	-	-	-	-	137,4 śr. cena surowca 2021r	3,6545 śr.wartość dolara 2021r
MaSe D	1,36	266,53	51,15	70,59	177,06	24 328,64	88 909,00
MaSe E	1,22	355,63	117,89	162,69	408,12	56 075,42	204 927,63

Tabela 19. Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżnienia EKF Maroko-Senegal do 42% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Surowiec, ciąg	ilość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w EKF, %mas.	zateżnienie, % mas.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	zużycie ciepła w parze, GJ	koszt ciepła w parze, PLN	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
standard	25,00	42,00	4,10	246,00	-	
MaSe D	24,10	42,00	4,25	255,24	4991,90	
MaSe E	25,76	42,00	3,98	238,72	7440,80	
Surowiec, ciąg	wskaźnikowe zużycie ciepła w parze, GJ	rzeczywiste zużycie ciepła w parze, GJ	bilans zysku/strat, GJ	bilans zysku/strat, PLN		
standard	-	-	-	wg. wskaźnika	w badanym procesie	zysk/strata
MaSe D	20466,79	21235,52	-768,73	1 228 007,40	1 274 130,94	-46 123,54
MaSe E	30507,28	29603,87	903,41	1 830 436,80	1 776 232,12	54 204,68

---

W tabeli 20 przedstawiono ponadnormatywne uzyski oraz straty  $P_2O_5$  całkowitego w odprowadzanym fosfogipsie w odniesieniu do standardu przyjętego w GA Z.CH „Police” S.A. dla mieszanin fosforytów Algier i Senegal. Przyjmuje się, że do wyprodukowania 1 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100% mas.  $H_3PO_4$ ) z mieszaniny wymienionych surowców należy zużyć 2,654 Mg surowca fosforonośnego. Badając ten układ surowców odprowadzono na składowisko 3,99 Mg fosfogipsu, ponieważ wyznaczona doświadczalnie liczba gipsowa dla tego procesu wynosi 1,50. Dopuszczalna obliczona zawartość ortofosforanów(V) całkowitych w fosfogipsie wynosi wtedy 1,95% mas.  $P_2O_5$ . Podobnie jak w poprzednich badaniach wszystkie wartości poniżej tej liczby to dodatkowe zyski wynikające ze zmniejszonej zawartości ortofosforanów(V) w odpadowym fosfogipsie, które można przeliczyć na dodatkową produkcję EKF lub oszczędności fosforytów. W omawianym badaniu dla linii wieloreaktorowej (D) możemy zauważyć ponadnormatywne zyski natomiast dla linii jednoreaktorowej (E) sytuacja wygląda odwrotnie. W odniesieniu do produkcji EKF zysk kształtuje się na poziomie 155,01 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$  dla linii D z kolei dla linii E poniesione straty to 24,21 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$ . Natomiast biorąc pod uwagę zysk oraz straty dla badanej mieszaniny fosforytów to kształtowały się one następująco: 411,36 Mg „in plus” dla ciągu D oraz 64,24 Mg „in minus” dla ciągu E. Do obliczeń kosztów przyjęto jak w poprzednich badaniach średnią cenę mieszaniny surowców z 2021 roku wynoszącą 137,4\$ oraz średnią wartość dolara wynoszącą 3,6545 PLN. Zyski w tym przypadku na linii D wyniosły 137 tys. PLN, natomiast straty na linii E 21,4 tys. PLN.

Tabela 21 odnosi się podobnie jak w poprzednich 2 porównaniach do bilansu oraz strat wynikających z procesu zateżania EKF, który może zostać wykorzystany bezpośrednio do produkcji nawozów. Sposób obliczania ewentualnych zysków lub strat wyliczany jest identycznie jak w poprzednio badanych procesach. Zauważono, iż otrzymany ekstrakcyjny kwas fosforowy na linii D charakteryzował się niższą od standardu zawartością  $P_2O_5$  wynoszącą 24,69% mas.  $P_2O_5$  i w tym przypadku dla całej szarży produkcyjnej bilans strat wyniósł 256,68 GJ. Natomiast na linii E wytworzony EKF miał znacznie większą od standardu zawartość  $P_2O_5$  wynoszącą 26,29% mas.  $P_2O_5$  i w tym przypadku dla całej szarży produkcyjnej bilans zysku wyniósł 855,43 GJ. Wartościowo odpowiadało to stracie ok. 15,4 tys. PLN dla linii D i zyskowi równemu 51,3 tys. PLN dla linii E.

Tabela 20. Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji D oraz E

Surowiec, ciąg	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ilość zużytego fosforytu, Mg	liczba gipsowa	produkcja gipsu, Mg	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w fosfogipsie, Mg	
standard	1,00	2,654	1,50	3,99	1,95	7,78	
AISe D	5049,70	13400,65	1,50	20141,18	1,95	392,75	
AISe E	4266,60	11322,50	1,50	17017,71	1,95	331,85	
Surowiec, ciąg	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, Mg	bilans uzysku/strat, Mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	bilans uzysku/strat, Mg H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	bilans uzysku/strat, Mg fosforyt	bilans uzysku/strat, USD	bilans uzysku/strat, PLN
standard	1,95	-	-	-	-	91,2 śr. cena surowca 2021r	3,6545 śr.wartość dolara 2021r
AISe D	1,39	280,43	112,33	155,01	411,36	37 515,75	137 101,32
AISe E	2,05	349,39	-17,54	-24,21	-64,24	-5 858,64	-21 410,40

Tabela 21. Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżniania EKF Algier-Senegal do 42% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Surowiec, ciąg	ilość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w EKF, %mas.	zateżnianie, % mas.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	zużycie ciepła w parze, GJ	koszt ciepła w parze, PLN	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
standard	25,00	42,00	4,10	246,00	-	
AISe D	24,69	42,00	4,15	249,05	5049,70	
AISe E	26,29	42,00	3,90	233,97	4266,60	
Surowiec, ciąg	wskaźnikowe zużycie ciepła w parze, GJ	rzeczywiste zużycie ciepła w parze, GJ	bilans zysku/strat, GJ	bilans zysku/strat, PLN		
standard	-	-	-	wg. wskaźnika	w badanym procesie	zysk/strata
AISe D	20703,77	20960,45	-256,68	1 242 226,20	1 257 627,30	-15 401,10
AISe E	17493,06	16637,63	855,43	1 049 583,60	998 257,79	51 325,81



