

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

**Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych,
Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych**

Wersja II



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu
Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
na zamówienie
Ministra Środowiska

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

Opracowanie:

Zespół Specjalistów Technicznej Grupy Roboczej ds. Przemysłu Chemicznego

Przewodniczący TGR
Andrzej Krześlak

Kierownik Zespołu Specjalistów
(*Dr inż. Andrzej Biskupski*)

Koordynatorzy :
Marian Maciejewski
Tomasz Małek

Współautorzy:
(lista zamieszczona na następnej stronie)

Współautorzy:

1. dr inż. Janusz CWALINA (rozdział 5.1.)
2. dr inż. Henryk GABRYEL (rozdziały 5.4, 5.8, 5.10)
3. mgr inż. Leszek GNIADK (rozdział 5.2.)
4. prof.dr hab.inż. Henryk GÓRECKI (rozdziały 5.4., 5.8)
5. dr hab. inż. Piotr GRZESIAK (rozdział 5.3)
6. dr inż. Ryszard GRZYBEK (rozdziały 5.5, 5.6, 5.7)
7. mgr inż. Małgorzata GÓRECKA (rozdziały 5.9, 5.10)
8. mgr inż. Sławomir LITWIN (rozdziały 5.9, 5.10)
9. dr inż. Przemysław MALINOWSKI (rozdziały 5.6, 5.7)
10. mgr inż. Andrzej PIECHOTA (rozdziały 5.9, 5.10)
11. mgr inż. Witold PLISZCZYŃSKI (rozdziały 5.6, 5.13)
12. mgr inż. Michał RUS (rozdział 5.9)
13. mgr inż. Ireneusz SZCZEPAŃSKI (rozdział 5.5)
14. prof.dr hab.inż. Andrzej URBANEK (rozdział 5.9)
15. mgr inż. Jan WYGANOWSKI (rozdział 5.9)
16. dr inż. Andrzej BISKUPSKI (rozdziały 1-4; 5.4-5.13; 6)

1. PRZEDMIOT OPRACOWANIA

Przedmiotem opracowania jest technologia wytwarzania grupy wielkotonażowych wyrobów przemysłu chemicznego, obejmującej amoniak, kwasy azotowy, siarkowy i fosforowy oraz nawozy mineralne wytwarzane na bazie wymienionych półproduktów. Ponadto opracowanie zawiera informacje na temat wytwarzania soli magnezu i wapnia stosowanych jako nawozy mineralne (azotan i siarczan magnezu oraz azotan wapnia) oraz związków chemicznych wytwarzanych ubocznie przy produkcji wyżej wymienionych produktów. Są to związki chemiczne, które mogą być stosowane jako nawozy (np. azotan sodu) lub też nie mają zastosowania nawozowego (np. związki chemiczne fluoru) a ich wytwarzanie służy przede wszystkim ochronie środowiska. Umownie, część przemysłu będącą przedmiotem niniejszego opracowania będziemy nazywali przemysłem nawozowym (GRUPA LVIC-AAF-LARGE VOLUME INORGANIC CHEMICALS, AMMONIA, ACIDS and FERTILIZERS INDUSTRIES – umownie PRZEMYSŁ NAWOZOWY), mimo, iż znaczące ilości poszczególnych jego wyrobów są wykorzystywane również do innych celów.

Zgodnie z duchem Dyrektywy IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) przemysł chemiczny, w tym nawozowy, powinien wytwarzać swoje produkty przy wysokim poziomie ochrony środowiska. W pierwszej kolejności powinny być ograniczane wszelkie emisje do powietrza, wód powierzchniowych gleby w miejscu ich powstawania. W przypadkach, gdy jest to niemożliwe należy zastosować takie rozwiązania technologiczne (na ogół nie wchodzące w skład głównego ciągu technologicznego), które umożliwią minimalizację emisji. Stosowane w naszym kraju technologie wytwarzania produktów przez przemysł nawozowy w różnym stopniu oddziałują na środowisko. W tej części przemysłu chemicznego daje się wyróżnić instalacje, które bez stosowania dodatkowych rozwiązań spełniają wszelkie wymogi dotyczące środowiska naturalnego jak również instalacje, które tych wymogów nie są w stanie spełnić bez zastosowania dodatkowych rozwiązań typu „końca rury”.

Rozpatrując zagadnienia uciążliwości przemysłu nawozowego dla środowiska naturalnego nie można pominąć problematyki szeroko rozumianej jakości wyrobów przemysłu nawozowego. Oczywiście najkorzystniejszy stan byłby taki gdyby udało się zapewnić wysoką jakość produktów przy zapewnieniu wysokiego poziomu ochrony środowiska.

Ustawa o nawozach i nawożeniu reguluje sprawy w zakresie wprowadzania nawozów do obrotu i ich stosowania oraz zapobiegania zagrożeniom dla ludzi i zwierząt i dla środowiska, które mogą powstać w wyniku obrotu i stosowania nawozów. Ustawa o nawozach i nawożeniu reguluje także zagadnienia dotyczące agrochemicznej obsługi rolnictwa. Powyższa ustawa definiuje nawóz jako produkt przeznaczony do dostarczania roślinom składników pokarmowych i zwiększania żyzności gleb. Rozróżnia się następujące rodzaje nawozów: mineralne, naturalne, organiczne i organiczno-mineralne. Spośród wymienionych rodzajów nawozów przedmiotem niniejszego opracowania jest tylko pierwszy ich rodzaj – nawozy mineralne. Z tekstu Ustawy o nawozach i nawożeniu wynika, że jej przedmiotem nie jest sam proces wytwarzania nawozów lecz szeroko rozumiane ich użytkowanie. Ustawa precyzuje natomiast wymagania jakościowe dla nawozów wprowadzonych do obrotu. Dotyczą one składu chemicznego nawozów (np. zawartość składników pokarmowych, ich przyswajalność, zawartość zanieczyszczeń, itp.) a także ich cech fizycznych (np. retencja oleju dla nawozów typu saletry amonowej). Część wymagań jakościowych jest przejawem troski ustawodawcy o dobro nabywcy nawozu (np. rentowność produkcji), część o dobro uprawianych roślin a część o dobro środowiska. Z tych powodów, w dalszej części opracowania będą również wykorzystywane informacje wynikające z Ustawy o nawozach i nawożeniu.

2. ŹRÓDŁA INFORMACJI

Podczas opracowywania niniejszego dokumentu wykorzystano serię opracowań sygnowanych przez European Fertilizer Manufacturer's Association (EFMA [1-3]), opracowania sygnowane przez Biuro Unii Europejskiej ds. BAT [4,5], materiały konferencji krajowych poświęcone zagadnieniom wdrażania nowego Prawa Ochrony Środowiska, w tym w szczególności wdrażaniu Dyrektywy IPPC [6-8]. Wykorzystywano także najważniejsze krajowe wydawnictwa zwarte poświęcone tym zagadnieniom [9-10] oraz najistotniejsze informacje z Ustawy o nawozach i nawożeniu [11]. Do oceny stanu technologii wytwarzania nawozów i półproduktów do ich wytwarzania wykorzystano także dane uzyskane z poszczególnych zakładów wytwarzających te produkty [12] oraz Ustawę Prawo Ochrony Środowiska [13].

Wykaz wykorzystywanych, podstawowych źródeł informacji:

1. EFMA, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, 1995.
2. EFMA, Guidance for the Compilation of Safety Data Sheets for Fertilizer Materials, 1996.
3. EFMA, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, 2000.
4. European Commission, Directorate – General JRC Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies (Seville), Technologies for Sustainable Development European IPPC Bureau, IPPC, Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilizers Industries, Draft May 2003.
5. European Commission, Directorate – General JRC Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies (Seville), Technologies for Sustainable Development European IPPC Bureau, IPPC, Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilizers Industries, Draft March 2004.
6. Chemeko Sp.z o.o., ITNiNM PWr., Instytut Ochrony Środowiska, Seminarium „Najlepsze Dostępne Techniki w przemyśle nawozów sztucznych, Ciechocinek, 7-8.06.2001.

7. Polska Izba Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców, Stowarzyszenie Inżynierów Techników Przemysłu Chemicznego Chemicznego/Tarnów, Materiały Konferencji „Trendy Ekorozwoju w Przemysle Chemicznym w świetle integracji z Unią Europejską, Krynica, 13-15.05.2002 r., 14-16.05.2003 r., 19-21.05.2004 r.
8. Sekretariat Programu „Odpowiedzialność i Troska”, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, Politechnika Wrocławska, Regionalny Ośrodek Badań i Dokumentacji Zabytków w Toruniu, Chemeko Sp. z o.o., Materiały I i II Międzynarodowej Konferencji „Forum Ekologiczne Branży Chemicznej”, Toruń 8-10.10.2003 r., i 13-15.10.2004 r.
9. Polska Izba Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców, Sekretariat Programu „Odpowiedzialność i Troska”, Normy emisyjne i produktowe oraz najlepsze dostępne techniki (BAT) w przemyśle chemicznym, Wymagania prawa międzynarodowego, Warszawa – Włocławek, 2000 r.,
10. Polska Izba Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców, Sekretariat Programu „Odpowiedzialność i Troska”, Pozwolenie Zintegrowane, Włocławek – Toruń, 2004 r.
11. Ustawa z dnia 26.07.2000 r. o nawozach i nawożeniu, Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej Nr 89 poz. 991, 24.10.2000 r. wraz z nowelizacjami i aktami wykonawczymi.
12. Materiały źródłowe uzyskane od poszczególnych producentów nawozów i półproduktów do ich wytwarzania.
13. Ustawa z dnia 27.04.2001 r., Prawo Ochrony Środowiska, Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej Nr 62, poz. 627

W tym rozdziale podano tylko te źródła informacji, które mają charakter ogólny, dotyczą całości przemysłu nawozowego. Omawiając technologie poszczególnych produktów wytwarzanych przez przemysł nawozowy podano także uzupełniające źródła informacji dostępne w kraju.

3. CEL I ZAKRES STOSOWANIA DOKUMENTU

Głównym celem Dyrektywy IPPC jest poprawa stanu środowiska naturalnego przy równoczesnym zachowaniu warunków sprzyjających prowadzeniu działalności gospodarczej, w tym także w obszarze przemysłu chemicznego. Wprowadzenie tej Dyrektywy powinno spowodować ujednoczenie podejścia do korzystania ze środowiska na obszarze całej Unii Europejskiej co powinno przyczynić się do wyrównania warunków konkurencji. Pojęciami, które mają podstawowe znaczenie przy implementacji Dyrektywy są: Najlepsze Dostępne Techniki (Best Available Technique – BAT) oraz Pozwolenie Zintegrowane. Założeniem dokumentu dotyczącego szeroko rozumianego przemysłu nawozowego było przedstawienie stanu technologii wytwarzania nawozów i półproduktów do ich wytwarzania w naszym kraju, na tle stanu technologii wytwarzania tych produktów, do którego powinniśmy dążyć, przedstawionego w kolejnych dokumentach sygnowanych przez EFME i agendy KOMISJI EUROPEJSKIEJ (proponując BAT i BREFS). Przedstawione opracowanie powinno być przydatne zarówno dla wnioskujących o pozwolenie zintegrowane jak również dla organów, które są odpowiedzialne za wydawanie tych zezwoleń. Powinno przyczynić się do staranniejszego przygotowania wniosków, powinno także przyczynić się do trafniejszych decyzji co do możliwości osiągnięcia w przyszłości stanu określonego w dokumentach referencyjnych BAT. Niniejsze opracowanie zawiera kryteria, którymi powinni kierować się zarówno wnioskujący o uzyskanie pozwolenia zintegrowanego jak i władze odpowiedniego szczebla administracji, odpowiedzialne za wydanie pozwolenia zintegrowanego. Mimo iż głównym celem Dyrektywy IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) jest troska o stan środowiska naturalnego, celem niniejszego dokumentu jest także utrzymanie niezbędnego potencjału produkcyjnego naszego przemysłu nawozowego przez wskazanie dystansu jaki dzieli nasz przemysł nawozowy od standardów które powinny być zachowane przy tego typu produkcji.

4. INFORMACJE OGÓLNE DOTYCZĄCE PRZEMYSŁU NAWOZOWEGO W POLSCE

Wytwarzaniem nawozów mineralnych i półproduktów do ich wytwarzania na skalę wielkoprzemysłową zajmuje się w Polsce 10 zakładów. Są to: ANWIL S.A. (amoniak, kwas azotowy, saletra amonowa i inne stałe nawozy zawierające azotan amonu), Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” S.A. (amoniak, kwas azotowy, mocznik, nawozy stałe zawierające azotan amonu, nawozy płynne – klarowne typu RSM, roztwory saletrzano-mocznikowe), Zakłady Azotowe „PUŁAWY” S.A. (amoniak, kwas azotowy, kwas siarkowy, mocznik, saletra amonowa, nawozy typu RSM), Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach (amoniak, kwas azotowy, kwas siarkowy, nawozy stałe zawierające azotan amonu, RSM, nawozy płynne zawierające azotany sodu, wapnia i magnezu), Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A. (amoniak, kwas siarkowy, kwas fosforowy, mocznik, nawozy azotowo-fosforowe na bazie fosforanów amonu, nawozy fosforowo-potasowe na bazie fosforanów wapnia i soli potasowej, nawozy azotowo-fosforowo-potasowe z ewentualną zawartością innych składników pokarmowych na bazie fosforanów amonu, fosforanów wapnia, siarczanu amonu, mocznika, soli potasowej, siarczanu potasu, magnezu i związków chemicznych mikroelementów), Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFOR” Sp. z o.o. (kwas siarkowy, kwas fosforowy, superfosfat potrójny, superfosfat wzbogacony, nawozy wieloskładnikowe mieszane, nawozy wieloskładnikowe kompleksowe na bazie częściowo rozłożonych fosforytów), Zakłady Chemiczne „LUBOŃ” Sp. z o.o. (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy wieloskładnikowe na bazie częściowo rozłożonych fosforytów, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy mieszane), Zakłady Chemiczne „SIARKOPOL” Tarnobrzeg Sp. z o.o. (kwas siarkowy, superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy wieloskładnikowe na bazie częściowo rozłożonego fosforytu, nawozy mieszane, siarkę granulowaną, nawozy na bazie moczniko-superfosfatu - USP – urea superphosphate, nawozy na bazie częściowo rozłożonych surowców węglanowych, Fabryka Nawozów Fosforowych „UBOCZ” (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego soli potasowej i siarczanu amonu, nawozy mieszane) oraz FOSFAN S.A. (dawniej Szczecińskie Zakłady Nawozów Fosforowych „SUPERFOSFAT” S.A.) (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, nawozy wieloskładnikowe na bazie fosforytu częściowo

rozłożonego, nawozy wieloskładnikowe na bazie mączek fosforytowych, wieloskładnikowe nawozy ogrodnicze bezchlorkowe). Oprócz zakładów o profilu nawozowym duże ilości półproduktu do ich wytwarzania, czyli kwasu siarkowego, wytwarzają huty. Są to: Huta „GŁOGÓW” I i II, Huta „LEGNICA” oraz Zakłady Górniczo-Hutnicze „BOLESŁAW”. W naszym kraju wytwarza się duże ilości siarczanu amonu, którego znaczenie jako nawozu wzrasta ze względu na deficyt siarki w glebie. Przeważająca część siarczanu amonu jest wytwarzana ubocznie przy produkcji kaprolaktamu. (Zakłady Azotowe „PUŁAWY”, Zakłady Azotowe w Tarnowie –Mościcach.S.A.) pozostała część jest produktem ubocznym wytwarzanym w koksowniach (Zakłady Koksochemiczne „ZDZIESZOWICE”, inne koksownie). Zagadnienia związane z produkcją tego nawozu również zostały omówione również niniejszym opracowaniu. Oprócz wymienionych 10 zakładów przemysłu nawozowego, zdolnych do wytwarzania powyżej kilkuset tysięcy ton nawozów na rok kilka innych zakładów wytwarza nawozy specjalistyczne w mniejszych ilościach. Są to: Zakłady Chemiczne „ZŁOTNIKI” S.A. (siarczan i azotan magnezu, azotan wapnia), Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A. (siarczan magnezu, azotan wapnia), INTERMAG Sp. z o.o. z Osieka koło Olkusza (siarczan magnezu, specjalistyczne nawozy płynne), Zakłady Chemiczne „ORGANIKA-SARZYNA” S.A. (azotan wapnia) i ADIPOL Sp. z o.o. (azotan potasu i azotan wapnia) oraz ARCOP Sp. z o.o. (siarczan magnezu).

Do grupy zakładów, które wytwarzają nawozy specjalistyczne należy zaliczyć INCO VERITAS S.A. (nawozy stałe wieloskładnikowe i płynne nawozy specjalistyczne), Instytut Nawozów Sztucznych (nawóz wieloskładnikowy ogrodniczy „AZOFOSKA”, płynne nawozy specjalistyczne – INSOL, INSOMIX, itp., wieloskładnikowe nawozy zawieszinowe do upraw rolniczych) oraz szereg innych zakładów.

W niniejszym poradniku omówiono także zagadnienia dotyczące produktów wytwarzanych ubocznie w przemyśle nawozowym. Są to zagadnienia dotyczące wytwarzania azotanu i azotynu sodu, kwasu fluorowodorowego oraz innych związków fluoru.

5. INFORMACJE SZCZEGÓŁOWE DOTYCZĄCE PRZEMYSŁU NAWOZOWEGO W POLSCE I JEGO ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO NATURALNE

W tej części opracowania przedstawiono dane dotyczące technologii wytwarzania poszczególnych nawozów mineralnych, półproduktów do ich wytwarzania a także wybranych produktów wytwarzanych ubocznie przy wymienionych rodzajach produkcji. Całość przedstawionych informacji podzielono na części w następujący sposób:

1. Amoniak
2. Kwas azotowy,
3. Kwas siarkowy,
4. Kwas fosforowy,
5. Nawozy stałe zawierające azotan amonu,
6. Mocznik,
7. Nawozy płynne wytwarzane w skali wielkotonażowej,
8. Nawozy wieloskładnikowe wytwarzane na bazie kwasu fosforowego,
9. Superfosfaty i nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatów, nawozy na bazie częściowo rozłożonych fosforytów i mączek fosforytowych, nawozy na bazie mocznikowanego superfosfatu (USP),
10. Kwas fluorowodorowy i inne związki fluoru otrzymywane ubocznie przy produkcji kwasu fosforowego oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych,
11. Sole wapnia, magnezu, sodu i potasu rozpuszczalne w wodzie o przeznaczeniu nawozowym,
12. Częściowo rozłożone minerały węglanowe wapnia i magnezu do celów nawozowych,
13. Siarczan amonu.

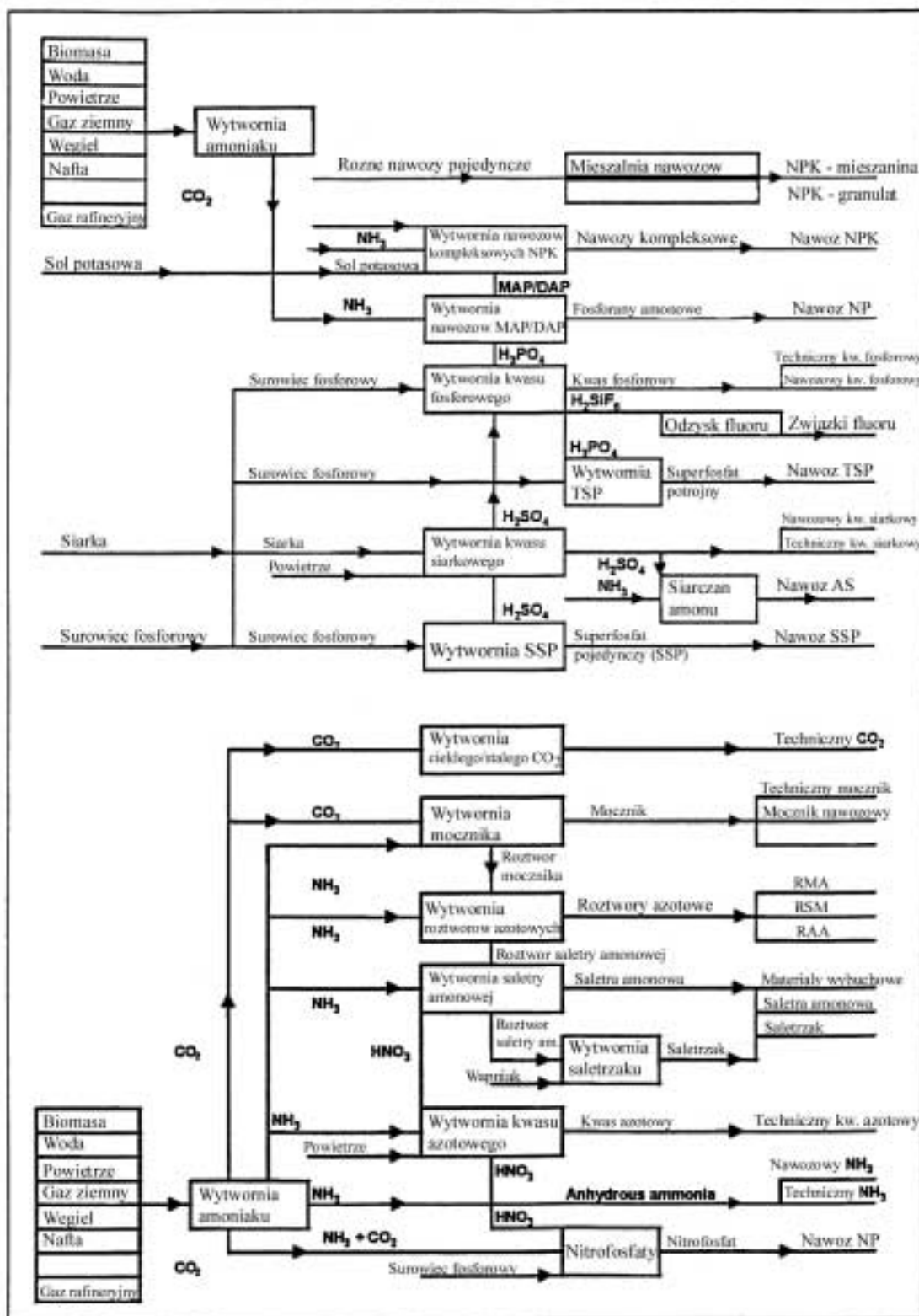
Do produkcji nawozów mineralnych półproduktów do ich wytwarzania mogą być stosowane różne surowce. Te same surowce mogą być przetwarzane w produkty różnymi metodami, przy wykorzystaniu różnych procesów operacji jednostkowych oraz różnych surowców pomocniczych. Istnieje zatem wiele różnych możliwości wytwarzania poszczególnych produktów wytwarzanych, w szeroko rozumianym, przemyśle nawozowym.

Na rys. 5.1. przedstawiono schematycznie powiązania surowce – półprodukty – produkty dla całego przemysłu nawozowego, zgodnie z ostatnim draftem BREF-ów. Jak widać przedstawiony układ jest bardzo złożony, a w krajowym przemyśle nawozowym tylko

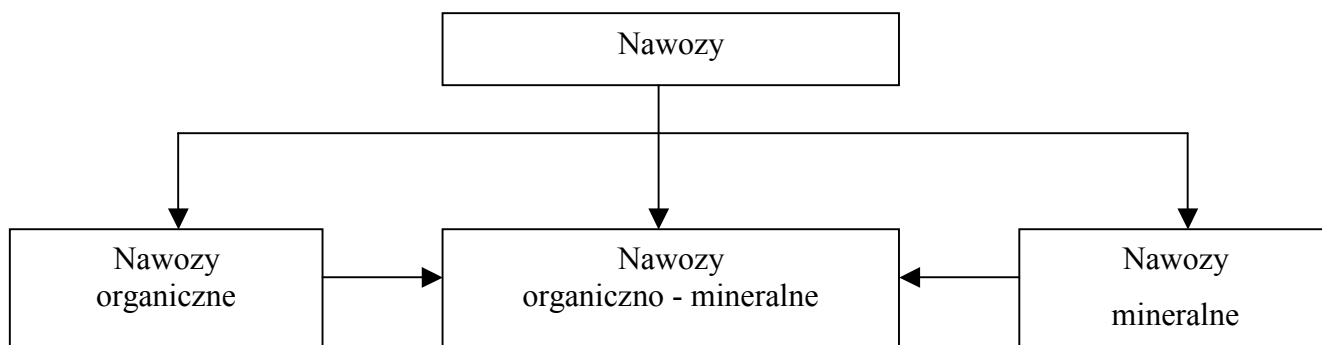
część przedstawionych możliwości jest realizowana. Również w światowym przemyśle niektóre wykazane na rys. 5.1. powiązania nie znajdują odzwierciedlenia w rzeczywistości i należy je traktować jako alternatywne rozwiązania przyszłościowe. Należy jednak podkreślić, że w naszym przemyśle występują także dodatkowe powiązania nie ujęte w powyższym schemacie. Występuje także szereg produktów odmiennych składach, co świadczy o działalności innowacyjnej naszego przemysłu.

Na rys. 5.2. – 5.5. przedstawiono schematy dotyczące klasyfikacji nawozów według różnych sposobów. Należy podkreślić, że celem niniejszego opracowania było zebranie najważniejszych informacji dotyczących tylko jednego rodzaju nawozów – nawozów mineralnych zwanych także sztucznymi. Niekiedy stosuje się także pojęcie – nawozy nieorganiczne, ale ściśle stosowane to pojęcie nie obejmowałoby mocznika. Ze względu na zawartość składników pokarmowych można wyróżnić dwie główne (pod względem masy produktów) grupy nawozów - nawozy pojedyncze i wieloskładnikowe. Nawozy wieloskładnikowe mogą mieć charakter nawozów kompleksowych (wynik procesu otrzymywania nawozów z wykorzystaniem reakcji chemicznych) lub nawozów mieszanych (wynik zmieszania cząstek produktów otrzymywanych niezależnie). Podział nawozów ze względu na zawartość składników pokarmowych, zgodnie z Ustawą o nawozach i nawożeniu, jest znacznie bardziej złożony niż ilustrują to rys. 5.3 i rys. 5.4. Niemniej dla potrzeb niniejszego opracowania jest wystarczający, gdyż opracowanie to dotyczy nawozów pojedynczych i wieloskładnikowych, które ewentualnie mogą zawierać także mikroelementy.

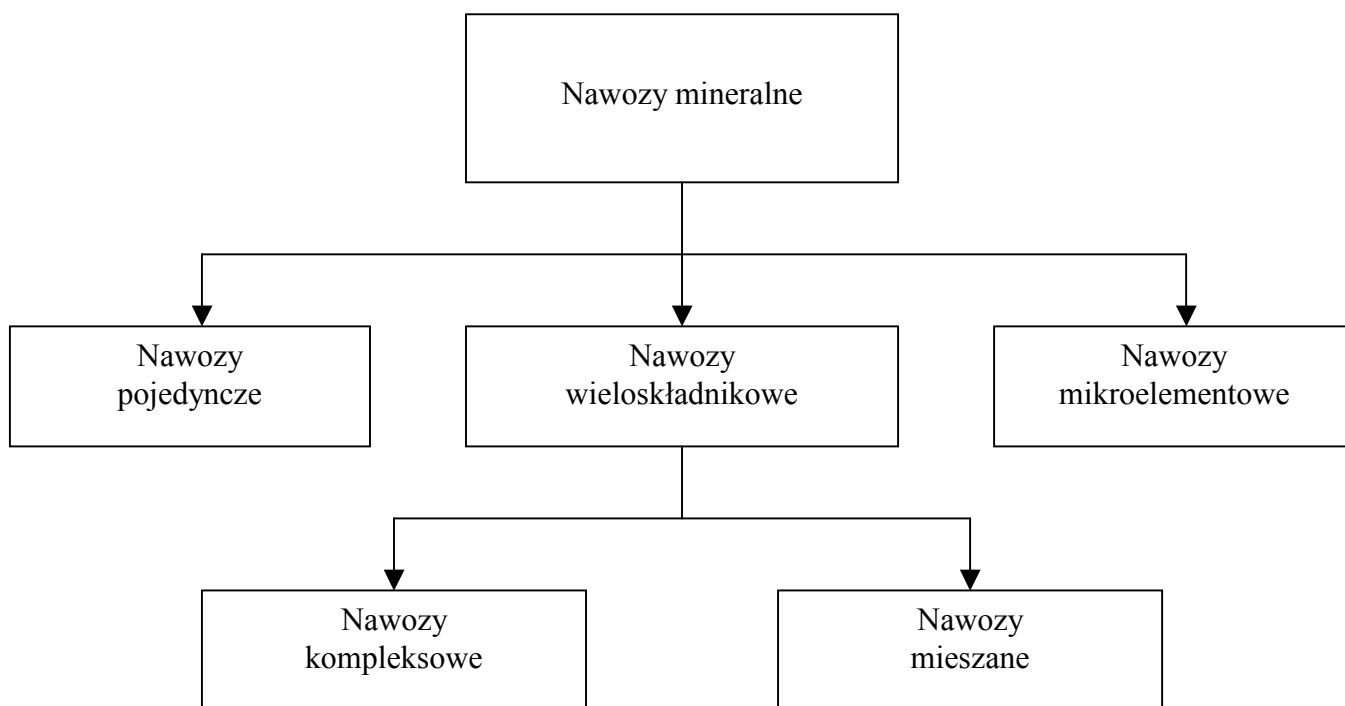
Nawozy mineralne stosuje się w postaci stałej lub płynnej. W naszym kraju wytwarza się i stosuje nawozy głównie w postaci stałej (rys. 5.5.). Niemniej jednak dostępne są również nawozy płynne – klarowne (głównie roztwory saletrzano-mocznikowe – RSM) oraz nawozy zawieszinowe (nawozy typu NP., PK i NPK) oferowane przez nieliczne wytwórnie takich nawozów. Należy wyraźnie podkreślić, że z uwagi na mniej uciążliwy charakter produkcji nawozów płynnych niż stałych płynna forma nawozów powinna być szerzej stosowana w kraju niż dotychczas.



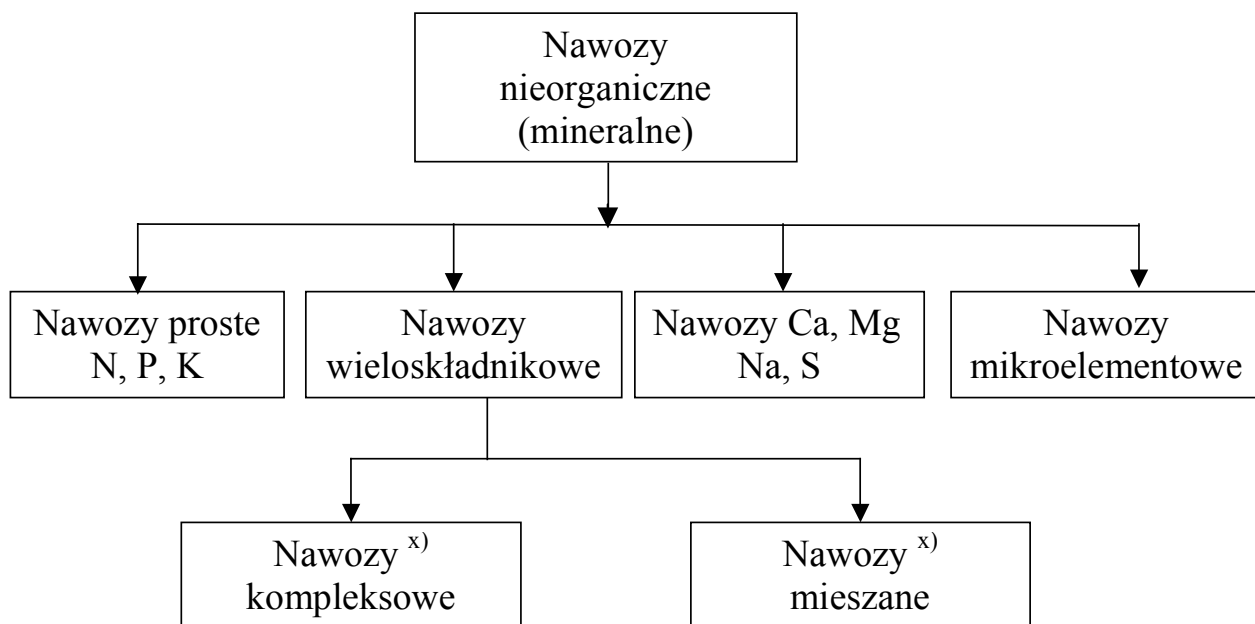
Rys. 5.1. Powiązania surowce – półprodukty – produkty dla całego przemysłu nawozowego. Skróty stosowane na schemacie: MAP-fosforan jednoamionowy; DAP-fosforan dwuamionowy; SSP-superfosfat pojedynczy; TSP-superfosfat potrójny; AS-siarczan amonu; RSM-roztwór saletrzano-amonowy; RMA-roztwór mocznikowo-amoniakalny; RAA-roztwór saletrzano-amoniakalny.



Rys. 5.2. Rodzaje nawozów

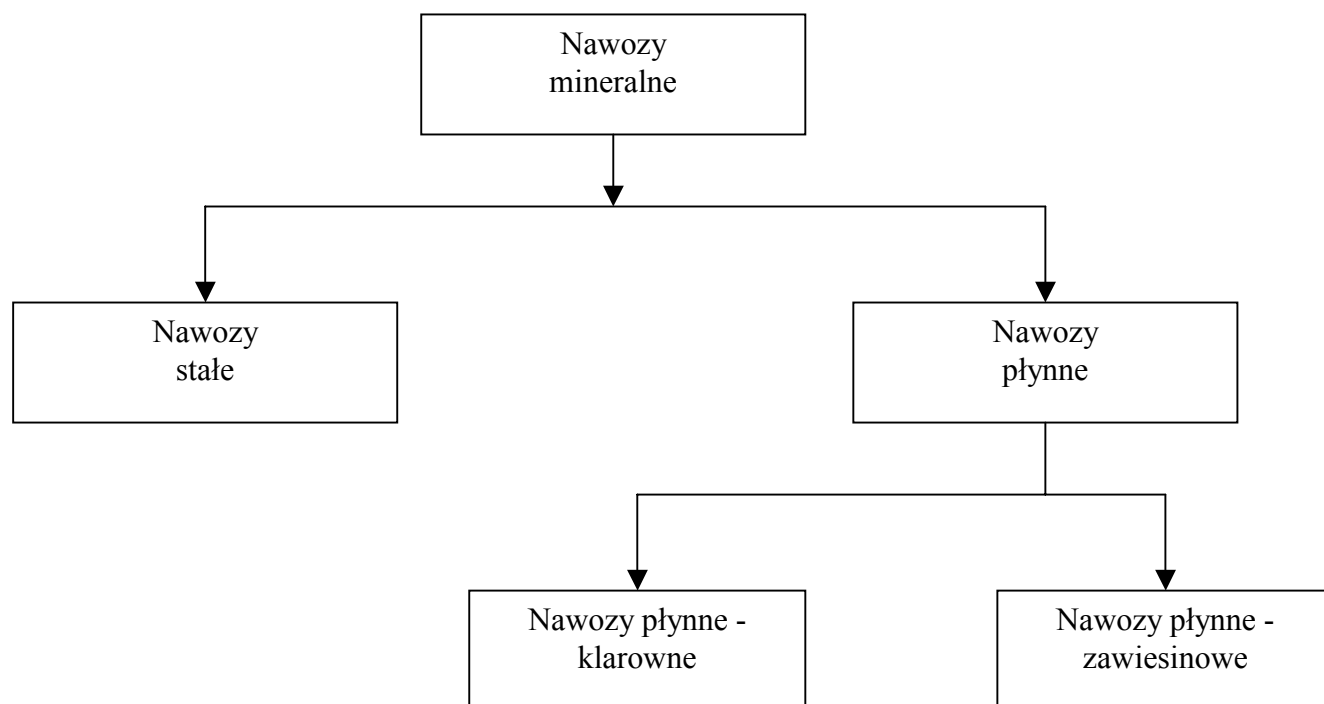


Rys. 5.3. Podział nawozów mineralnych ze względu na zawartość składników pokarmowych.



^{x)} nawozy proste oraz nawozy wieloskładnikowe mogą zawierać wapń, magnez, sód, siarkę i mikroelementy

Rys. 5.4. Podział nawozów mineralnych ze względu na zawartość składników pokarmowych.



Rys. 5.5. Podział nawozów mineralnych ze względu na postać fizyczną.

5.1. AMONIAK

5.1.1. Informacje ogólne

Amoniak powstaje w reakcji syntezy z mieszaniny wodoru i azotu według równania:



Amoniak syntetyczny w skali przemysłowej wytwarza się od 1913 roku. Podstawowymi surowcami służącymi do wytwarzania amoniaku są woda, powietrze oraz gaz ziemny lub inne węglowodory. Węglowodory są źródłem energii niezbędnej dla przeprowadzenia endotermicznych reakcji chemicznych, składających się na proces przygotowania gazu syntezowego (mieszaniny N_2 i H_2) a jednocześnie są nośnikiem wodoru - jednego ze składników gazu syntezowego. Jednakże potrzebna energia może pochodzić z innych źródeł - może to być węgiel lub energia elektryczna, które nie są źródłem wodoru. Skomercjalizowanie procesu bezpośredniego wiązania azotu z powietrza umożliwiło szybki rozwój przemysłu nawozów azotowych, który obecnie jest drugim, po przemyśle kwasu siarkowego, największym producentem chemikaliów. Światowa produkcja amoniaku w roku 1994 wynosiła 110 mln ton, i angażowała tylko około 80÷85 % sumarycznej zdolności produkcyjnej, która w tym samym roku wynosiła 143 mln t NH_3 /rok. Kraje Unii Europejskiej (przed rozszerzeniem) wytwarzały rocznie około 11 mln t amoniaku (1994) w około 50 wytwórniach. Dobowa zdolność produkcyjna krajowych wytwórni amoniaku wynosi 8 000 t NH_3 /d co odpowiada rocznej zdolności produkcyjnej 2.68 mln t/r. Całkowite zużycie energii do produkcji amoniaku w nowoczesnych wytwórniach opartych o parowy reforming gazu ziemnego mieści się w przedziale 28-32 GJ/t NH_3 i jest o 40-50% wyższe od termodynamicznego minimum. Ponad połowa nadmiarowej (ponad termodynamiczne minimum) energii jest tracona w formie strat energii sprężania. Obecnie uważa się, że realne, minimalne zapotrzebowanie energii wynosi około 130 % minimum termodynamicznego. Około 83 % światowej produkcji amoniaku wytwarza się z gazu ziemnego. Proces wytwarzania amoniaku oparty na parowym reformingu gazu ziemnego jest najprostszy i najtańszy. Pozostałe 16.5% amoniaku wytwarza się w oparciu o półspalanie ciężkich węglowodorów lub produktów zgazowania węgla i koksu oraz 0.5% w oparciu o elektrolizę wody. Porównanie nakładów inwestycyjnych, zapotrzebowania na energię i kosztów wytwarzania amoniaku z różnych surowców pokazano w tabeli 1.

Gaz ziemny pozostanie podstawowym surowcem jeszcze co najmniej przez 40÷50 lat. W dłuższej perspektywie, przy wyżej szacowanych zasobach węgla, gazyfikacja węgla być może

Tabela 1. Porównanie kosztów wytwarzania amoniaku w oparciu o reforming i półspalanie gazu ziemnego

Proces	Reforming	Półspalanie	
		oleje ciężkie	węgiel
surowiec	gaz ziemny		
zużycie energii	28 GJ/t NH ₃	38 GJ/t NH ₃	48 GJ/t NH ₃
nakłady inwestycyjne	1	1.4	2.4
koszty wytwarzania	1	1.7	1.7

stanie się tańszym źródłem energii niż gaz ziemny. Typowa skala jednostki produkcji amoniaku w jednej linii to 1000 - 1500 t NH₃ /d. Znaczna liczba pracujących instalacji jest jednostkami mniejszymi; znane są też instalacje znacznie większe. Przyjmuje się, że standardem wg BAT jest jednostka 1500 t NH₃ /d (500 000 t/rok). Instalacje amoniaku są zintegrowane z systemem energetycznym zakładów dla lepszej efektywności energetycznej. Ponadto, jednostka amoniaku może istnieć samodzielnie lub jest zintegrowana z innymi wytwórniami, np z instalacją wytwarzania wodoru, tlenku węgla, instalacją syntezy mocznika, saletry amonowej, kaprolaktamu czy melaminy. Narasta trend do pełnej integracji wytwórni amoniaku z syntezą metanolu - technologia MAS (methanol-ammonia synthesis) co przynosi nie tylko optymalizację energetyczną ale również stwarza możliwość pełniejszego wykorzystania zainstalowanej zdolności produkcyjnej w okresach obniżonego zapotrzebowania rynku na jeden z produktów zintegrowanej wytwórni. Około 80% wytwarzanego amoniaku zużywa się do produkcji nawozów azotowych oraz wieloskładnikowych, takich jak saletra amonowa, saletrzak, mocznik, RSM (UAN), nawozy NPK a pozostałe 20% zużywa do produkcji takich wyrobów jak tworzywa sztuczne, materiały wybuchowe, hydrazyna, aminy, środki farmaceutyczne i inne.

5.1.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

Wytwarzanie amoniaku (wg BAT) opiera się obecnie na trzech procesach technologicznych:

1. Parowy reforming gazu ziemnego i lekkich węglowodorów (węglowodory C₁-C₁₀).

Przygotowanie gazu syntezowego realizuje się pod ciśnieniem 25÷35 bar przy stosunku para/gaz = 3÷4 w mieszaninie wlotowej do reformingu. Synteza jest prowadzona pod

ciśnieniem 100÷250 bar. Proces ten jest najbardziej rozpowszechniony na świecie i w Polsce.

2. Półspalanie ciężkich olejów (opałowych) i pozostałości próżniowych. Proces wytwarzania gazu do syntezy amoniaku poprzedza zgazowanie surowca w wysokiej temperaturze rzędu 1400 °C, w obecności tlenu i pary wodnej w pustym, wymurowanym wewnątrz materiałem ognioodpornym, aparacie. Gaz po oddzieleniu popiołu poddaje się odsiarczaniu i dalszej przeróbce z wykorzystaniem tych samych procesów, jakie stosuje się przy wytwarzaniu amoniaku przez parowy reforming gazu ziemnego. Proces półspalania jest wykorzystywany w Polsce w dwóch wytwórniach amoniaku zasilanych gazem ziemnym; w świecie częściej stosowany jest do wytwarzania gazów syntezowych z węglowodorów ciężkich - pozostałości porafineryjnych z ropy naftowej.
3. Gazyfikacja węgla. Proces prowadzony jest podobnie jak półspalanie ciężkich węglowodorów. Zasadnicza różnica polega na innym sposobie podawania surowca do komory zgazowania. Węgiel jest doprowadzany albo w postaci suchego pyłu wdmuchiwanego do komory albo w postaci zawiesiny wodnej za pomocą pomp zawiesinowych. Zgazowanie węgla było w przeszłości podstawowym źródłem gazów syntezowych; obecnie istnieją jeszcze w świecie dwie wytwórnie amoniaku bazujące na tym procesie.

Synteza amoniaku nie zależy od sposobu wytworzenia gazu syntezowego. Szczegółowy układ technologiczny syntezy zależy jednak od składu gazu syntezowego a zatem i od sposobu jego przygotowania.

5.1.2.1. Wytwarzanie amoniaku w oparciu o parowy reforming gazu ziemnego i lekkich węglowodorów.

Proces wytwarzania amoniaku składa się z szeregu operacji pokazanych na rysunku 1.

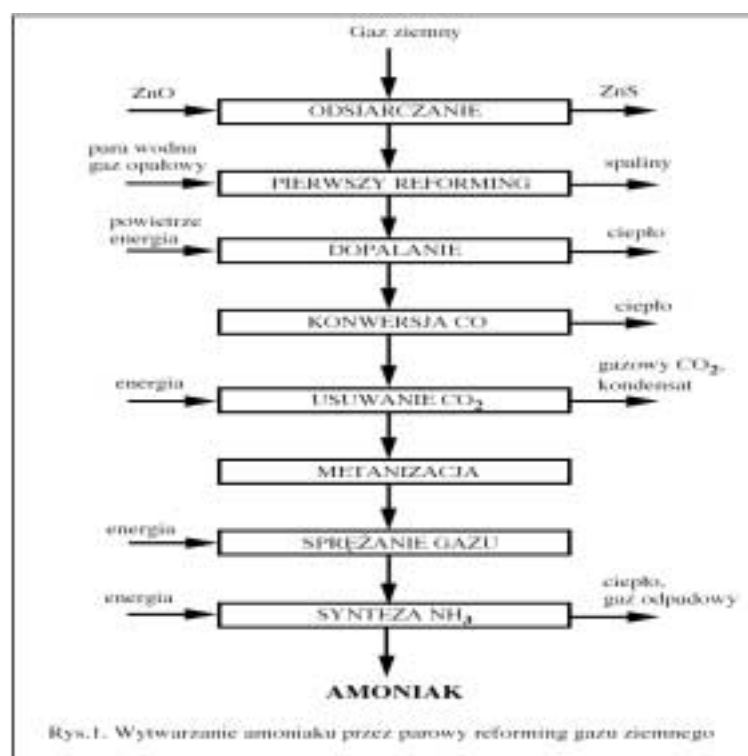
Odsiarczanie

Katalizatory ciągu przygotowania gazu syntezowego i syntezy amoniaku są wrażliwe na zatrucie siarką. Gaz ziemny zawiera zwykle siarkę w postaci H₂S i związków organicznych. Gaz ziemny, po podgrzaniu do temperatury 350÷400 °C w sekcji utylizacji ciepła spalin reformera, poddaje się odsiarczaniu poprzez uwodornienie organicznych związków siarki na katalizatorze hydroodsiarczania, którym jest zwykle katalizator Co-Mo i adsorpcję H₂S na

tlenku cynku w formie tabletkowanej. Wodór potrzebny do hydroodsiarczania pochodzi zwykle recykulacji z węzła syntezy. Zawartość siarki po odsiarczaniu spada do poziomu poniżej 0.1 ppm.

Reforming

Reforming metanu z parą wodną zachodzi wg reakcji:



Parowy reforming gazu ziemnego przebiega zazwyczaj w dwóch etapach. Etap pierwszy nazywa się pierwszym reformingiem (primary reforming) i jest prowadzony rurach wypełnionych katalizatorem niklowym, osadzonym na nośniku glinowym. Ciepło potrzebne do procesu podawane jest przez ścianki rur ogrzewanych od zewnątrz przez spalanie innej porcji gazu ziemnego. Tylko część metanu ulega konwersji w rurach pierwszego reformera. Konwersja pozostałej części nieprzereagowanego metanu zachodzi w drugim stopniu reformingu (secondary reforming) zwanym dopalaczem. Ciepło potrzebne do przeprowadzenia konwersji pozostałego metanu dostarcza się przez spalanie części gazu procesowego z powietrzem, wprowadzając tym sposobem potrzebną ilość azotu do strumienia gazu procesowego.

Pierwszy reforming

Odsiarczony gaz, po zmieszaniu z parą procesową (zwykle w stosunku 1:3) pobieraną zwykle z upustu turbiny parowej i po przegrzaniu mieszaniny do temperatury 500÷600 °C jest podawany do rur reformera. Reformer zbudowany jest z wielkiej liczby rur wykonanych ze stopu nikiel-chrom o średnicy wewnętrznej około 120 mm i grubości ścianki 15÷20 mm, umieszczonych w komorze wyłożonej wewnątrz materiałem termoizolacyjnym. Rury wypełnione są katalizatorem niklowym osadzonym na nośniku glinowym uformowanym w pierścieniu Raschiga lub podobnego kształtu. Postęp w dziedzinie materiałowej pozwala dziś oferować już rury o średnicy wewnętrznej 80 mm i grubości ścianki 10-12 mm co znacznie poprawia warunki wymiany ciepła. Zmiana kształtu pierścieni katalizatora – np. katalizator 7-otworowy również poprawia efektywność przemiany chemicznej metanu i wymianę ciepła. Ciepło potrzebne do przeprowadzenia silnie endotermicznej reakcji metanu z parą wodną prowadzonej w temperaturze 780÷830 °C dostarcza się przez spalanie strumienia gazu opałowego w komorze pieca. Komora ogrzewana jest systemem bocznym za pomocą wielkiej liczby palników umieszczonych w rzędach na kilku różnych wysokościach pieca lub systemem sufitowym, przy pomocy znacznie mniejszej liczby lecz o większej wydajności cieplnej palników sufitowych. Ciepło spalania gazu opałowego wykorzystane do przeprowadzenia reakcji konwersji metanu stanowi tylko 50÷60 % całkowitego ciepła spalania. Ciepło pozostające w strumieniu gorących spalin opuszczających piec z temperaturą około 900 °C zagospodarowuje się w sekcji utylizacji ciepła do podgrzewania surowców, do wytwarzania i przegrzewania pary wysokociśnieniowej i mieszaniny para-gaz wprowadzanej do rur katalitycznych reformera oraz do podgrzewania wody kotłowej i innych strumieni procesowych. Spaliny ochłodzone do temperatury 180-250°C są wyrzucane do atmosfery za pomocą wentylatora.

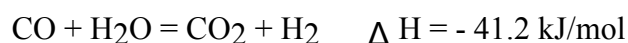
Drugi reforming - dopalanie

Tylko około 65 % surowca (metanu) ulega przemianie chemicznej w I reformerze, co jest uwarunkowane stanem równowagi reakcji chemicznej określonym ciśnieniem i temperaturą procesu. Gaz po reformingu, zawierający jeszcze około 14 % nieprzereagowanego metanu (w przeliczeniu na gaz suchy) kieruje się do dopalacza. Dopalacz składa się z palnika w którym następuje mieszanie strumienia gazu procesowego ze strumieniem powietrza, sprężonego i ogrzanego w sekcji utylizacji ciepła oraz z komory, wypełnionej warstwą katalizatora niklowego, osadzonego na nośniku glinowym. Częściowe spalanie mieszaniny w

dopalaczu podnosi temperaturę reagentów do około 1000°C i pozwala na doprowadzenie reakcji konwersji metanu do końca. Strumień powietrza podawanego do dopalacza wnosi też stechiometryczną ilość azotu, potrzebną do wytworzenia mieszaniny N₂-H₂. Równomierność spalania gazu w dopalaczu zależy od dokładności jego wymieszania ze strumieniem powietrze-para wodna a ta z kolei silnie zależy od konstrukcji palnika i komory dopalacza. Strumień gazu procesowego za dopalaczem zawiera 0.2÷0.3 % metanu. Gaz procesowy chłodzi się do temperatury około 350°C w kotłach a ciepło odebrane z gazu procesowego wykorzystuje się do produkcji wysokociśnieniowej pary przegrzanej, zużywanej w instalacji do celów energetycznych i do procesu.

Konwersja CO

Gaz za dopalaczem zawiera 12÷15 % CO, który w egzotermicznej reakcji konwersji z parą wodną daje dodatkowy strumień wodoru zgodnie z równaniem:



Reakcja przebiega zwykle w dwóch etapach, z międzystopniowym chłodzeniem gazu procesowego. Konwersja wysokotemperaturowa (WTKCO) przebiega w temperaturze około 400 °C na katalizatorze tlenkowym żelazowo-chromowym, gdzie zawartość CO określona stanem równowagi spada do około 3%. Modyfikowanie katalizatora WTKCO miedzią prowadzi do zwiększenia jego aktywności w niższych temperaturach. Pozwala to na obniżenie temperatury procesu do około 280 °C co korzystnie przesunęło stan równowagi i zmniejszyła równowagową pozostałość CO. W wyniku konwersji niskotemperaturowej (NTKCO) zachodzącej na katalizatorze miedziowo-cynkowym w temperaturze 200÷220 °C zawartość CO w gazie procesowym spada do poziomu 0.2÷0.4 %. Końcowy poziom CO w gazie ma duży wpływ na energetyczną sprawność całego procesu wytwarzania amoniaku.

Usuwanie CO₂

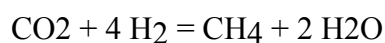
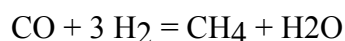
Gaz po konwersji CO zawiera około 20 % CO₂ i nadmiarową parę wodną, wprowadzoną do reformingu. Gaz przed węzłem usuwania CO₂ jest chłodzony do temperatury około 110°C lub do temperatury otoczenia a nawet poniżej, w przypadku zastosowania fizycznych rozpuszczalników. Ochłodzeniu gazu procesowego towarzyszy wydzielanie dużej ilości kondensatu procesowego. Kondensat ten zawiera dużą ilość zanieczyszczeń będących produktami ubocznymi wcześniejszych procesów: około 1500÷2500 ppm NH₃; 800÷1200

ppm CH₃OH oraz małe ilości amin, kwasu mrówkowego, octowego i innych. Systemy stosowane do usuwania CO₂ z gazu syntezowego oparte są na zjawisku absorpcji fizycznej lub na chemisorpcji. Roztwory chemiczne stosowane w tych procesach to węglan potasowy aktywowany różnymi dodatkami (procesy Benfield, Carlsol, Catacarb, Lurgii), wodne roztwory amin pierwszo- i drugorzędowych (MEA, aMDEA - aktywowana metylo-dietanoloamina). W procesach fizycznych stosuje się rozpuszczalniki organiczne takie jak metanol (proces Rectisol) dwumetyloetery glikolowe (Selexol) węglan propylenu i inne. Proces MEA jako proces zużywający zbyt dużo energii, podobnie jak proces Vetrocoke, stosujący niebezpieczne dla środowiska związki arsenu, nie mieści się w standardach BAT.

Zawartość CO₂ w gazie procesowym na wylocie z instalacji spada zwykle do poziomu 100-1000 ppm, w zależności od zastosowanej metody. Roztwór myjący poddawany jest regeneracji pod wpływem ciepła dostarczonego do regeneratora i obniżenia ciśnienia. Regeneracja roztworu prowadzi do uwolnienia zaabsorbowanego CO₂, wykorzystywanego częściowo do produkcji mocznika lub do innych celów. Nie zagospodarowany CO₂ jest zrzucany do atmosfery.

Metanizacja

Niewielkie ilości CO i CO₂ pozostające w gazie po NTKCO i po wymywaniu CO₂ mogłyby spowodować zatrucie katalizatora syntezy amoniaku i muszą być dokładnie usunięte z gazu przed podaniem go do węzła syntezy. Resztki CO i CO₂ usuwa się z gazu syntezowego w drodze metanizacji prowadzonej na katalizatorze niklowym, zgodnie z równaniami 3 i 4:



Suma pozostałości CO i CO₂ w gazie opuszczającym reaktor metanizacji nie przekracza 10 ppm. Proces przebiega w temperaturze około 300°C na katalizatorze niklowym. W wyniku przemiany powstaje metan, który jest gazem inertnym oraz woda, która również jest trucizną katalizatora i musi być usunięta przed skierowaniem gazu świeżego do pętli syntezy amoniaku.

Sprężanie i osuszanie gazu syntezowego.

Nowoczesne wytwornie amoniaku stosują kompresory odśrodkowe do sprężania gazu do ciśnienia wymaganego w węźle syntezy amoniaku. Kompresor jest zwykle napędzany turbiną

parową, wykorzystującą parę wytwarzaną w instalacji kosztem ciepła gazu procesowego. Sprężanie gazu wiąże się z wydzielaniem niewielkich ilości kondensatu, zanieczyszczonego zwykle amoniakiem oraz olejem, służącym do smarowania ruchomych części maszyn. Sprężony gaz po odseparowaniu wydzielonego kondensatu, zawierający pozostającą jeszcze równowagową ilość pary wodnej, miesza się ze strumieniem gazu obiegowego, opuszczającego konwertor syntezy amoniaku. Para wodna rozpuszcza się w kondensującym amoniaku w sekcji chłodzenia i kondensacji amoniaku i wraz z nim usuwana jest z obiegu syntezy. Zapobiega to wprowadzeniu do konwertora syntezy NH₃ pary wodnej, która również jest trucizną katalizatora. Nowoczesne wytwórnie amoniaku wyposażone są w dodatkowy węzeł osuszania świeżego gazu syntezowego, który umożliwia zasilanie węzła syntezy gazem świeżym, całkowicie pozbawionym śladów wilgoci. Końcowe osuszanie gazu świeżego z jednoczesnym usuwaniem śladowych ilości CO i CO₂ pozostających w gazie po metanizacji realizuje się techniką adsorpcyjną na sitach molekularnych, lub z zastosowaniem przemycania gazu strumieniem ciekłego amoniaku lub ciekłego azotu.

Synteza amoniaku

Synteza amoniaku zachodzi na katalizatorze żelazowym pod ciśnieniem rzędu 100-250 bar w temperaturze w granicach 350-550 °C, zgodnie z reakcją:



Z uwagi na niekorzystne warunki równowagowe tylko 15-20 % gazu przereagowuje do amoniaku podczas jednokrotnego przejścia gazu przez reaktor. Nieprzereagowany gaz, po ochłodzeniu, wykropleniu i odseparowaniu ciekłego amoniaku, jest zawracany do reaktora syntezy po uzupełnieniu strumieniem gazu świeżego. Synteza amoniaku jest procesem egzotermicznym, dlatego skuteczne odprowadzanie ciepła reakcji korzystnie przesuną stan równowagi. Podzielenie katalizatora na kilka warstw i zastosowanie międzywarstwowego chłodzenia poprzez wtrysk zimnego gazu świeżego lub wytwarzanie pary w wymiennikach ulokowanych między warstwami katalizatora pozwala na utrzymanie temperatury katalizatora w kontrolowanym zakresie. Znaczny opór osiowego przepływu gazu ziemnego przez szeregowo ułożone kolejne warstwy katalizatora powoduje duży spadek ciśnienia gazu w pętli syntezy. Nowe rozwiązania konstrukcyjne konwertorów polegają na radialnym przepływie gazu przez szereg równoległych złóż katalizatora, co daje wielokrotne obniżenie oporów przepływu i pozwala na zastosowanie katalizatora o drobnej granulacji, którego aktywność jest znacznie wyższa. Powietrzne i wodne chłodzenie nie wystarcza dla wykroplenia amoniaku z gazu obiegowego opuszczającego konwertor. Skuteczną separację wykroplonego

amoniaku uzyskuje się dopiero w wyniku zastosowania chłodzenia amoniakalnego. Parę amoniaku gazowego z układu chłodzenia skrapla się ponownie z użyciem kompresora amoniaku chłodniczego. Konfiguracje pętli syntezy obejmującej wymienniki ciepła, chłodnice powietrzne, wodne i amoniakalne, separatory amoniaku wraz z obiegiem amoniaku chłodniczego są różne w zależności od ciśnienia syntezy, oraz miejsca doprowadzenia gazu świeżego do obiegu i miejsca wyprowadzenia gazu wydmuchowego (purge-gazu) z pętli. Do obiegu syntezy, wraz ze świeżym gazem syntezowym wprowadza się gazy inertne (metan i argon). By nie dopuścić do ich nagromadzenia się w obiegu należy stale odprowadzać strumień gazu wydmuchowego. Od ilości purge-gazu odprowadzanego z obiegu zależy zawartość inertów w pętli, którą utrzymuje się zwykle na poziomie 10-15%. Purge-gaz zawierający wodór, azot, metan i argon, po przemyciu wodą dla odzyskania wynoszonego wraz z nim amoniaku jest kierowany do strumienia gazu opałowego. W nowych instalacjach gaz ten kieruje się do odrębnej jednostki, w której następuje jego rozfrakcjonowanie na frakcje wodorową zwracaną do procesu i gaz odpadowy wykorzystywany do opału. Frakcjonowanie purge-gazu prowadzi się z zastosowaniem techniki membranowej, adsorpcyjnej (proces PSA) lub kriogenicznej, która dodatkowo pozwala na wydzielenie czystego argonu z gazu odpadowego.

Układy parowe i energetyczne

Duży nadmiar ciepła zawartego w gazach spalinowych pierwszego reformera oraz w gazie procesowym po dopalaczu, po konwersji wysokotemperaturowej i po konwertorze syntezy amoniaku jest wykorzystywany do produkcji wysokociśnieniowej pary przegrzanej (zwykle o ciśnieniu ponad 100 atm). Para ta zasila turbinę parową stanowiącą główny napęd kompresora gazu syntezowego. Z upustu turbiny odbiera się parę o ciśnieniu zredukowanym, która w części jest wykorzystywana do wytwarzania mieszaniny para: gaz kierowanej do reformingu a pozostała ilość zużywa się w części kondensacyjnej turbiny kompresora gazu syntezowego oraz w turbinach napędzających kompresory amoniaku chłodniczego, powietrza technologicznego kierowanego do dopalacza oraz innych kompresorów i pomp zainstalowanych w różnych węzłach wytwórni amoniaku. Nowoczesne wytwórnie amoniaku nie potrzebują energii do napędu zainstalowanych maszyn ze źródeł zewnętrznych; w większości przypadków oddają na zewnątrz nadmiar energii w postaci pary lub energii elektrycznej. Prawidłowe zaprojektowanie układu energetycznego z uwzględnieniem konieczności racjonalnego wykorzystania ciepła wszystkich strumieni procesowych oraz

nakładów inwestycyjnych niezbędnych dla zainstalowania nowoczesnych i sprawnych maszyn i ich napędów przesądza o efektywności ekonomicznej wytwórni amoniaku.

5.1.2.2. Wytwarzanie amoniaku w oparciu o półspalanie węglowodorów

Proces półspalania (autotermiczny reforming) jest alternatywnym sposobem konwersji węglowodorów prowadzącej do wytwarzania wodoru. Półspalanie jest procesem preferowanym szczególnie wówczas, gdy surowcem są ciężkie węglowodory, których nie można poddać reformingowi parowemu. W wysokiej temperaturze konwersji metanu z parą wodną ciężkie węglowodory ulegają rozkładowi z wydzieleniem sadzy, która zatyka pory katalizatorów oraz blokuje przepływ gazu przez rury reformera. Ponadto takie surowce zawierają zwykle dużo siarki stanowiącej truciznę katalizatorów konwersji CO. Półspalanie ciężkich węglowodorów jest atrakcyjnym sposobem zagospodarowania pozostałości z przeróbki ropy naftowej, które mogłyby stanowić uciążliwy odpad. Jest procesem bardzo elastycznym i pozwala na zgazowanie różnych węglowodorów w szerokim zakresie od metanu do ciężkich pozostałości porafineryjnych. Reforming autotermiczny wykazuje niewątpliwą korzyść w stosunku do konwencjonalnego reformingu rurowego w aspekcie ochrony środowiska – brak pieca rurowego, ogrzewanego spalinami oznacza brak spalin co znacząco redukuje ładunek NO_x, emitowanych do atmosfery tylko z przegrzewaczy surowców i kotła zewnętrznego. Reforming autotermiczny charakteryzuje się jednakże znacznie wyższym wskaźnikiem zużycia energii oraz wymaga budowy tlenowni, zaopatrującej wytwórnię w tlen do półspalania oraz w azot do wytwarzania mieszanki gazu syntezowego. W Polsce, proces półspalania znalazł zastosowanie w dwóch wytwórniach amoniaku bazujących na gazie ziemnym: - Wytwórnia Amoniak I w ZA Puławy - (5 x 300 t/d) oraz Wytwórnia Amoniak w ZA Kędzierzyn - 1150 t/d). Procesy półspalania, zrealizowane w obu wymienionych wytwórniach amoniaku wykazują bardzo znaczące różnice i stąd zostały opisane poniżej oddzielnie.

Półspalanie powietrzno-tlenowe (ZA Puławy)

Mieszanina gazu ziemnego z parą wodną, sprężona do ciśnienia 30 at i wstępnie podgrzana w podgrzewaczu ogniowym do temperatury 550°C jest kierowana do palnika umieszczonego w górnej części zbiornika-konwertora, gdzie miesza się ze strumieniem sprężonego i podgrzanego do 450°C powietrza wzbogaconego tlenem. Gaz ziemny ulega częściowemu spalaniu w pustej przestrzeni reaktora, wyłożonego wewnątrz warstwą materiału

termoizolacyjnego. Gaz przechodzi następnie przez warstwę katalizatora niklowego wypełniającego dolną część reaktora, gdzie następuje konwersja pozostałej części metanu z parą wodną do CO i H₂ kosztem ciepła wytworzonego w wyniku spalania metanu w górnej części reaktora. Gaz opuszcza reaktor półspalania z temperaturą 990°C i ulega gwałtownemu ochłodzeniu do 600°C poprzez wtrysk kondensatu do komory wtryskowej, znajdującej się bezpośrednio przy wylocie z reaktora. Wysoka temperatura procesu konwersji powoduje korzystne przesunięcie stanu równowagi i zawartość nieprzereagowanego metanu w gazie po półspalaniu spada do około 0,35%. Gaz procesowy opuszczający reaktor półspalania o składzie podobnym jak po dopalaczu ochładza się w kotle wytwarzającym parę do procesu. Następnie gaz procesowy przechodzi przez węzły konwersji CO oraz wymywania CO₂, podobnie jak w procesie opartym na reformingu gazu ziemnego. Gaz po odmyciu CO₂ i po sprężeniu do ciśnienia syntezy jest kierowany do absorpcyjnego wymywania pozostałości CO i CO₂ w amoniakalnym roztworze mrówczanu miedziowego. Gaz po myciu miedziowym, pozbawiony całkowicie tlenowych związków węgla zasila węzeł syntezy amoniaku.

Półspalanie tlenowe (ZA Kędzierzyn)

Inną odmianę procesu półspalania gazu ziemnego z zastosowaniem czystego tlenu zrealizowano w ZA Kędzierzyn. Gaz ziemny, po sprężeniu do ciśnienia około 40 bar, podgrzaniu i odsiarczeniu na złożach katalizatora NiMo oraz sorbenta cynkowego, miesza się z parą wodną, przegrzewa do temperatury 515°C i kieruje do krakera, gdzie spotyka się ze sprężonym i podgrzanym strumieniem tlenu, pobieranego z tlenowni. Gaz po półspalaniu oddaje ciepło w kotle pary wysokociśnieniowej (8,8 MPa). Para wysokociśnieniowa zasila turbiny, stanowiące napędy kompresorów gazu ziemnego i tlenu oraz pompy cyrkulacyjnej gazu obiegowego i kompresorów amoniaku chłodniczego w pętli syntezy amoniaku. Para upustowa odprowadzana z turbin pod ciśnieniem 4 MPa jest używana do procesu oraz do napędu stopnia kondensacyjnego turbiny kompresora tlenowego a pozostała ilość jest odprowadzana do kolektorów pary niskiego ciśnienia. Gaz po krakerze, ochłodzony do temperatury 350°C kieruje się do wysokotemperaturowej, a następnie do dwustopniowej, niskotemperaturowej konwersji CO. Ciepło konwersji wykorzystywane jest do produkcji pary 4 MPa oraz do podgrzewania wody zdemineralizowanej i kondensatów zasilających kotły parowe. Z gazu po konwersji usuwa się następnie CO₂ najpierw przez przemywanie węglanem propylenu w temperaturze 20°C a następnie gorącym roztworem aktywowanego roztworu węglanu potasowego (proces Benfielda). Czysty CO₂ odbierany z regeneracji węglanu propylenu oraz roztworu Benfielda jest odsyłany do wytwórni mocznika. Z węzła

usuwania CO₂ odbiera się strumień wodoru o zawartości 97.5% H₂, zanieczyszczonego jedynie pozostałościami nieprzereagowanego metanu, CO i CO₂ oraz niewielkimi ilościami azotu i argonu, wprowadzonymi ze strumieniami gazu ziemnego i tlenu. Strumień wodoru kieruje się po podgrzaniu do metanizacji celem usunięcia pozostałości CO i CO₂ a następnie miesza się z czystym, beztlenowym azotem, pobieranym z tlenowni. Tak wytworzony gaz syntezowy, po sprężeniu w kompresorze tłokowym i po odolejeniu, jest podawany do węzła syntezy amoniaku.

5.1.2.3. Magazynowanie i transport

Ciekły amoniak opuszczający wytwórnię może być przetwarzany na miejscu lub przesyłany do zbiorników stokażowych. Transport amoniaku do odbiorców zewnętrznych odbywa się z użyciem cystern samochodowych, kolejowych oraz statków i rurociągów przesyłowych.

Zbiorniki stokażowe

Bezwodny amoniak jest magazynowany w trzech rodzajach zbiorników stokażowych:

- zbiorniki z pełnym chłodzeniem do temperatury około -33°C, wyposażone w system chłodniczy
- zbiorniki bez chłodzenia - amoniak jest magazynowany pod pełnym ciśnieniem w temperaturze otoczenia
- zbiorniki kuliste z niepełnym chłodzeniem - amoniak jest magazynowany w temperaturze 0-5°C pod ciśnieniem około 5 bar

Dla magazynowania wielkich ilości amoniaku EFMA preferuje stosowanie zbiorników z pełnym chłodzeniem ponieważ wyciek amoniaku w przypadku awarii jest znacznie mniejszy niż ze zbiorników ciśnieniowych. Konstrukcja zbiornika musi spełniać wszystkie wymagania dla zbiorników ciśnieniowych. Zbiornik musi być wyposażony w system alarmów i automatycznych zaworów odcinających oraz zabezpieczenia przed nadmiernym wzrostem lub nadmiernym spadkiem ciśnienia. Ponadto muszą być zainstalowane dodatkowe zabezpieczenia przed rozprzestrzenianiem się wycieku w przypadku awarii - zewnętrzny zbiornik stalowy, betonowy lub wał ziemny mogący pomieścić całą pojemność zbiornika lub jego część, wyposażony w system umożliwiający zawracanie wycieku do zbiornika oraz w system pokrywania powierzchni rozlanej cieczy folią polietylenową lub pianą, co zmniejsza

jej parowanie. Prawidłowo zaprojektowane i poprawnie wykonane zbiorniki nie stwarzają większego zagrożenia. Jednakże, nawet przy niewielkim prawdopodobieństwie awarii, wyciek amoniaku w terenie zamieszkałym może stworzyć bardzo poważne konsekwencje. Dlatego też lokalizacja zbiorników amoniaku winna być dostatecznie daleko od szkół, szpitali i obszarów zamieszkałych przez większe skupiska ludzi.

Urządzenia przesyłowe

Rurociągi do przesyłania gazów i cieczy są wyposażone w zawory odcinające. Dodatkowo mogą być instalowane zawory zdalnie sterowane, stanowiące rezerwę głównych zaworów odcinających. Zawory automatycznie zamykają się przy zaniku zasilania systemu automatycznego sterowania. Rurociągi przesyłowe ciekłego amoniaku są wyposażone w automatyczne zawory odcinające, rozmieszczone wzdłuż rurociągu tak, by w przypadku awarii zminimalizować wielkość wycieku. Transport drogowy i kolejowy odbywa się w cysternach ciśnieniowych, bez chłodzenia. W transporcie morskim stosuje się zarówno zbiorniki ciśnieniowe jak i chłodzone.

5.1.3. Najlepsze dostępne techniki (BAT)

Niniejszy rozdział zawiera szczegółowy wykaz technik najpełniej spełniających kryteria BAT.

Parowy reforming gazu ziemnego

W zakresie parowego reformingu gazu ziemnego do technik BAT zalicza się:

- ulepszony proces konwencjonalny
- reforming ze zredukowanym obciążeniem pieca rurowego
- zastosowanie prereformingu
- reforming z wewnętrzną wymianą ciepła

Ulepszony proces konwencjonalny

Lata prac rozwojowych przyniosły szereg usprawnień technologicznych, optymalizację wzajemnych powiązań pomiędzy kolejnymi węzłami linii technologicznej oraz związaną z tymi zmianami istotną poprawę wskaźników energetycznych, charakteryzujących proces. Ponadto, ulepszone maszyny i urządzenia przyniosły wyższą sprawność termodynamiczną i wysoki poziom niezawodności. Wykorzystanie instalacji na poziomie przekraczającym 93%

nie należy już dzisiaj do rzadkości. Najistotniejszymi cechami, charakteryzującymi ulepszony proces konwencjonalny wytwarzania amoniaku, są:

- ciśnienie reformingu do 40 bar,
- podniesienie temperatury surowców i powietrza procesowego po przegrzewaczach do granicy termicznej wytrzymałości materiałów konstrukcyjnych. Pozwala to na zmniejszenie ogrzewania pieca i obniżenie temperatury oraz podwyższenie ciśnienia gazu w reformingu co przynosi oszczędności energetyczne przy sprężaniu gazu syntezowego,
- zastosowanie palników z niskim poziomem emisji NO_x,
- wykorzystanie ciepła po dopalaczu do produkcji i przegrzewu pary wysokociśnieniowej,
- stechiometryczny stosunek H/N w dopalaczu,
- nowe rozwiązania w zakresie konwersji CO pozwalające na niższy stosunek para/gaz,
- niskoenergetyczny proces usuwania CO₂,
- nowe rozwiązania konstrukcyjne konwertora syntezy amoniaku umożliwiające stosowanie drobnoziarnistego katalizatora,
- wykorzystanie ciepła syntezy do produkcji i przegrzewania pary wysokociśnieniowej,
- zastosowanie wysokoefektywnych układów chłodzenia i separacji amoniaku.

Ulepszony proces konwencjonalnego reformingu charakteryzuje się wyższym poziomem emisji NO_x niż w przypadku dalej idących koncepcji jego modyfikacji. Jednakże całkowite zużycie energii oraz zrzuty zanieczyszczeń do wody i do gleby zostają zminimalizowane.

Reforming ze zredukowanym obciążeniem pieca rurowego

Koncepcja zredukowanego obciążenia pieca polega na przesunięciu obciążenia reformingu z pieca rurowego w stronę dopalacza. Taki efekt uzyskuje się w wyniku zmniejszonego ogrzewania pieca rurowego oraz zwiększonego strumienia powietrza podawanego do dopalacza. Przesunięcie części obciążenia I^o reformingu do dopalacza zmniejsza zapotrzebowanie na gaz opałowy spalany w reformerze i pozwala na obniżenie temperatury w komorze spalania a zatem zmniejsza emisję NO_x. Niższa temperatura pracy rur katalitycznych prowadzi również do wydłużenia okresu ich eksploatacji. Niższa temperatura pierwszego reformingu pozwala również na zmniejszenie stosunku para:gaz do poziomu 2,8 i poniżej. Przynosi to dalsze obniżenie całkowitego zapotrzebowania ciepła oraz obniżenie wskaźników emisji zanieczyszczeń kierowanych do wody i gleby. Niższą temperaturę i

niższy stopień rozkładu metanu w piecu rurowym rekompensuje się przez zwiększenie strumienia powietrza podawanego do dopalacza. Nadmiar powietrza może nawet dochodzić do 50%. Kriogeniczne końcowe oczyszczanie prowadzi do obniżenia inertów w gazie syntezowym, co będzie miało znaczący wpływ na parametry pracy węzła syntezy amoniaku.

Zastosowanie prereformingu

Prereforming jest inną metodą na zmniejszenie obciążenia pieca rurowego. Prereformer usytuowany przed piecem rurowym jest adiabatycznym reaktorem katalitycznym, w którym następuje częściowa konwersja metanu z parą wodną. Ochłodzony w wyniku endotermicznej reakcji gaz procesowy wymaga ponownego podgrzania przed właściwym reformerem, co realizuje się kosztem ciepła średnio- lub niskopotencjalnego, pobieranego z innych części instalacji. Tym sposobem obniża się obciążenie właściwego pieca reformingu, co pociąga za sobą zmniejszenie zapotrzebowania na gaz opałowy. Kończącym efektem zastosowania prereformingu jest obniżenie całkowitego zużycia energii w procesie wytwarzania amoniaku oraz zmniejszenie emisji NOx. Technika jest możliwa do zastosowania w nowych jak i w istniejących instalacjach amoniaku. Zastosowanie prereformingu pozwala również na obniżenie stosunku para: gaz co zmniejsza zapotrzebowanie na parę wysokociśnieniową.

Reformer ogrzewany gazem procesowym po dopalaczu

Koncepcja polega na podgrzewaniu mieszaniny para-gaz kierowanej do reformingu kosztem ciepła gorącego gazu procesowego, opuszczającego dopalacz z temperaturą około 1000°C. Pozwala to na znacznie lepsze wykorzystanie wysokopotencjalnego ciepła tego gazu niż do wytwarzania pary w kotłach wysokopięnych. Technika ta eliminuje potrzebę ogrzewania rur katalitycznych gazami spalinowymi. Do dopalacza należy podawać dodatkowy tlen lub wzbogacone powietrze dla zrównoważenia niedostatku ciepła zużywanego w reformingu. Zużycie energii jest nieco wyższe niż w ulepszonym procesie konwencjonalnym lecz ładunek NOx, emitowanych już tylko z podgrzewaczy surowców i zewnętrznego kotła pary wysokociśnieniowej spada o około 50% w porównaniu do konwencjonalnego reformingu. Według ostatnich informacji koncepcja taka może być zrealizowana w skali do 1800 t/d. Dwie wytwórnie o takiej zdolności produkcyjnej są aktualnie w budowie. W oparciu o taki proces zbudowano dotąd tylko 3 instalacje o niewielkiej wydajności (około 500 t/d). Uważa się jednak za możliwe zbudowanie jednostki o wydajności 1000 t/d.

Palniki z niskim poziomem emisji NO_x

Zmiana konstrukcji palników prowadzi do obniżenia maksymalnej temperatury w wierzchołku płomienia spalanego gazu. Obniżenie temperatury uzyskuje się przez wielostopniowe doprowadzenie tlenu lub/oraz gazu do strefy spalania i przez zmianę geometrii komory spalania. Zarówno najwyższa temperatura płomienia jak i czas przebywania gazu w strefie najwyższych temperatur komory spalania mają wpływ na ilość powstających NO_x. Zastosowanie palników nowej konstrukcji obniża emisję NO_x z komory pieca rurowego jak i zewnętrznych przegrzewaczy opalanych gazem ziemnym. Technika możliwa do zastosowania w nowych i istniejących wytwórniach opartych zarówno na reformingu rurowym jak i na półspalaniu.

Instalacja Clausa do odzysku siarki

Koncepcja polega na wykorzystaniu klasycznej technologii odzysku siarki z gazów zawierających H₂S metodą Clausa przy produkcji amoniaku z zastosowaniem półspalania ciężkich węglowodorów.

Oczyszczanie kondensatu procesowego

Chłodzenie gazu procesowego po konwersji CO, zawierającego nadmiarową parę wodną prowadzi do wydzielenia kondensatu procesowego, zanieczyszczonego amoniakiem, metanolem i innymi zanieczyszczeniami. Również chłodzenie strumienia CO₂ odprowadzanego z regeneratora wraz z parą wodną powoduje wydzielanie dużej ilości kondensatu. Ciśnieniowe odgazowanie kondensatów parą procesową pozwala na odprowadzenie wszystkich lotnych zanieczyszczeń do strumienia gazu procesowego i na wykorzystanie oczyszczonego kondensatu do zasilania kotłów parowych po uzdatnieniu w stacji preparowania wody kotłowej. Ta technika nadaje się do zastosowania w nowych i istniejących wytwórniach. Jej zastosowanie może przynieść nawet całkowitą eliminację odprowadzania kondensatów do środowiska. Instalacja referencyjna zbudowana w oparciu o projekt INS pracuje w zakładach "Anwil" Włocławek.

Odzysk metali i zagospodarowanie zużytych katalizatorów

Jest to koncepcja z zakresu zarządzania. Obecnie występuje na rynku wiele firm zajmujących się skupem i odzyskiem metali z zużytych katalizatorów. Na polskim rynku działa np. firma Metchem, która prowadzi obrót zużytymi katalizatorami, zgodnie z

Dyrektywą UE 259/93 i innymi obowiązującymi przepisami o obrocie materiałami niebezpiecznymi i odpadami.

Niskotemperaturowe odsiarczanie gazu.

Zintegrowana technika do wykorzystania w nowych i istniejących wytwórniach, opartych na reformingu lub półspalaniu. Nowy katalizator odsiarczania może pracować w temperaturze niższej niż katalizatory konwencjonalne. W związku z tym, do podgrzewania gazu przed odsiarczaniem można zastosować inne źródło niskopotencjalnego ciepła, np. parę niskociśnieniową. Eliminuje to potrzebę instalowania podgrzewaczy ogniowych, co prowadzi do obniżenia emisji NO_x.

Zmodernizowany system wymywania CO₂

CO₂ powstający w wyniku reformingu i konwersji CO jest zwykle usuwany z gazu metodami mokrymi z których najpopularniejszą jest metoda Benfielda, z zastosowaniem roztworu węglanu potasowanego, aktywowanego dwuetanoloaminą (DEA). Proces zużywa znaczne ilości ciepła potrzebnego do regeneracji roztworu oraz energii elektrycznej dla utrzymania cyrkulacji roztworu pomiędzy absorberem i regeneratorem. Poprawę wskaźników energetycznych przynosi wymiana roztworu węglanowego na roztwór MDEA. Prostym i nie wymagającym nakładów inwestycyjnych sposobem poprawienia wskaźników energetycznych procesu Benfielda jest wymiana aktywatora. Wśród aktywatorów skuteczniejszych od DEA wymienia się ACT-1, LRS-10 i inne. Zmiany układu technologicznego instalacji pracującej z zastosowaniem konwencjonalnej metody Benfielda przynoszą nie tylko poprawę wskaźników energetycznych procesu, ale i znaczną poprawę czystości CO₂ odbieranego z regeneratora. Zawracanie pary uzyskanej z adiabatyicznego odparowania gorącego roztworu po regeneracji i jej wykorzystanie do regeneracji po sprężeniu w inwektorze parowym zgodnie z projektem INS Puławy pozwala zmniejszyć zużycie ciepła do regeneracji o około 0.8 GJ/t NH₃. Ponadto, wstępne odgazowanie nasyconego roztworu myjącego przed regeneracją podnosi czystość CO₂ odbieranego z regeneratora do poziomu 99.8-99.9 % CO₂. Powoduje to znaczne zmniejszenie ilości gazów wydmuchiowanych do atmosfery z węzła syntezy mocznika lub z układu sprężania w instalacjach produkcji ciekłego CO₂ lub suchego lodu i przynosi poprawę wskaźników ekonomicznych w tych instalacjach.

Usuwanie CO₂ metodą adsorpcji na sorbentach stałych

Metoda do zastosowania w nowo budowanych instalacjach. Polega na zastąpieniu węzłów wymywania CO₂ i metanizacji jednym węzłem adsorpcyjnego usuwania wszystkich zanieczyszczeń systemem PSA. Proces ten pozwala również na uproszczenie dwustopniowej konwersji CO do układu jednostopniowego. Czysty CO₂ może być w tym przypadku odzyskiwany ze strumienia gazu z regeneracji adsorbenta. Pozostałości gazów palnych (CO, CH₄) w gazie odpadowym z regeneracji będą wykorzystane do celów energetycznych (skrótowo do opału).

Pośrednie chłodzenie reaktora syntezy

Podział katalizatora na kilka warstw pozwala na wyprowadzenie ciepła reakcji syntezy poprzez wymienniki ciepła, umieszczone pomiędzy warstwami katalizatora zamiast stosowanego dotąd wtrysku zimnego gazu. Tak odbierane ciepło można wykorzystać do wytwarzania wysokociśnieniowej pary zużywanej do procesu, co przynosi oszczędności gazu opałowego, zużywanego do wytwarzania pary i zmniejszenie emisji NO_x wraz ze strumieniem spalin.

Katalizator syntezy o drobnej granulacji

Zastosowanie katalizatora syntezy amoniaku o drobnej granulacji przynosi zmniejszenie cyrkulacji oraz/lub obniżenie ciśnienia gazu w pętli syntezy na skutek wyższej aktywności drobnego katalizatora. Przebudowa wnętrza reaktora konwencjonalnego i zmiana axialnego (osiowego) przepływu gazu w przepływ radialny powoduje, że opory przepływu przez reaktor są mniejsze, pomimo zastosowania drobniejszego katalizatora. Efektem końcowym jest oszczędność energii zużywanej przez kompresor główny syntezy oraz kompresor amoniaku chłodniczego. Przebudowa wnętrza trzech reaktorów TVA w ZA Puławy i w ZA Tarnów w oparciu o projekt INS Puławy potwierdziła wzrost zdolności produkcyjnej i obniżenie wskaźnika zużycia energii w węźle syntezy amoniaku.

Saturacja gazu ziemnego procesowego

Gaz ziemny nasycy się parą wodną w kontakcie z gorącym kondensatem procesowym, podgrzewanym w wymienniku ciepła w strumieniu gazów spalinowych z reformera. Wytwarzanie pary do procesu w układzie saturacyjnym pozwala na 50% obniżenie zapotrzebowania na wysokociśnieniową parę do procesu, wytwarzaną w kotłach pary wysokopiętnej oraz na obniżenie temperatury gazów spalinowych opuszczających reformer,

co prowadzi do zmniejszenia wskaźnika zużycia energii łącznie o około 1.2 GJ/t NH₃ oraz do zmniejszenia ilości zanieczyszczeń kierowanych do wody i atmosfery. Saturacja gazu ziemnego w strumieniu kondensatu procesowego jest skutecznym sposobem utylizacji zanieczyszczonego kondensatu, prowadzącym do całkowitej eliminacji jego zrzutu do kanalizacji. Instalacja referencyjna zbudowana w oparciu o projekt INS Puławy pracuje w Nitrogenmuvék - Węgry.

Izotermiczna konwersja CO

Technika mająca zastosowanie tylko do nowo budowanych wytwórni. Stałe odprowadzanie ciepła reakcji przez rury chłodzące zanurzone w warstwie katalizatora pozwala na uzyskanie głębokiej konwersji CO w jednostopniowym procesie NTKCO. Korzyści z zastosowania tej metody leżą w oszczędności zużycia energii oraz w braku konieczności posługiwania się katalizatorem zawierającym groźny dla środowiska chrom.

Niezelazowy katalizator syntezy amoniaku

Nowy katalizator zawierający ruten aktywowany metalami alkalicznymi, osadzony na nośniku grafitowym posiada znacznie wyższą aktywność w porównaniu do katalizatora żelazowego. Pozwala to na znaczne oszczędności energetyczne rzędu 1.2 GJ/tNH₃ z tytułu niższego ciśnienia syntezy i mniejszej cyrkulacji gazu. Znacznej redukcji ulega też ilość katalizatora i rozmiary konwertora.

Katalizator do konwersji CO odporny na zatrucia siarką

Technika ma zastosowanie tylko w instalacjach opartych na półspalaniu ciężkich węglowodorów, zawierających duże ilości siarki. Katalizator odporny na zatrucie siarką pozwala na łączne usuwanie z gazu CO₂ i H₂S przez wymywanie zimnym metanolem już po przeprowadzeniu konwersji CO. Korzyści energetyczne wynikają z jednokrotnego tylko chłodzenia gazu podawanego do mycia zimnym metanolem.

Końcowe oczyszczanie gazu syntezowego z półspalania przez przemywanie ciekłym azotem

Technika ma zastosowanie tylko w instalacjach opartych na półspalaniu. Gaz wodorowy jest przemywany ciekłym azotem, w którym rozpuszczają się CO, CO₂ i CH₄. Składniki te oddestylowuje się następnie z ciekłego azotu i odprowadza do gazu opałowego. Jednocześnie z odmywaniem zanieczyszczeń do strumienia wodoru doprowadza się odpowiednią ilość

azotu wytwarzając mieszanę syntezową o pożądanym stosunku $H_2:N_2$. Tak przygotowany gaz syntezowy jest praktycznie pozbawiony inertów co zwiększa stopień przereagowania i pozwala na zmniejszenie cyrkulacji i obniżenie ciśnienia syntezy.

Adsorpcyjna metoda końcowego oczyszczania gazu syntezowego na sitach molekularnych

Zastosowanie końcowego oczyszczania gazu syntezowego przez adsorpcję na sitach molekularnych pozwala na wprowadzenie gazu świeżego, osuszonego do punktu rosy poniżej $-80^\circ C$ i oczyszczonego do łącznej zawartości CO i CO_2 nie przekraczającej 1 ppm, bezpośrednio do konwertora syntezy NH_3 . Przynosi to wzrost stopnia przereagowania gazu podczas jednego przejścia gazu przez konwertor co prowadzi do zmniejszenia cyrkulacji oraz/lub obniżenia ciśnienia syntezy. Oszczędności energetyczne w węzle syntezy odpowiadają zmniejszeniu zużycia gazu ziemnego o $25 Nm^3/tNH_3$. Instalacja referencyjna zbudowana w oparciu o projekt INS Puławy pracuje w "Anwil" S.A. Włocławek.

Końcowe oczyszczanie gazu syntezowego z półspalania przez przemywanie ciekłym amoniakiem

Przemywanie świeżego gazu syntezowego prowadzi do całkowitego usunięcia pary wodnej. Podobnie jak w przypadku adsorpcyjnego osuszania na sitach molekularnych, gaz osuszony w skruberze zraszonym strumieniem ciekłego amoniaku może być doprowadzony bezpośrednio przed wlotem do konwertora syntezy NH_3 . Przynosi to korzyści podobne jak przy adsorpcyjnym osuszaniu gazu.

Katalizator żelazowy promotorowany kobaltem.

Aktywność tradycyjnego katalizatora żelazowego wzrasta na skutek aktywowania dodatkiem kobaltu. W efekcie stwarza to możliwość obniżenia ciśnienia i cyrkulacji w pętli syntezy oraz zmniejszenia ilości katalizatora.

Zastosowanie turbiny gazowej do napędu kompresora powietrza technologicznego

Zastąpienie kondensacyjnej turbiny parowej turbiną gazową przynosi duże oszczędności energetyczne na sprężaniu powietrza technologicznego. Gorący gaz opuszczający turbinę zawiera jeszcze dostateczną ilość tlenu i może być wykorzystany jako powietrze do opał w komorze pieca reformingu rurowego, co przynosi kolejną oszczędność energii zużywanej do podgrzewania powietrza opałowego w konwencjonalnych reformerach. Mniejsza

koncentracja O₂ i wyższa koncentracja CO₂ w gazie po turbinie kierowanym do spalania prowadzi do obniżenia zawartości NO_x w spalinach. Wyższa temperatura płomienia, spowodowana wysoką temperaturą gazu po turbinie wykazuje jednak tendencję odwrotną tak, że efekcie końcowym zawartość NO_x w spalinach rośnie od 100 do 130 mg/Nm³ .

Usuwanie amoniaku z purge-gazu przed jego spalaniem.

Wcześniejsze odmycie amoniaku z gazów wydmuchowych (purge gaz i gaz z odgazowania ciekłego amoniaku) przed ich spaleniem zmniejsza ilość NO_x powstających w spalinach. Sprężony gaz pochodzący z odgazowania ciekłego amoniaku wraz z purge-gazem przepuszcza się przez skrubler zraszany wodą. Wodę opuszczającą skrubler z zawartością ok. 20% NH₃ można traktować jak produkt rynkowy (woda amoniakalna) bądź poddać destylacji celem odzysku amoniaku.

Odzysk wodoru z purge-gazu

Purge gaz odbierany ciągle z pętli syntezy celem usuwania inertów oraz gaz pochodzący z odgazowania ciekłego amoniaku był w starszych instalacjach używany zwykle do opału, po odmyciu amoniaku w skrublerach wodnych. Mimo odzysku energii cieplnej tracono energię zużywaną na przeprowadzenie przemiany metanu w wodór i na jego oczyszczanie. W nowszych rozwiązaniach prowadzi się odzysk i zawracanie wodoru do procesu. Do odzysku wodoru stosuje się trzy metody: separację membranową, kriogeniczną oraz adsorpcyjną metodę PSA. Metoda separacji membranowej wymaga najniższych nakładów inwestycyjnych i stosowana jest najczęściej.

5.1.4. Wskaźniki zużycia materiałów i surowców oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

5.1.4.1. Produkty

Amoniak

Typowa zdolność produkcyjna wytwórni amoniaku wynosi 1000-1500 t/d (300000 - 500000 t/rok).

Produkt handlowy wytwarza się w dwóch gatunkach:

- amoniak o zawartości min. 99.7 % wag. NH₃ (zawartość H₂O około 0.2% wag)
- amoniak bezwodny o zawartości min. 99.9 % wag. NH₃

Dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla jest produktem ubocznym wytwórni amoniaku, wytwarzanym w ilości 1.15-1.30 kg/kg NH₃ w parowym reformingu gazu ziemnego lub 2.0-2.6 kg/kg NH₃ w procesie półspalania, zależnie od rodzaju surowca. Jest wykorzystywany do produkcji mocznika, do produkcji ciekłego CO₂ lub tzw. "suchego lodu" dla celów spożywczych, do ekstrakcji wielu substancji organicznych z produktów naturalnych w warunkach nadkrytycznych oraz jako czynnik chłodzący w reaktorach jądrowych. Najczęściej powstaje w wytwórni amoniaku w ilościach przewyższających możliwości jego wykorzystania i nadmiar jest wyrzucany do atmosfery.

Para na eksport

Nowoczesny proces reformingu może funkcjonować bez wytwarzania pary na zewnątrz instalacji lub z niewielkim eksportem pary niskiego ciśnienia. Nadmiarowa para występuje w przypadkach wykorzystania turbiny gazowej do napędu kompresora powietrza oraz napędów elektrycznych większości pomp. W instalacjach z półspalaniem gazu ziemnego lub wyższych węglowodorów występuje deficyt pary, jeśli napędem kompresorów są turbiny parowe.

Purge gaz

Odprowadzenie stałego strumienia gazu wydmuchowego (purge-gaz) służy wyprowadzaniu inertów z pętli syntezy amoniaku. Ilość purge-gazu zależy od sposobu wytwarzania i końcowego oczyszczania gazu świeżego. Z węzła syntezy wyprowadza się również gaz pochodzący z odgazowania ciekłego amoniaku po jego odseparowaniu z gazu obiegowego. Z połączonego strumienia gazu odmywa się obecny w nim amoniak, co podnosi wydajność instalacji i obniża stężenie NO_x w spalinach w przypadku jego wykorzystania do opału. W nowych instalacjach gaz ten zwykle poddaje się rozfrakcjonowaniu na membranach, systemem PSA lub metodą kriogeniczną, co pozwala na wykorzystanie wodoru zawracanego do procesu oraz na odzysk argonu.

5.1.4.2. Wskaźniki zużycia surowców i energii

Wskaźniki przedstawione poniżej dotyczą typowej instalacji amoniaku. Wskaźniki rzeczywiste osiągane w poszczególnych wytwórniach, tak samo jak i parametry procesowe różnią się czasami znacznie w zależności od konfiguracji każdej indywidualnej instalacji.