---

W tabeli 22 zamieszczono ponadnormatywne uzyski  $P_2O_5$  całkowitego w odprowadzanym fosfogipsie w odniesieniu do standardu przyjętego w polickich zakładach chemicznych dla fosforytu Algier. Przyjmuje się, że do wyprodukowania 1 Mg kwasu ortofosforowego(V) (w przeliczeniu na 100% mas.  $H_3PO_4$ ) z tego fosforytu należy zużyć 2,724 Mg tego surowca. Badając ten proces odprowadzono na składowisko 4,25 Mg fosfogipsu, ponieważ wyznaczona doświadczalnie liczba gipsowa dla tego procesu wynosi 1,56. Dopuszczalna obliczona zawartość ortofosforanów(V) całkowitych w fosfogipsie wynosi wtedy 1,95% mas.  $P_2O_5$ . Podobnie jak we wcześniejszych badaniach wszystkie wartości poniżej tej liczby to dodatkowe zyski wynikające ze zmniejszonej zawartości ortofosforanów(V) w odpadowym fosfogipsie, które można przeliczyć na dodatkowe oszczędności produktu lub surowców fosforonośnych. W omawianym badaniu dla linii wieloreaktorowej (D) możemy zauważyć ponadnormatywne zyski podobnie jak dla linii jednoreaktorowej (E). W odniesieniu do produkcji EKF zysk kształtuje się na poziomie 22,51 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$  dla linii D, z kolei dla linii E odpowiednio 165,94 Mg 100% mas.  $H_3PO_4$ . Natomiast biorąc pod uwagę uzysk dla badanego przerobu fosforytu Algier to kształtował się on następująco: 61,34 Mg dla ciągu D oraz 452,09 Mg dla ciągu E. Do obliczeń kosztów przyjęto jak w poprzednich badaniach średnią cenę surowca z 2021 roku wynoszącą 69\$ oraz średnią wartość dolara również z tego samego roku. Zyski w tym przypadku dla linii D wyniosły 15,4 tys. PLN, natomiast dla linii E 114 tys. PLN.

Tabela 23 odnosi się podobnie jak w poprzednio zbadanych procesach do bilansu oraz strat wynikających z konieczności zateżania kwasu do poziomu 42% mas.  $P_2O_5$ , który dopiero w takiej formie może zostać wykorzystany bezpośrednio w produkcji nawozów wieloskładnikowych. Sposób obliczania ewentualnych zysków lub strat wyliczonot podobnie jak w poprzednio zbadanych procesach. Otrzymany ekstrakcyjny kwas fosforowy na linii D charakteryzował się niższą od standardu zawartością  $P_2O_5$  wynoszącą 24,83% mas.  $P_2O_5$  i w tym przypadku dla całej szarzy produkcyjnej bilans strat wyniósł 139,03 GJ. Natomiast na linii E wytworzony EKF miał znacznie większą od standardu zawartość  $P_2O_5$  wynoszącą 26,67% mas.  $P_2O_5$  i w tym przypadku dla całej szarzy produkcyjnej bilans zysku wyniósł 1387,78 GJ. Wartościowo odpowiadało to stracie ok. 8,3 tys. PLN i zyskowi równemu 83,3 tys. PLN.

Tabela 22. Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji fosforytu Algier na instalacji D oraz E

Surowiec, ciąg	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ilość zużytego fosforytu, Mg	liczba gipsowa	produkcja gipsu, Mg	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	dopuszczalna zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w fosfogipsie, Mg	
standard	1,00	2,724	1,56	4,25	1,80	7,65	
Algier D	5092,00	13873,10	1,56	21642,04	1,80	389,56	
Algier E	5392,80	14692,63	1,56	22920,50	1,80	412,57	
Surowiec, ciąg	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, %mas	rzeczywista zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego w fosfogipsie, Mg	bilans uzysku/strat, Mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,	bilans uzysku/strat, Mg H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	bilans uzysku/strat, Mg fosforyt	bilans uzysku/strat, USD	bilans uzysku/strat, PLN
standard	1,80	-	-	-	-	69 śr. cena surowca 2021r	3,6545 śr.wartość dolara 2021r
Algier D	1,72	373,24	16,31	22,51	61,34	4 232,47	15 467,58
Algier E	1,28	292,32	120,24	165,94	452,09	31 194,53	114 000,42

Tabela 23. Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżania EKF Algier do 42% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Surowiec, ciąg	ilość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w EKF, %mas.	zateżanie, % mas.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	zużycie ciepła w parze, GJ	koszt ciepła w parze, PLN	ilość EKF, Mg 100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
standard	25,00	42,00	4,10	246,00	-	
Algier D	24,83	42,00	4,13	247,64	5092,00	
Algier E	26,67	42,00	3,84	230,56	5392,80	
Surowiec, ciąg	wskaźnikowe zużycie ciepła w parze, GJ	rzeczywiste zużycie ciepła w parze, GJ	bilans zysku/strat, GJ	bilans zysku/strat, PLN		
standard	-	-	-	wg. wskaźnika	w badanym procesie	zysk/strata
Algier D	20877,20	21016,23	-139,03	1 252 632,00	1 260 973,83	-8 341,83
Algier E	22110,48	20722,70	1387,78	1 326 628,80	1 243 361,82	83 266,98

## 6. Propozycja wdrożenia

W tabeli 24 pokazano zestawiony zbiorczy bilans zysku i strat z badanych procesów na linii wieloreaktorowej D oraz jednoreaktorowej E w odniesieniu do kosztów związanych z procesem zateżania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego oraz z ponadnormatywnymi stratami ortofosforanów(V) w odprowadzonym fosfogipsie.

Analizując tabelę zauważyć można iż, najbardziej niekorzystnym finansowo okazał się proces rozkładu surowca Maroko na instalacji E, straty w odniesieniu do założonej w GA ZCH „Police” SA standardowej produkcji wyniosły prawie 115 tys. PLN, związane były one z ponadnormatywną zawartością całkowitych ortofosforanów(V) w odprowadzonym fosfogipsie. Drugi niekorzystny finansowo przebadany proces to rozkład czystego surowca Maroko na instalacji wieloreaktorowej D. Straty w procesie produkcji EKF wyniosły ok. 41,7 tys. PLN, wyniknęły one w większym stopniu, z ponadnormatywnych strat fosforu w fosfogipsie niż z niższego stężenia otrzymanego EKF w stosunku do przyjętego standardu.

Tabela 24. Bilans zysku i strat w badanych procesach rozkładu surowców fosforonośnych

badany surowiec	wytypowana instalacja produkcyjna	bilans zysku/strat zateżanie, PLN	bilans zysku/strat surowce, PLN	suma zysków/strat
Maroko	D	-13 052,86	-28 653,23	-41 706,09
Maroko	E	93 157,92	-207 985,09	-114 827,16
MaSe	D	-46 123,54	88 909,00	42 785,46
MaSe	E	54 204,68	204 927,63	259 132,31
AlSe	D	-15 401,10	137 101,32	121 700,22
AlSe	E	51 325,81	-21 410,40	29 915,41
Algier	D	-8 341,83	15 467,58	7 125,75
Algier	E	83 266,98	114 000,42	197 267,40

Kolorem niebieskim oznaczono najbardziej korzystne i rekomendowane do wdrożenia przebadane procesy rozkładu fosforytów dla wytypowanych instalacji. Najbardziej efektywnym pod względem kosztów dla G.A Z.CH. „Police” S.A. okazał się proces, w którym ekstrakcji kwasem siarkowym(VI) poddawano mieszaninę surowców z Maroka i Senegalu na instalacji jednoreaktorowej. W etapie zateżania EKF do 42%

---

mas.  $P_2O_5$  udało się obniżyć koszty o ok. 54 tys. PLN oraz ograniczono straty finansowe z tytułu zawartości ortofosforanów(V) w odprowadzanym fosfogipsie o ok. 205 tys. PLN. Sumaryczny zysk wyniósł ok. 259 tys. PLN.

Kolejnym rekomendowanym rozwiązaniem jest proces rozkładu fosforytu Algier na instalacji E (jednoreaktorowa). W odniesieniu do standardowo przyjętych założeń produkcyjnych korzyści na etapie zateżania EKF wyniosły ok. 83 tys. PLN, natomiast ze względu na mniejszą zawartość ortofosforanów(V) w odprowadzanym fosfogipsie zysk wyniósł 114 tys. PLN. Sumarycznie zyski osiągnęły wartość ok. 197 tys. PLN.

Trzeci efektywny finansowo proces przerobu fosforytów to rozkład mieszaniny surowców pochodzących z Algieru i Senegalu na instalacji wieloreaktorowej D. W procesie tym nie udało się osiągnąć zysków z etapu zateżania EKF do zakładanego stężenia 42% mas.  $P_2O_5$ . Osiągnięto straty na poziomie 15,4 tys. PLN, które udało się zrekompensować w etapie ewakuacji odpadowego fosfogipsu. Z uwagi na zmniejszoną w nim, w porównaniu do standardowej produkcji, zawartość ortofosforanów(V) osiągając zysk na poziomie 137,1 tys. PLN. Łącznie w tym badanym rozwiązaniu udało się ograniczyć koszty produkcji o 121,7 tys. PLN.

Analizując pozostałe 3 badane procesy dotyczące przerobu fosforytów z Maroka i Senegalu na instalacji D, Algieru i Senegalu na instalacji E oraz Algieru na instalacji E, w odniesieniu do standardowych kosztów produkcji, wykazano zyski osiągnięte głównie ze zmniejszonej zawartości ortofosforanów(V) w odprowadzanym fosfogipsie (układ surowców Maroko i Senegal na instalacji wieloreaktorowej oraz surowiec Algierski na instalacji jednoreaktorowej). Natomiast w przypadku mieszaniny surowców z Algierii i Senegalu badanych w układzie jednego reaktora osiągnięto zyski z tytułu ograniczenia kosztów związanych z procesem zateżania EKF do poziomu 42% mas.  $P_2O_5$ .

## **7. Wnioski**

Zbadano wpływ typu układu technologicznego reaktorów na sprawność rozkładu 4 surowców fosforonośnych stosowanych w GA Z Ch „Police” SA, tzn. na właściwości otrzymywanego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i odpadowego fosfogipsu.

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że:

- 
1. Kształt oraz rozmiar kryształów dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia ma znaczny wpływ na zawartość całkowitych ortofosforanów(V) w ewakuowanym fosfogipsie, czyli na straty fosforu w procesie ekstrakcji fosforytów.
  2. Ekstrakcyjny kwas fosforowy o zbliżonym stężeniu można uzyskać, niezależnie od układu reakcyjnego, ale w przypadku rozkładu fosforytu o niskiej zawartości głównych zanieczyszczeń, czyli o niskim MER. Natomiast chcąc otrzymać EKF o wyższym stężeniu z fosforytów o wyższym MER – bardziej zanieczyszczonych, należy prowadzić proces na instalacji E w reaktorze zbudowanym z komory centralnej i komór peryferyjnych.
  3. Najwyższą sprawność fosforanową procesu ekstrakcji uzyskano ekstrahując fosforyt algierski w jednym reaktorze, mimo iż był to surowiec o wysokim MER. Wytworzono EKF o najwyższym stężeniu (26,7% mas.  $P_2O_5$ ), i odprowadzono na składowisko fosfogips zawierający 1,28% mas.  $P_2O_5$  całkowitego i 0,10% mas.  $P_2O_5$  nierozpuszczalnego w wodzie.
  4. Rekomendowanym surowcem do przerobu na instalacji D (5 reaktorów) pod kątem sprawności fosforanowej procesu jest surowiec marokańsko senegalski, ponieważ zawartość całkowitego  $P_2O_5$  w odprowadzanym fosfogipsie była najniższa i kształtowała się na poziomie 1,36% mas. Kolejno, biorąc pod uwagę ten parametr, zaleca się zastosowanie surowca mieszaniny algiersko senegalskiej i czystego fosforytu marokańskiego.
  5. Surowcami rekomendowanymi do wykorzystania na instalacji E (układ jednoreaktorowy) są mieszanina fosforytów marokańsko senegalskich i czysty surowiec algierski (w fosfogipsie 1,22-1,28% mas.  $P_2O_5$  całkowitego), przy czym w tym drugim przypadku stężenie otrzymanego EKF było wyższe. Pozostałych surowców, tzn. marokańskich oraz mieszaniny algiersko senegalskiej nie powinno się przerabiać w tej instalacji ze względu na straty procesowe oraz związane z tym koszty nadmiernego korzystania ze środowiska.
  6. Jednak we wszystkich rozważanych przypadkach należy brać pod uwagę, nie tylko straty fosforanów(V) w fosfogipsie, lecz także stężenie  $P_2O_5$  w produkowanym EKF oraz wartość MER wyjściowych surowców. Im wyższa zawartość ortofosforanów(V) w EKF tym niższe zapotrzebowanie na energię konieczną do zatężenia tego kwasu do 40-52% mas.  $P_2O_5$  oraz im wyższa zawartość zanieczyszczeń w surowcu tym niższa czystość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

---

7. Na podstawie wykonanych obliczeń bilansowych, z uwzględnieniem wskaźników przyjętych w GA ZCh „Police”, SA, biorąc pod uwagę zawartość fosforu w odprowadzanym fosfogipsie oraz ortofosforanów(V) w surowym EKF stwierdzono, że zysk związany z kosztami: zakupu surowców łącznie z kosztami zateżania EKF można osiągnąć od największego do najniższego wdrażając roztwarzanie:

- na instalacji wieloreaktorowej kolejno: AlSe>MaSe>Al,
- a na jednoreaktorowej kolejno: MaSe>Al>AlSe,
- natomiast sumarycznie rekomendowana kolejność jest następująca:  
MaSe/E>Al/E>AlSe/D>MaSe/D>AlSe/E>Al/D

---

## Spis literatury

1. Phosphoric acid. Chemical Economics Handbook, IHS Markit, 2021
2. Czuba R., Praca zbiorowa, Nawożenie mineralne roślin uprawnych, Z.Ch."POLICE", Police 1996
3. Gorlach E., Mazur T., Chemia rolna. Podstawy żywienia i zasady nawożenia roślin, PWN, Warszawa 2001
4. Slack A. V., Phosphoric acid, Marcel Dekker, INC, New York, 1968
5. Becker P., Phosphate and phosphoric acid, Marcel Dekker, INC, New York, 1989
6. Kociołek-Balawejder E., i inni, Technologia chemiczna nieorganiczna - wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, 2013
7. Hignett T. P., Fertilizer Manual, International Fertilizer Development Center, Alabama 7 1985
8. Nielssen F. T., Manual of Fertilizer Processing, Marcel Dekker, INC, New York, 1987
9. Fertilizer Manual, Kluwer Academic Publishers, 1998
10. A contemporary snapshot, Phosphorous Potassium, nov-dec, 1995, 27-37
11. Low-grade rock and mining wastes, Phosphorous Potassium, 169, 1990, 28-36
12. New phosphate purification process, Phosphorous Potassium, 183, 1993, 39-40
13. Magnesium – a nuisance element, Phosphorous Potassium, `91, 1994, 33-36
14. El Bamiki R., Raji O., Ouabid M., Elghali A., Yazami O. K., Bodinier J.L. Phosphate Rocks: A Review of Sedimentary and Igneous Occurrences in Morocco, Minerals, 11, 2021, 1-23
15. Tikpangii K. M., Olonkwoh S. S., Major Oxides and Trace Elements Composition of Phosphate Bearing Sedimentary Rocks from Sokoto, Northwest Nigeria, American Journal of Environmental Protection, 3, 2015, 106-111
16. Sabiha-Javied, Mehmood T., Chaudhry M.M., Tufail M., Irfan N., Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan, Microchemical Journal, 91, 2009, 94-99
17. Mc Clellan G.H. and Lehr J.R, Impurities of Phosphate Rock – Good or Bad, Proceedings of the Annual Meeting Fertilizer Industry Round Table, 32, 1982, 238-253
18. Mc Clellan G.H., Minearology of Carbonate Fluoroapatites, Journal of the Geological Society, 137, 1980, 675-681
19. Use of phosphate rocks for sustainable Agriculture, Food and Agriculture Organization of the UNITED NATIONS, Rome, 2004
20. Phosphate Rock. Chemical Economics Handbook, IHS Markit, 2021
21. Podraza Z., Krupa-Żuczek K., Wzorek Z., Technologie otrzymywania kwasu fosforowego(V), Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej, 108, 2011, 185-196
22. Cichy, B. Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego - Foresight technologiczny, IChN w Gliwicach, Gliwice, 2012
23. Łuczowska D., Kuźdzał E., Cichy B., Badania reaktywności fosforytów, Przemysł Chemiczny, 95, 2016, 1538-1541
24. Barisić D., Lulić S., Miletić P., Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters, Water Research, 26, 1992, 607-611
25. U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2014, U.S. Geological Survey, 2014, 119
26. Biegańska J., Piątkowska E., Pała A., Technologie zagospodarowania odpadów z procesów przeróbki surowców fosforowych, Instytut Techniki Górniczej KOMAG, Gliwice 2013, 89-97