Gaz ziemny

Typowe zużycie gazu ziemnego do procesu, i do opału oraz sumaryczne zużycie energii w nowoczesnej wytwórni amoniaku wynosi (w przybliżeniu)

Tabela 2. Zużycie energii w procesie wytwarzania amoniaku

Metoda	gaz do procesu GJ*/t NH ₃	gaz do opału GJ*/t NH ₃	Razem, zużycie energii (GJ*/t NH ₃)
Konwencjonalny reforming	22.1	9.0-9.2	31.1-31.3
Reforming z nadmiarem powietrza	23.4	5.4-7.2	28.8-30.6
Reforming autotermiczny	24.8	3.6-7.2	28.4-32.0
Półspalanie	28.8	5.4-9.0	34.2-37.8

(* - dolna wartość opałowa)

Wskaźniki powyższe dotyczą przypadku wolnostojącej instalacji bazującej na gazie ziemnym, nie eksportującej energii i nie korzystającej z importu energii zewnętrznej pod jakąkolwiek inną postacią niż gaz ziemny, używany do procesu i do opału. Rodzaj zastosowanych napędów kompresorów i pomp znacznie wpływa na duże różnice zużycia energii w instalacjach, opartych na tym samym procesie reformingu.

Para do procesu

Para procesowa jest pobierana z własnego systemu parowego, zwykle z upustu turbiny. Konsumpcja pary netto, zgodnie ze stechiometrią wynosi 0.6-0.7 kg/kg NH₃, natomiast jej wymagana podaż, przy typowym stosunku S:C równym 3.0 wynosi 1.5 kg/kg. Znacznie mniej pary zużywa się w procesie półspalania lecz dodatkową ilość należy doprowadzić wówczas do konwersji CO tak, że całkowite zużycie pary wynosi 1,2 kg/kg.

Powietrze technologiczne

Zużycie powietrza w konwencjonalnym reformingu wynosi około 1,1 kg powietrza/kg NH₃ (0,85 kg N₂/kg NH₃) Zastosowanie półspalania wymagającego czystego tlenu z rozfrakcjonowania powietrza zwiększa zużycie powietrza do około 4 kg/kg NH₃.

Woda kotłowa

Zużycie wody uzupełniającej układy parowe wynosi 0,7 – 1,5 kg/kg NH₃ w zależności od tego, czy i w jakim stopniu do zasilania kotłów wykorzystuje się kondensaty procesowe po ich uzdatnieniu. Przy pełnej recyrkulacji kondensatów zużycie wody zasilającej kotły parowe jest równe zużyciu pary w procesie konwersji węglowodorów. Zużycie wody i powietrza chłodzącego zmienia się bardzo w zależności od przyjętych rozwiązań technologicznych.

Roztwory myjące i dodatki

Zużycie roztworu w węźle usuwania CO₂ nie powinno zwykle przekraczać wartości 0.02-0.04 kg/tNH₃ lub około 2kg/h przy typowej wydajności instalacji. Straty następują zwykle w drodze wycieków roztworu. Dodatki i materiały różnego rodzaju są zużywane w stacji obróbki wody kotłowej. Wskaźniki zużycia nie powinny różnić się od typowych wskaźników obowiązujących w energetyce.

Katalizatory

Wskaźniki zużycia katalizatorów w typowej jednostce o wydajności 1500 t/d bazującej na reformingu gazu ziemnego, przy zachowaniu standardowo zalecanych okresów ich eksploatacji wynoszą:

Tabela 3. Zużycie katalizatorów w procesie wytwarzania amoniaku

Rodzaj katalizatora	Norma zużycia (m ³ /rok)
Hydroodsiarczanie	1
Adsorpcja siarki na ZnO	5
Reformer	5
Dopalacz	4
WTKCO	10
NTKCO	20
Metanizacja	2
Synteza	10

Rzeczywiste wskaźniki zużycia mogą wykazywać znaczne różnice od pokazanych powyżej, w zależności od stanu instalacji i rodzaju (pochodzenia) katalizatorów.

5.1.4.3. Emisje zanieczyszczeń

Zanieczyszczenia emitowane do atmosfery

Spaliny

Spaliny opuszczające piec rurowy, zewnętrzne podgrzewacze surowców oraz rezerwowe kotły parowe stanowią główny strumień zanieczyszczeń, emitowanych do atmosfery przez wytwórnię amoniaku. Całkowita ilość spalin zależy od przyjętych rozwiązań technologicznych oraz sprawności pieca. Składnikami gazów spalinowych są azot, tlen, dwutlenek węgla, woda, tlenek węgla, tlenki azotu, tlenki siarki, niespalone węglowodory oraz pył. Głównym zanieczyszczeniem emitowanym z pieca i kotłów jest NO_x. Innymi zanieczyszczeniami występującymi w mniejszych ilościach są SO₂ i CO oraz pyły. Uważa się na ogół, że wytwórnia amoniaku oparta na procesie półspalania emituje tyle samo zanieczyszczeń co wytwórnia oparta na reformingu, wyłączając spaliny z pieca reformera. Głównymi źródłami emisji są tutaj zewnętrzny kocioł pary wysokociśnieniowej i przegrzewacze surowców. Innymi emitentami są węzły oczyszczania gazu od CO₂, odsiarczanie i przeróbka siarki w instalacji Clausa (w przypadku półspalania wyższych węglowodorów i węgla zawierających duże ilości siarki), węzeł oczyszczania kondensatów i stacja przygotowania wody kotłowej oraz układy wody chłodniczej. Pozostałe węzły jak konwersja CO, usuwanie CO₂, metanizacja i synteza amoniaku powodują takie same emisje jak z wytwórni opartej na reformingu.

Średnie wskaźniki emisji zanieczyszczeń pochodzących z typowej, konwencjonalnej wytwórni amoniaku opartej na parowym reformingu gazu ziemnego pokazuje tabela 4. Wartości liczbowe zamieszczone w tabeli odpowiadają wytwórni o zdolności produkcyjnej 1200-1500 tNH₃/d. W kolejnych tabelach 5-7 pokazano wskaźniki emisji dla instalacji bazujących na zmodyfikowanych procesach reformingu oraz wykorzystujących inne techniki, spełniające kryteria BAT.

Nadmiarowy CO₂

Nadmiar CO₂, nie znajdujący zastosowania jako surowiec dla syntezy mocznika lub przetwarzania na inne produkty stanowi odpad emitowany do atmosfery. Ilość nie jest limitowana. Gaz ten może być ponadto zanieczyszczony śladowymi ilościami roztworu myjącego, stosowanego do usuwania CO₂ z gazu procesowego.

Tabela 4. Proces konwencjonalny

Źródło emisji	Zanieczyszczenie	Poziomy emisji		
		do powietrza	do wody	odpady stałe
Odsiarczanie	zużyty katalizator			6 m ³ /r
Pierwszy reforming	NOx	200-400 mg/Nm ³		
		0.6-1.3 kg/t NH ₃		
	SO ₂	0.1-2.0 mg/Nm ³		
		<0.01 kg/t NH ₃		
	CO ₂	500 kg/t NH ₃		
	CO	5-10 mg/Nm ³		
	pyły	<0.03 kg/t NH ₃		
	zużyty katalizator	5 mg/Nm ³		5 m ³ /r
Dopalacz	zużyty katalizator			5 m ³ /r
Konwersja CO	zużyty katalizator			HT - 10 m ³ /r LT - 20 m ³ /r
Usuwanie CO ₂	CO ₂ , aminy			
Metanizacja	zużyty katalizator			2 m ³ /r
Synteza NH ₃	NH ₃	75 mg/Nm ³		
	zużyty katalizator	<40 g/t NH ₃		10 m ³ /r
Oczyszczanie kondensatów	NH ₃	0.4-2 kg/t NH ₃		
		35-75 mg/Nm ³		
	CH ₃ OH razem organiczne inne		0.6-2 kg/t NH ₃ 20 mg/l BOD 50 g/t NH ₃	

Tabela 5. Ulepszony proces konwencjonalny

Parametr na wejściu/wyjściu	Osiągnięta wartość	Zastosowana technika
Emisja NOx do atmosfery (Pierwszy reforming)	157mg/Nm ³ 320g/t NH ₃ *	Wymywanie amoniaku z gazów wydmuchowych oraz palniki z niskim NOx
Emisja NH ₃ do wody	28g/t NH ₃	Striping kondensatów procesowych i wykorzystanie do zasilania kotłów parowych
Odpady stałe		Odzysk metali ze zużytych katalizatorów, zwrot zużytych katalizatorów do wyspecjalizowanych odbiorców.
Zużycie energii netto (LHV)	29.2 GJ/t NH ₃	System usuwania CO ₂ z ulepszonym roztworem myjącym (EMDEA) Pośredni system chłodzenia konwertora syntezy NH ₃ Zastosowanie drobnoziarnistego katalizatora syntezy NH ₃ Podgrzewanie powietrza do opalania Odzysk wodoru z purge-gazu

*Ciągłe stosunkowo wysoki poziom emisji NOx do atmosfery wynika z warunków ogrzewania pieca rurowego. Tylko zastosowanie palników o niskim poziomie emisji NOx redukuje osiągany poziom emisji.

Tabela 6. Reforming z nadmiarem powietrza w dopalaczu.

Parametr	Wartość osiągnięta	Rodzaj zastosowanej techniki, która przyniosła ukazany rezultat
Emisja NO _x z reformera	90 mg/Nm ³ 270g/t NH ₃ 1)	Palniki o niskim NO _x Wymycie amoniaku z purge-gazu do opału Przeniesienie obciążenia z reformera do dopalacza przez zastosowanie nadmiaru powietrza
Zanieczyszczenia do wody	Tylko nieznaczna emisja, do zaniedbania	Odgazowanie (striping) i recyrkulacja kondensatów do wody kotłowej
Zanieczyszczenia stałe		Odzysk metali i odsyłanie zużytych katalizatorów do wyspecjalizowanych odbiorców
Zużycie energii netto (LHV)	28.9 GJ/t	Pośrednie chłodzenie konwertora syntezy Napęd kompresora powietrza procesowego turbiną gazową Ulepszony roztwór myjący (AMDEA) w węzle wymywania CO ₂ Reforming z nadmiarem powietrza do dopalacza
1) Wartość osiągnięta pod warunkiem zastosowania do opału gazu po turbinie gazowej, z obniżoną zawartością O ₂ i z wysokim CO ₂ . Przy braku turbiny emisja NO _x jest na poziomie 130 mg/Nm ³ lub 390 g/t NH ₃ .		

Tabela 7. Reforming z wewnętrzną wymianą ciepła

Parametr	Wartość osiągnięta	Rodzaj zastosowanej techniki, która przyniosła ukazany rezultat
Emisja NO _x z sekcji reformingu metanu	z podgrzewacza powietrza procesowego: 80 mg/Nm ³ z kotła zewnętrznego: 20 mg/Nm ³ Sumarycznie: 175g/t NH ₃ *	Reformer-wymiennik ciepła Wymycie amoniaku z purge-gazu do opału
Emisja NH ₃ do wody	80g/t NH ₃	Wytwarzanie pary procesowej w drodze saturacji kondensatem
Zanieczyszczenia stałe		Odzysk metali i odsyłanie zużytych katalizatorów do wyspecjalizowanych odbiorców
Zużycie energii netto (LHV)	31,8 GJ/t	Niskotemperaturowe odsiarczanie gazu Izotermiczna konwersja CO Promotorowany katalizator syntezy NH ₃ Usuwanie CO ₂ na adsorbentach stałych Saturacja gazu kondensatem procesowym
* Koncepcja reformera-wymiennika ciepła przynosi najniższą z możliwych emisję NO _x . Zużycie energii jest jednak nieco wyższe niż w innych procesach, opartych na koncepcji zmniejszonego obciążenia pieca rurowego.		

Wydmuchy okresowe

Wydmuchy okresowe powstają w okresach nieunormowanej pracy instalacji. Dotyczy to szczególnie okresów rozruchu instalacji po planowanym postoju remontowym lub awaryjnym zatrzymaniu oraz okresów odstawiania instalacji do postoju. Rozruch wytwórni amoniaku następuje etapami i trwa zwykle dwa dni. Najpierw nagrzewa się piec reformingu utrzymując cyrkulację azotu. Następnie do azotu dodaje się parę wodną, wreszcie gaz ziemny. Początkowo uruchamia się tylko odsiarczanie i reforming wydmuchując gaz na zewnątrz, potem uruchamia się kolejne węzły zmieniając miejsce wydmuchu gazów z instalacji. Podobnie postępuje się przy zatrzymywaniu instalacji. Podczas rozruchu i zatrzymywania instalacji, pomimo prowadzenia tych operacji przy minimalnym obciążeniu, wypuszcza się do atmosfery ogromne ilości gazu, co stwarza poważne problemy dla środowiska. Gazy wydmuchowe są gazami palnymi (metan, wodór, CO) i najczęściej kieruje się je do pochodni, gdzie ulegają spalaniu. Gaz wydmuchowy z rozruchu węzła syntezy, przed skierowaniem go do pochodni, przechodzi najpierw przez skrubler, celem odmycia wytworzonego amoniaku. Nastawy zaworów bezpieczeństwa winny być dalekie od parametrów normalnej pracy aparatów tak, by ich otwarcie następowało tylko w sytuacjach zdecydowanie nienormalnych. Gazy wydmuchiwane przez zawory bezpieczeństwa winny być odprowadzone do pochodni. Pełne spalanie amoniaku zawartego w gazach wydmuchowych jest trudne z uwagi na wąski przedział palności mieszanki amoniak-powietrze. Fakt ten należy uwzględnić przy projektowaniu takich wydmuchów. Nieszczelności na połączeniach kołnierзовych rurociągów, uszczelnieniach zaworów, pomp itp. mogą być również źródłami powstawania emisji amoniaku i gazów palnych. Również gaz przenikający przez uszczelnienia jest zanieczyszczony olejem i jest oczyszczany przed jego zawróceniem do procesu lub innym sposobem jego zagospodarowania.

Zanieczyszczenia emitowane do wód gruntowych

Kondensat procesowy

Głównym źródłem zanieczyszczeń wód gruntowych są kondensaty procesowe odbierane w wyniku kondensacji nadmiarowej pary wodnej po NTKCO; w mniejszym stopniu kondensaty z innych źródeł. Głównymi zanieczyszczeniami są tu amoniak i metanol, kwas mrówkowy i octowy, węglany oraz aminy. Kondensaty odbierane z kompresorów są zanieczyszczone olejem smarowym. Striping kondensatów, szczególnie beziśnieniowy, z wydmuchem do atmosfery, jest źródłem zanieczyszczeń powietrza. Sumaryczne zestawienie średnich ilości

odpadów emitowanych przez typową wytwórnię amoniaku opartą na klasycznym reformingu metanu o wydajności 1200-1500 t/d pokazano w tabeli 8. Zawartości różnych zanieczyszczeń kondensatów ulegają dużym zmianom, dlatego dane te mają jedynie charakter poglądowy.

Tabela 8. Zanieczyszczenia kondensatów procesowych

	Jednostka	Wylot z WTKCO	Wylot z NTKCO	przed absorberem CO ₂	po chłodnicy CO ₂ z regeneratora
strumień kondensatu	t/h	-	17	35	37
pH		8.2	8.8	7.6	6.8
NH ₃	ppm w/w	895	455	1490	500
CO ₃	%	0.26	0.10	0.47	0.21
CH ₃ OH	ppm w/w	20	300	840	1100
HCOOH	ppm w/w	30	20	30	15
CH ₃ COOH	ppm w/w	29	<3	<3	<3
Metyloamina	ppm w/w	<0.5	27	21	4
Dwuetanoloamina	ppm w/w	<0.5	13	9	<0.5
Trójetanoloamina	ppm w/w	<0.5	5	23	<2.5

Wycieki z instalacji oczyszczania gazu od CO₂

Nieszczelności w układzie wymywania CO₂ mogą być źródłem wycieków roztworu myjącego. Substancje te mogą również wydostawać się do środowiska w postaci wycieków roztworu, szczególnie gdy roztwór ma tendencję do pienienia. Tace betonowe wokół aparatów kolumnowych węzła usuwania CO₂ zapobiegają niekontrolowanemu przenikaniu wycieków roztworu do otoczenia.

Kondensaty ze sprężania gazu syntezowego

Sprężaniu wilgotnego gazu towarzyszy wydzielanie kondensatu, który jest zanieczyszczony olejem, stosowanym zwykle do uszczelnienia. Kondensat taki, przed odprowadzeniem do ścieków przechodzi przez separator oleju. Również gaz przenikający przez uszczelnienia jest zanieczyszczony olejem i jest oczyszczany przed jego zawróceniem do procesu lub innym sposobem jego zagospodarowania.

Zanieczyszczenia emitowane przez systemy pomocnicze

System parowo-energetyczny wytwórni amoniaku ma bezpośredni wpływ na problemy ochrony środowiska. Odmuliny z kotłów parowych, odprowadzane w ilości 1-2% w stosunku do produkowanej pary zawierają sole (fosforany), produkty korozji i inne zanieczyszczenia. Odmuliny są zwykle kierowane po ochłodzeniu do stacji obróbki wody. Recykulacja kondensatu procesowego do systemu parowego wymaga jego wcześniejszego odgazowania

co może stanowić poważne źródło emitujące zanieczyszczenia do atmosfery, Nowoczesny układ saturacji gazu procesowego z użyciem kondensatu lub układ ciśnieniowego oczyszczania kondensatu z odprowadzeniem off-gazu do strumienia gazu procesowego przed reformingiem skutecznie przeciwdziała zanieczyszczaniu środowiska. Stacja uzdatniania wody kotłowej wytwarza ścieki z regeneracji jonitów zawierające NaOH, H₂SO₄ i HCl. Również jonity stanowią odpad po zakończeniu okresu ich eksploatacji. Wstępne zmiękczenie wody świeżej wytwarza odpadowe szlamy. Woda chłodnicza jest również źródłem emisji zanieczyszczeń. Odmuliny z układu chłodniczego zawierają środki stosowane do obróbki wody - chromiany oraz fungicydy.

Odpady stałe emitowane do gleby.

Okresowe odpady stałe powstają w efekcie zużycia materiałów eksploatacyjnych i ich wymiany na nowe. Zużyte katalizatory stanowią główne źródło odpadów stałych. Czas życia poszczególnych katalizatorów jest różny w granicach od 3-4 lat dla katalizatora NTKCO do nawet 20 lat w przypadku katalizatora metanizacji. Również sorbent cynkowy ZnO zużywa się przechodząc powoli w ZnS, w tempie zależnym od zawartości siarki w surowcu zasilającym wytwórnię. Zużyte katalizatory i sorbenty odbierają zwykle dostawcy katalizatorów kierując je następnie do procesu odzysku wartościowych metali przed oddaniem pozostałości na składowisko odpadów stałych. W niektórych wypadkach roztwór myjący ulega degradacji i wymaga filtrowania, co pozostawia odpadowe szlamy zawierające, w przypadku roztworu Benfielda, węglan potasu, etanoloaminę i produkty jej rozkładu, związki wanadu stanowiące inhibitor korozji oraz inne związki powstające w wyniku degradacji roztworu.

5.1.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie

W warunkach polskich cała produkcja amoniaku jest oparta na przeróbce gazu ziemnego. Generalnie należy uznać, że wytwórnie które wykorzystują konwencjonalny proces dwustopniowego reformingu parowego, spełniają wymagania BAT jeżeli:

- zdolność produkcyjna jednostki jest nie mniejsza niż 500 t/d*
- wskaźnik całkowitego zużycia energii nie przekracza 29,5 GJ/t NH₃**
- wskaźniki emisji zanieczyszczeń do atmosfery nie przekraczają poniższych limitów:
 - NO_x < 0.35 kg/t NH₃
 - SO₂ < 0.01 kg/t NH₃

- pyły < 5 mg/Nm³
- NH₃ < 2 kg/t NH₃
- wskaźniki emisji do ścieków:
 - NH₃ < 1.5 kg/t NH₃
 - CH₃OH < 2 kg/t NH₃
 - zw. organiczne < 20 mg/l BZT
 - inne zanieczyszczenia < 50 g/t NH₃

Starsze instalacje eksploatowane w Polsce mają zdolność produkcyjną poniżej tej granicy. Nie oznacza to, że nie powinny być dopuszczone do dalszej eksploatacji ponieważ nie istnieją takie techniki, których zastosowanie mogłoby spowodować wzrost zdolności produkcyjnej do poziomu określonego wymaganiami BAT. Kryteria BAT nie stanowią formalnych limitów a jedynie wskazują, do jakiego poziomu technicznego należy doprowadzić instalację, by spełniała kryteria nowoczesności, określone kryteriami BAT. Instalacje, które nie spełniają w/w kryteriów powinny, po starannej analizie możliwości technicznych oraz związanych z tym nakładów inwestycyjnych, opracować programy modernizacji z zastosowaniem technik, jakie wchodzą w zakres ulepszonego procesu konwencjonalnego. W pierwszej kolejności należy rozważyć zastosowanie tych technik, które przynoszą obniżenie wskaźników emisji zanieczyszczeń do środowiska oraz obniżenie wskaźników zużycia energii. Oczekuje się jednak, aby nowo budowane instalacje były projektowane tak, aby uzyskać poziom techniczny pod każdym względem wyższy od poziomu określonego dzisiejszymi kryteriami BAT. Krajowe wytwórnie amoniaku bazujące na autotermicznym reformingu gazu ziemnego spełniają wymagania BAT jeżeli:

- wskaźnik całkowitego zużycia energii nie przekracza 38.7 GJ/t NH₃,
- wskaźniki emisji zanieczyszczeń do atmosfery i do kanalizacji nie przekraczają limitów określonych dla wytwórni opartych na dwustopniowym reformingu.

5.1.6. Wymagania w zakresie monitoringu

W procesie produkcji amoniaku mogą być emitowane zanieczyszczenia do atmosfery i wód gruntowych takie jak:

- CO₂, NO_x, SO₂ i CO - odprowadzane do atmosfery ze spalinami z reformera i zewnętrznych kotłów parowych,

- SO₂ i H₂S - do atmosfery, z węzłów oczyszczania i odzysku siarki w instalacjach półspalania wyższych węglowodorów i zgazowania węgla,
- duże ilości niezagospodarowanego CO₂ z węzła oczyszczania gazu procesowego od CO₂,
- składniki gazu procesowego (H₂, CO, CH₄) - wycieki do atmosfery przez nieszczelności z wszystkich węzłów instalacji,
- jony ślady składników roztworu myjącego (K₂CO₃, aktywatory, dodatki) do wód gruntowych z instalacji usuwania CO₂,
- NH₃, CH₃OH - do powietrza i wód gruntowych ze stacji uzdatniania kondensatów.

W ramach właściwie prowadzonego nadzoru winny być monitorowane: NO_x w spalinach, SO₂ w spalinach (emisja może być obliczana z bilansu przy znajomości siarki w surowcach). Emisja CO₂ może być obliczana z bilansu przy znajomości wskaźnika zużycia gazu opałowego, emisja CO jest wartością stałą dla danej instalacji. Inne emisje o charakterze nietrwałym są trudne do monitorowania. W normalnych warunkach eksploatacyjnych wykonywanie comiesięcznych pomiarów uważa się za wystarczające. Metody oznaczania zawartości takich zanieczyszczeń powietrza jak NO_x, SO₂ i H₂S są różne i dopuszczone do oficjalnego stosowania normami krajowymi. Chemiluminescencja oraz fotometria są metodami stosowanymi najczęściej do oznaczania poziomu NO_x. Analiza w podczerwieni jest najczęściej stosowana do oznaczania SO₂; śladowe zawartości H₂S oznacza się z użyciem octanu ołowiu. Emisja zanieczyszczeń do wody jest w nowych instalacjach ograniczona praktycznie do zera, przy zastosowaniu pełnego recyklingu kondensatów i monitoring nie jest zwykle wymagany. W instalacjach starszych, odprowadzających część kondensatów do kanalizacji monitoruje się zawartość amoniaku i metanolu. Również powstawanie odpadów stałych jest obecnie ograniczona do zera skutkiem wprowadzenia prawidłowych rozwiązań natury organizacyjnej w zakresie gospodarowania użytymi katalizatorami.

5.1.7. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania amoniaku

Najsilniej chyba akcentowanym kierunkiem prac rozwojowych jest dalsze powiększanie skali wytwórni. Zdolność produkcyjna pojedynczej linii produkcyjnej uznawana za typową wzrastała w ostatnim 30-leciu od 300 t/d do 1500 t/d. Obecnie pracuje już wytwórnia amoniaku o zdolności produkcyjnej 3000 t/d w jednej linii. Czołowe firmy światowe pracują już nad wytwórniami o zdolności produkcyjnej 4000-6000 t/d ("Megaamoniak"). Istnieje duże

prawdopodobieństwo zbudowania takiej wytwórni amoniaku w pobliżu źródeł surowcowych (gazu ziemnego) w rejonie Dalekiego Wschodu (Chiny, Indonezja, Australia). Mniejsze prawdopodobieństwo występuje w rejonie Europy czy Ameryki z uwagi na utrzymujący się wciąż nadmiar mocy produkcyjnych nad zapotrzebowaniem na amoniak. Wiele prac rozwojowych koncentruje się nad opracowaniem nowego katalizatora syntezy amoniaku, który umożliwiłby wzrost przereagowania gazu syntezowego przy jednoczesnym obniżeniu ciśnienia syntezy. Już dzisiaj uważa się za realną możliwość prowadzenia syntezy amoniaku pod ciśnieniem około 80 at. Otwiera to szansę zrealizowania całego procesu wytwarzania gazu syntezowego i syntezy amoniaku pod jednym ciśnieniem - bez sprężania gazu syntezowego przed węzłem syntezy amoniaku. Reforming autotermiczny - bez stosowania ciśnieniowych rur katalitycznych i bez emisji spalin z pieca rurowego - byłby preferowaną techniką BAT w obszarze reformingu gazu ziemnego. Bliski realizacji w skali przemysłowej jest już obecnie reforming autotermiczny wewnętrzną wymianą ciepła. Technika ta polega na prowadzeniu pierwszego stopnia reformingu w rurowym wymienniku ciepła, ogrzewanym gazem z drugiego reformingu, zachodzącego w komorze tego samego aparatu. Mieszanina gazu ziemnego z parą wodną przepływa przez rury katalityczne ogrzewane gorącym gazem procesowym, powstającym w wyniku procesu półspalania częściowo zreformowanego gazu zachodzącego w tym samym aparacie z udziałem tlenu i/lub powietrza. Brak spalin odprowadzanych z reformera oznacza redukcję emisji NO_x do atmosfery. Nowe rozwiązania technologiczne w obszarze drugiego reformingu wiążą się z nowymi konstrukcjami palników poprawiających mieszanie reagentów. Najnowsze tendencje (KAAP-Kellogg) idą w kierunku całkowitego wyeliminowania klasycznego palnika. Mieszaninę powietrza z parą wodną, przegrzaną do 600°C doprowadza się osiowo, z dużą prędkością na górę wysokiej, cylindrycznej części komory spalania. Strumień gazu procesowego z I^o reformingu doprowadza się radialnie w to samo miejsce. Krzyżowy dopływ obu strumieni do wąskiej, wysokiej komory powoduje dobre wymieszanie reagentów i równomierne spalanie mieszaniny w tej strefie reaktora. Prace rozwojowe, prowadzone w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach nad poprawą technologii wytwarzania amoniaku również przyczyniają się do podnoszenia poziomu technicznego wytwórni. Modernizacja węzła usuwania CO₂ gorącym roztworem węglanów (Benfield, Carsol), polegająca na lepszym wykorzystaniu ciepła gorącego roztworu myjącego oraz na wstępnym odseparowaniu inertów ze strumienia roztworu myjącego przed regeneracją przynosi istotne obniżenie wskaźnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu o około 0.6 GJ/t NH₃ oraz poprawę czystości CO₂

kierowanego do syntezy mocznika lub na potrzeby przemysłu spożywczego od 99.0 do 99.9 % CO₂. Projekt został zastosowany w kilku wytwórniach amoniaku w kraju i za granicą. Końcowe osuszanie gazu syntezowego na sitach molekularnych, zastosowane w "Anwil" S.A. Włocławek daje osuszenie gazu do punktu rosy -80 °C i oczyszczenie od resztek CO i CO₂ których łączna zawartość nie przekracza 1 ppm. Zastosowanie tej techniki przynosi znaczne oszczędności energetyczne w węźle syntezy amoniaku odpowiadające zmniejszeniu zużycia gazu ziemnego o 25 Nm³/t NH₃. Ciśnieniowe odgazowanie kondensatów procesowych z użyciem pary technologicznej, zastosowane w "Anwil" SA Włocławek, daje znaczne korzyści ekonomiczne oraz niemal całkowicie eliminuje emisję NH₃ i CH₃OH do atmosfery i do kanalizacji. Wszystkie zanieczyszczenia kondensatu przechodzą do strumienia technologicznego i ulegają rozkładowi w procesie reformingu a oczyszczony kondensat jest wykorzystywany do zasilania kotłów parowych. Saturacja gazu ziemnego gorącym kondensatem procesowym, podgrzewanym w sekcji utylizacji ciepła gazów spalinowych wdrożona w wytwórni amoniaku na Węgrzech pozwala na 50 % obniżenie zapotrzebowania na wysokociśnieniową parę do procesu, oraz na obniżenie temperatury gazów spalinowych opuszczających reformer. Prowadzi to do pełnego zagospodarowania kondensatu oraz do zmniejszenia zużycia gazu opałowego do wytwarzania pary procesowej a zatem do zmniejszenia ilości zanieczyszczeń kierowanych do wody i atmosfery. Przebudowa wnętrza konwertorów syntezy amoniaku wykonana w kilku aparatach typu TVA pozwoliło na zastosowanie katalizatora drobnoziarnistego i zwiększenie zdolności produkcyjnej z jednoczesnym obniżeniem strat ciśnienia w pętli syntezy.

Wszystkie wyżej wymienione ulepszenia procesu wytwarzania amoniaku, według kryteriów EFMA spełniają wymagania BAT.

5.1.8. Dodatkowe źródła informacji

Opracowanie powstało w oparciu o niżej przedstawione dokumenty i materiały źródłowe:

1. Oil & Gas Journal, May10, 1999, 56,. OGJ Special Petrochemical Report
2. T.Thomas, - "Single-line 4000/5000 t/d KBR ammonia plant" - Intern. Conference & Exhibition "Nitrogen '2003", Warszawa, 2003
3. W.Davy, E. Filippi - "The mega-ammonia process for the new century" - Intern. Conference & Exhibition "Nitrogen '2003", Warszawa, 2003
4. J. Cwalina - Synthesis gas drying system for a 750 t/d Topsoe ammonia plant" - Intern. Conference & Exhibition "Nitrogen '2003", Warszawa, 2003

5. J. Cwalina, M. Dmoch, M. Czeszyński, K. Kucharski - "Postęp w technologii amoniaku na przykładach projektów modernizacyjnych INS zrealizowanych w Zakładach "Anwil" Włocławek." - Przem. Chem. 82/6, 2003, 393
6. Z. Mordecka, S. Mordecki - "Modernizacja produkcji amoniaku w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach" - Przem. Chem. 82/6, 2003, 398
7. J. Cwalina; T. Wąsała – Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej – seria Konferencje, Nr 25, 1995, 30
8. Pat. Pol. - PL 171072 B1
9. Zgłoszenie patentowe A1 344 119 – Biuletyn UP Nr 12 (742), 2002, 13
10. N. Ringer - "Pushing the limits - breakthrough in prereforming design" - Intern. Conference & Exhibition "Nitrogen '2004", Munich, Germany
11. O. Brasseur - "Fuel saving in steam reformers with improved heat recovery" - Intern. Conference & Exhibition "Nitrogen '2004", Munich, Germany
12. E. Filippi - "Casale's isothermal ammonia and methanol reactors" - Intern. Conference & Exhibition "Nitrogen '2004", Munich, Germany
13. Informacje własne autora (niepublikowane)

5.2. KWAS AZOTOWY

5.2.1. Informacje ogólne

Niniejsze opracowanie dotyczy aspektów środowiskowych związanych z produkcją kwasu azotowego. Zajmuje się ono odpadami gazowymi, ciekłymi i stałymi zrzucanymi do atmosfery, wody oraz działaniami, jakie należy przedsięwziąć aby zminimalizować takie zrzuty.

5.2.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

Wszystkie instalacje do produkcji kwasu azotowego pracują w oparciu o te same podstawowe operacje chemiczne:

- utlenianie amoniaku powietrzem do tlenku azotu
- utlenianie tlenku azotu do dwutlenku azotu i absorpcja w wodzie dla uzyskania roztworu kwasu azotowego.

Dla sprawności pierwszego etapu produkcji korzystne jest niskie ciśnienie, natomiast dla drugiego korzystne jest wysokie ciśnienie. Instalacje kwasu azotowego ze względu na stosowane w poszczególnych etapach ciśnienie, dzieli się na: instalacje jednociśnieniowe i dwuciśnieniowe. Inny podział dotyczy wielkości stosowanych ciśnień

- | | |
|----------------------|------------------|
| - niskociśnieniowe | - 1,7 bar; |
| - średniociśnieniowe | - 1,7 – 6,5 bar; |
| - wysokociśnieniowe | - 6,5 – 13 bar. |

Z wyjątkiem niektórych bardzo starych instalacji, instalacje jednociśnieniowe pracują przy ciśnieniu średnim lub wysokim, a instalacje dwuciśnieniowe przy średnim ciśnieniu dla etapu utleniania i wysokim ciśnieniu dla absorpcji. Główne operacje jednostkowe występujące w procesie produkcji kwasu azotowego, dla wszystkich typów instalacji są takie same. Przeprowadzona w 1992 roku analiza instalacji kwasu azotowego pracujących w ówczesnej Unii Europejskiej dała następujące wyniki. Instalacje sklasyfikowano wg ciśnienia utleniania i ciśnienia absorpcji.

Procesy dwuciśnieniowe:

- | | |
|---|----------------------------|
| - niskociśnieniowe/ średniociśnieniowe | 9 (najstarsze instalacje) |
| - średniociśnieniowe/ wysokociśnieniowe | 36 (najnowsze instalacje) |

Procesy jednościśnieniowe:

- średnościśnieniowe/ średnościśnieniowe- 22

- wysokociśnieniowe/ wysokociśnieniowe- 11

Typowa wydajność instalacji wynosi 1000 t/ dobę.

Główni dostawcy technologii kwasu azotowego to:

- o UHDE – Niemcy (ok.140 instalacji);
- o Grande Paroisse – Francja (ok. 40);
- o GIAP – Rosja (ok.260);
- o Chemico – USA;
- o Stamicarbon- Holandia
- o Weatherly Inc. – USA

W Polsce kwas azotowy produkowany jest w czterech zakładach chemicznych. Są to:

- Zakłady Azotowe „ Puławy” S.A.
- Anwil S.A.
- Zakłady Azotowe „ Kędzierzyn“ SA
- Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.

Roczna zdolność produkcyjna kwasu azotowego w Polsce wynosi ponad 2 000 000 ton.

5.2.2.1. Zakłady Azotowe „ Puławy” S.A.

Instalacja kwasu azotowego składa się z czterech jednostek produkcyjnych o zdolności 675 t/dobę 100% HNO₃ każda. Jest to instalacja jednościśnieniowa pracująca przy ciśnieniu 5 atm. zarówno w węźle utleniania jak i absorpcji. Surowcami do produkcji kwasu azotowego o stężeniu 55 - 56 % są amoniak, powietrze oraz woda. Proces utleniania amoniaku do tlenku azotu prowadzony jest w obecności katalizatora platynowego w temp. 860- 910°C. Gorące gazy nitrozowe opuszczające utleniacze chłodzone są w kotłach, gdzie produkowana jest para 3,2 MPa. Dalszy odbiór ciepła gazów nitrozowych przebiega w kolejnych wymiennikach ciepła. Tlenki azotu łączą się z powietrzem bielącym i przepływają przez cztery kolejne kolumny absorpcyjne wypełnione pierścieniami Raschiga. W kolumnach tych w pierwszym etapie następuje utlenianie tlenków azotu do dwutlenku azotu. Wytworzony dwutlenek azotu reaguje z wodą tworząc roztwór kwasu azotowego. W celu zwiększenia wydajności procesu

absorpcji, roztwór HNO_3 jest cyrkulowany w kolumnach absorpcyjnych i chłodzony w chłodnicach ociekowych. Kwas azotowy stosowany jest do produkcji azotanu amonu, głównego składnika saletry amonowej oraz nawozów typu RSM. Wskaźnik zużycia amoniaku dla całej instalacji (po uwzględnieniu instalacji katalitycznej redukcji) wynosi 288 – 292 kg/t HNO_3 . W latach 1996-98, na trzech jednostkach, zbudowano instalacje katalitycznej redukcji selektywnej NO_x . Zadaniem instalacji selektywnej katalitycznej redukcji jest zmniejszenie emisji tlenków azotu do atmosfery do poziomu 80 – 100 ppmv. Gazy resztkowe podgrzane w wymienniku, mieszają się z amoniakiem gazowym i przepływają do reaktora, w którym tlenki azotu reagują z NH_3 w obecności katalizatora wanadowego tworząc azot i wodę. Wydzielone ciepło podgrzewa gazy poreakcyjne, których energia wykorzystywana jest do napędu turbiny ekspansyjnej. Po rozprężeniu gazy przepływają do komina i emitowane są do atmosfery. Na czwartej jednostce zlokalizowana jest instalacja do zmniejszania emisji tlenków azotu metodą natleniania (metoda KNT – kropla nasycona tlenem). Proces polega na dozowaniu tlenu gazowego do roztworu kwasu azotowego znajdującego się w obiegu czwartej kolumny i utlenianiu w fazie ciekłej i gazowej tlenków azotu do kwasu azotowego. Natlenianie odbywa się w 2 reaktorach wysokociśnieniowych. Emisja tlenków azotu z tej jednostki wynosi 550 - 850 ppmv. Zastosowane w Zakładach Azotowych „Puławy” przedsięwzięcia tj. wdrożenie metody selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu przy użyciu amoniaku w trzech jednostkach i metody KNT w czwartej jednostce w celu poprawy stopnia wykorzystania amoniaku i obniżenia emisji tlenków azotu spowodowały, że instalacja kwasów azotowych w Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. spełnia wymagania dotyczące ochrony środowiska w zakresie emisji tlenków azotu określanych wspólnym wzorem NO_x .

5.2.2.2. ANWIL S.A.

Instalacja kwasu azotowego składa się z dwóch jednostek produkcyjnych o zdolności 900 t/dobę 100% HNO_3 każda. Jest to instalacja dwuciśnieniowa pracująca przy ciśnieniu 3,5 bar w węźle utleniania i 9 bar w węźle absorpcji. Surowcami do produkcji kwasu azotowego o stężeniu 55 - 56 % są amoniak, powietrze oraz woda. Proces utleniania amoniaku do tlenku azotu prowadzony jest w obecności katalizatora platynowego w temp. około 850. Proces utleniania przebiega z wydajnością około 95%. Ciepło gazów nitrozowych wykorzystywane jest do produkcji pary wodnej 1,4 MPa. Dalszy odbiór ciepła gazów nitrozowych przebiega w kolejnych wymiennikach ciepła. Schłodzone do około 40⁰C gazy podawane są następnie

do kolumny utleniającej niskociśnieniowej gdzie na wlocie mieszają się z powietrzem i odpędzonym z kwasu dwutlenkiem azotu opuszczających kolumnę bielącą. Wydzielające się w czasie reakcji utleniania ciepło odprowadzane jest przez cyrkulujący między wieżą i chłodnicą kwas. Gazy nitrozowe opuszczające kolumnę bielącą kierowane są poprzez separator na ssanie kompresora, w którym sprężają się do ciśnienia 0,9bar. Sprężone gazy kierowane są do kolumny utleniającej wysokociśnieniowej. W kolumnie tej następuje schłodzenie i dotlenienie pozostałej ilości tlenu do dwutlenku. Schłodzone do około 70⁰C gazy wpływają następnie do wieży absorpcyjnej wyposażonej w 27 półek perforowanych. W przeciwnym kierunku do płynących gazów spływa woda technologiczna, która absorbując NO₂ stopniowo tworzy coraz bardziej zateżony kwas azotowy. Najwyższa 27 półka wieży zasilana jest wodą zasilającą kotły, 25 półka zasilana jest schłodzonym kwaśnym kondensatem, natomiast jedna z półek (4, 5 lub 6) zasilana jest około 30% kwasem azotowym. W jednej jednostce w przestrzeni między 16 a 26 półką, w celu zmniejszenia emisji tlenków azotu, umieszczono sekcję utleniająco-absorpcyjną KNT (kropla nasycona tlenem), w celu poprawy warunków utleniania i absorpcji. Sekcja ta została podzielona na dwa niezależne obiegi: górny i dolny. Każdy z tych obiegów składa się z: systemu dysz zraszających doprowadzających bezpośrednio nad półki, nisko stężony kwas azotowy, nasycony wcześniej tlenem. Wytworzony w kolumnie absorpcyjnej kwas kierowany jest do kolumny bielącej, gdzie za pomocą przepływającego w przeciwnym kierunku powietrza tzw. wtórnego następuje usunięcie rozpuszczonych w kwasie tlenków azotu. Czysty kwas o stężeniu 56,5 % kierowany jest do zbiorników stokażowych. Gazy reszkowe opuszczające kolumnę bielącą po rozprężeniu w turbinie ekspansyjnej kierowane są do atmosfery. Wskaźnik zużycia amoniaku dla całej instalacji wynosi 280 kg/t HNO₃. Wskaźnik emisji tlenków azotu dla jednostki wyposażonej w sekcję KNT wynosi 2,05 NO_x kg/t HNO₃, dla jednostki bez sekcji KNT- 2,6 kgNO_x/ t HNO₃. Zastosowanie metody KNT nie rozwiązuje problemu emisji tlenków azotu z instalacji kwasu azotowego w świetle propozycji wymogów BAT.

5.2.2.3. Zakłady Azotowe „Kędzierzyn“ S.A .

W Zakładach Azotowych „Kędzierzyn” S.A. pracują dwie instalacje kwasu azotowego technicznego.

Instalacja technicznego kwasu azotowego TK –I – instalacja bezciśnieniowa

- Zdolność produkcyjna - 680 t 100% HNO₃ / dobę
- Ciśnienie robocze :

- utlenianie 0,07 MPa nadciśnienia
- absorpcja 0,056 MPa nadciśnienia
- Emisja dopuszczalna [kg / h] ilości NO_x w przeliczeniu na NO_2
 - w okresie letnim (tj. 1.04 – 30.09) - 220 kg/h
 - w okresie zimowym (tj. 1.10 – 31.03) - 180 kg/h
- Emisja zmierzona w okresie letnim waha się w zakresie 173 – 218 kg NO_x / h, co odpowiada 6,1- 7,7 kg NO_x / t HNO_3
- Wskaźnik zużycia amoniaku - 304 kg / t 100% HNO_3
- Wskaźnik zużycia energii elektrycznej - około 40,0 kWh/ t 100% HNO_3 .

Proces technologiczny produkcji kwasu azotowego polega na :

- wstępnym oczyszczeniu powietrza technologicznego i amoniaku gazowego
- przygotowaniu mieszanki powietrzno-amoniakalnej /mieszanie i II etap filtracji/
- utlenienie amoniaku do tlenku azotu w obecności katalizatora platynowo - rodowego
- schłodzenie gazów nitrozowych w I etapie w kotłach, w II etapie w kondensatorach wodnych z wykondensowaniem wody poreakcyjnej
- utlenienie tlenku azotu do dwutlenku azotu
- absorpcja dwutlenku azotu w wodzie
- absorpcja tlenków azotu z gazów resztkowych w roztworze wodnym węglanu sodu

Instalacja bezciśnieniowa kwasu azotowego nie spełnia standardów w zakresie emisji tlenków azotu.

Instalacja technicznego kwasu azotowego TK –I V- instalacja dwuciśnieniowa

- Zdolność produkcyjna - 530 ton 100% HNO_3 / dobę
- Ciśnienie robocze :
 - Utlenianie 0,45 MPa (nadciśnienia)
 - Absorpcja 1,14 MPa (nadciśnienia)
- Emisja dopuszczalna - 19,8 kg/h NO_x w przeliczeniu na NO_2
- Emisja zmierzona w okresie letnim waha się od 3,6 – 11,3 kg NO_x /h, co odpowiada 0,16 – 0,51 kg NO_x / t HNO_3
- Wskaźnik zużycia amoniaku - 284 kg / t 100% kwasu azotowego
- Wskaźnik zużycia energii elektrycznej - 10,0 kWh/ t 100% HNO_3 .

Produkcja kwasu azotowego zachodzi w dwóch podstawowych stadiach:

- utlenianie amoniaku do tlenku azotu
- dotlenianie tlenku azotu do dwutlenku i absorpcja dwutlenku w wodzie z wytwarzaniem kwasu azotowego i wydzieleniem tlenku azotu

Instalacja kwasu azotowego TK-IV o zdolności produkcyjnej 530 Mg/dobę jest instalacją typu dwuciśnieniowego, tzn. proces utlenienia NH_3 prowadzony jest pod ciśnieniem 0,45 MPa (nadc.) zaś absorpcja tlenków azotu przy ciśnieniu 1,14 MPa (nadc.) . Powietrze niezbędne w procesie produkcyjnym sprężane jest w sprężarce powietrza do ciśnienia 0,45 MPa(nadc.) Sprężone powietrze mieszane jest z amoniakiem gazowym . Mieszanina ta przereagowuje na siatkach katalitycznych w temp. 890°C . Ciepło gorących gazów nitrozowych wykorzystywane jest do produkcji pary o ciśnieniu 2,5 MPa i temperaturze 400°C . Następnie gazy ,po schłodzeniu w węźle utylizacji ciepła sprężane są do ciśnienia 1,14 MPa (nadc.) i po ponownym schłodzeniu kierowane do kolumny absorpcyjnej. Gazy resztkowe po kolumnie, po wcześniejszym podgrzaniu kierowane są do turbiny ekspansyjnej, a następnie do komina.

Instalacja ta jest na wysokim, światowym poziomie technicznym i spełnia standardy w zakresie emisji tlenków azotu (NO_x) do atmosfery.

5.2.2.4. Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.

Instalację Kwasu Azotowego 700 t/dobę należy zaliczyć do instalacji dwuciśnieniowych (z kombinowanym układem ciśnień) tzn. takich, w których utlenianie amoniaku prowadzone jest pod ciśnieniem niższym, a absorpcja NO_2 - pod ciśnieniem wyższym. Instalacja została uruchomiona w 1992 roku. Technologia produkcji kwasu azotowego technicznego o stężeniu 50-61 % HNO_3 oparta jest na katalitycznym utlenianiu amoniaku do tlenku azotu, dotlenieniu tlenku azotu do dwutlenku azotu i chemisorpcji dwutlenku azotu w wodzie. Instalacja pracuje w zakresie ciśnień 0,2÷0,49 / 0,95÷1,47 MPa. Podstawowym produktem instalacji jest techniczny kwas azotowy o stężeniu 50÷61 % wag. Utlenianie amoniaku do tlenku azotu prowadzi się w utleniaczach Pt-Rh, w temp. $870\text{--}900^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 0,2 – 0,45 MPa. Stopień konwersji NH_3 do NO (reakcja główna) wynosi w tym przypadku 93 – 98%.Efekt cieplny reakcji wykorzystuje się do wytworzenia i przegrzania pary. Utlenianie tlenku azotu do dwutlenku azotu zachodzi w kolejnych aparatach. Gazy nitrozowe otrzymane w wyniku utleniania amoniaku, po schłodzeniu i dotlenieniu wprowadzane są do układu absorpcji. Proces absorpcji NO_2 w wodzie przebiega w wieży absorpcyjnej. W wyniku reakcji absorpcji

2/3 ilości NO_2 reaguje do kwasu azotowego, a 1/3 do tlenku azotu, który następnie ponownie jest utleniony znajdującym się w gazach nitrozowych tlenem do dwutlenku azotu i cykl ten powtarza się. Reakcje te przebiegają w temp. ok. 20 – 40°C i pod ciśnieniem ok. 0,9 – 1,4 MPa. Są to reakcje egzotermiczne. Ich efekt cieplny odbierany jest w kolumnie absorpcyjnej, której pierwsze 20 półek chłodzonych jest wodą chłodzącą. Sprawność absorpcji wynosi ok. 0,9998, a maksymalna emisja NO_x do atmosfery wynosi 152 ppm obj. (0,99 kg NO_x / t 100% HNO_3). Instalacja ta prezentuje światowy poziom i spełnia standardy emisji NO_x do atmosfery.