- 
27. Dokumentacja wewnętrzna GA Z.CH „Police” S.A
  28. Gabała Cz., Rokita J., Kończyk T., Przegląd metod produkcyjnych ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z uwzględnieniem perspektywnego rozwoju przemysłu krajowego, Prace Naukowe ITNiNM PWr, PWT, Wrocław, 1989, 3 – 12
  29. Gilmour R., Phosphoric Acid. Purification, Uses, Technology and Economics, CRC Press 2014
  30. Otton A., Wilkinson G., Gaus P. L., Chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010
  31. Bielański A., Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012
  32. Sioren H., The Nitrophosphate Process – An Alternative Route to Phosphate Fertilizer, Proceeding of an International Workshop, Edited by Schultz J. J., IFDC, Floryda 1992, 223-229
  33. Phosphate processing update, Phosphorous Potassium, 183, 1993, 34-38
  34. Muhammad Ashraf Khan et al. Phosphoric Acid Manufacturing Through Hydrochloric Acid Route by Solvent Extraction, Journal Chemical Society Pakistan, 35, 2013, 144-146
  35. Schorr M, Valdez B, Zlatev R, Stocycheva M. Phosphate ore processing for phosphoric acid production; classical and novel technology. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 119, 2010, 125–129
  36. Praca zbiorowa, Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych Amoniaków\_Kwasów i Nawozów Sztucznych, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2005
  37. Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers, European IPPC Bureau, Seville, August 2007
  38. Dahlgren S. E., Physico-Chemical Background of Phosphoric Acid Manufacture by Wet Processes, Acta Polytechnica Scanddinavica., 271, 1960, 3-15
  39. Van der Sluis S., A Clean Technology Phosphoric Acid Process, Delft University Press, 1987
  40. Tariq F. et al., On the Modelling of Phosphate Rock Acidulation Process, Journal of King Saud University – Engineering Sciences, 5, 1993, 243-255
  41. Tariq F. et al., Process Technology for Phosphoric Acid Production in Saudi Arabia, Journal of King Saud University – Engineering Sciences, 4, 1992, 239-255
  42. Phosphoric Acid: Choosing a Process, Phosphorous Potassium, 269, 1989, 32-35
  43. Schroeder J., Zieliński S., Skudlarska W., Tendaj B., Fizykochemiczne podstawy ekstrakcyjnych procesów wytwarzania kwasu fosforowego, Przemysł Chemiczny, 49, 1970, 471-475
  44. Van Lierde N., L. Beckers L., Plant profitability improvement thanks to production team and engineering offices synergy: a case study in Prayon production site, Procedia Engineering, 138, 2016, 174-183
  45. Abdel-Aal E. A., et al., Increasing the filtration rate of phosphogypsum using surfactant, Hydrometallurgy, 85, 2007, 53-58
  46. Fu H, Jia C, Chen Q, Jiang G., Calcium sulfate polymorph evolution dominated by competitive nucleation in gypsum metastable zone, Journal of Crystal Growth, 2017, 470, 143-148
  47. Kurowski S., Method for producing phosphoric acid, Pat. WO 118470, 2006
  48. Ishihara T., et al, Process for the production of phosphoric acid at a high concentration and a gypsum byproduct of improved quality, Pat. US 3653826, 1972

- 
49. Davister A. L., et al., Continuous process for preparing phosphoric acid and calcium sulphate, Pat. US 4777027, 1988
  50. Ohkoba T., et al., Process for the production of highly concentrated phosphoric acid, Pat. US 4797265, 1989
  51. Yisheng Feng et al, Method of preparing wet process phosphoric acid, Pat. US 7172742, 2007
  52. Papadopoulou A. I., Seferlis P., Generic modelling, design and optimization of industrial phosphoric acid production processes, Chemical Engineering and Processing, 2009, 48, 493-506
  53. Schroeder J., Skudlarska W., Tendaj B., Zieliński S., Nowoczesne metody wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w procesie dwuwodnianowym, Przemysł Chemiczny, 1971, 50, 417-322
  54. Phosphoric acid by the NKK-Lummus processes, Phosphorous Potassium, 66,1971, 43-46
  55. Zieliński S., Półwodzianowo – dwuwodzianowa metoda wytwarzania kwasu fosforowego, ocena i perspektywy, Przemysł Chemiczny, 1984, 62, 66 – 68
  56. El Moussaouiti M., et al., R. Boistelle, A. Bouhaouss, J.P. Klein, Crystalization of calcium sulphate hemihydrate in concentrated phosphoric acid solutions, Chemical Engineering Journal, 68,1997, 123-130
  57. Gobbitt J. M., Yara Hemihydrate (HH) and Hemidihydrate (HDH) Processes for Phosphoric Acid Production, Procedia Engineering, 46, 2012, 143-153
  58. Sullivan M., J.J Kohler J. J., Grinstead J. H., Solubility of  $\alpha$  – Calcium Sulfate Hemihydrate in 40, 45, 50, and 55% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Phosphoric Acid Solutions at 80, 90, 100, and 110oC, Journal of Chemical and Engineering Data, 3, 1988, 367-370
  59. Dorozhkin S. V., Fundamentals of the wet-process phosphoric acid production. 2. Kinetics and mechanism of CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O surface crystallisation and coating formation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 36, 1997, 467 -473
  60. Ore' F. N., et al., Hemihydrate type process for phosphoric acid manufacture using additive to improve filterability, Pat. US 4220630, 1980
  61. Crozier B. T., Fisons Hemihydrate process – a decade of energy saving, IFA Technical Conference Kallithea Greece, October 1982, 17/1-23
  62. Dorozhkin S. V., Dissolution Kinetics of Single Fluoroapatite Crystals in Phosphoric Acid Solution under Conditions of the Wet-Process Phosphoric Acid Production, Journal fur praktische chemie, 338, 1996, 620-626
  63. Wing J. H., The HEMI ERA in phosphoric acid, American Institute of Chemicals Engineers, 2006
  64. Hoxha A., et al., Dihydrate-Hemohydrate Process for Producing Phosphoric Acid, Pat. US 0120020, 2014
  65. Method for producing phosphoric acid, Pat. WO 118470, 1005
  66. Fati D., Hoxha A., Dihydrate-hemihydrate process for producing phosphoric acid, Pat. KR 20127015594, 2012
  67. Mitsui Toatsu Chemicals, MT-50 Hemihydrate-Dihydrate Phosphoric acid Process, Phosphorous Potassium, 157, 1988, 30-???
  68. HDH process technology for phosphoric acid production, Phosphorous and Potassium, 214, 1998, 38-42
  69. Agarwal S.S, Murugaperumal S., HDH process technology for phosphoric acid production, Phosphorous and Potassium, 1998, 38-42
  70. Singh N. B., Middendorf B., Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystalization, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53, 2007, 57-77