5.2.3. Najlepsze dostępne techniki

Instalacje kwasu azotowego emitują dwa rodzaje zanieczyszczeń środowiska. Są to tlenki azotu określane wspólnym wzorem NO_x i podtlenek azotu (N_2O). Proces wytwarzania kwasu azotowego składa się z dwóch etapów: utleniania amoniaku i absorpcji. Obecność tlenków azotu - NO_x w gazach odlotowych jest spowodowana niepełną ich przemianą w kwas azotowy w etapie absorpcji. Obecność podtlenku azotu jest natomiast wynikiem częściowej przemiany amoniaku w podtlenek w etapie utleniania oraz brakiem możliwości jego przemiany w etapie absorpcji. Dla instalacji pracujących pod wysokim ciśnieniem (~ 13 atm.) nie ma konieczności stosowania technologii oczyszczających służących obniżeniu emisji NO_x . Wymagania NAJLEPSZEJ DOSTĘPNEJ TECHNIKI dla instalacji kwasu azotowego spełnia technologia wytwarzania kwasu azotowego metodą dwuciśnieniową. Technologia wytwarzania kwasu azotowego ta metodą charakteryzuje się następującymi parametrami:

- zdolność produkcyjna instalacji > 500 t HNO /dobę
- proces dwuciśnieniowy:
 - utlenianie amoniaku 3,5 – 5,5 atm.
 - absorpcja NO_x 9-15 atm.
- stężenie NO_x w gazach resztkowych < 200 ppm obj.
- stężenie kwasu azotowego > 60%
- wskaźniki zużycia na 1 t HNO_3
 - amoniak < 286 kg
 - katalizator PtRh < 50 mg
 - energia elektryczna < 20 kWh
 - woda chłodząca < 160 m³
- komputerowy system sterowania i kontroli procesu

Dla instalacji średniociśnieniowych konieczne jest stosowanie technologii ograniczających emisję tlenków azotu.

5.2.4. Bieżące emisje i wskaźniki zużycia

Głównym czynnikiem jeśli chodzi o ochronę środowiska, wpływającym na wybór metody wytwarzania kwasu azotowego, jest poziom emisji tlenków azotu w gazie resztkowym. Minimalne poziomy emisji uzyskiwane obecnie w nowoczesnych instalacjach bez dodatkowych środków ograniczających emisję wynoszą:

- dla absorpcji średniociśnieniowej - 1000 do 2000 ppm obj.
- dla absorpcji wysokociśnieniowej - 100 do 200 ppm obj.

Według EFMY dopuszczalna emisja tlenków azotu dla instalacji istniejących wynosi 200 ppm obj. (z wyłączeniem N_2O), co jest równoważne $1,4 \text{ kgNO}_2 / \text{t } 100\% \text{ HNO}_3$. Dla nowych instalacji kwasu azotowego dopuszczalna emisja tlenków azotu wynosi 100 ppm obj. co jest równoważne $0,65 \text{ kg NO}_2 / \text{t } 100\% \text{ HNO}_3$. Dla nowoczesnych instalacji dwuciśnieniowych lub instalacji jednościśnieniowych pracujących pod wysokim ciśnieniem możliwe jest uzyskanie dopuszczalnych poziomów emisji. Natomiast dla instalacji z absorpcją średniociśnieniową konieczne jest stosowanie systemu ograniczenia emisji. Standardy BAT obejmują także problem emisji podtlenku azotu (N_2O). Według EFMY dopuszczalna emisja podtlenku azotu dla instalacji istniejących wynosi ponad 2400 ppm obj. , co jest równoważne ponad $15 \text{ kg } N_2O / \text{t } 100\% \text{ HNO}_3$. Dla nowych instalacji kwasu azotowego dopuszczalna emisja podtlenku azotu wynosi 820 – 1200 ppm obj. co jest równoważne $5,5 – 7,4 \text{ kg } N_2O / \text{t } 100\% \text{ HNO}_3$.

5.2.5. Rozważane techniki przy określaniu BAT. Sposób identyfikacji BAT.

Istnieje szereg metod ograniczenia emisji tlenków azotu w gazie resztkowym.

1. Wysokowydajna (rozszerzona) absorpcja w wodzie - jest to rozszerzenie procesu absorpcji realizowanego dla potrzeb kwasu azotowego. Przy zastosowaniu absorpcji wysokociśnieniowej można osiągnąć zawartość NO_x mniejszą niż 100 ppm obj.
2. Nieselektywna redukcja katalityczna (NSCR) – w metodzie tej zamiast amoniaku stosuje się inne reduktory takie jak: wodór, metan i inne węglowodory oraz tlenek węgla. W odróżnieniu od amoniaku, który jest bardzo selektywną substancją

redukującą, wyżej wymienione reduktory ulegają łatwo reakcji z tlenem obecnym w gazach odlotowych, przy czym silnie wzrasta temperatura katalizatora (zwłaszcza przy większej zawartości tlenu w gazie reagującym), co może prowadzić do przegrzania katalizatora i jego dezaktywacji.

3. Redukcję nioselektywną katalizują nośnikowe katalizatory platynowe i palladowe, a także tlenki metali przejściowych osadzone na tlenkach krzemu, glinu lub glinokrzemianach, np. $\text{Cu-Cr/Al}_2\text{O}_3$ jest bardzo aktywnym katalizatorem nioselektywnej redukcji NO_x przy użyciu CO. Typowa metoda NSCR ma skuteczność ok. 50%. Dla zredukowania tlenków azotu do azotu konieczny jest nadmiar czynnika redukcyjnego. W wyniku tego gazy odlotowe zawierają pewne ilości czynnika redukcyjnego (metan, węglowodory, tlenek węgla). Temperatura procesu uzależniona jest od stosowanego czynnika redukcyjnego, dla wodoru wynosi 300°C , dla metanu – 550°C .

Zaletą tej metody jest znacząca redukcja podtlenku azotu (N_2O).

Wadami są:

- uwalnianie tlenku węgla, dwutlenku węgla i niespalonych węglowodorów w przypadku stosowania węglowodoru jako reduktora,
- wysoka temperatura podgrzewania gazu resztkowego w przypadku stosowania innych reduktorów niż wodór,
- konieczność stosowania wysokotemperaturowej turbiny ekspansyjnej i całkowitej przebudowy systemu odzysku ciepła.

4. Selektowna redukcja katalityczna (SCR) - polega na redukcji tlenków azotu amoniakiem w temperaturze ok. $300 - 400^\circ\text{C}$ w obecności katalizatora, skuteczność metody przekracza 90%. Proces jest określany jako selektywny, gdyż amoniak ma tu większe powinowactwo chemiczne do NO_x niż do O_2 . Małe ilości tlenu zawarte w gazach odlotowych przyspieszają selektywną redukcję katalityczną tlenków azotu, ale większe zawartości O_2 wywierają niekorzystny wpływ, a mianowicie zmniejszają szybkość SCR. Katalizatorami w metodzie SCR są najczęściej; platynowce, zwłaszcza Pt, Rh, Pd, oraz tlenki metali przejściowych. Względny wybór pomiędzy rozszerzoną absorpcją a metodą SCR. Obecnie metoda SCR zyskała lepsze referencje niż metoda NSCR.
5. Absorpcja w roztworze wodorotlenku sodowego – stosowane jest w przypadku gdy w gazach resztkowych stosunek molowy $\text{NO}_2/\text{NO} = 1$. Tlenki azotu ulegają

powolnej reakcji tworząc azotyn i azotan sodu. Przy odpowiednich warunkach procesu można uzyskać ograniczoną redukcję lecz metoda ta jest odpowiednia tylko wtedy gdy powstały azotyn/azotan sodu można dalej wykorzystać lub usunąć w sposób nie zagrażający środowisku.

Jako najlepsze dostępne techniki (BAT) w procesie produkcji kwasu azotowego dla ograniczenia emisji tlenków azotu zalecane są:

- Wysokowydajna (rozszerzona) absorpcja;
- selektywna redukcja katalityczna.

Przy projektowaniu nowej instalacji kwasu azotowego główny problem stanowi emisja NO_x do atmosfery i odzysk energii. Optymalizacja pomiędzy nakładami inwestycyjnymi a kosztami eksploatacji, przy uwzględnieniu dopuszczalnej emisji 100 ppm obj. NO_x winna być oparta na następujących przesłankach:

- procesy jednociśnieniowe prowadzone pod wysokim ciśnieniem posiadające wysokosprawną absorpcję nie wymagają dodatkowych rozwiązań ograniczających emisję.
- procesy dwuciśnieniowe z wysokociśnieniową absorpcją nie wymagają stosowania technologii ograniczających emisję NO_x .
- Procesy jednociśnieniowe prowadzone pod średnim ciśnieniem wymagają stosowania rozwiązań ograniczających emisję.

Jako standardy BAT zaleca się wydajniejszą (ciśnieniową) absorpcję oraz metodę SCR. Standardy BAT obejmują także problem emisji podtlenku azotu (N_2O). Obniżenie emisji N_2O można uzyskać stosując metodę NSCR lub specjalne rozwiązania komory rozkładu N_2O zintegrowanej z utleniaczem. Te rozwiązania nie mogą być stosowane w instalacjach istniejących. Wydaje się, że problem zmniejszenia emisji N_2O z instalacji kwasu azotowego zostanie rozwiązany i upowszechniony najwcześniej za 5- 10 lat.

5.2.6. Zestaw minimalnych wymagań w zakresie monitoringu

Gazy resztkowe odprowadzane do atmosfery muszą być monitorowane na zawartość tlenków azotu, w szczególności NO , NO_2 , N_2O_4 . Zawartość tych tworzących kwasy tlenków w gazach resztkowych jest zazwyczaj wyrażana jako NO_x . Można ją wyrazić jako:

- kg NO_x /t wyprodukowanego kwasu azotowego, przy czym NO_x wyrażone jest jako NO_2 ;
- lub w ppm obj.

Zwykle wystarczy poprzez obliczenia wyznaczyć przepływ gazów resztkowych, aby powiązać stężenia emisji z emisjami masowymi. Monitorowanie emisji gra ważną rolę w zarządzaniu środowiskowym. Może być prowadzone w sposób ciągły lub wyrywkowy. Generalnie, częstotliwość monitorowania zależy od typu procesu i zainstalowanego wyposażenia technologicznego, stabilności procesu i pewności metody analitycznej. Konieczne jest wyważenie częstotliwości i możliwych do przyjęcia kosztów monitorowania. Dostępnych jest wiele technik monitorowania emisji, przy czym najczęściej stosowane są fotometria i chemiluminescencja. Chemiluminescencja wykorzystuje zjawiska emisji kwantów energii w czasie reakcji między tlenkiem azotu a ozonem, a zatem konieczne jest przekształcenie dwutlenku azotu w tlenek azotu, aby możliwe było oznaczenie łącznej zawartości tlenków azotu. Podobny problem występuje przy wykorzystywaniu technik fotometrycznych, w których mierzony jest tylko tlenek azotu lub tylko dwutlenek azotu. Wówczas przekształcenie drugiego z tlenków azotu w składnik oznaczany, jest warunkiem oznaczenia łącznej zawartości tlenków azotu w gazach odlotowych.

5.2.7. Uwagi końcowe

Instalacje kwasu azotowego emitują dwa rodzaje zanieczyszczeń środowiska. Są to tlenki azotu, określane wspólnym wzorem NO_x oraz podtlenek azotu (N_2O). Proces wytwarzania kwasu azotowego składa się z dwóch zasadniczych etapów: utleniania amoniaku i absorpcji. Obecność tlenków azotu NO_x w gazach odlotowych jest spowodowana niepełną ich przemianą w kwas azotowy w etapie absorpcji. Obecność N_2O jest natomiast wynikiem częściowej przemiany amoniaku w N_2O w etapie utleniania oraz brakiem możliwości jego przemian w etapie absorpcji. Dla instalacji pracujących pod wysokim ciśnieniem (ok. 13 atm.) nie ma konieczności stosowania technologii służących obniżeniu emisji NO_x . W innych przypadkach stosuje się nieselektywną katalityczną redukcję (NSCR) przy użyciu metanu lub wodoru, selektywną redukcję (SCR) przy użyciu amoniaku oraz absorpcję w roztworach wodorotlenku sodu (absorpcja alkaliczna). Jako standardy BAT zaleca się wysokosprawną absorpcję ciśnieniową i metodę SCR. Standardy BAT obejmują także problem emisji podtlenku azotu (N_2O). Obniżenie emisji N_2O można uzyskać stosując metodę NSCR lub specjalne rozwiązania komory rozkładu N_2O zintegrowanej z utleniaczem. Te rozwiązania nie mogą być stosowane w instalacjach istniejących. Wydaje się, że problem zmniejszenia emisji N_2O z instalacji kwasu azotowego zostanie rozwiązany i upowszechniony najwcześniej za 5-10 lat. W Polsce produkcja kwasu azotowego realizowana jest w czterech zakładach

chemicznych. Instalacje dwuciśnieniowe kwasu azotowego zlokalizowane w Zakładach Azotowych w Tarnowie- Mościcach S.A. i w Zakładach Azotowych „Kędzierzyn” S.A. należą do czołowych w świecie pod względem technicznym. W Zakładach Azotowych „Kędzierzyn” SA pracuje ponadto beziśnieniowa instalacja kwasu azotowego. Instalacja ta charakteryzuje się najniższym standardem technicznym w kraju i mimo zastosowania absorpcji alkalicznej emituje duże ilości tlenków azotu do atmosfery. Instalację tę (kwas beziśnieniowy) ZAK będą musiały w najbliższej przyszłości wyłączyć. W Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. zrealizowano szereg przedsięwzięć zmierzających do poprawy stanu technicznego instalacji kwasu azotowego. W jednej jednostce w celu obniżenia emisji tlenków azotu zastosowano metodę KNT (kropla nasycona tlenem) , a w trzech pozostałych jednostkach zastosowano metodę selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu przy użyciu amoniaku. Obecnie wszystkie jednostki kwasu azotowego w Zakładach Azotowych „Puławy” SA spełniają wymagania dotyczące ochrony środowiska. Nieco gorsza sytuacja występuje w Anwilu, ale przekroczenia emisji NO_x w stosunku do obowiązujących norm są niewielkie. Próby rozwiązania problemu wyłącznie metodą KNT nie przyniosły zadowalających wyników. Pozostaje problem uciążliwości N_2O dla środowiska. Wobec braku ugruntowanych poglądów co do skuteczności proponowanych w świecie rozwiązań dotyczących ograniczenia emisji N_2O ewentualne działania w tym zakresie mogą zostać podjęte w przyszłości.

5.2.8. Źródła informacji (dodatkowe)

1. Materiały serii konferencji Naukowo-Technicznych „Postęp i Bezpieczeństwo Techniczne w Technologii Nawozów Azotowych, Pr. Naukowe ITNiNM PWr., Politechnika Wroclawska,
2. Materiały konferencyjne, Chemtech-99, Postępy Technologii Chemicznej, Bezpieczeństwo Procesowe, Pr. Naukowe ITNiNM PWr., Wrocław 2000.

5.3. KWAS SIARKOWY

5.3.1. Informacje ogólne

Kwas siarkowy jest jednym z najważniejszych produktów chemicznych nieorganicznych o bardzo szerokim zastosowaniu. Może być produkowany między innymi z takich surowców jak: siarka, siarczkowe rudy metali nieżelaznych (miedź, cynk, ołów), siarkowodór lub inne związki zawierające siarkę (piryty, kwasy odpadowe pochodzące z różnych procesów technologicznych czy siarczan(VI) żelaza(II)). Poszczególne etapy produkcji kwasu siarkowego muszą być dostosowane do źródła otrzymywania ditlenku siarki (dwutlenku siarki).

5.3.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

Krajowy przemysł kwasu siarkowego był systematycznie modernizowany między innymi poprzez zmianę metody produkcji kwasu z nitrozowej na kontaktową, zmiany technologii w metodzie kontaktowej z procesu jednostopniowego na procesy wielostopniowe. Równocześnie podejmowano działania nad rozwiązaniem problemów związanych pośrednio z produkcją kwasu. Efektem tych działań są korzystne zmiany w ekosystemie objętym oddziaływaniem tej produkcji. Modernizacja krajowego potencjału produkcji kwasu siarkowego dokonana została zanim zaczęły obowiązywać dyrektywy Unii Europejskiej w tym względzie. W Polsce produkuje się około 2 milionów ton kwas siarkowego. Większościowy udział w tej produkcji zajmuje nadal siarka (55 ÷ 60%). Pozostała ilość kwasu jest produkowana z gazów powstałych po wyprażeniu rud metali nieżelaznych, z siarkowodoru oraz z gazów powstałych po pirolizie węgla (w Polsce kwas siarkowy jest wytwarzany tylko z trzech pierwszych rodzajów surowców). Proces wytwarzania kwasu siarkowego przy użyciu siarki jako surowca można podzielić na trzy etapy: wytwarzania SO₂, utleniania SO₂ do SO₃ oraz przemiany SO₃ w H₂SO₄. W przypadkach innych surowców niezbędny jest również etap oczyszczania dwutlenku siarki.

Oczyszczanie gazów z procesów metalurgicznych

W krajowych instalacjach stosuje się technikę mokrego oczyszczania gazu procesowego wykorzystując do tego celu wydajne skrubery Swemco z podwójnym obiegiem myjącym. W niektórych instalacjach wdraża się nowocześniejsze i bardziej skuteczne skrubery zwężkowe

Venturi lub skrubery radialne typu RFS o zmiennym przepływie gazu charakteryzujące się wysoką skutecznością przy znacznych pulsacjach przepływu. Stosowane rozwiązania gwarantują małą ilość pyłu transportowanego do węzła kontaktowo – absorpcyjnego fabryk i większą stabilność parametrów pracy fabryki. Alternatywnym rozwiązaniem w tym zakresie może być technika DynaWawe, chociaż największe korzyści z jej zastosowania można uzyskać w przypadku mycia gazów o stabilnym przepływie. W krajowych instalacjach typu metalurgicznego stosuje się rozwiązania zgodnie z wymogami BAT umożliwiające stabilną pracę aparatu kontaktowego w całym cyklu produkcyjnym.

Kwasy odpadowe z procesów mycia gazu

Kwasy odpadowe stanowią poważny problem ekologiczny w instalacjach typu metalurgicznego ze względu na zawartość metali ciężkich i arsenu. W celu ich unieszkodliwienia stosuje się wytrącanie metali ciężkich (MC) i arsenu w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Ponieważ ich trwałość zależy od pH bardzo często następuje wzrost mobilności tych zanieczyszczeń po zrzucie depozytu na składowiska odpadów. Dlatego w niektórych zakładach składowiska depozytów i odcieki z tych składowisk są monitorowane.

Zanieczyszczenia można wytrącać z kwasów odpadowych w postaci bardzo trudno rozpuszczalnych form siarczkowych i bezpiecznie deponować na składowiskach bez obawy o wzrost mobilności zanieczyszczeń lub poddawać je recyklingowi.

Osuszanie powietrza i gazu procesowego

We wszystkich krajowych instalacjach proces osuszania jest realizowany w stężonym roztworze kwasu siarkowego w wieży suszącej pracującej w układzie przeciwprądowym. Te układy gwarantują uzyskanie zawartości wilgoci mniejszą od $0,02 \text{ g H}_2\text{O/Nm}^3$ (instalacje typu siarkowego) i $0,2 \text{ g H}_2\text{O/Nm}^3$ w instalacjach typu metalurgicznego. Stosowane w krajowych instalacjach rozwiązania nie odbiegają od standardów światowych, a stosowane wypełnienia gwarantują uzyskiwanie wysokiej i stabilnej skuteczności osuszania gazu. We wszystkich krajowych instalacjach wieże suszące są wyposażone w wysokosprawne demistery służące do usuwania z gazu mgły i kropel kwasu siarkowego zgodnie z BAT.

Technologie produkcji kwasu

W krajowych instalacjach kwasu siarkowego i wytwórniach gazowego SO_3 stosuje się procesy jednostopniowe PK/PA (pojedyncza kataliza/pojedyncza absorpcja) i wielostopniowe

DK/DA (dwukrotna kataliza/dwukrotna absorpcja). Szczegółowa charakterystyka tych procesów jest zamieszczona w materiałach źródłowych. Technologia PK/PA jest stosowana we wszystkich fabrykach typu mokrej katalizy oraz wytwórniach gazowego SO₃. Wytwórnice gazowego SO₃ są wyposażone w układy końcowej absorpcji SO₂ zgodnie z wymogami BAT. Technologia ta jest także stosowana w dwóch instalacjach typu metalurgicznego i jednej instalacji typu siarkowego. Pomimo, że wszystkie te instalacje są wyposażone w czteropółkowe aparaty kontaktowe możliwości osiągnięcia wysokiej przemiany SO₂ są ograniczone kinetycznie, a zwiększenie obciążenia instalacji gazowym SO₂ jest równoznaczne ze zwiększeniem emisji dwutlenku do atmosfery. Fabryki te zostały dodatkowo wyposażone w instalacje odsiarczania spalin. W jednym przypadku stosuje się rozwiązanie firmy Linde polegające na selektywnej absorpcji fizycznej SO₂ w rozpuszczalniku posiadającym zdolność regeneracji. Zdesorbowany SO₂ jest kierowany do gazu procesowego kierowanego do fabryk kwasu siarkowego stabilizując wahania stężenie SO₂ i przemianę SO₂ do SO₃ w cyklu produkcyjnym. W innej fabryce zastosowana została alkaliczna absorpcja SO₂, w wyniku czego powstaje handlowy wodorosiarczan sodu (siarczan(IV) wodorosodu). W instalacjach otrzymywania gazowego SO₃ stosuje się absorpcję alkaliczną. W instalacjach typu metalurgicznego technologia DK/DA jest stosowana w sposób autotermiczny pomimo bardzo trudnych warunków procesowych powodowanych dużą zmiennością składu, ilości i temperatury gazu, ilością i właściwościami stosowanego katalizatora. W zakresie technologii utleniania SO₂ wszystkie krajowe instalacje stosują zgodne z wymogami BAT technologię preferowaną DK/DA, albo akceptowaną (PK/PA + absorpcja końcowa SO₂).

Katalizatory do utleniania SO₂

Obecnie stosowane do utleniania SO₂ katalizatory wanadowe stanowią wysokoselektywne układy katalityczne pozwalające na większą elastyczność prowadzenia instalacji i stwarzają możliwość stosowania niższej temperatury gazu. Mówiąc o kinetyce procesu utleniania SO₂ należy pamiętać, że obecność w układzie technologicznym pozaprocesowego SO₃ (niska sprawność procesu absorpcji w wieży absorpcji międzystopniowej, nieszczelności wymienników ciepła) powoduje istotne ograniczenia szybkości procesu utleniania SO₂. W krajowych instalacjach kwasu siarkowego stosuje się katalizatory wanadowe zgodnie ze standardami światowymi, w efekcie czego można uzyskać wysokie wydajności procesu utleniania SO₂ zgodnie z wymogami BAT.

Absorpcja SO₃

Proces jest realizowany w wieży/wieżach absorpcyjnych w stężonych roztworach kwasu siarkowego, zazwyczaj w układzie przeciwprądowym. W zakresie rozwiązań technologiczno – konstrukcyjnych wież absorpcyjnych zaszły najmniejsze zmiany. Stosowane w krajowych instalacjach rozwiązania i rodzaje wypełnień są zgodne z wymogami BAT i gwarantują uzyskiwanie bardzo wysokich skuteczności absorpcji. W niektórych krajowych instalacjach stosuje się w tym zakresie najnowsze rozwiązania światowe, jak np. wieże z rusztem samonośnym. We wszystkich krajowych instalacjach wieże absorpcyjne są wyposażone w wysokosprawne demistery służące do usuwania z gazu mgły i kropel kwasu siarkowego. Zabezpiecza to w sposób właściwy układ technologiczny przed zmianami nie tylko korozyjnymi, natomiast środowisko objęte emisjami przemysłowymi przed nadmiernym skażeniem związkami siarki.

5.3.3. Najlepsze dostępne techniki

Szczegółowy opis i charakterystyka najlepszych dostępnych technik zostały zawarte w drafcie BREF-su nawozowego. Poniżej przedstawione zostaną jedynie warunki ich stosowania.

Tabela 1. Techniki produkcji kwasu siarkowego

Proces	Stężenie SO ₂ w gazach surowych (%)	Wydajność przemiany (%)	Stan emisji SO ₃ ²⁾
PK/PA	6 ÷ 10 3 ÷ 6	98,5% ⁴⁾ 97,5 ÷ 98,5%	0,4 kg/t MH [*]
DK/DA	6 ÷ 12	99,6% ¹⁾	0,1 kg/t MH [*]
Zmodyfikowany proces komorowy	0,05 ÷ 7	98,0%	< 10ppmv SO ₃
Proces oparty na NO _x	0,05 ÷ 8	blisko 100% ³⁾	brak danych
Proces H ₂ O ₂		> 99,0%	bardzo niskie

¹⁾ – przy spalaniu siarki

²⁾ – SO₃ + H₂SO₄ wyrażone jako SO₃

³⁾ – ewentualna emisja NO_x

⁴⁾ – dla istniejących fabryk stopień przemiany wynosi 98%

* - monohydrat (100% H₂SO₄)

Technologia PK/PA

Proces ten może być realizowany w nowych instalacjach tylko wtedy, gdy gaz procesowy zawiera małe ($3 \div 10\%$) i zmienne ilości SO_2 . W fabrykach nowego typu możliwy do uzyskania stopień przemiany wynosi około $98,5\%$ i może wzrosnąć do $99,1\%$ w dobrze zaprojektowanej fabryce z użyciem katalizatora modyfikowanego cezem. W fabrykach już pracujących trudno jest osiągnąć stopień przemiany powyżej 98% , chociaż w niektórych przypadkach stopień przemiany może osiągać wartość $98,5\%$.

Technologia DK/DA

Proces ten powinien być realizowany gdy stężenie SO_2 wynosi minimum 6% . Wydajność pierwszego stopnia utleniania powinien wynosić $80 \div 93\%$. Wytworzony SO_3 jest absorbowany w stężonym roztworze kwasu siarkowego, co powoduje przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia SO_3 i daje możliwość zwiększenia wydajności termodynamicznej procesu do około $99,6\%$.

Proces mokrego kontaktowania (WCP)

Proces ten charakteryzuje się obecnością wody w gazie technologicznym tworzącej się w wyniku spalania składników gazu procesowego. W procesie mokrej katalizy, ze względu na niską zawartość SO_2 wynoszącą zaledwie $1,5 \div 2,0\%$, efektywne wykorzystanie ciepła chłodzenia kwasu i energii elektrycznej decyduje o ilości spalanego gazu umożliwiającego zamknięcie bilansu cieplnego procesu. Wydajność procesu utleniania SO_2 w takim przypadku wynosi $98,5\%$ i traktowana jest jako średnia dzienna.

Proces ciśnieniowy

Jednym z parametrów wpływających na położenie równowagi chemicznej reakcji utleniania SO_2 jest ciśnienie. Procesowi ciśnieniowemu przypisuje się dwie podstawowe korzyści: osiągnięcie wysokiej przemiany SO_2 ($99,80 \div 99,85\%$) przy mniejszej ilości katalizatora i zmniejszenie zawartości SO_2 w gazie odlotowym $200 \div 250$ ppm, zmniejszenie gabarytów instalacji ze względu na mniejszą objętość przetłaczanego gazu technologicznego. Główne niedoskonałości tego procesu to: wzrost emisji NO_x , jest zbyt duże zużycie mocy i zbyt mała produkcja pary, bardzo duże koszty związane z dostosowaniem i eksploatacją urządzeń ciśnieniowych. Rozpatrywane są inne procesy otrzymywania kwasu siarkowego: proces niestacjonarny, utleniania SO_2 za pomocą H_2O_2 , zmodyfikowany proces komorowy.

Jednak są one określone jako procesy nie nadające się z różnych powodów do produkcji kwasu na dużą skalę.

Niezależnie od stosowanej technologii wielkość emisji można zmniejszyć w wyniku zastosowania odpowiednich technik – tabela 2.

Tabela 2. Techniki mające wpływ na zmniejszenie emisji gazów

Techniki	Optymalizacja procesu	PK/PA	DK/DA	Katalizator	Filtry	SO _x	NO _x
Spalanie siarki	+		+	+	+	+	+
Prażenie rud	+	+	+	+	+	+	
Regeneracja H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+	+
Prażenie MeS	+		+	+	+	+	
Spalanie H ₂ S	+	+	+	+	+	+	+

5.3.4. Wskaźniki emisji

Skażenie środowiska z produkcji kwasu siarkowego jest spowodowane emisją ditlenku siarki, kwasu siarkowego, tlenków azotu i dwutlenku węgla (CO₂) oraz odpadami stałymi. Normy emisyjne dla tych zanieczyszczeń oraz ich zależność od różnych parametrów została przedstawiona w pozycji źródłowej [2]. W tabeli 3 zostały przedstawione limity emisji dwutlenku siarki dla różnych typów fabryk kwasu siarkowego stosujących najlepszą dostępną technikę BAT.

Tabela 3. Limity emisji SO₂ dla różnych typów fabryk dla technik BAT

Typ fabryk	SO ₂ , %	PK/PA	DK/DA	PK/PA; 5 półek AK lub IV półka z kat Cs	PK/PA + skruber gazu wylotowego
kg SO ₂ /t MH					
Siarkowa	6 ÷ 12	6,7 ÷ 13,3	1,5 ÷ 3,9	1,0 ÷ 2,6	< 2
Pirytowa	8 ÷ 10		2,6 ÷ 3,9	1,5 ÷ 3	< 2
Zn/Pb	4 ÷ 9	7 ÷ 12 4 ÷ 6% SO ₂	1,7 ÷ 3,3 6 ÷ 12% SO ₂	1,5 ÷ 2,5	< 2

Cu	3 ÷ 13	6,5 ÷ 20	1,2 ÷ 3,3	1,2 ÷ 2,5	< 2
Cu/Pb	2,7	6 ÷ 10			< 2
H ₂ SO ₄ odpa.	2 ÷ 10	10 ÷ 27	2,6 ÷ 6,6	1,5 ÷ 4,5	< 2
MeSO ₄	8 ÷ 12		1,6 ÷ 3,3	1,3 ÷ 2,6	-

W tabeli 4 przedstawiono limity emisji kwasu siarkowego (SO₃, mgła i krople H₂SO₄), natomiast w tabeli 5 przedstawiono limity odzysku energii (emisji ciepła) dla różnych typów fabryk.

Tabela 4. Limity emisji H₂SO₄ zależne od typu procesu i typu absorpcji dla BAT

Typ fabryk	SO ₂ , %	PK/PA	DK/DA	PK/PA; 5 półek AK * lub IV półka z kat Cs	PK/PA + skrubler gazu wylotowego
kg H ₂ SO ₄ /t MH					
Siarkowa	6 ÷ 12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Pirytowa	8 ÷ 10	0,2	0,2		
Zn/Pb	4 ÷ 9	0,15 ÷ 0,3 4 ÷ 6% SO ₂	0,1 ÷ 0,16 6 ÷ 12% SO ₂		
Cu	3 ÷ 13	0,06 ÷ 0,35	0,05 ÷ 0,2		
Cu/Pb	2,7	0,15			
H ₂ SO ₄ odpa	2 ÷ 10	0,05 ÷ 0,2	0,05 ÷ 0,2		0,001 ÷ 0,003
MeSO ₄	8 ÷ 12		0,065 ÷ 0,13	0,065 ÷ 0,13	

* AK – aparatu kontaktowego

Tabela 5. Limity BAT dla uzyskiwanej energii zależnie od rodzaju procesu

Typ fabryk	SO ₂ , %	PK/PA, MJ/t MH	DK/DA, MJ/t MH
Siarkowa	6 ÷ 12		2500
Pirytowa	8 ÷ 10		4500
Zn/Pb	4 ÷ 9		600 (6 ÷ 12% SO ₂)
Cu	3 ÷ 13	2000 ÷ 2900	2000 – 2900
Cu/Pb	2,7	900	
H ₂ SO ₄ odpa	2 ÷ 10	2500	2500

5.3.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie

Metody produkcji kwasu siarkowego podzielone zostały na dwie grupy w zależności od stężenia SO₂ w gazie procesowym. Jeżeli stężenie SO₂ w gazie wynosi powyżej 3% należy stosować technologie PK/PA, DK/DA lub mokrej katalizy. Jeżeli stężenie wynosi poniżej 3% można stosować zmodyfikowaną technologię komorową lub procesy z użyciem H₂O₂ czy węgla aktywnego. W tabeli 6 podano techniki pozwalające ograniczać emisję SO₂, natomiast w tabeli 7 techniki pozwalające ograniczać emisję kwasu siarkowego.

Tabela 6. Techniki powodujące ograniczenie emisji SO₂.

Techniki	Emisja		Efekt dodatków
	mgSO ₂ /Nm ³	kgSO ₂ /tMH	
PK/PA + 5 półka AK	< 5000	< 10	
DK/DA + 5 półka AK	< 1000	< 2,5	
PK/PA + katalizator Cs na ostatniej półce	< 4500	< 9	
DK/DA + katalizator Cs na ostatniej półce	< 900	< 2,3	
PK/PA → DK/DA	< 1000	2,6	
Techniki dodatkowe			
NaOH	< 200	< 2	Sole sodowe – sprzedaż
NH ₄ OH	< 200	< 2	Sole amonowe – sprzedaż
Ca(OH) ₂	< 200	< 2	Gips – sprzedaż
Węgiel aktywny	< 1000	< 2	Rozcieńczony kwas siarkowy
H ₂ O ₂	< 200	< 2	Rozcieńczony kwas siarkowy

Tabela 7. Techniki powodujące zmniejszenie emisji H₂SO₄

Technika	Zastosowania	Poziom emisji		Efekt dodatków
		mg H ₂ SO ₄ /Nm ³	kg/t MH	
Gęsta siatka	duże krople (1μ-20μ)	< 100		nieskuteczna w obecności mgły
Wysoko sprawne demistry po absorpcji	krople od 0,1μ do 2μ	< 50	< 0,03	- wzrost zużycia energii - duże straty - zmniejszenie oparów
Mycie	wszystkie	< 10	0,015	- powstawania ścieków - zmniejszenie oparów

W instalacjach typu siarkowego (surowiec – siarka) preferowaną przez BAT techniką jest technologia DK/DA. W instalacjach typu metalurgicznego preferowaną techniką powinna być technologia DK/DA jeżeli stężenie SO₂ w gazie procesowym jest stabilne i waha się od 6÷13%. Jeżeli zawartość SO₂ w gazie procesowym jest zmienna i niska od (1÷6%), to najlepszą techniką jest proces PK/PA z absorpcją SO₂ z gazów odlotowych. Jeżeli wahania natężenia przepływu gazu i stężenia SO₂ są znaczne proces utleniania SO₂ należy prowadzić w odpowiedniej konstrukcji aparacie kontaktowym lub mieszać gaz ze strumieniem o większym stężeniu SO₂ powstałymi, np. bezpośrednio po wytopieniu koncentratu miedziowego. Osiąga się wtedy dostatecznie wysokie stężenie SO₂ gwarantujące uzyskanie autotermiczności procesu. W celu wybrania prawidłowych technik dla danego procesu należy oddzielnie określić koszty, teoretyczne podstawy procesu, stopień możliwej do uzyskania przemiany SO₂ do SO₃ oraz uwzględnić wymagania wynikające z przepisów lokalnych. Wielkość emisji SO₂ można zmniejszyć bez konieczności stosowania procesów dodatkowych poprzez optymalizację przebiegu procesu w całym cyklu produkcyjnym, odpowiednią konstrukcją aparatu kontaktowego, odpowiednią ilość pólki i właściwy rozkład katalizatora. Wielkość emisji SO₃ można minimalizować poprzez odpowiednią konstrukcję wieży absorpcyjnej, właściwą dystrybucję kwasu, wysoką sprawność wypełnienia, optymalne temperatury kwasu. Ilość emitowanego kwasu można zmniejszyć poprzez zastosowanie wysokosprawnych demisterów. Techniki dodatkowe są potrzebne w fabrykach w których optymalizacja procesu nie daje oczekiwanych efektów, a emisja SO₂ do atmosfery jest wyższa od ustalonych limitów. Stosowanie odpowiednich technik BAT w zakładach będzie zależało głównie od lokalizacji i możliwości finansowych zakładu. Zastosowane techniki dodatkowe

będą spełniać warunki BAT, gdy produkty pośrednie i uboczne powstałe w trakcie procesu nie będą traktowane jako bezużyteczne odpady.

5.3.6. Wymagania w zakresie monitoringu

W procesie produkcji kwasu głównymi związkami emitowanymi do środowiska są:

- ⇒ ditlenek siarki (niższa wydajność termodynamiczna procesu utleniania),
- ⇒ tritlenek siarki (niższa sprawności absorpcji),
- ⇒ krople kwasu siarkowego (złe parametry prowadzenia procesu absorpcji),
- ⇒ mgła kwasu siarkowego (złe parametry prowadzenia procesu absorpcji i mycia gazu).

Inne zanieczyszczenia mogą być emitowane w śladowych ilościach w zależności od źródeł SO₂. Sugerowane rozwiązania aparaturowe – metodyczne w tym zakresie zostały omówione w materiale źródłowym [2]. Uzyskane wyniki powinny być archiwizowane w odpowiednich bazach danych. Ograniczanie wielkości emisji z fabryk kwasu siarkowego jest możliwe poprzez:

- ⇒ Kontrolę i optymalizację przebiegu procesu: np. temperatura masy kontaktowej na półkach aparatu kontaktowego lub stężenie SO₂ przed AK i po międzystopniowej absorpcji,
- ⇒ Kontrolę emisji gazów wylotowych.

Wytyczne BAT wskazują na konieczność kontroli i optymalizacji przebiegu procesu produkcyjnego jako jeden z warunków ograniczenia emisji. Zakres kontroli analitycznej procesu produkcji kwasu oraz wytyczne do tej kontroli zostały szczegółowo omówione w materiale źródłowym [5].

5.3.7. Nowe trendy w rozwoju najlepszych dostępnych technik

Pomimo wiele udoskonaleń procesu wytwarzania kwasu siarkowego możliwe są dalsze udoskonalenia w zakresie:

1. Technologii,
2. Katalizatora,
3. Optymalizacji procesu.

Technologia

Technologią przyszłości jest technologia wielostopniowa TK/TA oparta na trzykrotnym kontaktowaniu SO₂ i trzykrotnej absorpcji SO₃. Technologia pozwala zwiększyć wydajność procesu utleniania SO₂ do 99,99% przy stężeniu SO₂ w gazie 11 ÷ 13%, a ilość emitowanych związków siarki nie zależy od długości cyklu produkcyjnego, jest około 40 razy mniejsza w stosunku do możliwości technologii DK/DA i nie przekracza 50 ppm. Wskaźnik zużycia siarki wynosi 327,1 kg/t H₂SO₄, a wskaźnik ilości katalizatora 160 ÷ 180 dm³/tonę monohydratu kwasu siarkowego · 24 godz. Opracowano technologię i założenia procesowo – projektowe dla dowolnego typu instalacji. Atrakcyjność tego rozwiązania wynika z faktu zmniejszenia ilości emitowanych związków siarki i osiągnięcia istotnych korzyści ekologicznych. Technologia umożliwia także intensyfikację procesu bez przekroczenia dopuszczalnych norm emisyjnych. Ta technologia jest szczególnie atrakcyjną propozycją dla instalacji typu metalurgicznego, gdyż pozwala zmniejszyć gabaryty poszczególnych aparatów i gazociągów, zwiększyć wskaźniki odzysku siarki i zużycia energii, zminimalizować koszty budowy komina przy równoczesnej intensyfikacji części ogniowej (wzrost produkcji metalu). Kierunek zmniejszania emisji związków siarki poprzez zmianę technologii jest preferowany przez BAT. To rozwiązanie wyprzedza standardy technologiczne zawarte w BAT.

Katalizatory

W tym zakresie należy poszukiwać katalizatorów niskotemperaturowych mniej wrażliwych na zmiany struktury i tekstury w wyniku pracy w warunkach przemysłowych. Preferowany przez BAT katalizator modyfikowany cezem o niższej temperaturze zapłonu i wyższej szybkości reakcji w zakresie niskich temperatur (360 ÷ 400°C) nie spełnia takich wymagań, co zostało potwierdzone ocenami parametrów pracy aparatów kontaktowych.

Optymalizacja procesu

Istotny wpływ na wielkość emisji związków siarki mają parametry prowadzenia procesu, które między innymi zależą od przyjętej koncepcji układu technologicznego węzła kontaktowo – absorpcyjnego. Stosowanie wymaganych parametrów pracy instalacji jest warunkiem uzyskiwania wysokiej wydajności procesu utleniania SO₂ i absorpcji SO₃. Zmiany parametrów z biegiem czasu trwania cyklu produkcyjnego powodują zaburzenia procesu i związany z tym wzrost emisji. Utrzymanie autotermiczności procesu w instalacjach typu metalurgicznego w całym cyklu produkcyjnym jest trudne, szczególnie w przypadku

stosowania dwu lub trzyletnich cykli produkcyjnych. Istota problemu autotermiczności polega na właściwym międzystopniowym rozdziale ciepła procesowego w całym cyklu produkcyjnym. Im stosowane cykle będą dłuższe, tym trudności większe. Bez optymalizacji procesu nie jest możliwe zmniejszenie średniorocznej emisji SO₂. Wymagania optymalizacyjne wynikają z dyrektywy BAT, jednak zaproponowania tam technika odbiega od techniki stosowanej w kraju i nie gwarantuje skutecznego osiągnięcia celu jakim jest zmniejszenie średniorocznej emisji SO₂. Optymalizacja pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego powinna polegać na:

- ⇒ określeniu rzeczywistej szybkości reakcji utleniania SO₂ na stosowanym katalizatorze,
- ⇒ określenie rzeczywistych możliwości wymiany ciepła w poszczególnych wymiennikach ciepła z uwzględnieniem oporu cieplnego wsadu,
- ⇒ obliczeniu rozkładu masy wanadowej gwarantującego uzyskanie założonych parametrów dla stosowanego obciążenia i uwzględniającego możliwości wymiany ciepła i zamierzenia intensyfikacyjne procesu,
- ⇒ ustaleniu przedziałów temperaturowych pracy poszczególnych pól gwarantujących utrzymanie autotermiczności procesu w cyklu produkcyjnym,
- ⇒ nadzorze nad pracą instalacji w cyklu produkcyjnym i weryfikacja zastosowanych rozwiązań.

Przy tak prowadzonej optymalizacji przebiegu procesu istnieje gwarancja obniżenia emisji związków siarki do poziomów niższych jak wyznaczone w BAT.

5.3.8. Uwagi końcowe

1. Dla fabryk nowoprojektowanych preferowaną przez BAT technologią produkcji jest proces wielostopniowy DK/DA. Średnia wielkość przemiany SO₂ do SO₃ dla tej technologii nie powinna być mniejsza od 99,6% dla stabilnego obciążenia instalacji powyżej 6% SO₂. Istnieje możliwość zwiększenia wielkości przemiany SO₂ o 0,2% przy użyciu katalizatora cezowego.
2. Dla fabryk pracujących i stosujących proces jednostopniowy PK/PA możliwe są następujące sposoby udoskonalenia procesu:
 - katalizator cezowy na ostatniej półce (przemiana nie mniejsza od 99%),
 - zmiana technologii z PK/PA na DK/DA,
 - zmniejszenie emisji SO₂ przez zastosowanie oczyszczania gazów odlotowych,

- zmniejszenie emisji SO₂ przez stosowanie H₂O₂.

Wybór najlepszego wg BAT sposobu będzie zależało od:

- lokalizacji instalacji i uwarunkowań lokalnych,
- możliwości technicznych,
- wpływu na środowisko,
- kryteriów ekonomicznych.

Jeżeli istnieje możliwość zmiany technologii na proces wielostopniowy, to taki sposób należy uznać jako zgodny z wymogami BAT. Jeżeli jednak zmiana technologii nie jest możliwa, a zastosowana technika dodatkowa (PK/PA + absorpcją końcową SO₂) pozwala uzyskać produkt handlowy, wtedy taki sposób można uznać jako akceptowany przez BAT dla instalacji pracujących i projektowanych.

3. W przypadku kiedy nie można zastosować preferowanych przez BAT technik ze względu na bardzo małe i zmienne stężenie SO₂ lub zmiany natężenia przepływu gazu, a usuwanie SO₂ z gazów odlotowych technikami akceptowanymi przez BAT nie jest możliwe należy zastosować techniki, w których wytworzony produkt uboczny (zazwyczaj kwas siarkowy o niskim stężeniu) może być wykorzystany w danej fabryce. Tymi procesami mogą być:

- utlenianie SO₂ za pomocą roztworu H₂O₂,
- absorpcja na węglu aktywnym.

Rozpatrując problem zmniejszenia emisji SO₂ z fabryk kwasu siarkowego należy zgodnie z zaleceniami BAT zarówno dla instalacji już pracujących, jak również nowoprojektowanych uwzględnić lokalizację fabryki i źródło otrzymywania SO₂. Jeżeli chodzi o zmniejszenie emisji SO₃, mgły i kropel kwasu siarkowego największy postęp dokonał się w ciągu ostatnich kilku lat dzięki zastosowaniu odemglaczy o wysokiej skuteczności, co pozwala na osiągnięcie bardzo niskich poziomów emisji, takich rzędu 50 mg/Nm³. Ten sposób można rozpatrywać jako technikę BAT. Polska była przez wiele lat krajem wiodącym w zakresie technologii produkcji kwasu siarkowego. Przyczyniło się to do istotnego postępu w tej gałęzi przemysłu, a osiągnięcia badawczo-wdrożeniowe uzasadniają wysoki poziom techniczno – technologiczny fabryk kwasu siarkowego. Dzięki stosowaniu nowych i skutecznych rozwiązań aparaturowych, nowych typów katalizatorów i zaawansowanych technologicznie układów węzła kontaktowo – absorpcyjnego oraz optymalizowaniu procesu utleniania SO₂ i absorpcji SO₃ stosowane techniki w krajowych fabrykach kwasu siarkowego są preferowane lub akceptowane przez wymogi BAT. W przypadkach stosowania technologii PK/PA

zastosowano akceptowaną przez BAT koncepcję ograniczenia emisji SO₂ z fabryk kwasu siarkowego poprzez usuwanie dwutlenku z gazów odlotowych. Koniecznym będzie także optymalizowanie procesów technologicznych w cyklach produkcyjnych jako warunek ograniczenia emisji związków siarki do poziomu wymaganego obowiązującym ustawodawstwem. Konsekwencją modernizacji procesów technologicznych jest obserwowana w ostatnich latach wyraźna poprawa stanu środowiska przyrodniczego objętego emisjami tych zakładów. Oceną dokonanego postępu w zakresie technologii produkcji kwasu siarkowego i wyznaczaniem nowych kierunków badawczych zajmują się Komitety: Naukowy i Przemysłowy Sesji Kwasu Siarkowego – odbywających się systematycznych spotkań naukowców i praktyków zajmujących się technologią produkcji kwasu siarkowego. Komitety dokonują także podsumowania osiągnięć oraz stanu stosowanych technik i ich zgodności z wymogami BAT.