- 
71. Schoreder J., W. Skudlarska, B. Tendaj, S. Zieliński, Nowoczesne metody wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w procesach półwodzianowo – dwuwodzianowych, półwodzianowych i anhydrytowych, *Przemysł Chemiczny*, 50, 1971, 487-491
  72. Hignet T. P., Production of Wet-Process Phosphoric Acid, *Proceedings of the Second International Congress on Phosphorus Compounds*, Boston, 1980, 401-429
  73. Gabryel H., Wpływ zanieczyszczeń nieorganicznych na krystalizację siarczanu wapniowego w ekstrakcyjnym procesie wytwarzania kwasu fosforowego, *Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin*, 1974
  74. Głabisz U., Gabryel H., Wpływ związków glinu i fluoru na krystalizację gipsu w dwuwodzianowym procesie wytwarzania kwasu fosforowego, *Przemysł Chemiczny*, 52, 1973, 293
  75. Gabryel H., Głabisz U., Wpływ kompleksów fluorkowych na krystalizację fosfogipsu, *Przemysł Chemiczny*, 55, 1976, 148
  76. Gabryel H., Głabisz U., Wpływ pierwiastków ziem rzadkich na krystalizację gipsu w dwuwodzianowym procesie wytwarzania kwasu fosforowego, *Przemysł Chemiczny*, 53, 1974, 350
  77. Hamdona S. K., Al Hadad U. A., Crystalization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions, *Journal of Crystal Growth*, 299, 2007, 146-151
  78. Rashad M. M., et al., Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions, *Journal of Crystal Growth*, 267, 2004, 372-379
  79. Dang, H. Wie, Z. Zhu, J. Wang, The influence of impurities on phosphoric acid, *Journal of Crystal Growth*, 307, 2007, 104-111
  80. Grzmil B., Kic B., Zienkiewicz M., Podolak A., Badania wpływu jakości surowców na zawartość zanieczyszczeń w surowym ekstrakcyjnym kwasie fosforowym, *Przemysł Chemiczny*, 90, 2011, 1535-1540
  81. Kruger A, Focke W, Kwela Z, Fowles R., Effect of ferrous and ferric iron impurities on the crystallization of gypsum and sludge formation in wet-process phosphoric acid., *Chemical Engineering Communications*, 189, 2002, 684-690
  82. Peng, Y., Samrane, K., Zhu, Z., Braatz, R., Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate during Phosphoric Acid Production in the Presence of Magnesium Ions, *AIChE Annual Meeting, San Francisco*, 656a, 2016, 722-724
  83. Zhilong Zhua, et al., Crystallization of Calcium Sulphate during Phosphoric Acid Production: Modeling Particle Shape and Size Distribution, *Procedia Engineering*, 138, 2016, 390-402
  84. Islaam Anouar et al., Effect of phosphate quality on foam generation during the phosphoric acid production process, *Physicochemical Problems Mineral Processing*, 57, 2021, 48-57
  85. Fernandes N. J., Galvao M. A., *Effect of Impurities on the Phosphoric Acid Process*,; Trans Tech Publications, Switzerland 2012;
  86. Lehr J. R., Frazier A. W., Smith J. P., Precipitated Impurities in Wet-Process Phosphoric Acid, *Journal Agricultural Food Chemistry*, 14, 1966, 27-33
  87. Kic B., Grzmil B., Światłowski P., Żurek O., Badania wpływu zanieczyszczeń na konwersję dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia do półwodzianu, *Przemysł Chemiczny*, 91, 2012, 779-783
  88. Górecki H., Metale ciężkie w nawozach fosforowych i wieloskładnikowych, *Przemysł Chemiczny*, 28, 1990, 5
  89. Theys T., Fati D., Schrevels O., Tarnowska A., Zienkiewicz M., From lab to plant: first industrial experience of the new high efficiency dihydrate hemihydrate process