5.3.9. Źródła informacji

1. S. Ginalski, Przemysł kwasu siarkowego na świecie i w Polsce, Przemysł Chemiczny, t. 77, nr 4, s. 123-127 (1998).
2. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 2. Najlepsze dostępne techniki w produkcji kwasu siarkowego. IOR Poznań 2004, ISBN 83-916204-7-6.
3. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 1. Metody i technologie produkcji kwasu siarkowego. IOR Poznań 2002, ISBN 83-916204-2-5.
4. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 3. Rozwój produkcji kwasu siarkowego w Polsce. IOR Poznań 2004 ISBN 83-89867-15-X .
5. Grzesiak P., Schroeder G., Kwas siarkowy (VI) Technologia, ekologia, analityka, ekonomia, UAM Poznań 1999 ISBN 83-904685-6-5.

5.4. KWAS FOSFOROWY

5.4.1. Informacje ogólne

Kwas fosforowy jest wytwarzany w dużych ilościach i ma bardzo duże znaczenie gospodarcze. W większości jest przetwarzany w nawozy mineralne. Ponadto kwas fosforowy jest wykorzystywany do wytwarzania dodatków paszowych, wyrobów chemii gospodarczej i soli technicznych. Niekiedy jest bezpośrednio (bez przetworzenia) stosowany pojedynczo lub w kombinacji z innymi substancjami do zasilania gleby w składniki pokarmowe.

Znane i stosowane są różne metody wytwarzania kwasu fosforowego. Różnią się one rodzajami surowców używanych w procesie, rodzajami procesów i operacji jednostkowych, parametrami procesowymi i co decyduje o możliwościach wykorzystania kwasu fosforowego kosztami wytwarzania i czystością. Metody otrzymywania kwasu fosforowego można podzielić na dwie grupy:

- metody termiczne,
- metody mokre.

W naszym kraju kwas fosforowy jest wytwarzany w trzech zakładach pracujących metodą moką (Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A., Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFORNY” S.A., Zakłady Chemiczne „WIZÓW” S.A.) oraz w jednym zakładzie pracującym metodą termiczną (Zakłady Chemiczne „ALWERNIA” S.A.). Spośród wymienionych czterech wytwórni dwie pracują głównie na potrzeby przemysłu nawozowego (ZCh „POLICE” S.A., GZNF „FOSFORNY” Sp. z o.o.) a dwie (ZCh „WIZÓW” S.A. i ZCh „ALWERNIA” S.A.) na potrzeby przemysłu chemii gospodarczej. W niniejszym opracowaniu (poradniku) szczególną uwagę poświęcono procesowi wytwarzania kwasu fosforowego w ZCh „POLICE” S.A. i GZNF „FOSFORNY” Sp. z o.o. Problematyka wytwarzania kwasu fosforowego w ZCh „WIZÓW” S.A. (metoda mokra – półwodzianowa) i ZCh „ALWERNIA” S.A. (metoda termiczna) zostały omówione tylko pobieżnie. Ze względu na to, że kwas fosforowy wytwarzany w tych dwóch zakładach jest wykorzystywany wyłącznie do produkcji trójpolifosforanu sodu problematykę jego wytwarzania omówiono dokładniej w Poradniku na temat Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych Stałych i Innych (LVIC – S).

5.4.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

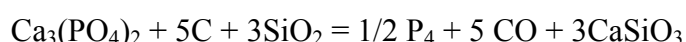
W Polsce i na świecie są stosowane obydwie grupy metod wytwarzania kwasu fosforowego: metody termiczne i metody mokre. Metody termiczne wytwarzania kwasu fosforowego składają się z etapów wytwarzania elementarnego fosforu z surowca fosforowego, utlenienia wytworzonego fosforu do pięciotlenku fosforu oraz absorpcji pięciotlenku fosforu w wodzie. W metodach mokrych natomiast surowiec fosforowy traktuje się mocnym kwasem nieorganicznym (H_2SO_4 , HNO_3 lub HCl) i oddziela wytworzone sole wapniowe od roztworu kwasu fosforowego. Porównując obydwie grupy metod należy stwierdzić, że koszty wytwarzania kwasu fosforowego metodami termicznymi (tak zwany termiczny kwas fosforowy - TKF) są zdecydowanie wyższe niż koszty wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką (tak zwany ekstrakcyjny kwas fosforowy – EKF). Należy jednak podkreślić, że TKF zawiera znacznie mniej zanieczyszczeń niż EKF.

5.4.2.1. Metody termiczne wytwarzania kwasu fosforowego

Metody termiczne wytwarzania kwasu fosforowego składają się z trzech etapów:

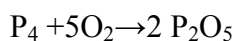
- wytworzenia wolnego fosforu,
- utlenienia fosforu do pięciotlenku fosforu,
- absorpcji pięciotlenku fosforu w wodzie.

Fosfor elementarny otrzymuje się przez redukcję fosforanów mineralnych węglem, w środowisku beztlenowym, w wysokiej temperaturze, w obecności krzemionki. Proces otrzymywania fosforu można opisać następującym uproszczonym równaniem:

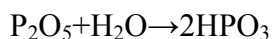


Reakcja wytwarzania fosforu jest silnie endotermiczna, przebiega w piecach fosforowych i wymaga dostarczenia dużych ilości ciepła do środowiska reakcji. Ciepło niezbędne do przebiegu tej reakcji można dostarczać w postaci prądu elektrycznego lub spalanego koksu. Z pieca fosforowego wydostają się pary fosforu a także gazy procesowe zawierające między innymi tlenek węgla. Wytworzony fosfor można wydzielić z gazów procesowych następnie przetworzyć na końcowe produkty (nie tylko na kwas fosforowy). W przypadku wytwarzania kwasu fosforowego do procesu jego wytworzenia mogą być użyte gazy procesowe opuszczające piec fosforowy zawierające pary fosforu, tlenek węgla i inne składniki.

Fosfor spala się w piecu elektrycznym przy udziale tlenu z powietrza. Otrzymuje się pięciotlenek fosforu:



W następnym etapie pięciotlenek fosforu reaguje z parą wodną dając kwas metafosforowy,



który dalej wiąże się z wodą dając kwas ortofosforowy



Można wyróżnić dwie metody otrzymywania kwasu fosforowego z fosforu, mianowicie metodę jednostopniową i metodę dwustopniową. W metodzie jednostopniowej pary fosforu uzyskane w piecu elektrycznym po wyjściu z pieca i zmieszaniu z nadmiarem powietrza spala się do pięciotlenku fosforu. W tych warunkach tlenek węgla utlenia się do dwutlenku węgla. Wydajność procesu wynosi w tym przypadku 95-98%. Ponieważ w tym rozwiązaniu następuje jednoczesne spalanie fosforu i tlenku węgla, wydzielają się znaczne ilości ciepła, które wykorzystuje się do celów wewnątrzzakładowych

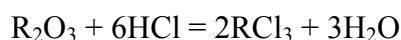
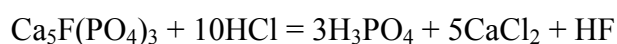
Metoda dwustopniowa polega na wydzieleniu fosforu z gazów procesowych i następnie spalaniu ciekłego fosforu. Stopiony fosfor i sprężone powietrze wprowadzane są do palnika. Spalanie fosforu do pięciotlenku następuje w komorze aparatu wieżowego z wykładziną grafitową, po której ściankach spływa kwas fosforowy i następuje absorpcja P_2O_5 . Część bardziej stężonego kwasu jest odprowadzana po oziębieniu do zbiornika, a pozostała ilość, po rozcieńczeniu wodą, jest zwracana ponownie do zraszania ścian aparatu. Mgłą kwasu fosforowego kondensuje się w elektrofiltrach. Uzyskuje się bardzo czysty kwas o stężeniu ok. 85%.

5.4.2.2. Metody mokre produkcji kwasu fosforowego

Metody mokre produkcji kwasu fosforowego polegają na działaniu na surowce fosforytowe kwasami mineralnymi. W zależności od rodzaju kwasu zastosowanego do rozkładu fosforytów jon wapniowy albo przechodzi do roztworu, jak na przykład w przypadku kwasu solnego czy azotowego, albo wypada w postaci trudno rozpuszczalnej soli, jak na przykład siarczan wapniowy w przypadku zastosowania do rozkładu fosforytów kwasu siarkowego. Przy zastosowaniu kwasu solnego lub azotowego w zależności od jakości surowca fosforytowego otrzymuje się produkt zawierający obok kwasu fosforowego (o stężeniu dochodzącym do kilkunastu procent) chlorki lub azotany – wapnia, żelaza oraz glinu, kwas fluorokrzemowy i inne zanieczyszczenia.

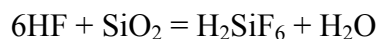
5.4.2.2.1. Otrzymywanie kwasu fosforowego przez roztworzenie fosforytów kwasem solnym (metoda IMI)

Zastosowanie kwasu solnego do rozkładu fosforytów znajduje uzasadnienie ekonomiczne jedynie w przypadku dysponowania bardzo tanim kwasem solnym. Fosforyt rozтворя się w nadmiarze kwasu solnego, po czym przeprowadza się ekstrakcję alkoholem butylowym. Do roztworu w tym rozpuszczalniku przechodzą kwasy fosforowy i solny. Przez powtórna ekstrakcję wodą uzyskuje się 15% kwas fosforowy, zanieczyszczony kwasem solnym. Podczas zateżenia oddziela się i odzyskuje kwas solny. Przebieg rozkładu fosforytów opisują następujące równania podstawowe:



gdzie: $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

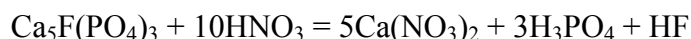
Wydzielający się przy rozkładzie fluorowodor reaguje z krzemionką zawartą w surowcu tworząc kwas fluorokrzemowy

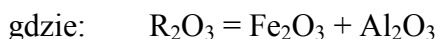
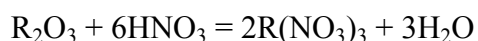
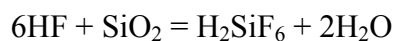


Rozkład fosforytów kwasem solnym przebiega dostatecznie szybko w stosunkowo niskich temperaturach już przy niewielkich stężeniach kwasu solnego. Kwas fosforowy otrzymany w ten sposób charakteryzuje się czystością zbliżoną do kwasu fosforowego termicznego. Metoda ta nie znalazła szerszego zastosowania, gdyż w jej wyniku powstają duże ilości odpadu chlorku wapniowego, który jest odpadem bardziej uciążliwym niż fosfogips.

5.4.2.2.2. Otrzymywanie kwasu fosforowego przez roztworzenie fosforytów kwasem azotowym

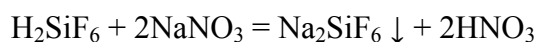
Rozkład fosforytów kwasem azotowym znajduje uzasadnienie przy przeróbce uzyskanego roztworu na nawozy, gdyż obydwie aniony znajdujące się w roztworze poreakcyjnym (PO_4^{3-} i NO_3^-) mają własności nawozowe. Otrzymanie z uzyskanego roztworu (zawierającego oprócz kwasu fosforowego kwas azotowy, azotany – wapnia, żelaza, glinu oraz kwas fluorokrzemowy) czystego kwasu fosforowego, podobnie jak w przypadku rozkładu kwasem solnym, jest bardzo trudne. Reakcja rozkładu fosforytów kwasem azotowym może być przedstawiona następującymi równaniami:





Azotan wapnia usuwa się poprzez krystalizację z roztworu metodą niskotemperaturową

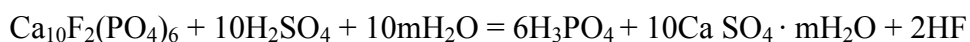
Z otrzymanego roztworu fluor wytrąca się w postaci fluorokrzemianu sodowego zadając roztwór azotanem sodowym.



Przy rozkładzie koncentratu apatytowego do roztworu przechodzą pierwiastki ziem rzadkich, które można wytrącić przez częściowe zobojętnienie jonu wodorowego pierwszego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego.

5.4.2.2.3. Otrzymywanie kwasu fosforowego przez roztwarzanie fosforytów kwasem siarkowym

Otrzymywanie kwasu fosforowego na większą skalę przez ekstrakcję kwasem siarkowym zostało podjęte w celu wykorzystania niskoprocentowych fosforytów. Ekstrakcja kwasu fosforowego z fosforytów kwasem siarkowym ma tę wyższość nad ekstrakcją kwasem solnym czy azotowym, że jon wapniowy jest usuwany z roztworu w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu wapniowego. Otrzymywany kwas fosforowy jest stosunkowo czysty. W przeciwieństwie do innych metod mokrych otrzymuje się produkt, który oprócz zastosowania w przemyśle nawozowym jest używany do otrzymywania soli fosforowych.



W zależności od temperatury i stężenia kwasu fosforowego siarczan wapniowy może wypadać w postaci – anhydrytu CaSO_4 , półwodzianu - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ lub gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dlatego metodę mokrą produkcji kwasu fosforowego przez ekstrakcję kwasem siarkowym można podzielić na trzy główne procesy:

- dwuwodnianowy – typowy proces dwuwodnianowy prowadzony jest w pojedynczym reaktorze bądź kilku ustawionych szeregowo; proces prowadzony jest w temperaturze 70-80°C po filtracji otrzymuje się kwas o stężeniu do 29% P_2O_5 , który następnie kierowany jest do zateżniania (najczęściej dwu stopniowego. W

pierwszym stopniu do stężenia ok. 40% P_2O_5 , w drugim do stężenia ok. 50% P_2O_5), kwas może być klarowany po każdym z etapów zateżania.

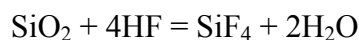
- półwodzianowy – proces prowadzony w temperaturze 90-110°C; kwas po filtracji (o stężeniu 40 – 48% P_2O_5) kierowany jest do jednostopniowego zateżania po czym poddaje się go klarowaniu; szlamy zawracane są do reaktora. Otrzymany kwas surowy ma niższą zawartość zanieczyszczeń niż kwas otrzymany metodą dwuwodzianową.
- anhydrytowy – proces prowadzony w temperaturze 120 – 140°C przy stężeniu P_2O_5 w fazie ciekłej na poziomie ok. 55%.

Wyróżnia się także procesy kombinowane:

- półwodzianowy z rekrytalizacją – warunki prowadzenia ekstrakcji są takie jak w metodzie półwodzianowej, po ekstrakcji pulpa (półwodzian) przechodzi przez rekrytalizator, do którego doprowadzane są szlamy po odstawaniu kwasu, tam następuje przejście półwodzianu w dwuwodzian; następnie z rekrytalizatora pulpa (dwuwodzian) kierowana jest na filtr; kwas po filtracji ma stężenie 30 – 32% P_2O_5 i najczęściej zateżany jest w dwóch etapach (podobnie jak w metodzie dwuwodzianowej) do uzyskania stężenia ok. 50% P_2O_5 . Proces charakteryzuje się wysokim stopniem odzysku P_2O_5 ;
- dwuwodzianowo–półwodzianowy – warunki prowadzenia procesu takie jak w metodzie dwuwodzianowej; po ekstrakcji następuje filtracja pośrednia (bez etapu mycia placka); kwas kierowany jest do zateżania, placek do rekrytalizatora; w rekrytalizatorze następuje przejście dwuwodzianu w półwodzian; następnie pulpa kierowana jest do filtracji właściwej, gdzie po odciągnięciu filtratu następuje mycie placka; kwas surowy o stężeniu 32 – 35% P_2O_5 kierowany jest do klarowania i dwustopniowego zateżania. W procesach półwodzianowym z rekrytalizacją i dwuwodzianowo–półwodzianowym uzyskuje się surowy kwas fosforowy o stężeniu ok. 30 – 35% P_2O_5 (stężenie wyższe niż w metodzie dwuwodzianowej) oraz wysokiej jakości fosfogips, który może być wykorzystany w budownictwie np. przy produkcji płyt kartonowo – gipsowych;
- półwodzianowo–dwuwodzianowy - warunki prowadzenia procesu takie jak w metodzie półwodzianowej; po ekstrakcji pulpa (półwodzian) kierowana jest na filtrację pośrednią, stąd odciągnięty filtrat zawracany jest do reaktora ekstrakcji natomiast pulpa kierowana jest do reaktora rekrytalizacji; tam następuje przejście gipsu z formy półwodzianowej w dwuwodzianową; następnie pulpa jest kierowana na filtr właściwy; otrzymany kwas o stężeniu ok. 40 – 52% P_2O_5 kierowany jest do

jednostopniowego zateżenia. Metodę półwodzianowo–dwuwodzianową stosuje się w celu uzyskania surowego kwasu o wysokiej jakości (wysokie stężenie, mała zawartość zanieczyszczeń).

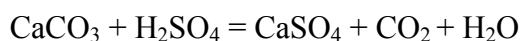
Wywiązujący się podczas reakcji fluorowodór reaguje z zawartą w fosforytach krzemionką



Czterofluorek krzemu tworzy z fluorowodorem kwas fluorokrzemowy



Ponieważ fosforyty zawierają zawsze pewne ilości różnych domieszek, jak CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgCO_3 a także związki pierwiastków ziem rzadkich, wanadu, uranu i innych, dlatego obok zasadniczej reakcji zachodzi szereg reakcji ubocznych powodujących większe zużycie kwasu siarkowego i zanieczyszczenie kwasu fosforowego produktami tych reakcji. Węglan wapniowy zawarty w fosforycie rozkłada się z wydzieleniem dwutlenku węgla.



Istotne znaczenie w metodzie mokrej produkcji kwasu fosforowego mają warunki strącania różnych postaci siarczanu wapniowego. Strącający się w czasie reakcji siarczan wapniowy może występować w trzech postaciach:

- bezwodnego anhydrytu - CaSO_4 ;
- półwodzianu - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- gipsu - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Obok stopnia uwodnienia duży wpływ na właściwości kryształów siarczanu wapnia mają: stopień przesylenia roztworu, stężenie wolnego kwasu siarkowego w roztworze, obecność domieszek itp. W zależności od tych warunków kryształy o tym samym stopniu uwodnienia mogą mieć różną wielkość i kształt, a osady mogą odznaczać się większą lub mniejszą jednorodnością, co wpływa na ich właściwości filtracyjne.

Właściwości filtracyjne kryształów siarczanu wapnia zależą od różnicy stężenia substancji krystalizującej z roztworu (CaSO_4) a jej stężeniem nasycenia (równowagowym). Zbyt duża różnica tych stężeń (przesycenie) sprzyja powstawaniu zarodków kryształów i wówczas uzyskujemy drobne, źle filtrujące się kryształy siarczanu wapnia. Regulacja procesu 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

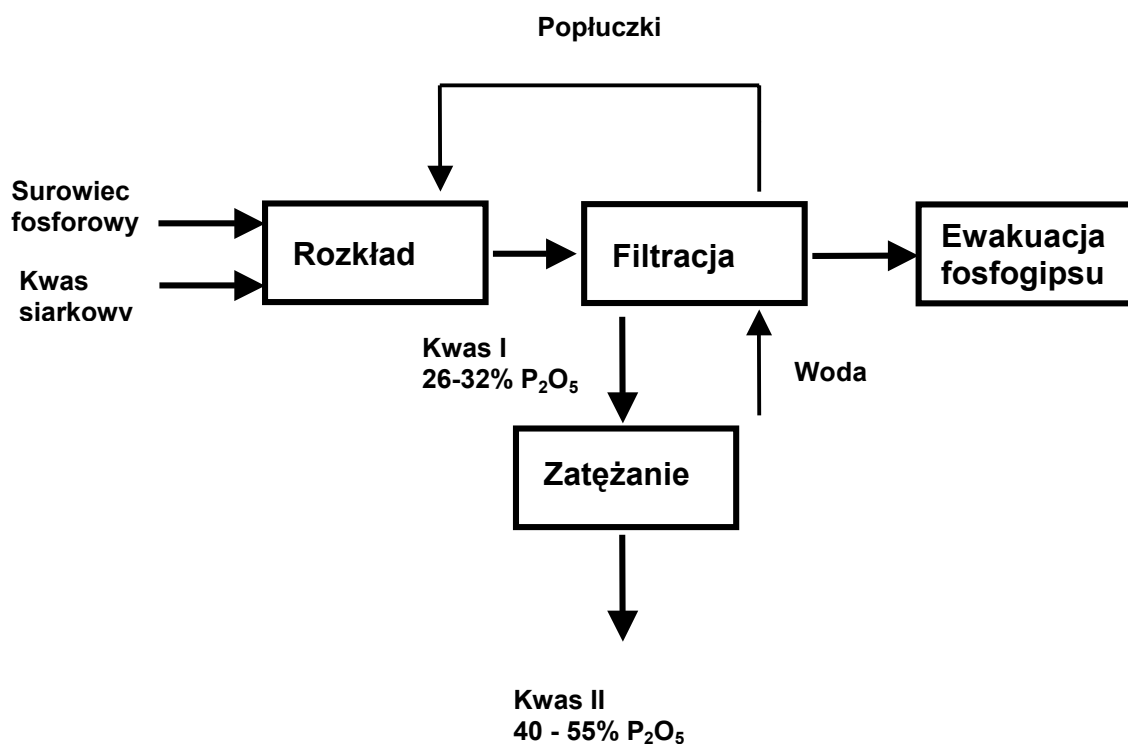
wzrostu kryształów. Im większe i bardziej jednolite kryształy utworzą się w procesie krystalizacji, tym wyższa będzie w rezultacie wydajność filtracji pulpy reakcyjnej a więc tym wyższa będzie wydajność kwasu fosforowego.

Prawidłowy przebieg procesu wymaga precyzyjnego i równomiernego dozowania surowców oraz utrzymania temperatury i stężenia jonów wapniowych i siarczanowych na stałym, optymalnym poziomie. Wymagania te spełnione są przez zainstalowanie precyzyjnych urządzeń do dozowania surowców, intensywne mieszanie oraz intensywną recyrkulację pulpy reakcyjnej. Recyrkulacja zapewnia dokładne wymieszanie reagentów i produktów reakcji; jednocześnie reguluje stężenie jonów wapniowych i siarczanowych w fazie ciekłej. Wzrost stopnia recyrkulacji pulpy zmniejsza gradient stężenia jonów wapniowych i siarczanowych w roztworze macierzystym.

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. Pewne zanieczyszczenia wywierają wpływ już przy bardzo niskich stężeniach (niższych od 1 ppm), podczas gdy inne znacząco oddziałują przy obecności w dużych ilościach w roztworze. Zanieczyszczenia wpływają na szybkość wzrostu w różny sposób. Mogą one zmieniać własności fazy ciekłej lub równowagowe stężenie nasycenia. Mogą również zmieniać charakterystykę granicznej warstwy roztworu przy kryształach. Obecność w roztworze kwasu soli żelaza i glinu wykazuje dodatni wpływ na wzrost kryształów siarczanu wapniowego na szerokość utrudniając ich wzrost na długość. Obecność glinu powoduje pogorszenie krystalizacji siarczanu wapnia. W przypadku obecności w roztworze większych ilości soli żelaza i nadmiaru kwasu siarkowego gips krystalizuje w postaci zrostków zdolnych do łatwego osiadania. Przy zawartości w roztworze większych ilości SiO_2 kryształy gipsu wytrącają się w postaci cienkich igieł. Szczególnie szkodliwe są domieszki soli magnezu. Siarczan magnezu, ze względu na dobrą rozpuszczalność w kwasie fosforowym, pozostaje w roztworze powodując wzrost lepkości H_3PO_4 jednocześnie pogarszając krystalizację gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Drugim ważnym czynnikiem otrzymania odpowiednich kryształów jest temperatura. 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 siarczanu wapniowego dwuwodnego ze względu na jego maksymalną rozpuszczalność w kwasie fosforowym zawiera się w granicach 75 – 85°C.

Literatura na temat wytwarzania kwasu fosforowego jest bardzo bogata. W niniejszym omówieniu skupiono się przede wszystkim, na metodzie dwuwodzianowej gdyż ta metoda jest stosowana w ZCh „POLICE” S.A. i GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o. Uproszczony schemat blokowy wytwarzania EKF metodą dwuwodzianową przedstawiono na rysunku 1.

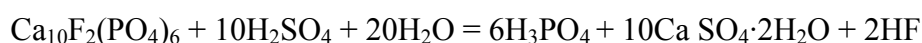


Rys. 1. Schemat dwuwodzianowego procesu wytwarzania kwasu fosforowego

5.4.3. Procesy i techniki wytwarzania kwasu fosforowego stosowane w Polsce

5.4.3.1. Charakterystyka stosowanej technologii w ZCh „POLICE” S.A.

W ZCh. „Police” SA kwas fosforowy otrzymuje się metodą ekstrakcyjną dwuwodzianową:



Produkcja kwasu fosforowego tą metodą polega na działaniu kwasem siarkowym i popłuczki na surowiec fosforowy. Produktami rozkładu surowca fosforowego są:

- kwas fosforowy – o stężeniu ok. 25% P_2O_5 , który jest następnie zateżany, w zależności od zastosowania, do stężenia 32 - 54% P_2O_5 i przesyłany do magazynu jako produkt gotowy,
- fosfogips – odprowadzany na składowisko jako odpad.
- związki fluoru – uwalniające się w trakcie ekstrakcji i zateżania w postaci HF i SiF_4 , absorbuje się w roztworze kwasu fluorokrzemowego. Proces absorpcji prowadzi się do uzyskania stężenia H_2SiF_6 wynoszącego do 15% (taki kwas przesyła się do wytwórni fluorokrzemianu sodu) lub 20% (kwas o takim stężeniu jest oferowany jako kwas handlowy).

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

Proces technologiczny produkcji kwasu fosforowego w Zakładach Chemicznych „Police” SA można podzielić na następujące operacje:

- mielenie surowców fosforowych,
- dozowanie kwasu siarkowego kontaktowego, pohydrolitycznego oraz popłuczek do reaktorów (kwas pohydrolityczny jest to produkt odpadowy z produkcji bieli tytanowej),
- dozowanie surowca fosforowego do reaktorów,
- ekstrakcja,
- chłodzenie pulpy reakcyjnej,
- absorpcja gazów fluorowych z węzła ekstrakcyjnego,
- filtracja pulpy,
- magazynowanie kwasu fosforowego surowego,
- ewakuacja fosfogipsu,
- zateżanie kwasu surowego,
- absorpcja gazów fluorowych z węzła zateżania kwasu,
- magazynowanie kwasu fosforowego zateżonego.

Dozowanie surowca fosforowego sprzężone jest z dozowaniem kwasu siarkowego. Natomiast ilość dozowanego kwasu pohydrolitycznego zależy od jego jakości (stężenie, zawartość zanieczyszczeń tj. związków żelaza, glinu, magnezu) oraz od stosowanego surowca fosforowego. Maksymalny poziom zanieczyszczeń (Fe+Al+Mg) pochodzących z surowca fosforowego i kwasu pohydrolitycznego nie może przekraczać 0,75 kmol/t 100% H₃PO₄. Oprócz odpadowego kwasu pohydrolitycznego przy produkcji kwasu fosforowego są zagospodarowane także ścieki z instalacji mocznika.

Węzeł ekstrakcji

W Zch „POLICE” S.A. pracują obecnie trzy wytwórnie kwasu fosforowego ekstrakcyjnego. Proces ekstrakcji przebiega w układzie reaktorów, do którego wprowadza się surowce. Układ pracuje przy dużym recyklu pulpy z wykorzystaniem wyparki adiabaticznej do chłodzenia i zagęszczania pulpy. Z układu reaktorów pulpa jest wprowadzana na filtr gdzie następuje oddzielenie kwasu fosforowego od fosfogipsu. Opary wydostające się z układu reaktorów są kierowane do absorbera fluoru, w którym cieczą absorpcyjną jest roztwór kwasu fluorokrzemowego.

Wydajność węzła ekstrakcji zależy przede wszystkim od:

- stopnia rozdrobnienia surowca fosforowego,
- równomiernego dozowania surowców oraz od zachowania prawidłowej proporcji pomiędzy fosforytem a kwasem siarkowym,
- utrzymania stabilnych parametrów ekstrakcji tj. temperatury w reaktorach, stosunku fazowego fs/fc, nadmiaru H₂SO₄ i stężenia P₂O₅ w pulpie,
- zapewnienia prawidłowej recyrkulacji pulpy,
- dobrego wymieszania pulpy,
- utrzymania stałego poziomu pulpy oraz stężenia siarczanu wapnia w reaktorach dzięki odprowadzeniu fosfogipsu w ilości proporcjonalnej do ilości wprowadzonego surowca fosforowego,
- dozowania w sposób ciągły środków przeciwpianowych we właściwych ilościach,
- stabilności ruchu całej instalacji produkcyjnej kwasu fosforowego.

Absorpcja gazów fluorowych z węzła ekstrakcji

W czasie rozkładu surowca fosforowego kwasem siarkowym wydzielają się opary zawierające gazy fluorowe, głównie czterofluorek krzemu SiF₄ oraz H₂F₂. Wydzielające się

podczas ekstrakcji opary są doprowadzone gazociągiem do kolumny z wypełnieniem ruchomym, które stanowią kule polipropylenowe o średnicy 25 mm. Doprowadzone od dołu kolumny gazy kontaktują się w przeciwnym kierunku ze zraszającym roztworem absorpcyjnym wprowadzanym na szczyt aparatu.

Węzeł filtracji

Zadaniem węzła filtracji jest rozdzielenie pulpy reakcyjnej na fazę stałą – fosfogips i fazę ciekłą – kwas fosforowy. Węzeł filtracji rozwiązano w oparciu o filtr Prayona. Jest to obrotowy filtr składający się z celek filtracyjnych. Każda celka składa się z obudowy wykonanej ze stali kwasoodpornej, podkładki filtracyjnej wykonanej z perforowanej blachy kwasoodpornej, płótna filtracyjnego, zespołu dźwigni, dwóch rolek do prowadzenia i odwracania celki, oraz wału, na którym osadzona jest celka. Celki obracają się wokół osi filtra dzięki czemu przy obrocie filtra zostaje przeprowadzone oddzielenie osadu fosfogipsu od kwasu fosforowego wraz z przemyciem placka filtracyjnego i jego podsuszeniu.

Węzeł zateżniania

Instalacja zateżniania kwasu fosforowego surowego składa się z szeregu wyparek zateżniających. Zateżnianie kwasu fosforowego ma na celu zwiększenie stężenia kwasu ze stężenia ok. 25% do stężenia, które jest wymagane przy produkcji nawozów, czyli 32 – 54 % P_2O_5 . Proces zateżniania polega na odparowaniu części wody z surowego kwasu fosforowego przy równoczesnym wydzieleniu się oparów zawierających związki fluoru. Odparowanie wody następuje na skutek rozprężenia podgrzanego w wymienniku ciepła roztworu kwasu fosforowego. Opary z tego węzła są oczyszczane w węźle absorpcji związków fluoru.

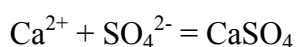
Ekstrakcyjny kwas fosforowy odfluorowany i oczyszczony

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

Oczyszczanie kwasu fosforowego ze związków fluoru odbywa się w dwóch etapach:

- dozowanie ługu sodowego do reaktora w etapie ekstrakcji (wytrącenie fluoru w postaci fluorokrzemianu sodowego);
- dozowanie krzemionki do kwasu fosforowego surowego w etapie zateżenia (przejście fluoru do fazy gazowej i absorpcja związków fluoru w węźle absorpcji).

Istnieje także możliwość oczyszczania (odsiarczania) kwasu odfluorowanego. Jon siarczanowy w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym istnieje głównie w postaci wolnego kwasu siarkowego. W procesie oczyszczania wykorzystuje się ograniczoną rozpuszczalność siarczanu wapnia w kwasie fosforowym. Proces oczyszczania można opisać równaniem ogólnym:



W związku z tym, do ostatniego reaktora (węzeł ekstrakcji) można dodać kredę, jako źródło wapnia, w ilości stechiometrycznej do ilości SO_4^{2-} obecnego w pulpie. Ten sposób oczyszczania kwasu jest przygotowany do realizacji, lecz nie jest obecnie stosowany w ZCh „POLICE” S.A.

Klarowanie kwasu odfluorowanego

Zateżony kwas fosforowy (52–56% P_2O_5) nie jest roztworem klarownym i jednorodnym. Stanowi on mieszaninę roztworu kwasu fosforowego i soli nieorganicznych oraz zawiesin głównie związków wapnia, żelaza i glinu. Ponadto znajduje się w nim nieprzereagowana krzemionka oraz drobne kryształki fluorokrzemianu sodowego. W tradycyjnym układzie klarowanie oparte jest na naturalnej sedymentacji. Proces ten wymaga kilkunastodniowego przebywania w odstojnikach. W ZCh „Police” SA zastosowano flokulant, który skraca czas opadania cząstek do kilku godzin, oraz zwiększa klarowność roztworu. Uzyskana zawiesina spływa grawitacyjnie do zbiorników magazynowych, gdzie następuje sedymentacja zawiesin zawartych w kwasie. Zateżony kwas fosforowy ze zbiornika pompowany jest do zbiornika rozdzielczego kwasu zateżonego skąd rozsyłany jest do zbiorników magazynowych. W zbiornikach magazynowych część soli rozpuszczonych w fazie ciekłej i będących w zawiesinie ulega wytrąceniu i sedymentacji. Po okresie odstawiania, szlam zebrany na dnie zbiornika, odpompowuje się do reaktorów (węzeł ekstrakcji). Po odprowadzeniu szlamu ze zbiornika magazynowego znajdujący się w nim kwas fosforowy nadaje się do wysyłki na wydział nawozowy celem przetworzenia go w nawozy wieloskładnikowe.

Związki fluoru wydzielające się do fazy gazowej podczas wytwarzania i zateżenia kwasu fosforowego są absorbowane w wodzie i opuszczają wytwórnie kwasu fosforowego w postaci

roztworu kwasu fluorokrzemowego o stężeniu około 15% lub 20%. Roztwory o stężeniu około 15% są kierowane do instalacji fluorokrzemianu sodu w celu przetworzenia kwasu fluorokrzemowego w fluorokrzemian sodu. Roztwory kwasu fluorokrzemowego o stężeniu 20% są natomiast kierowane na sprzedaż. Zagadnienia przetwarzania kwasu fluorokrzemowego w fluorokrzemian sodu zostaną omówione w podrozdziale 5.10.

5.4.3.2. Charakterystyka technologii stosowanej w GZNF „FOSFORY” Sp. z o.o.

Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFORY” Sp. z o.o. są producentem kwasu fosforowego ekstrakcyjnego, superfosfatu potrójnego, grupy nawozów wieloskładnikowych o nazwie AMOFOSKA, grupy nawozów mieszanych o nazwie AGRAFOSKA (mieszanina superfosfatu potrójnego i soli potasowej) oraz grupy nawozów o nazwie AMOFOSMAG. Kwas fosforowy jest w zasadzie przeznaczony wyłącznie do bieżącej produkcji nawozów, tym bardziej, że Zakłady dysponują składowiskiem fosfogipsu o ograniczonej pojemności i muszą oszczędnie gospodarować ograniczonymi zdolnościami składowania fosfogipsu.

Ekstrakcyjny kwas fosforowy jest wytwarzany w GZNF „FOSFORY” Sp. z o.o. metodą dwuwodnianową. Układ technologiczny instalacji w GZNF „FOSFORY” Sp. z o.o. jest podobny jak w ZCh „POLICE” S.A. Instalacja składa się z węzłów ekstrakcji, filtracji, zateżania i absorpcji związków fluoru. W ostatnim czasie zmieniono rodzaj nawozu wytwarzanego przy jego udziale. Zamiast superfosfatu potrójnego GZNF wytwarza się superfosfat skoncentrowany (wzbogacony) o zawartości 40% P_2O_5 o składzie odpowiadającym superfosfatowi podwójnemu, nie wytwarzanemu dotychczas w Polsce. Powstający ubocznie kwas fluorokrzemowy (węzeł absorpcji) nie jest przerabiany na produkt użytkowy, lecz jest zużywany w procesach granulacji nawozów.

5.4.4. Najlepsze dostępne techniki (BAT)

Poziom techniczny instalacji wytwarzających ekstrakcyjny kwas fosforowy w Zakładach Chemicznych „POLICE” S.A. należy ocenić jako wysoki. Obecnie instalacje te można zaliczyć do instalacji o najwyższym poziomie technicznym i o największej zdolności przerobowej w Europie. Nieco gorzej przedstawia się sytuacja w przypadku Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych „FOSFORY” Sp. z o.o. Niemniej jednak stan technologii wytwarzania EKF w tych Zakładach należy określić jako zadowalający w sytuacji, gdy nie ma większych perspektyw dla rozwoju wytwarzania EKF w tych Zakładach.

W materiałach wydanych przez EFMę oraz w Drafcie BREF-ów dla tej części przemysłu chemicznego jako Najlepsze Dostępne Techniki podaje się rozwiązania, które mają na celu:

- stosowanie możliwie czystych surowców, co pozwala na uninięcie trudności ruchowych, środowiskowych i ekonomicznych,
- stosowanie surowców pochodzenia magmowego, które charakteryzują się mniejszą zawartością zanieczyszczeń. Pozwala to na uzyskanie wyższej wydajności fosforowej przy mniejszym zużyciu surowców i mniejszej ilości wytworzonego fosfogipsu,
- stosowanie procesów z rekrytalizacją (półwodzianowo-dwuwodzianowego lub dwuwodzianowo-półwodzianowego), które pozwalają na wyższy stopień odzysku P_2O_5 z surowca,
- stosowanie wydajnych urządzeń do absorpcji związków fluoru (HF i SiF_4) i przetwarzania wytworzonego kwasu fluorokrzemowego we fluorek glinu, fluorokrzemiany sodu lub potasu,
- stosowanie krytych urządzeń do transportu surowców fosforowych oraz filtrów do wychwytywania pyłów,
- ograniczanie emisji związków fluoru ze skrubierów do wód powierzchniowych. W przypadkach, gdy nie odzyskuje się związków fluoru w postaci fluorokrzemianów zaleca się ich wytrącenie w postaci fluorku wapnia, przy użyciu wapna palonego lub wapniaka.
- odzyskiwanie fosforanów ze strumieni odpadowych w postaci struvitu lub fosforanu wapnia,
- wykorzystywanie fosfogipsu jako materiału budowlanego, jako spoiwa, jako pigmentu w różnych zastosowaniach, a także jako surowca do wytwarzania siarczanu amonu i kwasu siarkowego. Zalecenie dotyczące zagospodarowania fosfogipsu sformułowano warunkowo mając świadomość, że łącznie, według aktualnych uwarunkowań można zagospodarować co najwyżej 5% ogólnej masy wytwarzanego fosfogipsu,
- bezpieczne składowanie fosfogipsu na lądzie z ewentualnym odzyskiem części fosforu zawartego w fosfogipsie.

W świetle informacji przedstawionych w drafcie BREF-u dla przemysłu nawozowego należy uznać, że instalacje wytwarzające EKF w ZCh „POLICE” S.A. i GZNF „FOSFORNY” Sp. z o.o. są zgodne z wytycznymi dotyczącymi BAT. Podstawą do tego stwierdzenia jest, w przypadku ZCh „POLICE” S.A., brak odpadów, poza fosfogipsem gdyż inne odpady stałe powstające w poszczególnych etapach wytwarzania EKF są zawracane do procesu, roztwory poabsorpcyjne są kierowane do przerobu związków fluoru na fluorokrzemian sodu, a

powstające ścieki są kierowane do oczyszczalni ścieków, gdzie następuje ich oczyszczenie. W przypadku GZNF „FOSFORY” Sp. z o.o. roztwory poabsorpcyjne, jak również ścieki są w całości zagospodarowywane w procesach granulacji nawozów.

Polepszeniu stanu środowiska służą także zmiany w asortymencie produkowanych nawozów w ZCh „POLICE” S.A. i GZNF „FOSFORY” Sp. z o.o.. W przypadku ZCh „POLICE” S.A. uruchomiono produkcję nawozów na bazie pulp superfosfatowych. Wytwarzaniu tej grupy nawozów towarzyszy zmniejszone wytwarzanie fosfogipsu. W przypadku GZNF „FOSFORY” Sp. z o.o. uruchomienie produkcji nawozów na bazie częściowo rozłożonych fosforytów (AMOFOSMAG) i na bazie miękkich fosforytów (AMOFOSKA) spowodowało obniżenie ilości wytwarzanego fosfogipsu a także zmniejszenie emisji związków fluoru.

5.4.5. Wskaźniki zużycia materiałów i surowców oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

Podstawowe parametry i wskaźniki procesu przedstawiają się następująco:

ZUŻYCIE SUROWCÓW I ENERGII

Surowiec fosforowy:	2,6 - 3,5 t/t P ₂ O ₅
Woda procesowa:	4 - 7 m ³ /t P ₂ O ₅
Woda chłodnicza:	100 - 150 m ³ /t P ₂ O ₅
Para niskoprężna:	0,5 - 2,2 t/t P ₂ O ₅
Energia elektryczna:	120 - 180 kWh/t P ₂ O ₅
Kwas siarkowy:	2,0 – 2,10 t/t H ₃ PO ₄ (100%)

PRODUKT

Kwas fosforowy:	około 25% P ₂ O ₅ kwas produkcyjny
	42 - 54% P ₂ O ₅ kwas zatężony (w zależności od zastosowania)

ODPAD

Fosfogips:	4,6 - 5,2 t/t P ₂ O ₅
------------	---

WYDAJNOŚĆ FOSFORANOWA

94 - 96%

Instalację kwasu fosforowego surowego opuszczają odpady produkcyjne (fosfogips), produkty uboczne (kwas fluorokrzemowy), ścieki pochłodnicze, ścieki kwaśne, gazy poekstrakcyjne oraz opary usuwane wentylatorem znad filtra.

Odpady

Głównym odpadem powstającym w procesie produkcji kwasu fosforowego jest fosfogips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Otrzymuje się go w wyniku filtracji pulpy poreakcyjnej. Jest on mieszaniną różnych związków chemicznych. Podstawowym składnikiem jest siarczan wapnia. Ilość fosfogipsu zależy od stosowanego surowca fosforonośnego. Średnio jest to poziom (w przeliczeniu na suchą masę): 4 – 5 t fosfogipsu/ t 100% H_3PO_4 . Odpad ten odprowadza się taśmociągami na składowisko fosfogipsu. Ogólną charakterystykę fosfogipsu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka fosfogipsu

Lp.	Parametr	
1.	Postać	sól krystaliczna
2.	Barwa	biało szara
3.	Wilgoć [% m/m]	20 – 30
4.	pH	min. 2,6
5.	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [%]	94 – 96
6.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [%]	1, – 3
7.	CaF_2 [%]	1 – 3
8.	SiO_2 [%]	0,5 – 5
9.	P_2O_5 całkowite [%]	0,6 – 2
10.	P_2O_5 rozpuszczalne [%]	0,1 – 1
11.	Fe_2O_3 [%]	0,03 – 0,2
12.	Al_2O_3 [%]	0,05 – 0,2
13.	As [ppm]	<1
14.	Cd [ppm]	3 – 13
15.	Cr [ppm]	1 – 17
16.	Ni [ppm]	1 – 9
17.	Cu [ppm]	2 – 10
18.	Zn [ppm]	6 – 17
19.	Pb [ppm]	1 – 20
20.	Mn [ppm]	1 – 9
21.	Hg [ppm]	<1

Fosfogips znajduje zastosowanie jako nawóz siarczanowy w rejonach nieprzemysłowych o niskiej zawartości siarczanów w glebie, pod uprawy siarkochłonne oraz jako podłoże pod

uprawy pieczarek. Łączne wykorzystanie fosfogipsu do tych, a także innych celów jest bardzo małe w stosunku do wielkości jego produkcji i ponad 95% ogólnej ilości wytworzonego fosfogipsu jest kierowana na składowiska odpadów. Najważniejsze sposoby wykorzystania i utylizacji fosfogipsu przedstawiono na rys. 2 i 3.

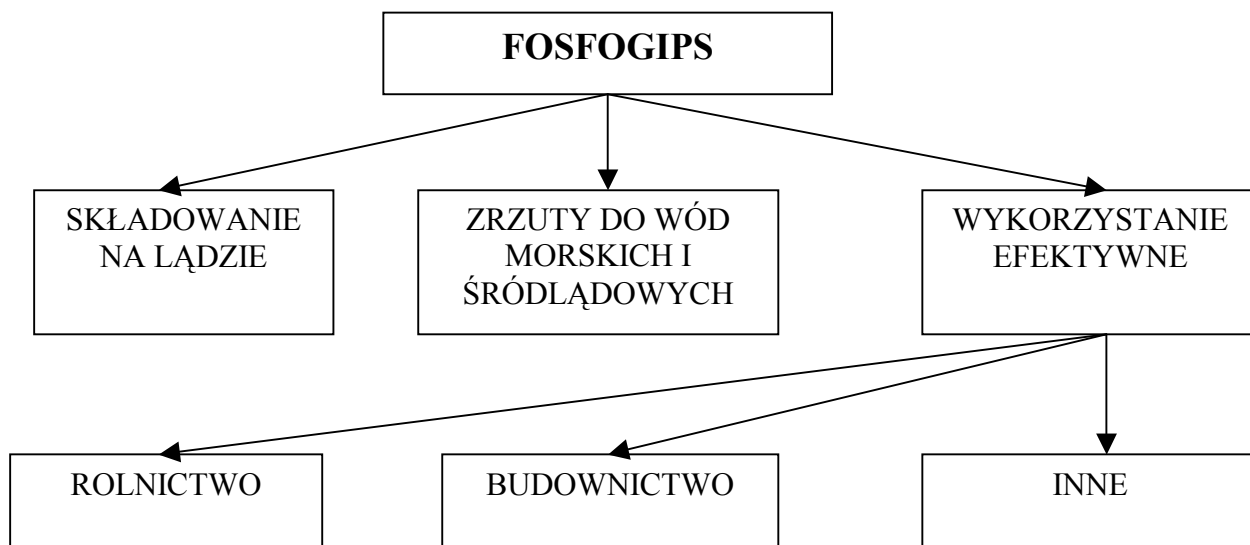
Ścieki

Źródłami powstawania ścieków przemysłowych są procesy technologiczne przebiegające w instalacji do produkcji kwasu fosforowego a także niekontrolowane zrzuty. Ścieki pochłonicze niezakwaszone powstają w odkraplaczu wyparki adiabaticznej i nie wymagają neutralizacji. Odprowadzane są kanałem zrzutowym do kanalizacji wód pochłoniczych. Podobnie kierowane są wody opadowe lub roztopowe ujęte w systemie kanalizacji na terenie wytwórni. Wody pochłonicze zakwaszone w wyniku awarii kierowane są do kanalizacji ścieków kwaśnych i następnie do oczyszczalni ścieków. Zakwaszenie wód pochłoniczych kontroluje się w sposób ciągły za pomocą pehametru i sygnalizacji dźwiękowej informującej o przekroczeniu wartości $pH=7$. Ścieki kwaśne powstają głównie w węzłach: filtracji, absorpcji i zateżania. Zakwaszone są kwasem fosforowym i fluorokrzemowym. Ścieki te odprowadzane są kanałem do oczyszczania i neutralizacji mleczkiem wapiennym. W wyniku awarii mechanicznych lub zakłóceń technologicznych mogą również powstać rozlewiska kwasu siarkowego lub fosforowego, które zmywa się wodą do kanalizacji ścieków kwaśnych i neutralizuje wapnem gaszonym. Osady wytrącone ze ścieków są kierowane na składowisko fosfogipsu.

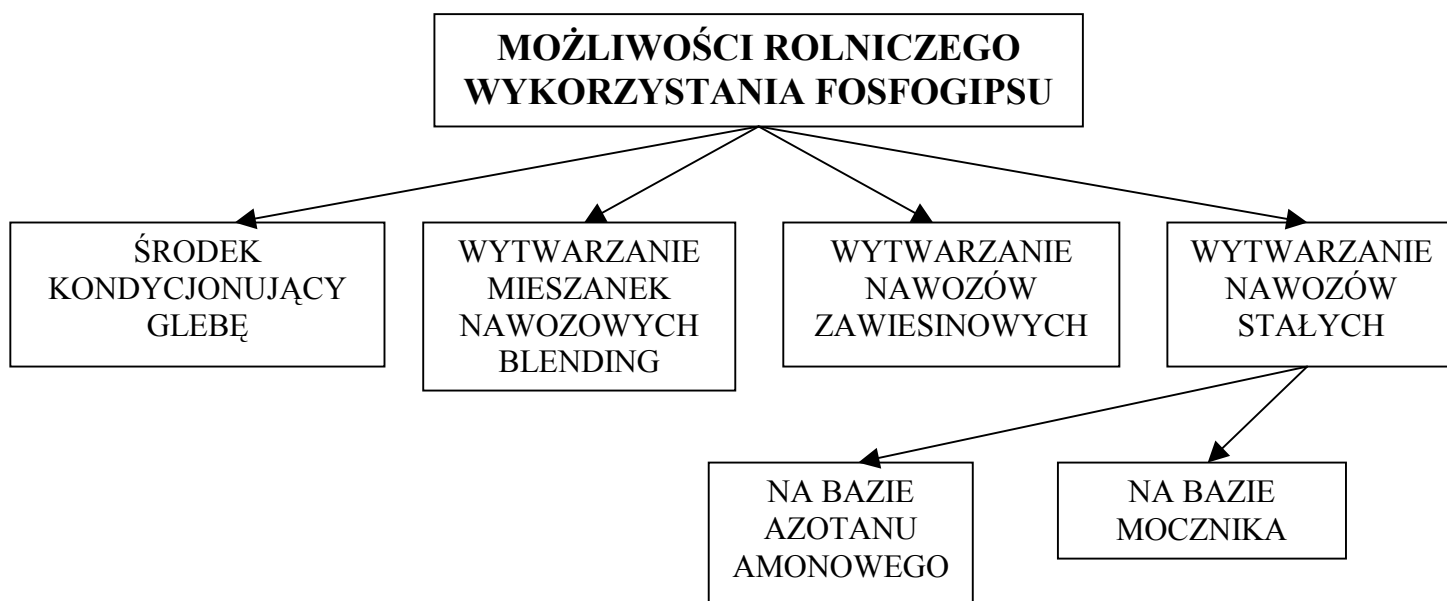
Gazy

Powstające w procesie ekstrakcji, filtracji i zateżania EKF gazy kierowane są do stacji absorpcji fluoru skąd, po oczyszczeniu, kierowane są dalej kominem do atmosfery.

W procesie wytwarzania EKF powstają duże ilości produktów gazowych. Są to, przede wszystkim, związki chemiczne fluoru (HF , SiF_4 i H_2SiF_6) oraz dwutlenek węgla. Ponadto do fazy gazowej przedostają się też pyły surowców używanych w procesie. Silnym oddziaływaniem na zdrowie człowieka, na środowisko naturalne oraz na urządzenia przemysłowe wyróżniają się związki fluoru. Powstają one głównie w węźle ekstrakcji i przedostają się do fazy gazowej praktycznie ze wszystkich urządzeń ciągu technologicznego. Z trzech węzłów (ekstrakcja, filtracja, zateżanie) gazy odlotowe są kierowane do absorberów a z pozostałych węzłów, z których emisja związków fluoru jest znacznie mniejsza, gazy te przedostają się bezpośrednio do środowiska.



Rys. 2. Możliwości gospodarczego wykorzystania fosfogipsu.



Rys.3. Możliwości wykorzystania fosfogipsu do celów rolniczych.

Instalacje wytwarzające kwas fosforowy ekstrakcyjny emitują także pyły. Emisja pyłów następuje z węzłów mielenia surowców fosforowych, z urządzeń transportowych, magazynowych i dozujących.

Związki fluoru emitowane z wytwórni kwasu fosforowego wywierają bardzo niekorzystny wpływ na środowisko. Powodują one zniszczenia korozyjne różnych urządzeń i budowli, a także mogą powodować szereg uszkodzeń zwierzęcych chorób organizmów zwierzęcych i roślinnych. Z wytwórni EKF związki fluoru są emitowane w postaci fluorowodoru, czterofluorku krzemu i kwasu fluorokrzemowego. Dla fluorowodoru i kwasu fluorokrzemowego określono wartości NDS i NDSCh. Wynoszą one:

dla HF:

NDS	-	0,5 mg/m ³
NDSCh	-	2,0 mg/m ³

dla H₂SiF₆:

NDS	-	1,0 mg/m ³
NDSCh	-	3,0 mg/m ³

Oddziaływanie związków fluoru na organizmy żywe zostało omówione w podrozdziale 5.10. W tym podrozdziale omówiono także sposoby wykorzystania i utylizacji związków fluoru powstających podczas wytwarzania i zateżania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

5.4.6. Wymagania dotyczące monitoringu

Produkcja EKF jest procesem uciążliwym dla środowiska, ze względu na duże ilości generowanych odpadów stałych, ścieków oraz gazów odlotowych. Mimo wielu wysiłków nie opracowano dotąd metod umożliwiających wykorzystanie większych ilości niż 5% ogólnej masy fosfogipsu powstającego przy produkcji EKF. W związku z tym większość fosfogipsu musi być składowana w taki sposób, aby nie stwarzać zagrożenia dla środowiska. Należy monitorować jakość fosfogipsu pod kątem zawartości P₂O₅ oraz jego radioaktywności. Kontrola zawartości P₂O₅ ma na celu ochronę środowiska naturalnego przed odciekami ze składowisk i z nadmiernym użyciem wód powierzchniowych a także ocenę stopnia wykorzystania surowca fosforowego w procesie. W przypadku ZCh „POLICE” S.A. odcieki ze składowisk są kierowane do oczyszczalni ścieków, w której jony fosforanowe są wiązane za pomocą wapna. Ocena radioaktywności fosfogipsu jest szczególnie istotna przy budowlanym i rolniczym przeznaczeniu fosfogipsu. Należy podkreślić, że w naszym kraju dwie wytwórnie produkują nawozy azotowo-siarkowe zawierające siarczan wapnia. Są to ZA „KĘDZIERZYN” S.A. (Salmag z siarką) i ANWIL S.A. (CANWIL S). Do produkcji jednego

z tych nawozów (Salmagu z siarką) używa się w części fosfogips pochodzący z ZCh „WIZÓW” S.A.

W procesie wytwarzania EKF powstają ścieki zawierające kwasy fosforowy i fluorokrzemowy. Ścieki te są kierowane do oczyszczalni celem wytrącenia fosforanów i związków fluoru. Niezbędna jest kontrola składu ścieków kierowanych do oczyszczalni jak również stopnia ich oczyszczenia. W czasie wytwarzania EKF oraz jego zateżania i oczyszczania powstają gazy odlotowe, które są oczyszczane w węźle absorpcji. Roztwory poabsorpcyjne są zagospodarowywane przy produkcji fluorokrzemianu sodu lub sprzedawane (ZCh „POLICE” S.A.) lub też wykorzystywane jako ciecz granulująca dla nawozów (GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o.). Podczas wytwarzania fluorokrzemianu sodu powstają ścieki, które SA kierowane do oczyszczalni. Gazy odlotowe z urządzeń służących do wytwarzania kwasu fosforowego, w których powstają największe ilości gazowych związków fluoru, są kierowane do absorberów. Gazy opuszczające węzły absorpcji są kierowane kominem do atmosfery. Z pozostałych urządzeń ciągu technologicznego gazy odlotowe przedostają się do atmosfery bez oczyszczania. Niezbędne jest monitorowanie zawartości związków fluoru w gazach odlotowych z urządzeń służących do oczyszczania gazów odlotowych jak i z pozostałych urządzeń. Do urządzeń, z których należy monitorować emisję związków fluoru należy zaliczyć: urządzenia do absorpcji gazów odlotowych z węzłów absorpcji i zateżania. W przypadku pyłów monitorowane powinny być młyny oraz urządzenia transportowe i dozujące.

5.4.7. Nowe trendy w technologii kwasu fosforowego

Mimo wielu udoskonaleń procesu wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego możliwe są dalsze udoskonalenia w zakresie: lepszego wykorzystania surowca, obniżenia zużycia energii oraz zmniejszenia uciążliwości dla środowiska tego rodzaju produkcji. Jako przyszłościowe rozwiązania dla naszego przemysłu należy przyjąć procesy z rekrytalizacją fosfogipsu, pozwalające na zwiększenie wydajności fosforowej i obniżenie zawartości P_2O_5 w fosfogipsie. Przy szerszym wykorzystaniu takich metod można oczekiwać podwyższenia stopnia gospodarczego wykorzystania fosfogipsu. Mimo, że nie ma to bezpośredniego związku z technologią wytwarzania EKF można także oczekiwać większego wykorzystania fosfogipsu do produkcji nawozów azotowo-siarkowych na bazie fosfogipsu i azotanu amonu lub mocznika. Jako nowy trend daje się zauważyć wykorzystanie surowców fosforowych o wyższej czystości. Wobec bardzo ograniczonych zasobów surowców fosforowych tego typu

zalecenia nie wydają się uzasadnione. Są one przejawem, przede wszystkim, walki konkurencyjnej, która pozwoli na większe zyski posiadaczom surowców o wyższej jakości. Jako ilustrację dla tego stwierdzenia mogą posłużyć kolejne próby radykalnego obniżenia zawartości kadmu w nawozach. Chcąc dostosować się do proponowanych uregulowań należałoby korzystać tylko z nielicznych źródeł surowców lub należałoby zastosować bardzo złożone sposoby oczyszczania kwasu fosforowego (nigdzie nie sprawdzone w skali przemysłowej).

Kolejne tendencje dające się zauważyć to lepsze wykorzystanie związków fluoru wydzielających się podczas różnych etapów wytwarzania EKF. Proponuje się wytwarzanie fluorokrzemianów sodu i potasu, fluorku glinu oraz ewentualnie fluorku wapnia. Należy także podkreślić duże zainteresowanie tematyką odzysku związków fosforu z różnych źródeł, źródeł tym ze ścieków komunalnych. Realizacja tych koncepcji mogłaby przyczynić się do zmniejszenia zużycia surowców, w tym mogłoby to zmniejszyć zapotrzebowanie na kwas fosforowy.

Omawiając nowe trendy w technologii kwasu fosforowego należy zauważyć, że dalszemu ograniczeniu ulega wielkość produkcji termicznego kwasu fosforowego na korzyść ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Tendencja ta występuje wskutek ciągłego udoskonalania metod oczyszczania EKF. W związku z tym, oczyszczony ekstrakcyjny kwas fosforowy jest w coraz szerszym stopniu wykorzystywane do produkcji wyrobów, które były zwykle wytwarzane przy użyciu termicznego kwasu fosforowego.

5.4.8. Dodatkowe źródła informacji

1. Materiały konferencyjne serii konferencji „Chemia dla rolnictwa” (Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej) i „Chemistry for Agriculture” (Czech – Pol – Trade i Prague, Brussels, Stockholm).
2. H. Górecki, Wpływ nawozów i nawożenia na środowisko, *Przem. Chem.*, t. 81, nr 10, s.635-643, 2002.
3. Górecki H., Biskupski A., Hoffmann J., Postęp w technologii produkcji nawozów fosforowych z uwzględnieniem wykorzystania surowców wtórnych odpadowych, *Nawozy i Nawożenie*, t.4, nr 4, s. 9-36, 2002.

5.5. NAWOZY STAŁE ZAWIERAJĄCE AZOTAN AMONOWY

5.5.1. Informacje ogólne

Azotan amonu jest substancją chemiczną o dużym znaczeniu praktycznym. Zdecydowana większość jego produkcji jest wykorzystywana do celów nawozowych. Azotan amonu jest cenionym nawozem, o czym świadczą wyższe ceny azotu sprzedawanego w postaci azotanu amonu niż w postaci innych związków chemicznych azotu (np. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Azotan amonu posiada wady, z których najistotniejszymi są skłonność do zbrylania oraz skłonność do wybuchowego rozkładu. Z tej ostatniej własności azotanu amonu wynika drugi sposób wykorzystania azotanu amonu – jako składnika materiałów wybuchowych.

Obowiązująca ustawa nawozowa wyróżnia pięć grup nawozów stałych zawierających azotan amonu. Są to:

- Azotan amonowy z wypełniaczem (dawniej saletrzak),
- Siarczanoazotan amonu (saletrosiarczan amonu),
- Siarczanoazotan magnezu (saletrosiarczan amonowo-magnezowy),
- Nawóz azotowy z zawartością magnezu,
- Nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu (saletra amonowa nawozowa).

Obecnie w naszym kraju produkowane są nawozy grup 1 i 5. Ponadto planuje się uruchomienie produkcji nawozu typu saletrosiarczanu (grupa 2). Pozostałe grupy nawozów zawierających azotan amonu nie są w kraju produkowane.

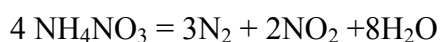
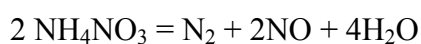
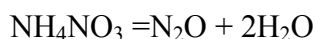
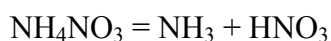
Do pierwszej grupy nawozów saletrzanych z podanego wykazu zalicza się nawozy o całkowitej zawartości azotu amonowego i azotanowego 20 – 28 % mas. przy czym udział każdej z dwóch wymienionych form azotu stanowi około 50 % azotu całkowitego. W charakterze wypełniacza mogą być użyte zmielony wapniak lub dolomit, siarczan wapnia, siarczan magnezu oraz kizeryt (minerał o wzorze $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Nazwa saletrzak (CAN) może być użyta w przypadku, gdy minimalna zawartość węglanów w nawozie wynosi przynajmniej 20 % a ich czystość wynosi co najmniej 90 %.

Do grupy 5 nawozów saletrzanych zalicza się saletrę amonową nawozową (np. produkty z ZA „PUŁAWY” S.A. i ANWILU S.A.) i mieszaniny azotanu amonowego z węglanem wapniowym lub dolomitem o zawartości azotu większej niż 28 % mas. (produkty z ZA „TARNÓW” S.A. i ZA „KĘDZIERZYN” S.A.). Nawozy tej grupy mogą zawierać dodatki nieorganiczne takie jak: mielony wapniak, dolomit, siarczan wapnia, siarczan magnezu, kizeryt. Inne dodatki nieorganiczne niż wymienione nie mogą powodować przekroczenia

odporności termicznej i granic wybuchowości. Tą grupę nawozów dzieli się na dwie podgrupy: do 31,5 % N i powyżej 31,5 % N mas. Dla obydwu podgrup inaczej formułuje się wymogi dotyczące zawartości substancji organicznych (nie więcej niż 0,4 i 0,2 % w przeliczeniu na węgiel). Pozostałe wymogi formułowane są jednakowo (pH 10 % roztworu co najmniej 4,5; poniżej 0,02 % Cl, poniżej 10 ppm Cu, retencja oleju po 2 cyklach zmian temperatury 20/50° C poniżej 4 %).

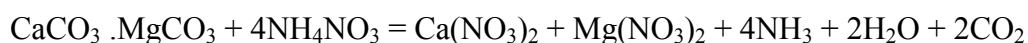
Według ostatniego draftu dokumentów referencyjnych azotan amonu może wchodzić w skład stałych nawozów typu AN (nawóz grupy 5 z podanego wcześniej wykazu), CAN (nawóz grupy 1 z podanego wcześniej wykazu), MAN (azotan amonu z dolomitem o wysokiej zawartości magnezu), ASN (saletrosiarczan amonu) oraz nawozów azotowo-potasowych uzyskiwanych w wyniku granulacji mieszaniu soli potasowej lub siarczanu potasu z azotanem amonu. Ponadto azotan amonu wchodzi w skład nawozów nitrofosfatowych oraz nawozów płynnych typu RSM (ang. UAN).

Podczas wytwarzania nawozów zawierających azotan amonowy zachodzi częściowy rozkład azotanu amonowego opisywany przy użyciu kombinacji równań:



Jego przebieg jest przyczyną strat produkcyjnych, a także powoduje zagrożenie bezpieczeństwa procesu wytwarzania nawozów. Mimo coraz większego zasobu informacji na temat rozkładu azotanu amonowego, mimo coraz doskonalszych rozwiązań technologicznych i coraz bogatszych doświadczeń w zakresie produkcji nawozów saletrzanych, zagrożenie to jest ciągle realne o czym świadczą wypadki, które miały miejsce w wytwórni firmy TERRA INDUSTRIES w Port Neal oraz w wytwórni firmy GRANDE PAROISSE w Tuluzie. Rozkład azotanu amonowego może także przebiegać podczas przechowywania nawozów i wówczas może być przyczyną wybuchu lub pożaru całej masy przechowywanego nawozu. Szybkość i kierunek rozkładu NH_4NO_3 zależy od temperatury, warunków wymiany masy i ciepła z otoczeniem oraz od obecności innych substancji niż NH_4NO_3 w układzie. Substancjami, które najsilniej przyspieszają rozkład NH_4NO_3 są chlorki i kwas azotowy a spowalniają rozkład takie substancje jak węglany wapnia i magnezu oraz amoniak i mocznik. Jony siarczanowe powodują niewielkie obniżenie szybkości rozkładu NH_4NO_3 . Ponadto

uważa się, że obecność siarczanu amonowego w nawozach wieloskładnikowych powoduje osłabienie katalitycznego wpływu jonów chlorkowych na rozkład NH_4NO_3 . Z danych termodynamicznych wynika, że tylko pierwsza spośród podanych wyżej reakcji rozkładu NH_4NO_3 jest endotermiczna. Pozostałe są egzotermiczne, co stwarza niebezpieczeństwo wybuchu podczas wytwarzania i przechowywania nawozów zawierających NH_4NO_3 wskutek nagrzewania się całej masy nawozu i przyspieszenia rozkładu. Najczęściej stosowanymi dodatkami w technologii nawozów saletrzanych poprawiającym bezpieczeństwo procesów wytwarzania i przechowywania nawozów są węglany wapnia i magnezu. Podczas wytwarzania i przechowywania nawozów saletrzanych mogą one bowiem reagować według równań:



Reakcje te w normalnych warunkach wytwarzania i składowania nawozów zachodzą w niewielkim stopniu, a wydzielający się amoniak hamuje egzotermiczny rozkład NH_4NO_3 . Z tego powodu procesy produkcji nawozów saletrzanych, które zawierają węglany wapnia i/lub magnezu są bezpieczniejsze niż procesy prowadzone w podobnych warunkach, lecz bez dodatku węglanów.

5.5.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce na świecie oraz ich zgodność z BAT

Stale nawozy mineralne zawierające azotan amonowy są produkowane w czterech krajowych wytwórniach:

- ANWIL S.A. (saletra amonowa, saletrzak o nazwie firmowej CANWIL, nawóz azotowo siarkowy o nazwie firmowej CANWIL S),
- Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” S.A. (saletra amonowa magnezowo-wapniowa, saletrzak o nazwie firmowej SALMAG oraz grupa nawozów wieloskładnikowych o nazwie SALMAG z nazwą dodatkowego składnika),
- Zakłady Azotowe „PUŁAWY” S.A. (saletra amonowa),
- Zakłady Azotowe „TARNÓW” S.A. (saletra amonowa, saletrzak dolomitowy, inne saletrzaki).

ZA „PUŁAWY” S.A. i ZA „TARNÓW” S.A. produkują nawozy saletrzane granulowane wieżowo, ZA „KEDZIERZYN” S.A. tylko nawozy granulowane mechanicznie a ANWIL S.A. nawozy granulowane wieżowo (saletra amonowa) i mechanicznie (pozostałe nawozy).

Uproszczone schematy instalacji nawozów saletrzanych o granulacji wieżowej i mechanicznej przedstawiają rysunki 1 i 2 zgodne z wytycznymi dotyczącymi BAT. Produkcja saletry amonowej i innych nawozów saletrzanych odbywa się poprzez neutralizację amoniaku kwasem azotowym a następnie zateżenie roztworu do stopu azotanu amonowego i jego granulację. Syntetyczny opis procesu produkcyjnego przedstawia się następująco:

Neutralizacja

W wyniku przebiegu neutralizacji otrzymuje się roztwór azotanu amonu i parę zawierającą niewielkie ilości azotanu amonu oraz amoniaku lub kwasu azotowego. Etap neutralizacji może być prowadzony w dwóch lub w jednym podetapie, pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym, surowce mogą być podgrzewane ciepłem pochodzącym z procesu a powstająca para może być źródłem energii wykorzystywanym w procesie. W krajowych instalacjach saletry amonowej proces neutralizacji prowadzi się jednoetapowo. W „ANWILU” S.A. i ZA „PUŁAWY” S.A. proces neutralizacji prowadzi się pod podwyższonym ciśnieniem (3,5 atm.), a w ZA „KĘDZIERZYN” S.A. i ZA „TARNÓW” S.A. pod ciśnieniem zbliżonym do normalnego. Stosowane rozwiązania technologiczne zapewniają uzyskanie stopu azotanu amonowego o stężeniu około 94% bez dostarczania energii z zewnątrz przy prowadzeniu procesu neutralizacji pod podwyższonym ciśnieniem a przy ciśnieniu zbliżonym do normalnego niezbędne jest doprowadzenie energii z zewnątrz do uzyskania zbliżonego stężenia stopu NH_4NO_3 . Przebiegowi neutralizacji towarzyszy zagrożenie bezpieczeństwa spowodowane skłonnością azotanu amonu do rozkładu a jako podstawowy środek zapobiegawczy (w sytuacjach awaryjnych) zaleca się stosowanie wody zdemineralizowanej lub kondensatu procesowego do rozcieńczania roztworu poneutralizacyjnego.

Odparowanie

W wyniku odparowania roztworu azotanu amonu, uzyskanego w etapie neutralizacji, uzyskuje się stop azotanu amonu przeznaczony do granulacji wieżowej (prilling) o zawartości wody poniżej 1 % lub do granulacji mechanicznej o zawartości wody poniżej 8 %. Źródłem energii do odparowania wody z roztworu uzyskanego w wyniku neutralizacji są opary z etapu neutralizacji prowadzonego pod podwyższonym ciśnieniem (ANWIL S.A. i ZAP). W pozostałych dwóch wytwórniach neutralizację prowadzi się tylko pod niewielkim nadciśnieniem i energia zawarta w oparach ma zbyt słabe parametry aby mogła być wykorzystania do zateżenia roztworu NH_4NO_3 .

Granulacja

Znane są różne sposoby granulacji saletry amonowej, z których najbardziej rozpowszechnione są granulacja wieżowa i granulacja mechaniczna.

Granulacja wieżowa nawozów saletrzanych polega na wytworzeniu kropeł ze stopu azotanu amonu (ewentualnie z dodatkami), ich zestaleniu w wieży przy użyciu kondycjonowanego powietrza oraz sortowaniu, chłodzeniu i kondycjonowaniu właściwej frakcji produktu. Do wytworzenia kropeł produktu mogą być stosowane urządzenia różnego typu, stacjonarne i rotacyjne.

Granulacja mechaniczna (bębnowa, mieszarkowa, fluidalna) nawozów saletrzanych polega na wytworzeniu granul; w węźle granulacji przy użyciu stopu azotanu amonu, nawrotu i stałych surowców; ich wysuszeniu, sortowaniu oraz chłodzeniu i kondycjonowaniu właściwej frakcji produktu.

Obydwa podstawowe sposoby granulacji (wieżowy i mechaniczny) wymagają użycia stopu azotanu amonowego (z ewentualnymi dodatkami) o różnym stężeniu. W przypadku granulacji wieżowej stężenie stopu niezbędne do uzyskania stałego produktu wynosi ponad 99,5%, a w przypadku granulacji mechanicznej 92-96%. Należy podkreślić, że instalacje wytwarzające nawozy saletrzane granulowane wieżowo są bardziej uciążliwe dla środowiska i dają produkty o gorszej jakości niż instalacje z mechanicznym sposobem granulacji. Ponadto, wytwarzaniu nawozów saletrzanych granulowanych wieżowo towarzyszy większe zagrożenie bezpieczeństwa. Różnice w efektach pracy instalacji wykorzystujących obydwa sposoby granulacji wynikają z warunków pracy węzłów odparowania i granulacji. Do granulacji wieżowej niezbędne jest głębsze odparowanie stopu. Ostatni etap odparowania prowadzi się w temperaturze około 180°C. W tych warunkach przebiega rozkład azotanu amonu ze znacznie większą szybkością niż przy odparowaniu stopu na potrzeby granulacji mechanicznej (150-160°C). W tych warunkach przebiega także częściowe odparowanie azotanu amonu z wytworzeniem hydrofobowego aerozolu NH_4NO_3 . Oczyszczenie gazów odlotowych od tych aerozoli jest bardzo kłopotliwe, wymaga użycia urządzeń o złożonej budowie i mimo użycia wyrafinowanych technik nie jest zbyt skuteczne. Sprawia to, że instalacja z granulacją wieżową emituje znaczące ilości związków azotu. Wyższa jakość produktów granulowanych mechanicznie wynika z odmiennego sposobu tworzenia granul. W przypadku granulacji wieżowej granul powstaje w wyniku zestalania się kropli cieczy. W przypadku granulacji mechanicznej tworzenie granul polega natomiast na nakładaniu kolejnych warstw stopu i innych składników na cząstki, tak zwanego, nawrotu czyli drobnych cząstek produktu.

Proces wytwarzania produktu (granulatu) obejmuje także:

- oczyszczania powietrza odpadowego z etapów granulacji i chłodzenia metodami suchymi i mokrymi,
- oczyszczanie powstających roztworów odpadowych i zagospodarowanie wydzielonych pyłów.

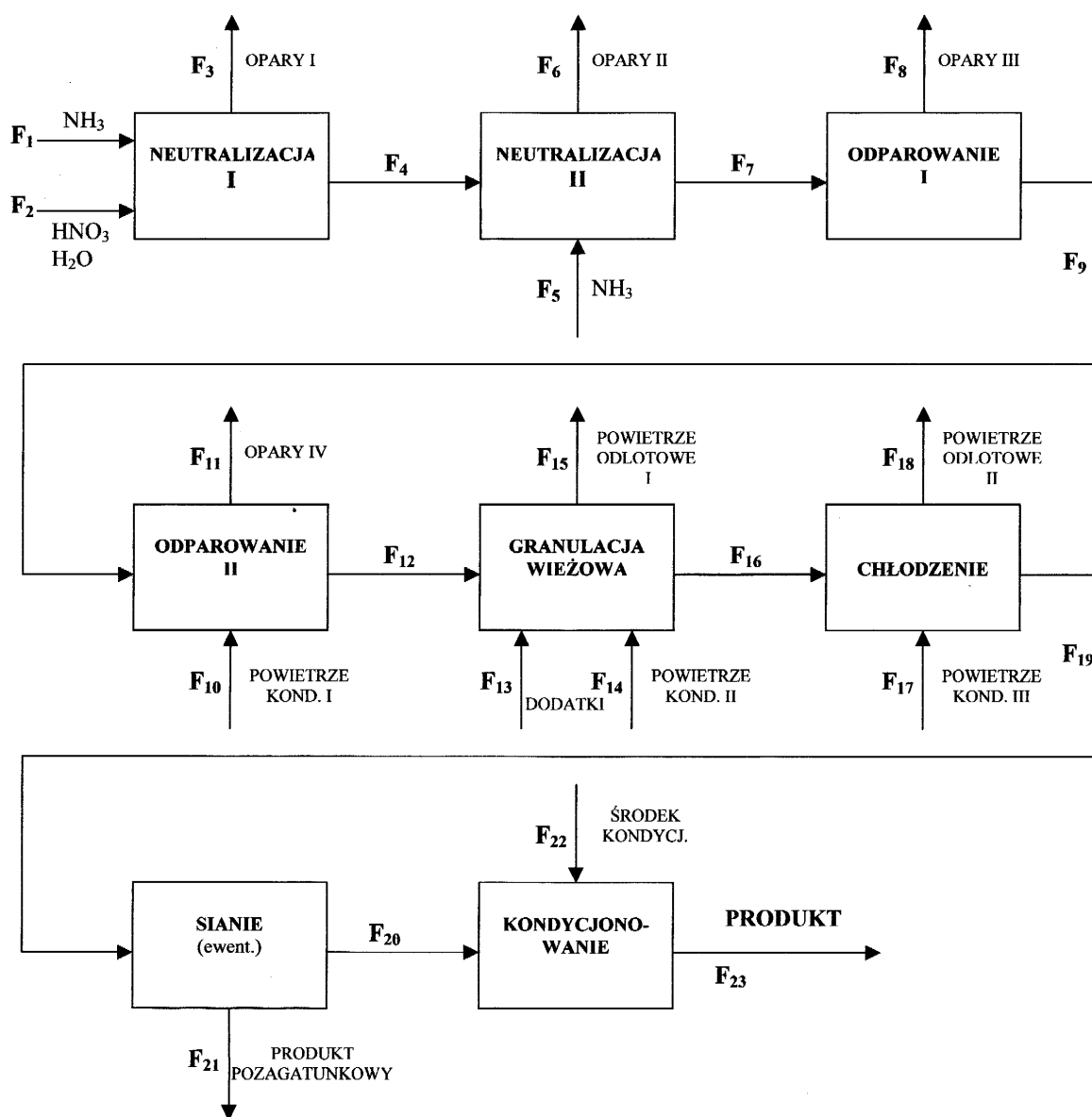
Neutralizacja i odparowanie przebiega z wytworzeniem dużej ilości oparów i powstających z nich kondensatów oparów zanieczyszczonych amoniakiem lub kwasem azotowym i azotanem amonu. Opary mogą być ewentualnie oczyszczane przed skropleniem. W wyniku oczyszczania oparów uzyskuje się roztwór o podwyższonej zawartości związków azotu oraz opary o wydatnie zmniejszonej zawartości związków azotu. Przy wysokiej skuteczności tej operacji uzyskuje się, na ogół, roztwory o stężeniu 15-25% NH_4NO_3 oraz oczyszczone opary, które kieruje się do kondensacji. Kondensaty te powstają w takiej ilości, że po ewentualnym zagospodarowaniu ich części przy wytwarzaniu kwasu azotowego część z nich musi być odprowadzona do ścieków lub też wykorzystywanych w inny sposób. W związku z tym, że w procesie wytwarzania nawozów saletrzanych powstaje więcej kondensatów niż można ich wykorzystać przy produkcji kwasu azotowego, ogranicza się do możliwego minimum zawartość związków azotu w tych odciekach, które muszą być wyprowadzone z instalacji. W każdej instalacji minimalizowanie zrzutów związków azotu do ścieków odbywa się w sposób optymalnie dopasowany do możliwości zwracania tych strumieni do powtórnego przerobu.

Instalacje stałych nawozów saletrzanych emitują duże ilości powietrza odpadowego, które jest na ogół oczyszczane przed wypuszczeniem do atmosfery. Do tego celu stosuje się metody suche i mokre.

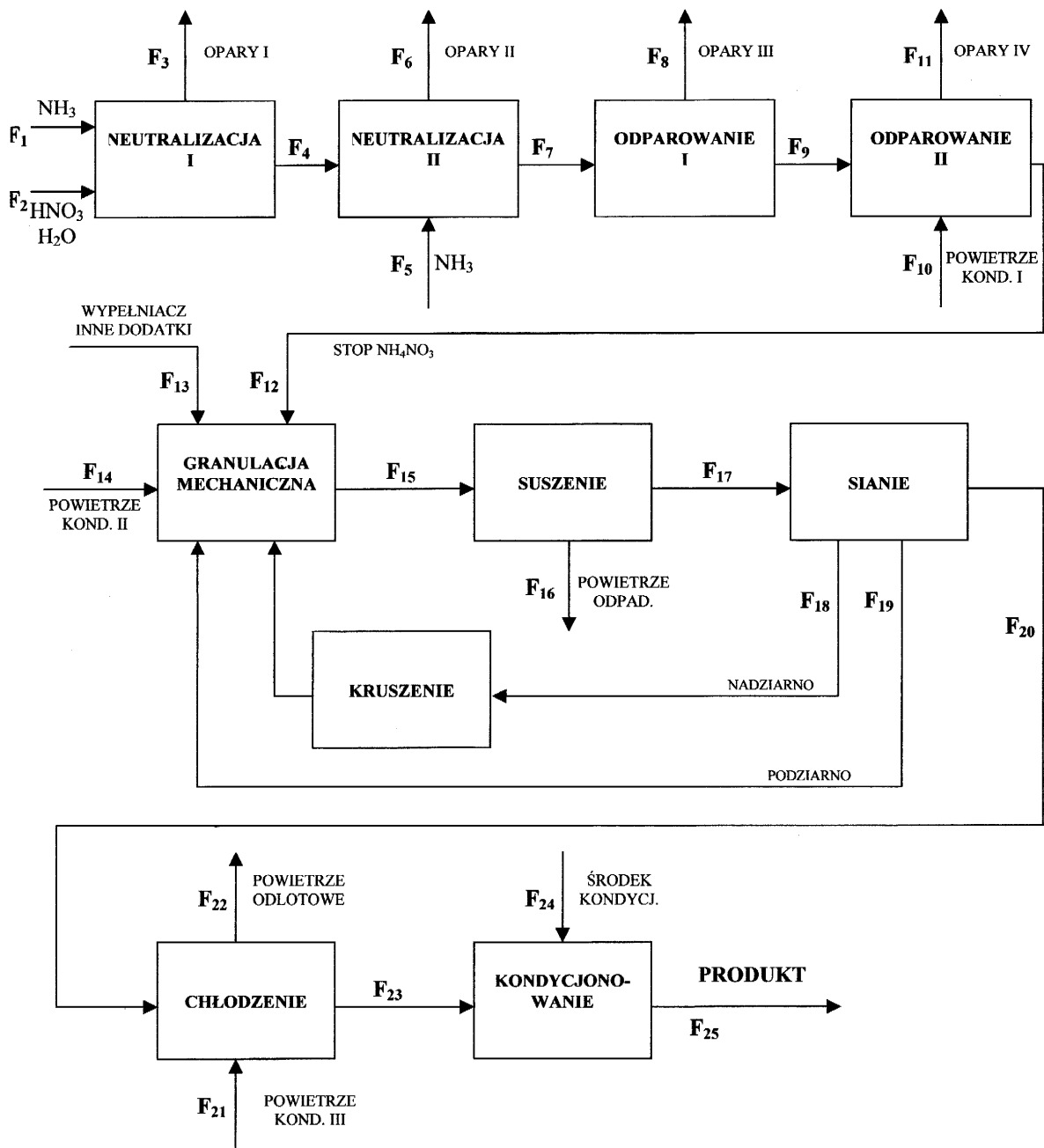
Metody suche oczyszczania powietrza pochodzącego z różnych urządzeń węzła granulacji polegają na zastosowaniu cyklonów, filtrów workowych i filtrów świecowych (głównie przy granulacji wieżowej). Wydzielone pyły zwraca się do procesu, do granulatora lub do stopu przed jego końcowym odparowaniem. Do końcowego oczyszczania powietrza stosuje się jednak zwykle metody mokre - różnego typu skrubery. W celu wychwycenia amoniaku do ich zasilania stosuje się roztwory obiegowe zawierające dodatek kwasu azotowego.

Oceniając poziom techniczny wszystkich krajowych instalacji stałych nawozów saletrzanych należy stwierdzić, że najwyższy poziom techniczny reprezentują instalacje granulacji mechanicznej ANWILU S.A. i ZAK. O słuszności takiego stwierdzenia świadczy jakość uzyskiwanych produktów, stopień zanieczyszczenia środowiska, bezpieczeństwo procesowe a także takie wskaźniki jak zużycie energii cieplnej czy też wydajność azotowa.

Ogólnie należy stwierdzić, że główną zaletą tego sposobu granulacji jest użycie stopu azotanu amonowego o niższym stężeniu niż przy granulacji wieżowej, co ogranicza straty azotu do fazy gazowej, sprzyja bezpieczeństwu procesowemu a także ogranicza zużycie energii cieplnej na odparowanie stopu. Mankamentami natomiast są duże zużycie energii związane z nawrotem dużych mas produktu oraz konieczność użycia dużych aparatów do suszenia granulatu.



Rys. 1. Uproszczony schemat ciągu głównego produkcji nawozów typu AN i CAN – granulacja wieżowa (według BAT).



Rys. 2. Uproszczony schemat ciągu głównego produkcji nawozów typu AN i CAN – granulacja mechaniczna (według BAT).

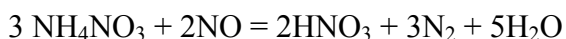
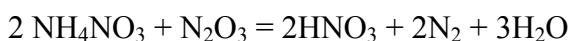
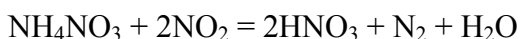
Niższy poziom techniczny reprezentują instalacje wieżowe saletry amonowej ANWILU S.A. i ZAP. Produkty z tych instalacji nie odbiegają jakością od produktów granulowanych wieżowo światowych wytwórni ale są gorsze niż produkty granulowane mechanicznie. Nieco niższy poziom techniczny reprezentuje instalacja nawozów saletrzanych ZAT. W poszczególnych instalacjach przeprowadzono szereg modernizacji mających na celu poprawę jakości produktów oraz zmniejszenie uciążliwości dla środowiska. Również w ZAT przeprowadzono takie działania. Ich wynikiem jest między innymi, poprawa jakości produktów (saletry o zawartości 30% N i saletrzaku), w tym odporność saletry amonowej (30% N) na przenoszenie detonacji. Ponadto poszczególnych tych Zakładach przewiduje się budowę instalacji granulacji mechanicznej nawozów saletrzanych.

Podczas poszczególnych etapów wytwarzania nawozów saletrzanych (neutralizacja, odparowanie) powstają opary i pyły zawierające azotan amonowy oraz amoniak lub kwas azotowy. W wyniku skroplenia oparów a niekiedy także w wyniku wymywania mgieł i pyłów powstają roztwory rozcieńczone, azotanu amonu i pozostałych składników. W naszym kraju są stosowane następujące sposoby utylizacji tych roztworów:

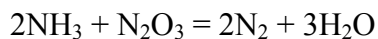
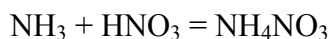
- wykorzystanie części kondensatów jako cieczy absorpcyjnej przy produkcji kwasu azotowego,
- odzysk związków azotu z kondensatów metodą wymiany jonowej wraz z wykorzystaniem odzyskanych związków azotu do produkcji podstawowej oraz wody do celów technologicznych lub energetycznych (ZAK),
- odzysk związków azotu z kondensatów metodą odwróconej osmozy wraz z wykorzystaniem odzyskanych związków azotu do produkcji podstawowej oraz wody do celów technologicznych lub energetycznych (ZAT i ZAP),
- wymywanie związków azotu z pary alkalicznej przy użyciu wody i kwaśnego roztworu cyrkulującego wraz z zagospodarowaniem odmytych związków azotu do produkcji podstawowej (ANWIL),
- użycie kondensatów do produkcji nawozów płynnych, głównie typu RSM (ZAP).

Pierwszy sposób utylizacji odpadowych roztworów ma dwie wady, a mianowicie nie pozwala na zagospodarowanie całej ilości ścieków oraz powoduje straty związków azotu związane z realizacją tego sposobu, o czym świadczą przedstawione równania reakcji:

a) przemiany NH_4NO_3 (straty azotu związanego w postaci NH_4NO_3 :

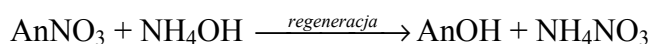
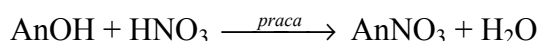
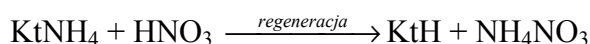
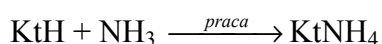
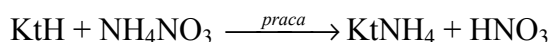


b) przemiany NH_3 (straty azotu związanego w postaci NH_3 zawartego w kondensatach oraz części azotu związanego z tlenków azotu):



(straty azotu w punkcie „b” są w przybliżeniu dwukrotnie wyższe niż zawartość azotu w postaci NH_3 w kondensacie).

W ZAK zrealizowano drugi sposób utylizacji roztworów odpadowych. Proces bierze zgodnie z równaniami:



Należy podkreślić, że wdrożenie tego sposobu w ZAK było jednym z pierwszych w skali światowej. Instalacja pracuje bardzo dobrze, do instalacji kwasu azotowego kierowana jest część roztworu po dekantacji a pozostała część roztworu (po deionizacji) jest wykorzystywana jako woda do celów energetycznych. Cała ilość związków azotu zawartych w roztworach odpadowych jest odzyskiwana i kierowana do głównego ciągu produkcyjnego zwiększając masę wytwarzanych nawozów saletrzanych.

W ZAT i ZAP wdrożono odzysk związków azotu z roztworów odpadowych z instalacji nawozów saletrzanych metodą odwróconej osmozy. Cała ilość związków azotu z tych roztworów jest odzyskiwana i zwiększa masę produkowanych nawozów saletrzanych.

W przypadku ZAT koncentrat po oczyszczaniu kondensatów metodą odwróconej osmozy jest zużywany do produkcji nawozów płynnych oraz stałych nawozów saletrzanych. W przypadku ZAP oczyszczaniu metodą odwróconej osmozy poddaje się tylko kondensat pary alkalicznej, a pozostałe kondensaty zużywane są jako ciecz absorpcyjna przy produkcji kwasu azotowego oraz są utylizowane przy produkcji nawozów płynnych (typu RSM).

W ANWILU S.A. i ZAP natomiast prowadzi się wmywanie związków azotu z oparów przy użyciu wody i kwasu azotowego. Nawozy saletrzane, a w szczególności saletra amonowa, wyróżniają się od innych nawozów swoimi właściwościami, w tym szczególnie właściwościami wybuchowymi. W związku z tym do oceny jakości nawozów saletrzanych stosuje się specyficzne metody, takie jak test rurowy czy też retencja oleju. Test rurowy służy

do oceny odporności saletry amonowej na przenoszenie detonacji. Metody oznaczania tej właściwości saletry amonowej opisano w literaturze zgodnie z unormowaniami UE. Ocena struktury granul saletry, a właściwie jej porowatości ma na celu określenie retencji oleju. Oznaczenia odporności na przenoszenie detonacji i retencji oleju wykonywane są po wstępnej obróbce termicznej ocenianej saletry. Pozytywny wynik tych testów (z punktu widzenia bezpieczeństwa – brak zagrożenia) świadczy o stabilności cech danej saletry podczas jej przechowywania. W celu nadania tej cechy saletrze, w tym także niewielkiej skłonności do zbrylania, stosuje się różne dodatki. Powszechnie uważa się, że najskuteczniej działającym dodatkiem jest azotan magnezowy. Stosowanie lub nie tego dodatku może być także elementem oceny jakości saletry.

Porównując stan technologii nawozów stałych, zawierających azotan amonu w krajowych wytwórniach z wymogami zawartymi w drafcie BREF-su należy stwierdzić, że sytuacja jest dobra. Nie można mieć bowiem większych zastrzeżeń do jakości produktów. Stosowane rozwiązania zarówno w części ściśle technologicznej jak i w części służącej ochronie środowiska są porównywalne, a poszczególne zakłady wprowadzają kolejne rozwiązania zmniejszające uciążliwość tej części przemysłu dla środowiska.

5.5.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

Surowcami do produkcji azotanu amonu są kwas azotowy o stężeniu 45-60% oraz amoniak. Woda obecna w kwasie musi być wydzielona z układu podczas procesu. Zwykle podczas procesu wytwarzania nawozów saletrzanych stosuje się dodatki antyzbrylające. Ich zużycie jest zależne od rodzaju technologii oraz od rodzaju dodatku. Najpowszechniej stosowanymi dodatkami antyzbrylającymi w technologii nawozów saletrzanych są mieszaniny parafin i amin. Ograniczenia, co do ilości tych dodatków są zawarte w Ustawie o nawozach i nawożeniu. Zużycie energii elektrycznej przy produkcji nawozów typu saletry amonowej waha się w zakresie 25-60 kWh/tonę produktu. Ilość energii w postaci pary niezbędnej do wytworzenia stałego produktu, jest zależna od stężenia użytego kwasu azotowego i wynosi od 0 do 50 kg/tonę produktu. Jeżeli wytwórnia oferuje roztwór NH_4NO_3 wówczas może być eksporterem pary w ilości do 170 kg/tonę lub też eksporterem gorącej wody. Wytwórnie nawozów typu saletrzaku zużywają 150-200 kg pary na tonę produktu oraz 10-50 kWh energii elektrycznej.

5.5.4. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie

Według ostatniego DRAFTu BREF'su nawozowego wymogi BAT są przedstawiane następująco:

- optymalizacja pracy sekcji neutralizacji pozwalająca na lepsze wykorzystanie energii oraz kontrolę pH uzyskiwanego roztworu NH_4NO_3 ,
- redukcja emisji do fazy gazowej zarówno z procesu wytwarzania nawozów jak i magazynowania surowców,
- zwracanie wody procesowej i pary procesowej do procesu, w celu odzysku ciepła, a nawet zimna w zintegrowanym procesie wytwarzania nawozów.

5.5.5. Wymagania w zakresie monitoringu

W procesie wytwarzania nawozów stałych, zawierających azotan amonowy są emitowane zanieczyszczenia do atmosfery i do wód powierzchniowych. Są to pyły azotanu amonu, pyły innych produktów, pyły stosowanych dodatków, amoniak, para wodna i tlenki azotu. Spośród wymienionych zanieczyszczeń istotne znaczenie (ze względu na ilość i sposób oddziaływania) mają pyły produktów oraz amoniak. Zanieczyszczeniami emitowanymi do wód powierzchniowych są również amoniak i azotan amonu. W ramach prawidłowego nadzoru nad pracą wytwórni powinny być prowadzone pomiary zawartości tych dwóch rodzajów zanieczyszczeń w strumieniach wylotowych z instalacji (gazy wylotowe i ścieki). Odpady z okresów nieprawidłowej pracy instalacji powinny być na bieżąco utylizowane (produkt o niewłaściwym składzie) lub sprzedawane jako produkt o niższej jakości.