- 
- (DA-HF) process, *Procedia Engineering*, 83, 2014, 181-187
90. Salas B. V., et al., *Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions*, Published by INTECH, 2017
91. Mu X., et al., Effects of Impurities on CaSO<sub>4</sub> Crystallization in the Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O System, *ACS Omega*, 4, 2019, 12702- 12710
92. Hasson D., Addai-Mensah J., Metcalfe J., Filterability of gypsum crystallized in phosphoric acid solutions in the presence of ionic impurities, 29, 1990, 867-875
93. Schroeder J., Tendaj B., Skudlarska W., Zieliński S., Rozpuszczalność i warunki krystalizacji siarczanu wapniowego podczas produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, *Przemysł Chemiczny*, 50, 1971, 783-787
94. Gilbert R. L., Stability of calcium sulfate Hydrates in wet process phosphoric acid, I and EC Process Design and Development, 9, 1967, 371-374
95. Gilbert R. L., Crystallization of gypsum in wet process phosphoric acid, I and EC Process Design and Development, 5, 1966, 388-391
96. Bauer, R.A., Vidon B.P, The Uginé Kuhlmann Pressure Process, *Chemical Engineering Progress*, 74, 1978, 68-69
97. Cameron, G.M., Nolan P.D., and Shaw K.R. The CIL Process for Acid Manufacture, *Chemical Engineering Progress*, 74, 1978, 47-50
98. Boumnijel I., Ben Amor, H., Chtara Ch., Effect of calcinated and activated perlite on improving efficiency of dihydrate process for phosphoric acid, *International Journal of Mineral Processing*, 125, 2013, 112–117
99. Connelly E. M., et al, Crystal modification in wet process phosphoric acid production, Pat. US, 5009873, 1991
100. Fu H, Jia C, Chen Q, Jiang G., Calcium sulfate polymorph evolution dominated by competitive nucleation in gypsum metastable zone, *Journal of Crystal Growth*, 470, 2017, 143-148
101. J. Schroeder J., *Technologia związków fosforowych*, PWN, Warszawa 1955
102. Praca zbiorowa, *Technologia związków fosforowych*, PWT, Warszawa 1958
103. A single tank phosphoric acid reactor for today's higher costs and lower rock quality, *Phosphorus Potassium*, 97, 1978, 42-46
104. Leyshon D., Phosphoric acid technology at lagre – Part I, *Phosphorus Potassium*, 221, 1999, 55-59
105. Leyshon D., Phosphoric acid technology at lagre – Part II, *Phosphorus Potassium*, 224, 1999, 19-25
106. Leyshon D., Phosphoric acid technology, *Phosphorus Potassium*, 212, 1997, 25-31
107. Martinez J. L., Belle W.D., Raytheon's isothermal reactor process, *Phosphorus Potassium*, 211, 1997, 45-50
108. Foskor's challenging acid expansion project, *Fertilizer International*, 194, 2003, 59-67
109. Prayon displays its phosphate technology and operations, *Phosphorus Potassium*, 174, 1991, 38-42
110. Popovici N., *Reactor for Phosphoric Acid Production*. Pat. US 4 205 046, 1980
111. *Process and apparatus for producing phosphoric acid*, Pat. EP 1 574 476, 2005
112. Agarwa S. S., Murugaperumal I. S., Reactors, agitators and filters for phosphoric acid plants, *Phosphorus Potassium*, 174, 1991, 23-37
113. Clean, White Phosphogypsum and a Way to Use it, *Phosphorus and Potassium*, 172, 1991, 28-32
114. Schroeder J., Górecki H., Kuzko A., Pawełczyk A., Górecka H., Minimalizacja strat P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, *Prace Naukowe ITNiM PWr*, 15, 1979, 67-76

- 
115. Fernando R., et al., *Recovery of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> values from phosphoric acid hemihydrate crystal*, Pat US 4853201, 1989
  116. Jouraiphy R., et al., Separation of phosphoric acid sludge: effect of flocculation on settling and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recovery rates, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 56, 2020, 759-771
  117. Rivoirard L, Jouannic M., Tiberghien Ph, Developments and improvements to UCEGO filter, *Phosphorus Potassium*, 147, 1987, 33-36
  118. Leyshon D., Horizontal belt filtration Part 1, *Phosphorus Potassium*, 194, 1994, 23-34
  119. Leyshon D., Horizontal belt filtration Part 2, *Phosphorus Potassium*, 196, 1995, 21-28
  120. Smith P., Filter sizing techniques, *Phosphorus Potassium*, 1995, 25-31
  121. Leyshon D., Phosphoric acid technology at large – Part II, *Phosphorus Potassium*, 224, 1999, 19-25
  122. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004
  123. PN-85 C-84092
  124. BN-75/6014-05
  125. Instruction manual fluoride electrodes, Orion Research Incorporated, Cambridge 1973
  126. Poradnik Chemika Analityka, Tom 2, *Analiza Instrumentalna*, WNT, Warszawa 1998
  127. PN-EN 1236:1999
  128. BA 310POL Polarizing microscope instruction manual, [https://www.microscopeworld.com/images/Manuals/BA310Pol\\_EPI-Eng\\_20062012.pdf](https://www.microscopeworld.com/images/Manuals/BA310Pol_EPI-Eng_20062012.pdf)

---

## Spis rysunków

Rys. 1	Stopień uwodnienia siarczanu(VI) wapnia w zależności od temperatury i stężenia kwasu ortofosforowego(V).....	22
Rys. 2	Schematyczny wykres rozpuszczalności siarczanu(VI) wapnia w pulpie kwasu ortofosforowego(V).....	25
Rys. 3	Zależność wskaźnika kształtu kryształów fosfogipsu od stężenia siarczanów(VI) w mieszaninie reakcyjnej .....	29
Rys. 4	Izotermie rozpuszczalności siarczanów(VI) wapnia w kwasie ortofosforowym(V) w temperaturze 80°C.....	31
Rys. 5	Izotermie rozpuszczalności siarczanów(VI) wapnia w kwasie fosforowym w temperaturze 25°C .....	31
Rys. 6	Reaktor Dorr-Oliver.....	33
Rys. 7	Reaktor Fisons.....	35
Rys. 8	Reaktor w procesie Prayon Mark IV	36
Rys. 9	Reaktor UCB-PSG .....	38
Rys. 10	Reaktor Rhone-Poulenc.....	39
Rys. 11	Tunezyjski reaktor SIAPE.....	39
Rys. 12	Schemat produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą dwuwodnianową .....	41
Rys. 13	Schemat instalacji Dorr-Oliver do roztwarzania fosforytów w jednym reaktorze.....	41
Rys. 14	Wewnętrzny i zewnętrzny obrotowy filtr bębnowy.....	42
Rys. 15	Schemat filtru taśmowo-komorowego.....	43
Rys. 16	Filtr Prayona .....	44
Rys. 17	Schemat blokowy produkcji ekstrakcyjnego kwasu ortofosforowego (V) w GA Z.CH. „Police” S.A [16].....	47
Rys. 18	Uproszczony schemat produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą dwuwodnianową.....	50
Rys. 19	. Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji D w średniej temperaturze 86°C instalacji .....	58
Rys. 20	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji D.....	59
Rys. 21	Kryształy fosfogipsu z 6 doby produkcyjnej, Maroko, instalacja D.....	59
Rys. 22	Kryształy fosfogipsu z 8 doby produkcyjnej, Maroko, instalacja D.....	60
Rys. 23	Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji E w średniej temperaturze 85°C instalacji .....	61