5.5.6. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania nawozów zawierających azotan amonu

Przeważająca część azotanu amonowego wytwarzanego w świecie jest wykorzystywana do nawożenia. Azotan amonowy wchodzi w skład nawozów stałych, zawierających ponadto węglany wapnia i magnezu, siarczan wapnia, magnezu i potasu, fosforany amonu, a także chlorek potasu. Ponadto azotan amonu wchodzi także w skład nawozów płynnych, klarownych i zawieszinowych, zawierających mocznik, sole potasu, fosforany amonu i wapnia oraz związki chemiczne mikroelementów.

Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania nawozów stałych zawierających azotan amonu dotyczą bezpieczeństwa wytwarzania tych nawozów, ich jakości oraz

zmniejszenia uciążliwości wytwarzania tych nawozów dla środowiska. W zakresie bezpieczeństwa procesowego szczególną uwagę przywiązuje się do czystości surowców, stosowania dodatków oraz doskonalenia urządzeń służących do wytwarzania nawozów. Ogólnie przyjętym standardem w technologii nawozów typu saletry granulowanej wieżowo jest stosowanie dodatku azotanu magnezu. Dodatek ten zapewnia odporność saletry na przenoszenie detonacji według standardów ujętych w BAT (wszystkie krajowe wytwórnie stosują ten dodatek). Nie ma nowych propozycji w tym zakresie. W nawozach typu saletry amonowej mogą być stosowane dodatki węglanów wapnia i magnezu. W tym przypadku na ogół zaleca się stosowanie dodatków korygujących wzajemną reaktywność azotanu amonu i węglanów. Dzięki ich stosowaniu można uzyskać odpowiednią jakość produktu przy zachowaniu bezpieczeństwa procesu wytwarzania nawozów. Draft BREF’u nawozowego zaleca jednoznacznie stosowanie granulacji mechanicznej jako metody otrzymywania stałych nawozów saletrzanych. Dzięki temu sposobowi uzyskiwania stałego produktu można zapewnić zdecydowanie wyższą jakość produktu oraz mniejszą uciążliwość technologii wytwarzania nawozów dla środowiska. W przypadku tego sposobu granulacji nie jest wskazane stosowanie azotanu magnezu jako dodatku stabilizującego produkt. W zakresie oczyszczania strumieni odpadowych rozważa się użycie metody elektrodializy do odzysku składników nawozowych ze ścieków. Jednak dotychczasowe zaawansowanie prac nad tą metodą nie rokuje nadziei na jej wprowadzenie na szerszą skalę, ze względów ekonomicznych. Należy podkreślić, że jakość stałych nawozów saletrzanych wytwarzanych w kraju jest wysoka na tle jakości wyrobów czołowych firm europejskich. Wyroby z zakładów granulujących nawozy metodą mechaniczną należą do najlepszych w Europie, a wyroby z zakładów granulujących wieżowo spełniają wszelkie wymogi UE.

Należy podkreślić, że krajowe zakłady przemysłu nawozowego wytwarzają lub są przygotowane do wytwarzania szeregu nawozów, które nie są sygnalizowane w dokumentach referencyjnych. Są to nawozy saletrzane z dodatkiem sodu (Zakłady Azotowe „TARNÓW” S.A. i Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” S.A.), nawozy azotowo-fosforowe na bazie azotanu amonu i fosforytu (Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” S.A.), nawozy azotowo-fosforowo-potasowe (na bazie azotanu amonu, fosforytu i siarczanu potasu – ZAK). Ponadto w dwóch zakładach (ZAK i ANWIL) wytwarza się nawozy azotowo-siarkowe na bazie azotanu amonu i siarczanu wapnia, co także jest wkładem rodzimej myśli technicznej w stan technologii nawozów saletrzanych. Można przypuszczać, że krajowe rozwiązania w tym zakresie zostaną rozpowszechnione w świecie i wejdą do standardów BAT. Na podkreślenie zasługuje wykorzystanie do produkcji nawozów azotowo-siarkowych fosfogipsu jako źródła

siarki (ZAK). Tego typu rozwiązanie przyczynia się do lepszego stanu środowiska gdyż powoduje zmniejszenie ilości składowanego fosfogipsu i zmniejsza wydobycie anhydrytu kopalnego.

5.5.7. Źródła informacji

1. Materiały serii konferencji „Postęp i bezpieczeństwo techniczne w technologii nawozów azotowych” z lat 1980 – 95, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.
2. Materiały serii Konferencji Naukowo-technicznych „Bezpieczeństwo Techniczne w Przemysle”, organizowanych od roku 2003. Główny Organizator: Branżowy Magazyn Przemysłowy „Chemia Przemysłowa”, Racibórz.
3. A. Biskupski, P. Malinowski, Asortyment nawozów mineralnych wytwarzanych przez krajowe wytwórnie, Chemik, t. 56, nr 11, s.368-377, 2003.
4. A. Biskupski, M. Turek, Badania podatności azotanu amonu na rozkład termiczny i wybuchy, Chemik, t.56, nr 11, s.358-368, 2003.
5. P. Malinowski, A. Biskupski, Nitrogen release from the fertilizers containing various form of calcium sulphate, Chemicals in sustainable agriculture, Czech-Pol Trade, s. 42-45, 2003.
6. R. Świtalski, F. Prokusi, T. Kozioł, A. Biskupski, P. Falewicz, Wpływ tytanu i wybranych jego związków chemicznych na rozkład azotanu amonowego w warunkach wytwarzania saletry amonowej, Chemik, nr 4, s. 94-96, 1998.

5.6. MOCZNIK

5.6.1. Informacje ogólne

Mocznik jest chętnie stosowanym nawozem azotowym. Może być aplikowany w formie stałej lub ciekłej (samodzielnie lub w kompozycji z innymi związkami najczęściej azotanem amonu – w postaci roztworów saletrano-mocznikowych RSM). Największe zapotrzebowanie na mocznik występuje w Azji i jest ono głównie związane z uprawą ryżu. W ostatnich 10 latach produkcja mocznika na świecie wzrosła o około 30 mln ton/rok i obecnie kształtuje się na poziomie ponad 100 mln ton rocznie. Oprócz nawozowego wykorzystania mocznik jest także surowcem do produkcji melaminy oraz żywic i klejów mocznikowo-formaldehydowych. Pewna część mocznika wykorzystywana jest także jako dodatek do pasz przeznaczonych dla bydła.

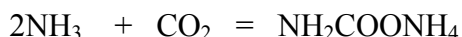
5.6.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

Przemysłowa synteza mocznika polega na reakcji amoniaku z dwutlenkiem węgla pod wysokim ciśnieniem, którą sumarycznie można zapisać:



W procesie można wyróżnić dwa etapy:

1) Powstawanie karbaminianu amonu



2) Dehydratacja karbaminianu amonu do mocznika



Reakcja wytwarzania karbaminianu jest szybka, egzotermiczna i w warunkach reakcji stosowanych w przemyśle przebiega praktycznie do końca. Reakcja dehydratacji karbaminianu jest wolniejsza i endotermiczna i nie zachodzi do końca. Konwersja CO_2 w mocznik wynosi 50-80%. Wzrasta ona wraz ze wzrostem temperatury i stosunku NH_3/CO_2 , a maleje przy wzroście stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

Rzeczony rozwój technologii wytwarzania mocznika obejmował w głównej mierze rozważania, jak oddzielić mocznik od pozostałych składników mieszaniny opuszczającej reaktor, jak odzyskać nadmiar amoniaku i rozłożyć karbaminian w celu zawrócenia amoniaku i dwutlenku węgla do procesu. Uwagę zwrócono także na opracowanie materiałów odpornych na korozyjny roztwór karbaminianu i optymalizację bilansów cieplnych i energetycznych.

Najprostszy sposób rozkładu karbaminianu na CO_2 i NH_3 wymaga rozprężania i ogrzewania. Najstarsze instalacje mocznika pracowały na zasadzie “Once through” (“raz od początku do końca”), w której gazy odlotowe z węzłów rozkładu mieszaniny poreakcyjnej stosowano jako surowce do wytwarzania soli amonowych. Następnie opracowano techniki z częściową recyrkulacją (Partial Recycle), aby odzyskać i zawrócić część NH_3 i CO_2 do procesu. W celu optymalnego wykorzystania surowców istotny był odzysk i zawrócenie do syntezy całej ilości gazów, a ponieważ ponowne sprężanie było zbyt drogie, opracowano metodę alternatywną. Polegała ona na chłodzeniu gazów i ich powtórnemu przereagowaniu do roztworu karbaminianu, który z powrotem pompowano do syntezy. Stosowano szeregi węzłów złożonych z urządzeń do rozkładu karbaminianu pod coraz to niższym ciśnieniem i urządzeń do ponownego wytworzenia karbaminianu. Jest to technologia znana jako proces z całkowitą recyrkulacją (Total Recycle Process).

W dalszej kolejności osiągnięto znaczące udoskonalenia polegające na rozkładzie karbaminianu w mieszaninie opuszczającej węzeł syntezy mocznika bez obniżania ciśnienia układu. Ten proces – strippingowy (Stripping Process) zdominował technologię syntezy i zapewnił oszczędności inwestycyjne i energetyczne. Opracowano dwa przemysłowe układy strippingowe, jeden z zastosowaniem CO_2 , a drugi z zastosowaniem NH_3 .

Ponieważ podstawowe patenty na technologię strippingową straciły ważność, pojawiły się inne procesy, które łączą najlepsze cechy technologii z całkowitą recyrkulacją (Total Recycle) i technologii strippingowej. Dla wygody procesy z całkowitą recyrkulacją określono jako procesy “konwencjonalne”, albo “strippingowe”.

Roztwór mocznika pochodzący z etapów syntezy/recyrkulacji tego procesu zateża się następnie do stopu mocznika w celu skonwertowania na produkt stały w postaci granulatu, wieżowego lub mechanicznego.

Udoskonalenia technologii procesu koncentrowały się na obniżaniu kosztów produkcji i minimalizowaniu wpływu na środowisko. Obejmowały zwiększanie efektywności konwersji CO_2 , poprawę odzysku ciepła, zmniejszanie zużycia mediów energetycznych oraz odzysk resztkowego NH_3 i mocznika ze ścieków. Jednocześnie ograniczenia wielkości granulek uzyskiwanych w wieżach granulacyjnych i kłopoty z gazami odlotowymi z wież granulacyjnych przyczyniły się do wzrostu zainteresowania procesami granulacji stopu i ograniczeniem emisji z wież granulacyjnych. Niektóre lub nawet wszystkie z tych udoskonaleń zostały wykorzystane przy unowocześnianiu istniejących instalacji, a niektóre instalacje zostały dodatkowo uzupełnione o skomputeryzowane systemy kontroli procesu.

Nowe instalacje mocznika różnią się wielkością w zakresie od 800 do 2000 t/d i za zwyczaj są to jednostki wytwarzające 1500 ton produktu na dobę.

Nowoczesne procesy odznaczają się bardzo podobnymi wymaganiami energetycznymi i prawie 100% efektywnością wykorzystania surowców. Są pewne różnice w szczegółach bilansów energetycznych, ale, jak się uważa, mają one drugorzędne znaczenie. Mocznik z instalacji przemysłowych otrzymywany jest w postaci krystalicznej, oraz granulowanej. Granulacja mocznika może odbywać się na dwoma metodami:

- wieżową,
- mechaniczną.

W Polsce mocznik wytwarzają trzy zakłady przemysłowe: Zakłady Azotowe „Puławy” S.A., Zakłady Chemiczne „Police” S.A. oraz Zakłady Azotowe „Kędzierzyn” S.A.. W Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. pracują dwie wytwórnie mocznika:

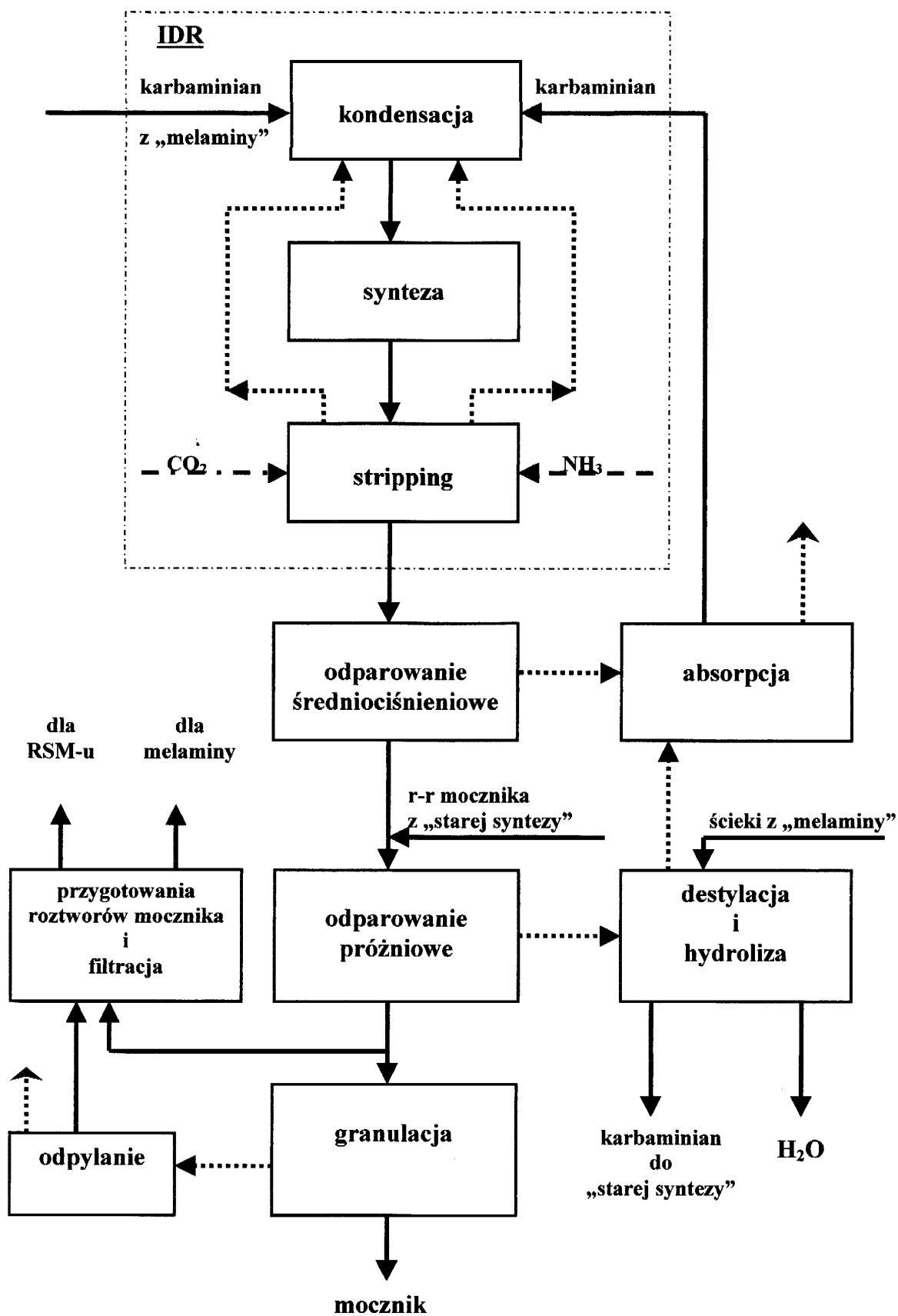
- jednostka 1700/2000 t/d (nowa synteza wraz z granulacją i hydrolizą ścieków)
- dwie jednostki syntezy po 500 t/d (stara synteza), z możliwością uruchomienia trzeciej jednostki.

W przypadku „nowej syntezy” proces technologiczny zaprojektowano na podstawie technologii firmy włoskiej TCM w zakresie syntezy i odparowania destylacji i hydrolizy a proces granulacji i odpylania powietrza po wieży granulacyjnej zaprojektowało Biuro Projektowe "PROZAP". Jednostka ta składa się z:

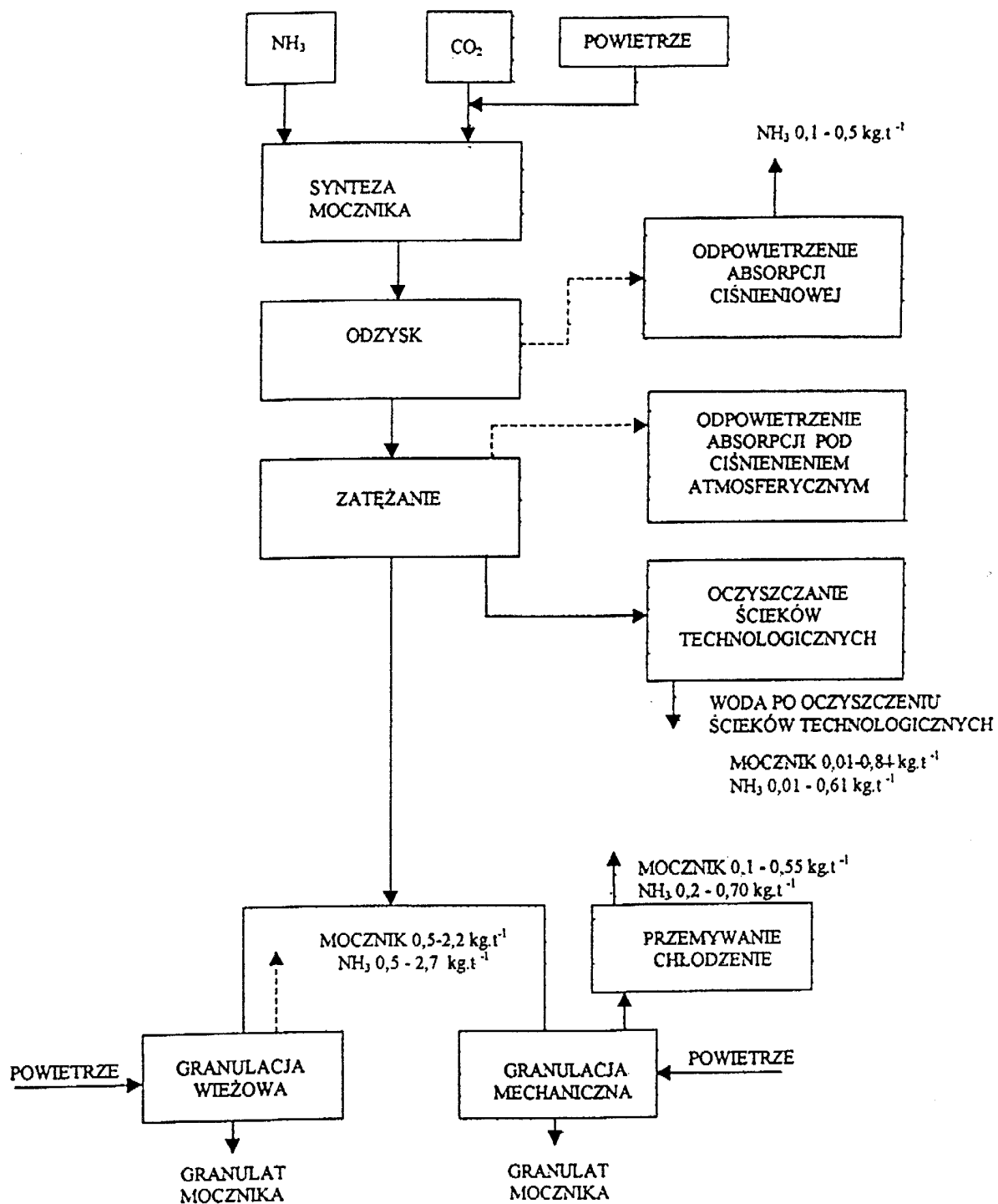
- instalacji syntezy (IDR) 1700 t/d według technologii TCM,
- instalacji odparowania średniociśnieniowego 1700 t/d według technologii TCM,
- instalacji odparowania próżniowego 2000 t/d , według technologii TCM,
- instalacji hydrolizy i destylacji 2000 t/d według technologii TCM ,
- instalacji granulacji mocznika i odpylania 2000 t/d zaprojektowanej przez PROZAP,
- sekcji pomocniczych oraz tak zwanej „integracji z instalacją melaminy” to jest sekcji przygotowania i filtracji roztworu mocznika oraz podaży roztworu karbaminianu amonu do IDR-u zaprojektowanych przez PROZAP.

Różnica pomiędzy wydajnością syntezy, a odparowaniem i granulacją wynika stąd, że okresowo zateża się i granuluje dodatkowe roztwory z jednostek syntezy 500 t/dobę.

W przypadku „starej syntezy” proces technologiczny zaprojektowano na podstawie technologii firmy japońskiej Toyo Koatsu w zakresie syntezy i recyrkulacji. Zastosowano układ pełnej recyrkulacji roztworów absorpcyjnych dla odzyskiwania i zawracania dwutlenku węgla i amoniaku, głównie w postaci węglanów i karbaminianu amonu. Obecnie gotowość do pracy wykazują trzy jednostki:



Rys.1. Schemat instalacji produkcji mocznika ZAP – „nowa synteza”.



Rys.2. Schemat blokowy źródeł emisji i typowe wielkości emisji dla istniejących instalacji mocznika.

- dwie zmodyfikowane (przez PROZAP) linie, na potrzeby przerobu karbaminianów z instalacji melaminy o wydajności 400 t/dobę
- jedna zgodna z pierwotnym projektem technologicznym o wydajności 500 t/dobę

W Zakładach Azotowych „Kędzierzyn” S.A. pracuje instalacja firmy Mitsui Toastu, którą w świetle draftu można określić jako instalację ze strippingiem NH_3 .

W Zakładach Chemicznych „Police” S.A. pracuje instalacja zaprojektowana przez firmę Stamicarbon. Instalacja ta pracuje w układzie całkowitego recyklu. Wydajności projektowa wynosi 1200 ton/dobę. Instalację tego typu określa się jako instalację ze strippingiem CO_2 .

5.6.3. Najlepsze dostępne techniki

Do procesów produkcji mocznika według BAT zaliczamy:

- Proces strippingu dwutlenkiem węgla
- Proces strippingu amoniakiem
- Proces ACES (advanced cost & energy savings - zwiększone oszczędności kosztów i energii)
- Proces IDR (isobaric double recycle - izobaryczny z podwójną recyrkulacją)

5.6.3.1. Proces strippingu dwutlenkiem węgla

NH_3 i CO_2 konwertuje się za pośrednictwem karbaminianu amonu na mocznik pod ciśnieniem około 140 atm. w temperaturze 180-185°C. Stosunek molowy NH_3/CO_2 stosowany w reaktorze wynosi 2,95. Prowadzi to do konwersji CO_2 wynoszącej około 60% i konwersji NH_3 - 41%. Mieszaninę opuszczającą reaktor syntezy zawierającą nie skonwertowany NH_3 i CO_2 poddaje się operacji strippingu pod ciśnieniem w zasadzie równym ciśnieniu syntezy, stosując CO_2 jako czynnik odpędzający (strippingowy). Następnie odpędzone CO_2 i NH_3 kondensuje się częściowo i zawraca do reaktora. Ciepło uwalniające się podczas kondensacji stosuje się do produkcji pary 4,5 atm., z której część można wykorzystać do celów grzewczych w dalszych sekcjach instalacji. Nadwyżkę pary 4,5 atm. wysyła się na turbinę sprężarki CO_2 . NH_3 i CO_2 zawarte w odcieku ze strippera odparowuje się w etapie rozkładu pod ciśnieniem 4 bar, a następnie kondensuje z wytworzeniem roztworu karbaminianu, który zawraca się do sekcji syntezy pracującej pod ciśnieniem 140 atm. Dalej następuje zateżanie roztworu mocznika, opuszczającego sekcję rozkładu pod ciśnieniem 4 atm., w sekcji wyparnej, gdzie produkuje się 99,7% -owy stop mocznika.

5.6.3.2. Proces strippingu amoniakiem

NH_3 i CO_2 konwertuje się za pośrednictwem karbaminianu anionu na mocznik pod ciśnieniem około 150 atm. w temperaturze 180°C . W reaktorze stosuje się stosunek molowy 3,5 uzyskując konwersję CO_2 równą 65%. Odciek z reaktora wchodzi do strippera, gdzie dużą część nie skonwertowanego karbaminianu rozkłada się poprzez strippingowe oddziaływanie nadmiaru NH_3 . Resztkowy karbaminian i CO_2 odzyskiwane są za stripperem w dwu kolejnych etapach pracujących pod ciśnieniem, odpowiednio, 17 i 3,5 atm. Opary NH_3 i CO_2 z góry strippera miesza się z roztworem karbaminianu zawróconym z sekcji wysoko- i niskociśnieniowej, kondensuje w wysokociśnieniowym skraplaczu karbaminianu i wprowadza do reaktora. Ciepło kondensacji wykorzystuje się do produkcji pary niskociśnieniowej. Roztwór mocznika opuszczający etap rozkładu niskociśnieniowego zatęcza się w sekcji wyparnej do stopu mocznika.

5.6.3.3. Proces ACES (advanced cost & energy savings — zwiększone oszczędności kosztów i energii)

W procesie tym sekcja syntezy pracuje pod ciśnieniem 175 bar przy stosunku molowym NH_3/CO_2 równym 4 w temperaturze $185\text{-}190^\circ\text{C}$. Odciek z reaktora poddaje się strippingowi pod ciśnieniem w zasadzie takim jak w reaktorze, stosując CO_2 jako środek odpędzający. Mieszaninę gazową z góry strippera wprowadza się do dwu równoległych skraplaczy karbaminianu, gdzie gazy kondensuje się i zawraca pod działaniem siły ciężkości (grawitacyjnie) do reaktora razem z roztworami absorbentu z wysokociśnieniowego skrubera i absorbera. Ciepło wytwarzane w pierwszym skraplaczu karbaminianu stosuje się do produkcji pary 5 atm., a ciepło powstałe w drugim skraplaczu - do ogrzewania roztworu opuszczającego dół strippera po redukcji ciśnienia. Inerty z sekcji syntezy wdmuchuje się z góry reaktora do skrubera w celu odzysku i zawrócenia NH_3 i CO_2 . Roztwór mocznika opuszczający dół strippera jest następnie oczyszczany w rozkładnikach wysoko- i niskociśnieniowym, pracujących pod ciśnieniem, odpowiednio, 17,5 atm. i 2,5 atm. Oddzielone NH_3 i CO_2 odzyskuje się do syntezy w absorberach wysoko- i niskociśnieniowym.

Wodny roztwór mocznika zatęcza się najpierw do 88,7% wag. w zagęszczaczu próżniowym, a następnie do koncentracji wymaganej przy granulacji, wieżowej lub mechanicznej.

5.6.3.4. Proces IDR (isobaric double recycle - izobaryczny z podwójną recyrkulacją)

W tym procesie synteza mocznika zachodzi pod ciśnieniem 180-200 atm. w 185 -190 °C. Stosunek NH₃/CO₂ wynosi około 3,5-4, dając konwersję CO₂ około 70% w jednym przejściu.

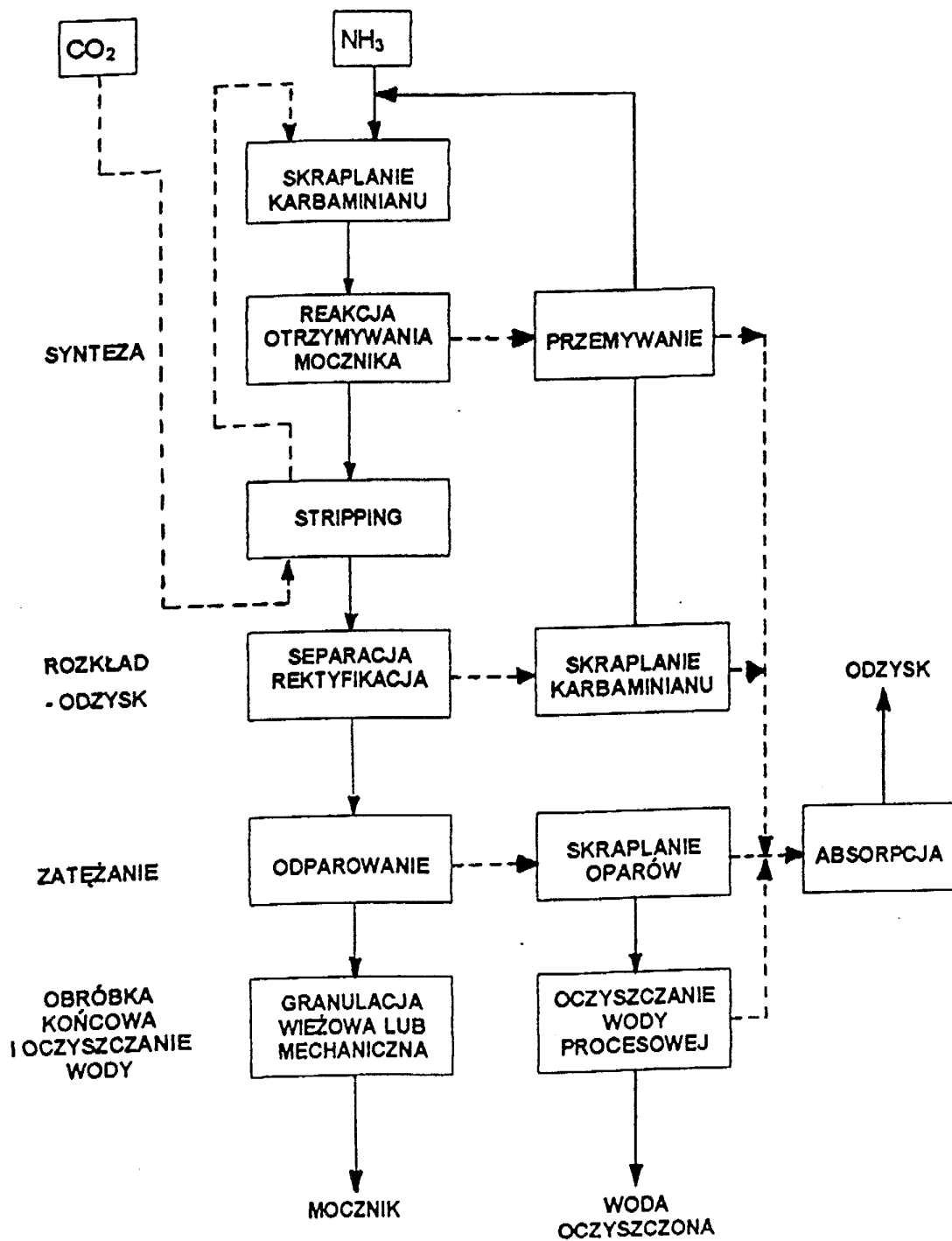
Większość nie skonwertowanych surowców zawartych w roztworze mocznika opuszczającym reaktor oddziela się poprzez ogrzewanie i stripping pod ciśnieniem syntezy w dwu szeregowo połączonych stripperach ogrzewanych parą 25 atm. W pierwszy stripperze karbaminian rozkłada się / poddaje strippingowi amoniakiem, a pozostały amoniak usuwa się w drugim stripperze stosując dwutlenek węgla jako czynnik strippingowy.

Cały dwutlenek węgla wprowadza się do instalacji poprzez drugi stripper, a do pierwszego strippera wprowadza się tylko 40% amoniaku. Resztę amoniaku kieruje się bezpośrednio do reaktora w celu kontrolowania temperatury. Bogate w amoniak opary z pierwszego strippera wprowadza się bezpośrednio do reaktora mocznika. Opary bogate w dwutlenek węgla z drugiego strippera zawraca się do reaktora poprzez skraplacz karbaminianu zraszany roztworem karbaminianu zawróconym z niskociśnieniowej sekcji instalacji.

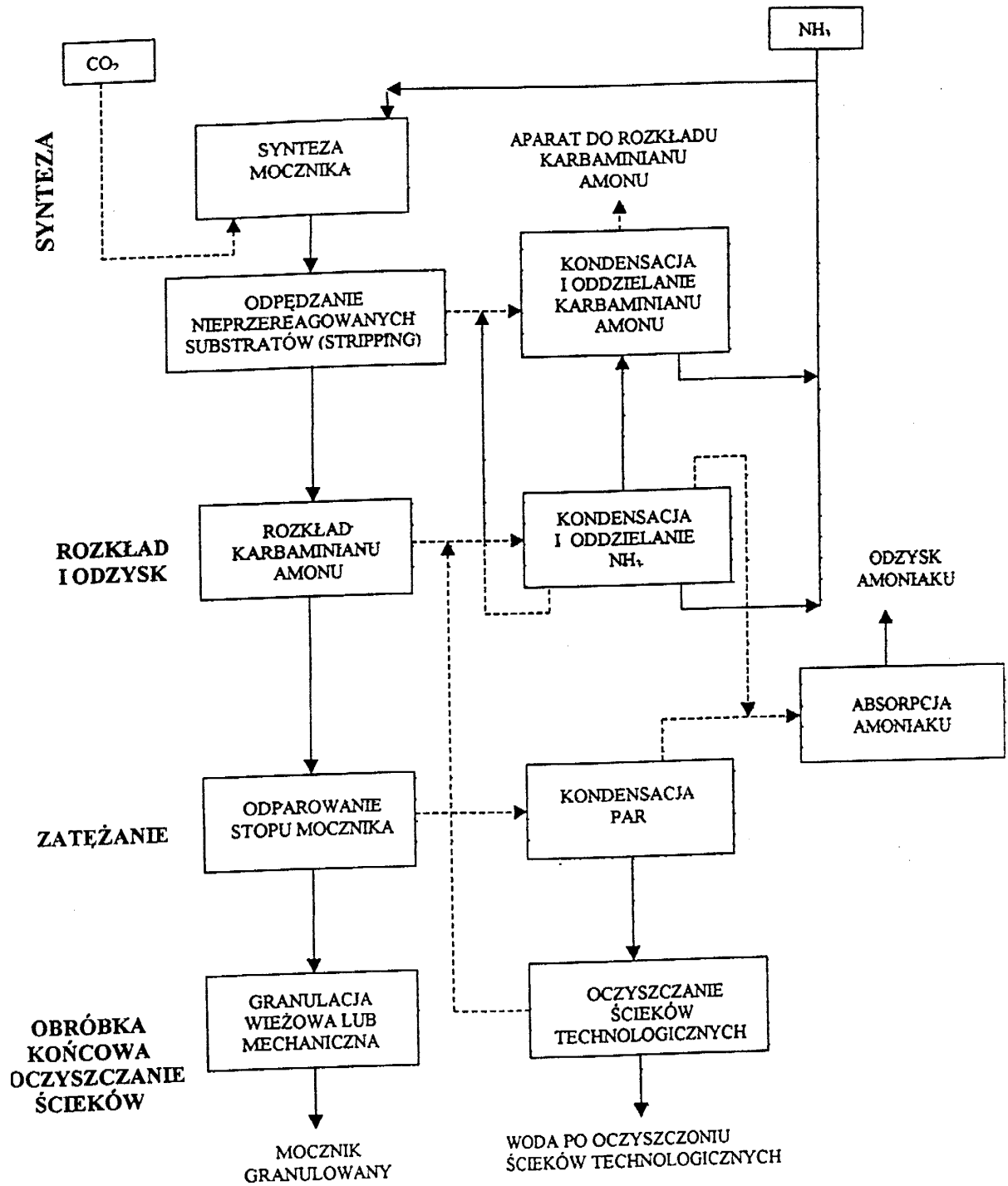
Ciepło kondensacji odzyskuje się jako parę 7 atm., którą wykorzystuje się w następnych etapach procesu. Roztwór mocznika opuszczający węzeł IDR zawiera nie skonwertowany amoniak, dwutlenek węgla i karbaminian. Te pozostałości rozkłada się i odparowuje w dwu kolejnych destylatorach ogrzewanych odzyskaną parą niskociśnieniową. Potem opary kondensuje się z uzyskaniem roztworu karbaminianu, który zawraca się do węzła syntezy. Roztwór mocznika opuszczający sekcję rozkładu niskociśnieniowego wprowadza się do dwu szeregowo połączonych wyparek próżniowych w celu zateżenia, wytwarzając stop mocznika do granulacji (wieżowej i mechanicznej).

Tabela. 1 . Typowe wsady dla procesów BAT syntezy/granulacji wieżowej

Proces syntezy/ granulacji wieżowej	NH ₃ t/t	CO ₂ t/t	Para t/t	Woda chłodząca m ³ /t	Elektryczność MJ/t
Stripping CO ₂	0,57	0,75	0,770 (120) ST 0,800 (24) E	70 60	54 396
Stripping NH ₃	0,567	0,735	0,760 (108) ST	80	76
IDR	0,57	0,74	0,600 (105) ST 0,84 (24) E	75 60	79 425
ACES	0,57	0,74	0,700 (98) ST 0,570 (24,5) E	60 51	108 436



Rys. 3. Schemat ideowy procesu otrzymywania mocznika z całkowitą recyrkulacją i strippingiem CO_2 .



Rys. 4. Schemat ideowy procesu otrzymywania mocznika z całkowitą recykulacją i strippingiem NH_3 .

5.6.3.5. Granulacja

W operacjach produkcji nawozowego mocznika produkt finalny ma formę granulatu albo wieżowego, albo mechanicznego. Produkcja którejkolwiek z tych form ze stopu mocznika wymaga zastosowania dużej objętości powietrza chłodzącego, które jest następnie (na ogół po oczyszczeniu) wypuszczane do atmosfery.

Granulacja wieżowa

Skoncentrowany stop mocznika (99,7%) wprowadza się do urządzenia rozpylającego (np. głowica rozpyłowa typu wirujący kubełek/sitko natryskowe) umieszczonego na górze wieży granulacyjnej. Tworzą się krople mocznika, które zastygają i ochładzają się podczas swobodnego opadania w wieży w przeciwnym kierunku do wymuszonego lub naturalnego ciągu ku górze powietrza o temperaturze otoczenia. Produkt usuwa się z podstawy wieży na przenośnik taśmowy przy użyciu zgarniacza obrotowego, złoża fluidalnego lub leja stożkowego. Przed skierowaniem do magazynu, produkt chłodzi się do temperatury otoczenia, przesiewa i kondycjonuje.

Konstrukcja i działanie urządzenia rozpylającego wywierają istotny wpływ na rozmiar produktu. Należy zapobiegać kolizji stopionych kropeł ze ścianą wieży, jak również kontaktom między kroplami, powodującym aglomerację. Zwykle dla operacji granulacji wieżowej średnie średnice ziaren mieszczą się w zakresie 1,6-2,0 mm. W celu poprawy własności antyzbrylających i mechanicznych granulowanego produktu podczas magazynowania i transportu, można zastosować kondycjonowanie stopu mocznika i „szczepienie kryształów” (zarodkowanie) w stopie.

Granulacja mechaniczna

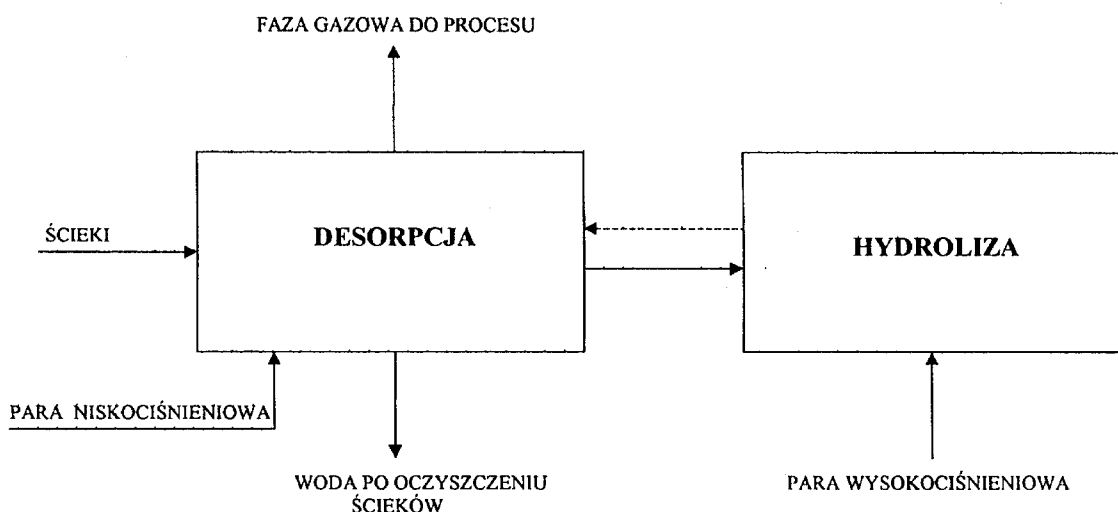
W zależności od procesu jako surowiec stosuje się stop mocznika o stężeniu 95-99,7%. Niższe stężenie surowca pozwala na ominięcie drugiego etapu procesu odparowania (zateżania), a także upraszcza etap obróbki kondensatu procesowego. Podstawowa zasada procesu to rozpylanie stopu na zawracane zarodkowe ziarna lub granule wieżowe, cyrkulujące w granulatorze. Jednocześnie zachodzi powolny wzrost rozmiaru granul i suszenie produktu. Przepuszczanie powietrza przez granulator pozwala na zestalenie stopu odłożonego na materiale zarodkowym.

Procesy, w których stosuje się surowiec o niższym stężeniu, wymagają mniej powietrza chłodzącego, gdyż odparowanie dodatkowej wody spożytkowuje część ciepła uwalnianego podczas krystalizacji mocznika z cieczy do ciała stałego.

Wszystkie dostępne procesy przemysłowe charakteryzuje się przez nawrót produktu, a stosunek produktu zawróconego do finalnego zmienia się w zakresie 0,5-2,5. Układy granulacji wieżowej lub pogrubiania granul odznaczają się bardzo małym nawrotem, na ogół 2 do 4%. Zwykle produkt opuszczający granulator ochładza się i przesiewa przed skierowaniem do magazynu. W celu poprawy własności magazynowych i transportowych granulowanego produktu można także zastosować kondycjonowanie stopu mocznika przed rozpylaniem.

5.6.3.6. Oczyszczanie i zagospodarowywanie ścieków

Znane z literatury sposoby oczyszczania ścieków z produkcji mocznika polegają na hydrolizie mocznika w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem a następnie wydzieleniu produktów hydrolizy i ich zawrocie do procesu.



Rys. 5. Schemat blokowy oczyszczania ścieków z produkcji mocznika.

Ogrzane ścieki wprowadza się na szczyt kolumny destylacyjnej w celu usunięcia NH_3 i CO_2 . Ciecz odbieraną z kolumny ogrzewa się wstępnie przed wprowadzeniem do hydrolizera, gdzie mocznik rozkłada się na amoniak i dwutlenek węgla. Opary z hydrolizera i kolumny destylacyjnej miesza się z gazami odlotowymi z separatora rozkładnika niskociśnieniowego, ochładza i zwraca do procesu. Po oczyszczeniu odcieku można uzyskać wodę nadającą się do zasilania kotłów. Oczekuje się wody oczyszczonej o zawartości 5 mg/1 wolnego NH_3 i 1 mg/1 mocznika. Ogrzane ścieki zawierające NH_3 , CO_2 i mocznik wprowadza się na szczyt

strippera parowego pracującego pod ciśnieniem 1,5-3 atm., w celu oddzielenia NH₃ i CO₂. Następnie odprowadza się ją z sekcji środkowej strippera do hydrolizera pracującego pod ciśnieniem 16-30 atm. Gazy przesyła się następnie poprzez niskociśnieniowy rozkładnik/absorber do syntezy w celu odzysku NH₃ i CO₂. W tak oczyszczonej wodzie można oczekiwać stężeń wolnego amoniaku i mocznika po 3-5 mg/l.

Ścieki powstające przy produkcji można także utylizować przy produkcji nawozów płynnych oraz wieloskładnikowych. Tego typu rozwiązania stosuje się w Polsce.

5.6.4. Wskaźniki emisji

5.6.4.1. Osiągalne poziomy emisji dla istniejących instalacji

Ustalenie poziomów emisji może być rozwiązane tylko na podstawie znajomości miejscowej specyfiki. Poziomy osiągalne są funkcją rozmiaru, projektu i wieku instalacji, zastosowanych układów odzysku (łącznie z modernizacjami), wymogów odnośnie formowania produktu (granulacja wieżowa lub mechaniczna) i stopnia zintegrowania z innymi procesami na danym terenie. Niektóre istniejące instalacje zostały lub mogą być unowocześnione, w celu odzysku i ponownego zastosowania odcieków z procesu. Głównym problemem jest emisja do atmosfery pyłu mocznika i amoniaku z operacji formowania produktu, zwłaszcza z wież granulacyjnych.

Emisje do atmosfery

Źródło	Jednostka granulacji mechanicznej			Jednostka granulacji wieżowej			Odpowietrzniki	
	mg/Nm ³	ppmv	kg/t	mg/Nm ³	ppmv	kg/t	kg/h	kg/t
Mocznik	70-80	-	0,35-0,4	100-150	-	1,0-1,5	0	0
NH ₃	130-165	200-250	0,65-0,83	65-100	100-150	0,65-1,0	30	0,75

Emisje do wód

Z oczyszczalni ścieków

Mocznik	150 mg/l	0,10 kg/t produktu
NH ₃	150 mg/l	0,10 kg/t produktu

Emisje ogółem

	Produkt granulowany	Produkt wieżowy
Mocznik	0,45-0,50 kg/t	1,1-1,6 kg/t
NH ₃	1,5-1,7 kg/t	1,5-1,8 kg/t

5.6.4.2. Osiągalne poziomy emisji dla nowych instalacji

Emisje do atmosfery

Źródło	Jednostka granulacji mechanicznej			Jednostka granulacji wieżowej			Odpowietrzniki	
	mg/Nm ³	ppmv	kg/t	mg/Nm ³	ppmv	kg/t	kg/h	kg/t
Mocznik	50	-	0,25	50	-	0,5	0	0
NH ₃	50	75	0,25	50	75	0,5	4	0,06

Emisje do wód

Z oczyszczalni ścieków

Mocznik	1 mg/l	0,0005 kg/t produktu
NH ₃	5 mg/l	0,0025 kg/t produktu

Emisje ogółem

Produkt granulowany	Produkt wieżowy	
Mocznik	0,25 kg/t	0,50 kg/t
NH ₃	0,31 kg/t	0,56 kg/t

5.6.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie

Znane są podstawowe cztery nowoczesne procesy wytwarzania mocznika. Są to procesy: ze strippingiem NH₃, ze strippingiem CO₂, ACES i IDR. Wszystkie te procesy są kwalifikowane jako spełniające wymogi BAT. Trwają dalsze prace nad uzasadnionymi ekonomicznie i przyjaznym dla środowiska procesami wytwarzania mocznika. Poszukiwania te koncentrują się na obniżaniu zużycia energii a także na zmniejszaniu emisji amoniaku i pyłów do środowiska.

W szczególności uwagę zwracają prace nad nowymi rozwiązaniami elementów ciągu technologicznego, w których biegnie proces odszczepienia wody z karbaminianem do mocznika oraz syntezy karbaminianu a ściślej nad wykorzystaniem ciepła syntezy

karbaminianu do jego dehydratacji. Ten kierunek należy uznać za przyszłościowy pozwalający na osiągnięcie w przyszłości wysokiego stopnia ochrony środowiska. Poszczególni wytwórcy wdrażają nowe rozwiązania zmniejszające uciążliwość dla środowiska tej technologii. Są to rozwiązania dotyczące oczyszczania strumieni odpadowych z zagospodarowaniem uzyskanych roztworów do produkcji nawozów płynnych. Tego typu rozwiązania należy uznać za zgodne z BAT.