Rys. 24	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Maroko na instalacji E.....	64
Rys. 25	Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej, Maroko, instalacja E.....	65
Rys. 26	Kryształy fosfogipsu z 12 doby produkcyjnej, Maroko, instalacja E.....	65
Rys. 27	Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji D w średniej temperaturze 85°C.....	68
Rys. 28	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji D .....	69
Rys. 29	Kryształy fosfogipsu z 10 doby produkcyjnej, MaSe, instalacja D.....	70
Rys. 30	Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej, MaSe, instalacja D.....	70
Rys. 31	Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji E w średniej temperaturze 84°C.....	74
Rys. 32	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji E 84°C .....	74
Rys. 33	Kryształy fosfogipsu z 3 doby produkcyjnej, MaSe, instalacja E.....	75
Rys. 34	Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej, MaSe, instalacja E.....	76
Rys. 35	Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji D w średniej temperaturze 86°C .....	79
Rys. 36	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji D .....	79
Rys. 37	Kryształy fosfogipsu z 8 doby produkcyjnej , AlSe, Instalacja D.....	80
Rys. 38	Kryształy fosfogipsu z 8 doby produkcyjnej , AlSe, Instalacja D.....	81

Rys. 39	Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji E w średniej temperaturze 85°C .....	83
Rys. 40	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji E .....	84
Rys. 41	Kryształy fosfogipsu z 9 doby produkcyjnej , AlSe, instalacja E.....	85
Rys. 42	Kryształy fosfogipsu z 11 doby produkcyjnej , AlSe, instalacja E.....	85
Rys. 43	Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Algiero na instalacji D w średniej temperaturze 85°C .....	88
Rys. 44	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Algier na instalacji D .....	88
Rys. 45	Kryształy fosfogipsu z 2 doby produkcyjnej , Algier, instalacja D.....	89
Rys. 46	Kryształy fosfogipsu z 3 doby produkcyjnej , Algier, instalacja D.....	90
Rys. 47	Zmiany zawartości fosforanów(V) i siarczanów (VI) w EKF podczas rozkładu fosforytu Algier na instalacji E w średniej temperaturze 85°C instalacji .....	93
Rys. 48	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) całkowitych oraz rozpuszczalnych w wodzie wraz z wilgotnością ewakuowanego fosfogipsu podczas rozkładu fosforytu Algier na instalacji E.....	93
Rys. 49	Kryształy fosfogipsu z 3 doby produkcyjnej , Algier, instalacja E.....	94
Rys. 50	Kryształy fosfogipsu z 7 doby produkcyjnej , Algier, instalacja E.....	94
Rys. 51	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (EKF) i fosfogipsie podczas rozkładu fosforytu Maroko na ciągu D i E.....	96
Rys. 52	Zmiany zawartości ortofosforanów(V) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (EKF) i fosfogipsie podczas rozkładu mieszaniny fosforytów marokańsko-senegalskiej na ciągu D i E.....	97
Rys. 53	.Zmiany zawartości ortofosforanów(V) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (EKF) i fosfogipsie podczas rozkładu mieszaniny fosforytów pochodzenia algierskiego i senegalskiego na ciągu D i E.....	98
Rys. 54	Zmiany zawartości ortofosforanów w EKF i fosfogipsie podczas rozkładu fosforytu Algier na ciągu D i E .....	99



---

Rys. 55 Porównanie zawartości ortofosforanów w EKF i fosfogipsie w zależności od gatunku fosforytu i typu instalacji .....	100
Rys. 56 Porównanie zawartości fosforanów(V) i siarczanów(VI) w EKF i fosforanów(V) w fosfogipsie w zależności od gatunku fosforytu i typu instalacji .....	102

---

## Spis tabel

Tabela 1.	Zdolności produkcyjne kwasu ortofosforowego(V) w latach 2011-2020 w poszczególnych rejonach świata .....	10
Tabela 2.	Zawartość składników głównych oraz zanieczyszczeń w surowcach fosforonośnych .....	12
Tabela 3.	Światowa zdolność wydobycia fosforytów w latach 2016–2021.....	13
Tabela 4.	Światowe rezerwy fosforytów w rok.....	13
Tabela 5.	Charakterystyka głównych surowców fosforonośnych importowanych przez Grupę Azoty ZCH „Police” S.A.....	15
Tabela 6.	Charakterystyka surowców fosforonośnych .....	49
Tabela 7.	Wyniki badań rozkładu fosforytu Maroko na instalacji wieloreaktorowej.....	57
Tabela 8.	Wyniki badań rozkładu fosforytu Maroko na instalacji jednoreaktorowej .....	63
Tabela 9.	Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji wieloreaktorowej.....	67
Tabela 10.	Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji jednoreaktorowej .....	73
Tabela 11.	Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji wieloreaktorowej .....	78
Tabela 12.	Wyniki badań rozkładu mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji jednoreaktorowej.....	82
Tabela 13.	Wyniki badań rozkładu fosforytu Algier na instalacji wieloreaktorowej .....	87
Tabela 14.	Wyniki badań rozkładu fosforytu Algier na instalacji jednoreaktorowej.....	92
Tabela 15.	Wartości średnie wyników badań laboratoryjnych EKF oraz fosfogipsu .....	100
Tabela 16.	Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji fosforytu Maroko na instalacji D oraz E .....	105
Tabela 17.	Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżania EKF Maroko do 42% mas. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	106
Tabela 18.	Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji mieszaniny fosforytów Maroko i Senegal na instalacji D oraz E .....	108
Tabela 19.	Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżania EKF Maroko-Senegal do 42% mas. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	109
Tabela 20.	Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji mieszaniny fosforytów Algier i Senegal na instalacji D oraz E .....	111
Tabela 21.	Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżania EKF Algier-Senegal do 42% mas. P <sub>2</sub> .....	112

---

Tabela 22. Bilans uzysku/strat w procesie ekstrakcji fosforytu Algier na instalacji D oraz E .....	114
Tabela 23. Bilans uzysku/strat związanych z procesem zateżania EKF Algier do 42% mas. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	115

---

**Spis stosowanych skrótów w niniejszej pracy:**

- EKF – ekstrakcyjny kwas fosforowy
- MaSe – mieszanina fosforytów Maroko i Senegal
- AlSe – mieszanina fosforytów Algier i Senegal