Najczęściej stosowanymi sposobami zestalania mocznika jest granulacja wieżowa. Ten sposób należy uznać za zgodny z BAT zarówno w układzie technologicznym bez krystalizacji (ZAP) jak i z krystalizacją mocznika (ZAK i ZCh „POLICE” S.A.). Za zgodne z BAT należy także uznać stosowanie dodatków przy granulacji. Stosowanie tych dodatków może mieć wpływ na środowisko (działanie zmniejszające pylenie) lub też tylko na właściwości produktu (działanie antyzbrylające).

5.6.6. Wymagania w zakresie monitoringu

Przyjęty program monitorowania powinien obejmować pomiar podanych poniżej parametrów:

w przypadku emisji do atmosfery

- stężenie NH_3 w otworach odpowietrzających absorberów,
- stężenie NH_3 i pyłu mocznika w powietrzu z wieży/instalacji granulacyjnej,
 - stężenie pyłu mocznika z instalacji filtrów workowych,
 - stężenie NH_3 w otaczającym powietrzu poza/w obrębie parceli instalacji,
 - dane meteorologiczne, np. szybkość/kierunek wiatru, temperatura, itp.

w przypadku emisji do wód

- stężenie NH_3 , mocznika lub całkowitego N Kjeldahla,
 - BZT lub ChTZ, olej i produkty korozji metali,
 - pH i temperatura,

Zakres i częstotliwość kontroli analitycznej procesu produkcji mocznika oraz wytyczne do tej kontroli zostały szczegółowo omówione w materiale źródłowym i nie ma potrzeby ich szczegółowe omawianie w niniejszym opracowaniu.

5.6.7. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania mocznika

Reakcja wytwarzania mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla nie przebiega do końca. W związku z tym, produkty opuszczające reaktor syntezy muszą zostać rozdzielone na trzy główne strumienie: Produktu głównego czyli mocznika, produktu ubocznego czyli wody oraz nieprzereagowanych surowców zawracanych do reaktora syntezy. Operacje rozdziału są bardzo złożone i wymagają wykorzystania skomplikowanej aparatury i energii. Prowadzone są prace nad budową odpowiedniego reaktora, który umożliwiłby całkowite przereagowanie surowców. Takim reaktorem mógłby być reaktor membranowy, umożliwiający odprowadzanie wody ze środowiska reakcji, dzięki czemu następowaloby przesunięcie równowagi reakcji w kierunku syntezy mocznika.

Inne prace nad nowymi rozwiązaniami w technologii mocznika dotyczą oszczędności surowców i energii oraz innego sposobu granulacji, umożliwiającego wytworzenie większych granul i mniejsze obciążenie środowiska. Standardem w technologii mocznika stało się bezpośrednie przejście od roztworu do produktu granulowanego (bez krystalizacji). Należy podkreślić, że spośród trzech wytwórni krajowych tylko jedna pracuje według tego schematu.

5.6.8. Źródła informacji

1. H. Górecki, Wpływ nawozów i nawożenia na środowisko, Przem. Chem., t. 81, nr 10, s.635-643, 2002.
2. Praca zbiorowa pod redakcją R. Czuby, Nawożenie Mineralne Roślin Uprawnych, Police, 1998.

5.7. NAWOZY PŁYNNE WYTWARZANE W SKALI WIELKOPRZEMYSŁOWEJ

5.7.1. Informacje ogólne

Składniki pokarmowe dla roślin mogą być wprowadzane do gleby w postaci nawozów stałych a także w postaci nawozów płynnych. Należy stwierdzić, że postać płynna nawozów znajduje w ostatnich latach coraz szersze uznanie. Jej stosowanie ma szereg zalet, do których należy zaliczyć łatwiejszą mechanizację prac, mniejsze nakłady pracy przy transporcie i stosowaniu nawozów, możliwość jednoczesnego wykonania nawożenia i innych zabiegów agrotechnicznych. W obrębie grupy nawozów płynnych należy wyróżnić dwie ich formy: nawozy ciekłe klarowne i nawozy zawiesinowe, w których oprócz form składników nawozowych całkowicie rozpuszczonych w wodzie, występują również składniki w formie zdyspergowanej, drobnokrystalicznej utrzymywane w fazie ciekłej, na ogół za pomocą dodatkowego czynnika stabilizującego. Najbardziej znanymi nawozami klarownymi są nawozy azotowe typu RSM (roztwory saletrzano-mocznikowe), woda amoniakalna itp., a także różnego typu nawozy zawierające mikroelementy. Do najbardziej znanych nawozów zawiesinowych należą natomiast nawozy wieloskładnikowe azotowo-fosforowe, fosforowo-potasowe i azotowo-fosforowo-potasowe. Podstawową zaletą nawozów zawiesinowych jest wyższa zawartość składników nawozowych niż w nawozach klarownych. Przy ocenie jakości nawozów płynnych należy brać pod uwagę, podobnie jak w przypadku nawozów stałych, zawartość składników pokarmowych. Bardzo istotnym parametrem decydującym o jakości nawozów ciekłych jest temperatura początku krystalizacji, która decyduje o możliwości obrotu tymi nawozami w różnych porach roku. Duże znaczenie mają także takie parametry jak gęstość oraz lepkość roztworu. Są one bowiem wielkościami niezbędnymi do określenia parametrów technicznych sprzętu przeznaczonego do dystrybucji nawozów płynnych. Należy podkreślić, że nawozy ciekłe – klarowne, takie jak RSM wytwarzane są na ogół w dużych kombinatach i mogą być transportowane na duże odległości, a także przechowywane przez długi okres czasu. Nawozy zawiesinowe (na ogół) są produkowane na potrzeby lokalne i są przechowywane co najwyżej przez okres kilku tygodni.

W Polsce tylko trzy duże zakłady nawozowe produkują nawozy płynne - klarowne. Są to: ZAP, ZAK i ZAT-M. Nawozy płynne – zawiesinowe wytwarza natomiast Stacja Doświadczalna Nawozów Płynnych Należy Łagiewnikach Średzkich. Należy podkreślić, że w naszym kraju forma płynna nawozów nie cieszy się zbyt dużym uznaniem u rolników prowadzących uprawy rolnicze. W związku z tym produkcja nawozów płynnych

przeznaczonych do nawożenia podstawowego upraw rolniczych w makroelementy jest stosunkowo słabo rozwinięta. Odmienna sytuacja panuje na rynku nawozów płynnych, klarownych które zawierają w swoim składzie mikroelementy. Asortyment tego typu nawozów, dostępnych w kraju jest bardzo bogaty. W katalogu nawozów płynnych, wydanym w roku 1995, informacje o swoich wyrobach zamieściło 21 wytwórców a liczba wytwarzanych przez nich nawozów liczyła 84 pozycji. Należy podkreślić, że lista ta jest niepełna zarówno w odniesieniu do wytwórców jak i wyrobów. W niniejszym podrozdziale omówione zostaną zagadnienia dotyczące tylko nawozów typu RSM oraz nawozów zawieszinowych.

5.7.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

Na skalę wielkoprzemysłową nawozy płynne typu RSM (roztwory saletrzano-mocznikowe) wytwarzają Zakłady Azotowe „PUŁAWY” S.A. i Zakłady Azotowe „Kędzierzyn” S.A., wykorzystując do tego celu stop azotanu amonowego o stężeniu około 94% i roztwór mocznika o stężeniu około 75%. Niewielkie ilości nawozów tego typu produkują Zakłady Azotowe „TARNÓW” S.A. wykorzystując do tego celu stały mocznik i stop azotanu amonu. Oprócz nawozów typu RSM, Zakłady Azotowe „PUŁAWY” S.A. oferują także nawozy typu RSMS (z dodatkiem siarczanu amonu), RSM Mg (z dodatkiem azotanu magnezu) ale masa sprzedawanych nawozów tego typu jest niewielka. Oceniając jakość nawozów płynnych, klarownych wytwarzanych przez ZA „PUŁAWY” S.A. należy podkreślić, że nie mają do niej zastrzeżeń ani odbiorcy zagraniczni ani też krajowi. Nawozy te zawierają niewielki dodatek amoniaku ale na tyle mały, że nie powoduje skażenia środowiska. Zawartość biuretu w nawozie nie przekracza wartości dopuszczalnej, a stosowane inhibitory korozji są wystarczająco skuteczne i kompatybilne z inhibitorami innych firm (co jest ważne przy mieszaniu produktów różnych firm, np. w zbiornikach portowych czy też na statkach).

W Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. w roku 1988 opracowano koncepcję technologiczną, a w roku 1990 zbudowano instalację do produkcji tych nawozów. Instalacja ta posiada wysoką zdolność produkcyjną i w poprzednich latach, a także obecnie większość produkcji z tej instalacji była kierowana na eksport, gdyż zapotrzebowanie odbiorców krajowych na płynne nawozy azotowe jest stosunkowo małe. Należy podkreślić, że na świecie produkuje się ponad 4 mln. ton nawozów typu RSM, a ponad połowa tej produkcji przypada na USA i Kanadę. Na rynku krajowym notuje się ciągły wzrost sprzedaży nawozów typu

RSM i można przypuszczać, że w przyszłości znacząca część produkcji RSM, a także innych nawozów płynnych oferowanych przez ZAP będzie przeznaczona na rynek krajowy. Skład chemiczny i właściwości fizyczne nawozów typu RSM produkowanych w ZAP zestawiono w tabeli 1, a nawozów typu RSMS i RSMMg w tabelach 2 i 3.

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości fizyczne nawozów typu RSM

Wyszczególnienie	Jednostka miary	Rodzaje RSM wg zawartości azotu		
		28 % wag. N	30 % wag. N	32 % wag. N
Skład chemiczny				
- saletra amonowa	% wag.	40	42,8	45,7
- mocznik	% wag.	30	32,2	34,3
- woda	% wag.	30	25	20
Zawartość azotu w formie				
- saletry amonowej	% wag.	14	15	16
- mocznika	% wag.	14	15	16
100 l roztworu zawiera azotu	kg	35,8	39,0	42,2
Gęstość roztworu	kg/l	1,28	1,30	1,32
Wartość pH		6,5-7,5	6,5-7,5	6,5-7,5
Temp. Krystalizacji	°C	-17	-9	0
Lepkość w temp. 20 °C	cP	3,088	4,075	5,376

Tabela 2. Skład chemiczny i właściwości fizyczne nawozów typu RSMS

Wyszczególnienie	Jedn. Miary	Rodzaje RSMS wg zawartości azotu i siarki			
		20,5 % wag. N 5,0 % wag. S	26,4 % wag. N 2,6 % wag. S	28,0 % wag. N 2,0 % wag. S	29,1 % wag. N 2,9 % wag. S
Skład chemiczny					
- saletra amonowa	% wag.	16,82	31,2	35,1	22,7
- mocznik	% wag.	21,98	28,3	30,0	39,9
- siarczan amonowy	% wag.	20,62	10,9	8,2	12,0
Zawartość azotu w formie					
- saletry amonowej	% wag.	5,9	10,9	12,3	7,93
- mocznika	% wag.	10,2	13,2	14,0	18,62
- siarczanu amonowego	% wag.	4,4	2,3	1,7	2,54
Gęstość roztworu	kg/l	1,26	1,27	1,30	1,17
Wartość pH		6,5-7,5	6,5-7,5	6,5-7,5	6,5-7,5
Temp. krystalizacji	°C	-18	-18	-18	-18
100 l roztworu zawiera					
- azotu	kg	25,8	33,5	36,4	34
- siarki	kg	6,3	3,3	2,6	3,4
Stosunek masowy zawartości azotu do siarki		4,1	10	14	10
Stosunek $N_{amid}/N_{całk.}$		0,50	0,50	0,50	0,64

Tabela 3. Skład chemiczny i właściwości fizyczne nawozów typu RSMMg
(Stosunek $N_{\text{amid.}}/N_{\text{całk.}} = 0,60$ i $0,70$)

Wyszczególnienie	Jedn. Miary	Rodzaje RSMMg wg zawartości azotu i magnezu				
		32,0 % N 3,0 % MgO	32,0 % N 2,5 % MgO	29,0 % N 3,0 % MgO	28,0 % N 3,0 % MgO	26,0 % N 4,5 % MgO
Skład chemiczny						
- saletra amonowa	% wag.	30,6	31,6	27,2	18,1	13,3
- mocznik	% wag.	41,2	41,2	37,3	42,0	39,0
- azotan magnezu	% wag.	11,0	9,2	11,0	11,0	16,6
Zawartość azotu w formie						
- saletry amonowej	% wag.	10,7	11,1	9,5	6,3	4,7
- mocznika	% wag.	19,2	19,2	17,4	19,6	18,2
- azotanu magnezu	% wag.	2,1	1,7	2,1	2,1	3,1
Zawartość azotu w formie						
- amonowej	% wag.	5,4	5,5	4,8	3,2	2,4
- azotanowej	% wag.	7,4	7,3	6,8	5,2	5,4
- amidowej	% wag.	19,2	19,2	17,4	19,6	18,2
Gęstość roztworu	kg/l	1,363	1,361	1,325	1,316	1,326
Wartość pH		6,5-7,5	6,5-7,5	6,5-7,5	6,5-7,5	6,5-7,5
Temp. krystalizacji	°C	+5	0	-17	-7	0
Stosunek masowy zawartości azotu do tlenku magnezu		10,7	12,8	9,7	9,3	5,8
Stosunek $N_{\text{amid.}}/N_{\text{całk.}}$		0,60	0,60	0,60	0,70	0,70

Dwaj pozostali producenci nawozów typu RSM wytwarzają tylko produkty o niższej zawartości azotu (RSM-30 i RSM-28). Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” S.A. wytwarzające nawozy przy użyciu stopu azotanu amonu o stężeniu około 94%, roztworu mocznika o stężeniu około 70% i odpadowych roztworów mocznika. W Zakładach Azotowych „TARNÓW” S.A. nawozy typu RSM (28 i 30) wytwarza się przy użyciu gorącego stopu azotanu amonu o stężeniu około 80%, koncentratu z oczyszczania ścieków metodą odwróconej osmozy oraz stałego mocznika.

Bardzo interesującą formą nawozów płynnych są nawozy zawiesinowe. W stosunku do nawozów klarownych posiadają one szereg zalet. Do najistotniejszych z zalet należy zaliczyć:

- wyższą zawartość składników nawozowych niż w nawozach płynnych klarownych (wskutek braku ograniczenia w postaci rozpuszczalności wszystkich składników),
- możliwość użycia do produkcji nawozów zawiesinowych surowców o mniejszej czystości niż przy produkcji płynnych nawozów klarownych (dotyczy to zwłaszcza surowców fosforowych, gdyż przy sporządzaniu nawozów klarownych nie można stosować nieoczyszczonego kwasu fosforowego ekstrakcyjnego, wytwarzanych na dużą skalę fosforanów amonowych ani też fosforanów wapniowych).
- możliwość wykorzystania odpadów do ich produkcji.

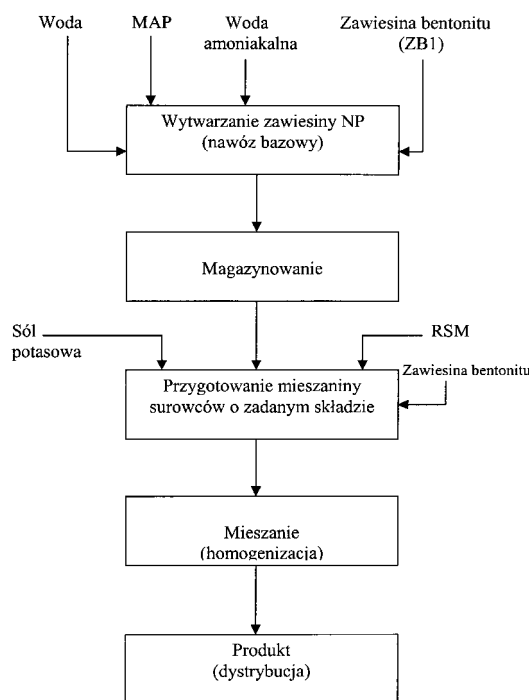
Nawozy zawieszinowe posiadają też pewne wady, do których można zaliczyć:

- ograniczony czas przechowywania wskutek osiadania zawiesin,
- konieczność wytwarzania nawozów zawieszinowych w pobliżu miejsca ich stosowania (np. w stacjach a nie w zakładach produkujących nawozy),
- konieczność stosowania dodatków stabilizujących zawiesiny.

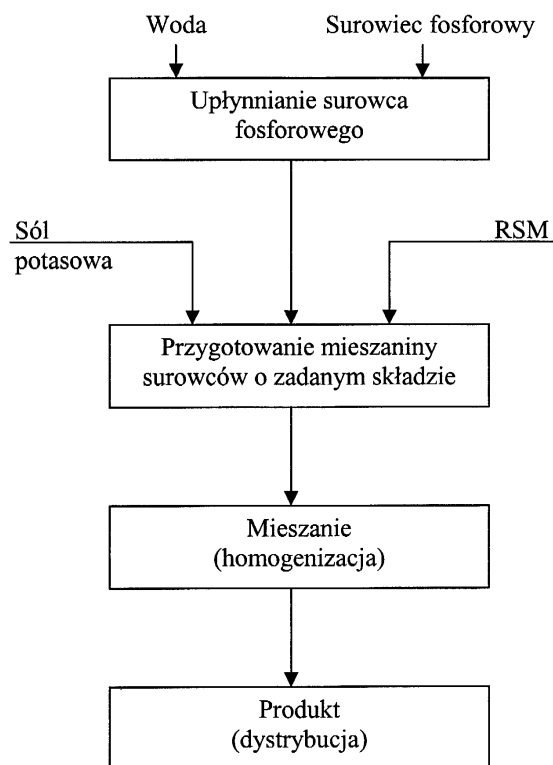
Mimo posiadanych wad nawozy zawieszinowe są przyszłościową formą nawozów mineralnych. W tabeli 4 przedstawiono podstawowe składy nawozów zawieszinowych wytwarzanych w Stacji Nawozów Płynnych w Łagiewnikach Średzkich koło Udanina, a na rysunkach 1 i 2 schematy ideowe ich wytwarzania.

Tabela 4. Podstawowe składy nawozów zawieszinowych oferowane przez Stację Nawozów Płynnych w Łagiewnikach Średzkich

Lp.	Składniki N-P ₂ O ₅ -K ₂ O w %	Formuły nawozów	Suma składników N+P ₂ O ₅ +K ₂ O	Przeznaczenie- roślina	Termin stosowania
1	3 - 9,5 - 12,5	1 - 3 - 4	25	rzepak, jęczmień, pszenica ozima	jesień
2	6 - 9,5 - 12,5	2 - 3 - 4	28	zboża jare	wiosna
3	9,5 - 9,5 - 9,5	1 - 1 - 1	28,5	burak cukrowy, kukurydza	wiosna
4	16 - 10 - 0	1,6 - 1 - 0	26	różne uprawy	wiosna
5	0 - 10 - 15	0 - 1 - 1,5	25	różne uprawy	jesień



Rys. 1. Schemat ideowy wytwarzania nawozów zawieszinowych w oparciu o MAP (fosforan jednoamonowy).



Rys. 2. Schemat ideowy wytwarzania nawozów w oparciu o fosforany wytwarzane ubocznie przy oczyszczaniu kwasu fosforowego ekstrakcyjnego.

Bezpośrednio po uruchomieniu Stacji Nawozów Płynnych w Łagiewnikach Średzkich wytwarzano nawozy zawieszinowe zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 1. Od kilku lat wytwarza się te nawozy zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 2. Zdolność produkcyjna tej wytwórni wynosi kilkanaście tysięcy ton nawozów/rok.

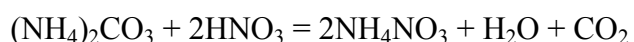
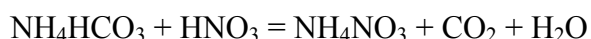
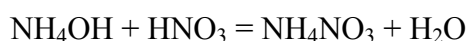
W naszym kraju wytwarzane są także nawozy płynne, zawierające azotany wapnia, magnezu i sodu. Ze względu na to, że ich produkcja jest znacznie mniejsza niż nawozów typu RSM, ma często charakter towarzyszący produkcji nawozów stałych; technologię ich wytwarzania omówiono w podrozdziale 5.11 (Sole wapnia, magnezu, sodu i potasu rozpuszczalne w wodzie o przeznaczeniu nawozowym).

5.7.3. Najlepsze dostępne techniki

W drafcie dokumentów referencyjnych dla przemysłu nawozowego przedstawiono opisy procesów wytwarzania nawozów typu RSM (z ang. UAN). Nawozy tego typu można wytwarzać w sposób okresowy lub ciągły. W procesie tym surowcami są stop azotanu amonu

i roztwór mocznika. Wówczas proces wytwarzania nawozu polega na dozowaniu mieszanin i chłodzeniu produktu. Proces wytwarzania nawozów typu RSM można także połączyć z procesem wytwarzania mocznika. Jedną z tych możliwości polega na zobojętnianiu kwasem azotowym mieszaniny reagentów po częściowym strippingu przy użyciu CO₂ produktów reakcji opuszczających reaktor syntezy mocznika.

Następuje wówczas wytworzenie azotanu amonu z amoniaku, węglanów amonu i kabraminianu amonowego, zawartych w mieszaninie postrippingowej oraz z kwasu azotowego:



Po ewentualnej korekcie składu uzyskuje się produkt końcowy, czyli nawóz typu RSM.

Na podstawie draftu BREF-su nawozowego nie można także wykluczyć możliwości wytwarzania nawozów typu RSM przy użyciu stałych surowców (mocznika i azotanu amonu), lecz takie sposoby nie są ekonomicznie uzasadnione w dłuższym dystansie czasowym. Należy dodać, że nawozy zawiesinowe nie zostały objęte draftem BREF-su nawozowego.

5.7.4. Wpływ procesów wytwarzania nawozów płynnych na środowisko

Proces wytwarzania nawozów płynnych typu RSM w ZAP wywiera zdecydowanie pozytywny wpływ na stan środowiska naturalnego. Pozwala na ograniczenie ilości wytwarzanych nawozów granulowanych wieżowo a operacje końcowego zateżania i granulacji wieżowej są najbardziej uciążliwe dla środowiska. Ponadto produkcja tych nawozów pozwala na zagospodarowanie ścieków, roztworów odpadowych z produkcji nawozów saletrzanych i mocznika a także koncentratów z operacji oczyszczania ścieków. Przy wytwarzaniu nawozów typu RSM mogą powstawać odpady w postaci olejów pochodzących głównie z instalacji mocznika. Obecnie ani w ZAP ani też w ZAK nie powstają znaczące ilości odpadów olejowych przy produkcji RSM (wyraźnej poprawie ulega jakość surowców do ich produkcji – głównie mocznika).

Również korzystny wpływ na stan środowiska wywiera produkcja nawozów zawiesinowych. Przy ich produkcji zagospodarowywane są odpady powstające przy

oczyszczaniu kwasu fosforowego a także odpady powstające przy produkcji płytek ceramicznych.

5.7.5. Wymagania w zakresie monitoringu

Technologia wytwarzania nawozów na skalę wielkoprzemysłową jest technologią praktycznie bezodpadową. Ponadto daje możliwości utylizacji odpadów z innych działów gospodarki. Mogą jednak zdarzać się niekontrolowane wycieki czy też rozsypanie surowców podczas wytwarzania i obrotu nawozami oraz surowcami do ich produkcji. W związku z tym powinny zostać wykorzystane wszelkie możliwości odzysku przypadkowych strat i ich utylizacji w bieżącej produkcji. W zakresie monitoringu zaleca się kontrolowanie składu odcieków z instalacji oraz bieżącą kontrolę składu surowców niepełnowartościowych. Ponadto należy kontrolować pH produktów w celu uniknięcia skażenia środowiska amoniakiem. W przypadkach użycia surowców niepełnowartościowych (nawozy zawieszinowe) należy okresowo sprawdzać zawartość zanieczyszczeń w surowcach zgodnie z ustawą o nawozach i nawożeniu.

5.7.6. Nowe trendy rozwojowe w technologiach wielkotonażowych nawozów płynnych

Nawozy płynne są cenioną formą nawozów mineralnych. Największy udział w produkcji nawozów płynnych stanowią nawozy azotowe typu RSM. W zakresie ich produkcji daje się zauważyć na świecie tendencję do lokalizacji wytwórni RSM przy wytwórniach mocznika i powiązań technologicznych między innymi instalacjami. Powiązania te mają na celu obniżkę kosztów wytwarzania mocznika oraz zmniejszenie uciążliwości produkcji mocznika dla środowiska poprzez stosowanie dodatkowych skrubarów wychwytyjących amoniak i pyły wraz z wykorzystaniem powstałych roztworów przy produkcji nawozów płynnych.

Obserwowane przed kilku laty propozycje zwiększania zawartości składników nawozowych w nawozach płynnych poprzez ich amonizację i karbonizację nie zostały upowszechnione. Nie znalazły także szerszego zastosowania propozycje wytwarzania nawozów zawieszinowych azotowych i azotowo-siarkowych (na bazie siarczanu amonu i RSM). Upowszechniona została natomiast produkcja klarownych roztworów azotowo-siarkowych o wysokiej koncentracji składników pokarmowych na bazie mocznika, azotanu amonu i tiosiarczanu amonu.

W technologii nawozów zawieszinowych występują tendencje do wzbogacania ich składu o nowe składniki pokarmowe i doboru lepszych dodatków stabilizujących zawiesiny. Należy wspomnieć o osiągnięciach krajowych w zakresie produkcji nawozów płynnych. ZA „PUŁAWY” S.A. są obecnie jednym z większych producentów nawozów typu RSM w Europie (produkują głównie na eksport). Zakłady te dysponują także dużym zasobem informacji na temat produkcji wieloskładnikowych nawozów płynnych, klarownych. Z kolei Instytut Nawozów Sztucznych od lat prowadzi produkcję nawozów zawieszinowych w Stacji Nawozów Płynnych w Łagiewnikach Średzkich, wzbogaca ich skład o nowe składniki a także dysponuje wiedzą na temat tańszych alternatywnych surowców do produkcji nawozów zawieszinowych.

5.7.7. Źródła informacji

1. M. Dankiewicz, Z. Malczewski, W. Gruszczyński, Pierwsza w kraju Doświadczalna Stacja Produkcji i Aplikacji Nawozów Zawieszinowych, *Przem. Chem.*, t.72, nr 2, s. 51-54, 1993.
2. A. Biskupski, P. Malinowski, A. Ochał, Wybrane odpady przemysłowe jako składniki nawozów mineralnych, *Chemik*, t.54, nr 12, s.341-349, 2001.
3. A. Biskupski, M. Pochwałski, G. Kwaśniewski, Stabilność ciekłych nawozów azotowo-siarkowych i azotowych podczas długotrwałego przechowywania, *Pr. Nauk. ITNiNM PWr.*, Nr 45, s. 96-107, Wrocław 1996.
4. H. Górecki, Wpływ nawozów i nawożenia na środowisko, *Przem. Chem.*, t.81, nr 10, s. 635-643, 2002.
5. B. Cichy, A. Paszek, Nawozy ciekłe o wysokiej zawartości siarki, *Nawozy i Nawożenie*, Nr 4 (17), s. 33-39, 2003.
6. A. Biskupski, Z. Malczewski, M. Borowik, P. Malinowski, The possibility of industrial wastes utilization during the production process of suspension fertilizers, *Chemistry for Agriculture*, t.4, s. 89-94, Prague-Brussels-Stockholm, Czech-Pol Trade, 2003.

5.8. NAWOZY WIELOSKŁADNIKOWE WYTWARZANE NA BAZIE KWASU FOSFOROWEGO

5.8.1. Informacje ogólne

Kwas fosforowy jest wytwarzany w naszym kraju w czterech zakładach: Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A., Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFOROY” Sp.z o.o., Zakłady Chemiczne „WIZÓW” S.A. i Zakłady Chemiczne „ALWERNIA” S.A.. Tylko z dwóch zakładów kwas fosforowy jest wykorzystywany do produkcji nawozów. Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A. praktycznie całą ilość wytwarzanego kwasu fosforowego wykorzystują do produkcji nawozów wieloskładnikowych zawierających fosforany amonu i wapnia a Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFOROY” Sp. z o.o. wytworzony kwas zużywają do produkcji superfosfatów, poprzednio potrójnego a obecnie superfosfatu wzbogaconego. W tym podrozdziale zostaną omówione zagadnienia dotyczące produkcji nawozów wieloskładnikowych kompleksowych na bazie EKF, a więc nawozów wytwarzanych przez ZCh „POLICE” S.A. (ZCh „POLICE” S.A. nie wytwarzają superfosfatów a więc nawozów pojedynczych na bazie EKF). Zagadnienie dotyczące wytwarzania nawozów pojedynczych na bazie EKF a więc superfosfatów potrójnego i wzbogaconego (GZNF „FOSFOROY” Sp. z o.o.) zostaną omówione w następnym podrozdziale.

Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A. wytwarzają nawozy wieloskładnikowe typu NP (Wytwórnia nawozów typu NP pracująca metodą DORR OLIVERA), nawozy typu NPK z ewentualną zawartością dalszych makroskładników i mikroelementów (Wytwórnia NPK I pracująca metodą DORR OLIVERA i Wytwórnia NPK II pracująca metodą FISONSA) oraz nawozy typu PK (Wytwórnia NPK pracująca metodą DORR OLIVERA wykorzystująca pulpy superfosfatowe wytwarzane w jednej z wytwórni kwasu fosforowego). Wszystkie rodzaje nawozów wytwarzane w ZCh „POLICE” mają postać granulowaną i należą do grupy nawozów kompleksowych. W skład tych nawozów wchodzi fosforany amonu i wapnia, siarczan amonu, mocznik, sól potasowa, magnezyt, kreda nawozowa, siarczan potasu, sól kamienna oraz związki chemiczne mikroelementów. Należy podkreślić, że część nawozowa ZCh „POLICE” S.A. zagospodarowuje kwas siarkowy, tak zwany, pohydrolityczny będący produktem ubocznym z produkcji bieli tytanowej. Kwas ten nie może być zawracany do produkcji bieli tytanowej bez dokładnego oczyszczenia i zagospodarowanie tego kwasu przy produkcji nawozów obniża koszty produkcji bieli a także ma pozytywny wpływ na stan

środowiska (oczyszczanie tego kwasu lub jego unieszkodliwianie generowałoby duże ilości odpadów a zanieczyszczenia zawarte w tym kwasie nie są szkodliwe dla roślin).

5.8.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie

W tej części pracy zostaną omówione procesy i techniki stosowane przy produkcji nawozów typu NP i NPK

5.8.2.1. Przegląd stosowanych w świecie technologii produkcji fosforanów amonu

Spośród nawozów typu NP, których produkcję rozwinięto najwcześniej należy wyróżnić MAP (fosforan jednoamonowy) i DAP (fosforan dwuamonowy – produkt z ZCh „POLICE” S.A. posiada nazwę POLIDAP). W ostatnim czasie na świecie produkuje się także nawozy o innych składach zawierające fosforany amonu, siarczan amonu i mocznik.

Technologie otrzymywania fosforanu jednoamonowego (MAP) granulowanego

Produkcję fosforanu jednoamonowego (MAP) rozpoczęła w Stanach Zjednoczonych American Cyanamid Company już w 1920 roku, a w Kanadzie w 1933 roku Consolidated Mining and Smelting Company. W miarę rozwoju technologii opracowano i wdrożono szereg technologii wytwarzania MAP-u. Większość procesów oferowanych w ostatnich latach wykorzystuje reaktor rurowy. Są również rozwiązania wykorzystujące dwa reaktory rurowe. Jako najbardziej charakterystyczne rozwiązania przedstawiono procesy HYDRO FERTILIZERS i GRANDE PAROISSE.

Proces Hydro Fertilizers (HFT)

W produkcji MAP-u zastosowano reaktor rurowy i tradycyjny węzeł granulacji, składający się z obrotowego granulatora, suszarni, przesiewaczy i chłodnicy. Gazy odlotowe są odpylane na sucho do zawartości pyłu poniżej 10 mg/m^3 i następnie płukane kwasem fosforowym w celu odzyskania amoniaku i reszty pyłów. Związki fluoru są absorbowane w wodzie w skruberze końcowym. Kwas fosforowy ze skrubarów jest zwracany do reaktora rurowego, gdzie reaguje z ciekłym amoniakiem, stosunek molowy wynosi 1,0. Zawiesina z reaktora rurowego jest podawana do granulatora, gdzie nie stosuje się dodatkowego natryskiwania amoniakiem. Wytwarzana w reaktorze rurowym zawiesina fosforanu amonowego zawiera tylko 8 – 10 % wody, dzięki temu recykl wynosi 3 : 1. W reaktorze

rurowym zastosowano oryginalny system usuwania narostów trudno rozpuszczalnych fosforanów amonowo-magnezowych i amonowo-żelazowych parą. System HFT pracuje w zasadzie bez wytwarzania ścieków. Wymaga to stosowania kwasu fosforowego o stężeniu o około 5 % wyższego niż w procesach pracujących z wytwarzaniem ścieków.

Proces Grande Paroisse

Firma paryska Grande Paroisse S.A. w 1976 r. uruchomiła pierwszą instalację fosforanu amonowego bez neutralizatora wstępnego. Dotychczas firma ta zaprojektowała na całym świecie 69 reaktorów rurowych AZF o łącznej zdolności produkcyjnej 16 mln t/r różnych produktów, w tym NPK. Ponad 20 instalacji przebudowała na system dwureaktorowy. Proces AZF o dwóch reaktorach rurowych przebiega następująco: w pierwszym reaktorze, połączonym z granulatorem, stosunek molowy N : P wynosi 0,7 – 0,9 lub 1,35-1,55 w zależności od jakości kwasu fosforowego i specyfikacji produktu. Zawiesina z reaktora jest równomiernie rozdzielana na toczący się produkt stały (drobny MAP) z wydzieleniem ciepła i pary. Amoniak jest natryskiwany poprzez specjalne dysze. Produkt po granulatorze kierowany jest do suszarni z drugim reaktorem rurowym, w którym kwas fosforowy zawierający przynajmniej 50 % P_2O_5 jest zobojętniany amoniakiem do stosunku molowego N:P około 1. Wytworzony MAP jest kierowany na sita. Nadziarno (po przejściu przez kruszarki) i podziarno zawracane są do granulatora razem z pyłami z cyklonów.

Technologia wytwarzania fosforanu dwuamonowego (DAP)

Pierwotna technologia produkcji granulowanego fosforanu dwuamonowego firmy Dorr - Oliver

W 1954 roku w Stanach Zjednoczonych rozpoczęto produkcję granulowanego fosforanu dwuamonowego według technologii Dorr-Oliver. Pierwotna technologia Dorr-Oliver granulacji pulpy do produkcji DAP obejmowała amonizację w komorach reakcyjnych: trzy szeregowe reaktory pracowały przy stosunkach molowych amoniak/kwas fosforowy równych 0,6; 1,4 i 1,85. Późniejsze modyfikacje i usprawnienia doprowadziły do częściowej amonizacji w dwóch reaktorach lub jednym i uzupełnienia bilansu przez dodanie amoniaku w "blungerze" lub zastąpienia "blungera" granulatorem-amonizatorem.

Technologia TVA produkcji granulowanego fosforanu dwuamonowego. Pojedyncza komora reakcyjna (neutralizator wstępny)

We wczesnych latach sześćdziesiątych TVA opracowała technologię produkcji granulowanego fosforanu dwuamonowego. Podstawowy proces obejmuje częściową neutralizację kwasu w neutralizatorze wstępnym (reaktor zbiornikowy) z doamonizowaniem do fosforanu dwuamonowego w bębnowym granulatorze-amonizatorze zamiast "blungera". Granulację reguluje się za pomocą zawrotu drobnych cząstek produktu do bębna.

Najważniejsze cechy tej technologii to:

ciepło reakcji amoniaku i kwasu fosforowego wykorzystuje się do odparowania wody we wstępnym neutralizatorze,

wykorzystanie maksymalnej rozpuszczalności (MAP-u i DAP-u) przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ równym około 1,45 (przy tym stosunku molowym rozpuszczalność tych soli jest większa we wspólnej mieszaninie niż osobno). Wstępny neutralizator pracuje tak blisko tego punktu jak to tylko praktycznie możliwe, dla uzyskania jak najbardziej skoncentrowanej pulpy o dostatecznej płynności.

amonizacja pulpy w granulatorze-amonizatorze do stosunku molowego równego 2,0, obniża rozpuszczalność i powoduje krystalizację fosforanu dwuamonowego. Obniża to ilość obecnej fazy ciekłej, a przez to zmniejsza zapotrzebowanie na zawrót.

Technologia DAP firmy Fisons Fertilizers

Podstawową różnicą technologii DAP wg TVA, a Fisons Fertilizers jest zastosowany typ reaktora (neutralizatora wstępnego). Zamiast bezciśnieniowego reaktora zbiornikowego TVA z mieszadłem, proces Fisons stosuje reaktor z zanurzoną rurą. Podstawą działania jest zapewnienie wysokiego stopnia wymieszania przez intensywną wewnętrzną cyrkulację roztworu. Kwas jest wprowadzany do zewnętrznego pierścienia, a amoniak wstrzykuje się do podstawy rury sterującej. Reakcja zachodzi wewnątrz rury centralnej, a wytworzona para powoduje widoczny spadek gęstości. Różnica ciśnienia hydrostatycznego między wewnętrzną rurą, a zewnętrznym pierścieniem powoduje dużą szybkość cyrkulacji. Fisons Fertilizers donosi, że daje to wysoką sprawność reakcji, a straty amoniaku z reaktora wynikają jedynie z ciśnienia par amoniaku nad roztworem fosforanu amonowego.

Reaktor rurowy firmy TVA

Opracowany reaktor rurowy został zastosowany przez tę firmę w licznych próbach pilotażowych produkcji DAP. Choć osiągnięto powodzenie w tych próbach, to jednak było

trudno eksploatować ten reaktor bez pewnych problemów, zwykle sprowadzających się do tworzenia narostów w rurze, powodujących wzrost oporów przepływu i zatykanie. Przy przekroczeniu wartości stosunku molowego amoniaku do kwasu fosforowego równej 1,0 nieprzereagowany amoniak uwalnia się z reaktora i musi być absorbowany w kwasie. W procesie z reaktorem rurowym ciepło reakcji chemicznej amoniaku z kwasem fosforowym i siarkowym powoduje wytworzenie gorącej mieszaniny stopu o niskiej zawartości wody i pary wodnej. Wytworzone warunki i własności stopu powodują zajście procesu granulacji w zakresie temperatur między 115,5 a 135°C. Reaktor rurowy jest rurą reakcyjną umieszczoną wewnątrz granulatora-amonizatora. Ciekłe surowce wchodzi do rury na zewnątrz granulatora i przepływają ku wylotowi. Amoniak wprowadza się przez mniejszą rurę we wlotowej części reaktora. Jest ona umieszczona osiowo i kończy się 0,5m od wlotu do reaktora. Kwasy fosforowy i siarkowy wprowadza się trasami podłączonymi prostopadle do rury reaktora. Te trasy zasilające tworzą kształt krzyża, od którego utworzono angielską nazwę reaktora PCR ("pipe - cross reactor"). Dla złagodzenia reakcji między amoniakiem, a kwasami, do amoniaku przed jego wprowadzeniem do reaktora dodaje się wodę. Dzięki reakcji tych substancji w ograniczonej przestrzeni, ciepło reakcji chemicznej niemal w całości wykorzystane jest do odparowania większości wody. Materiał jest bardzo lepki w momencie opróżniania części wyladowczej reaktora. Dlatego ważne jest by nie stykał się on z żadnymi nieruchomymi elementami w granulatorze, w przeciwnym razie następuje zbrylanie i tworzenie narostów. Zasadniczą zaletą reaktora rurowego jest możliwość odparowania dużej ilości wody, przy zachowaniu dostatecznej płynności dla formowania granul o pożądanym rozmiarach w trakcie rozładunku na ruchome złożo zawrotu, bez powodowania problemów z rozprawianiem i transportem stopu wypływającego z reaktora. Powszechnymi problemami jest tworzenie narostów zatykanie części wylotowych rur oraz nadmierna aglomeracja cząstek tworzących liczne duże bryły. Poważnym problemem są straty amoniaku, ulatującego z parą wodną. Straty amoniaku są pomijalne przy stosunku molowym 1,0 lecz wzrastają przy wzroście stosunku molowego w stopie wylotowym ponad 1,0. Stąd kłopotliwym staje się doprowadzenie w granulatorze-amonizatorze do stosunku molowego 1,95-2,0. Próby pilotażowe wskazywały na straty amoniaku z granulatora rzędu 20% amoniak ten musi być zaabsorbowany w skruberze. Zawierający sole kwas ze skrubera jest zwracany do reaktora rurowego. Uważa się, że powoduje to problemy z utrzymaniem dostatecznej płynności cieczy z reaktora przy produkcji DAP.

Proces Hydro Fertilizers

W firmie Hydro-Agri - oddziale Norsk Hydro ASA licencjonowany jest proces Hydro Fertilizers Technoloy (HFT) wytwarzania kwasu fosforowego, DAP, MAP, NPK, mocznika i azotanu amonowego. W procesie HFT MAP/DAP zastosowano reaktor rurowy i tradycyjny węzeł granulacji, składający się z obrotowego granulatora, suszarni, przesiewaczy i chłodnicy. Wytwarzana w reaktorze rurowym zawiesina fosforanu amonowego (AP) zawiera 8-10% H₂O, podczas gdy wytworzona w reaktorze zbiornikowym 18-20%. Dzięki temu recykl wynosi 3:1 w przypadku reaktora rurowego, lub 4,5-5:1 przy zastosowaniu reaktora zbiornikowego. W reaktorze zastosowano oryginalny system usuwania parą narostów związków chemicznych magnezu i żelaza. Zawiesina z reaktora rurowego jest podawana do granulatora. Przy produkcji MAP stosunek molowy NH₃ : H₃PO₄ wynosi 1,0 a w produkcji DAP 1,8. Nie stosuje się dodatkowego natryskiwania amoniakiem.

Proces Grande Paroisse

Firma paryska Grande Paroisse SA opracowała pierwszy reaktor rurowy do produkcji fosforanu amonowego w 1970 r. i zainstalowała pierwszy reaktor rurowy w suszarni w 1974r. W 1976 r. firma uruchomiła pierwszą instalację fosforanu amonowego bez neutralizatora wstępnego. Dotychczas firma Grande Paroisse zaprojektowała w całym świecie 69 reaktorów rurowych AZF o łącznej zdolności produkcyjnej 16 mln t/r różnych produktów, w tym NPK, MAP i DAP.

5.8.2.2. Charakterystyka technologii wytwarzania nawozów typu NP w ZCh „POLICE” S.A.

Wytwórnia nawozów typu NP. w ZCh „POLICE” S.A. początkowo była przewidziana do produkcji granulowanych nawozów typu MAP i DAP (o nazwach firmowych POLIMAP i POLIDAP). Obecnie wytwórnia ta produkuje nawozy typu POLIDAP (18-46).

Produkcja nawozu POLIDAP 18-46 przebiega według technologii DORR-OLIVER. W procesie produkcji DAP-u firmy Dorr-Oliver zastosowano dwustopniową neutralizację kwasu fosforowego gazowym amoniakiem. Pierwsza częściowa neutralizacja zachodzi w saturatorze (neutralizator wstępny) do uzyskania stosunku molowego NH₃/H₃PO₄ równego około 1,5. Otrzymana pulpa (pulpa jest to zawiesina kryształów w nasyconym roztworze mieszaniny fosforanów jednoamonowego, dwuamonowego i siarczanu amonu) jest przesyłana do

granulatorów-mieszalników, gdzie następuje doamonizowanie do stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ równego około 2. Najważniejsze cechy tej technologii to:

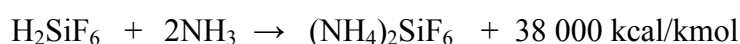
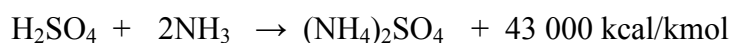
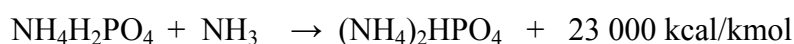
- ciepło reakcji amoniaku i kwasu fosforowego wykorzystywane jest do odparowywania wody w saturatorze (ważne jest, aby temperatura procesu saturacji była możliwie jak najwyższa).
- wykorzystanie bardzo dobrej rozpuszczalności MAP-u i DAP-u przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ równym około 1,5. Saturator pracuje tak blisko tego punktu jak to tylko praktycznie możliwe, dla uzyskania jak najbardziej skoncentrowanej pulpy o dostatecznej płynności,
- amonizacja pulpy w granulatorze („blunger”), co powoduje obniżenie rozpuszczalności i powoduje krystalizację fosforanu dwuamonowego.

Podstawy fizykochemiczne głównych procesów

Technologia wytwarzania nawozu NP oparta jest na reakcji chemicznej kwasu fosforowego ekstrakcyjnego z amoniakiem gazowym (zasadą), w wyniku której powstaje sól - fosforan amonowy. Z uwagi na to, że stosowany kwas fosforowy ekstrakcyjny zawiera także pewną ilość zanieczyszczeń (związki żelaza, siarczany itp.) zachodzą równocześnie i inne reakcje chemiczne, jednak o mniejszym znaczeniu. W wyniku reakcji syntezy kwasu z amoniakiem powstaje sól w postaci pulpy, którą następnie podaje się do mieszalników, gdzie następuje granulacja. Te dwa etapy decydują o jakości produkowanego nawozu. Można więc wyróżnić dwa najważniejsze ogniwa w procesie produkcji nawozu NP. Pierwsze dotyczy zjawisk zachodzących w saturatorze i warunków koniecznych do wytworzenia pulpy, drugi w tym samym wymiarze poznania, dotyczy granulacji .

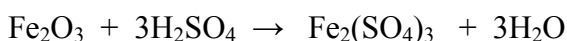
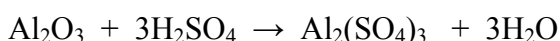
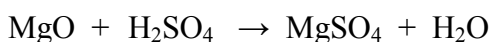
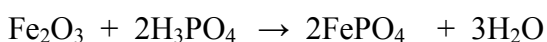
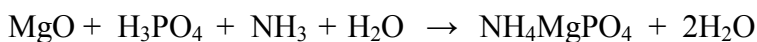
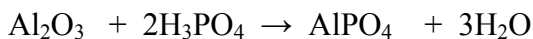
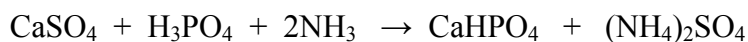
Saturacja

Pulpa nawozowa powstaje w saturatorze w wyniku reakcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i siarkowego z gazowym amoniakiem. W wyniku reakcji, które przebiegają wg równań:

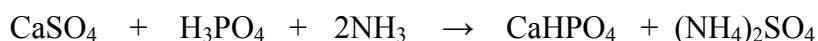


powstaje zawiesina soli w roztworze nasyconym składająca się głównie z mieszaniny ortofosforanów jedno i dwuamonowych oraz siarczanu amonu.

Reakcje uboczne przebiegające w saturatorze:



W zależności od składu kwasu fosforowego użytego do saturacji, skład procentowy soli suchych zawartych w pulpie będzie się zmieniał. Skład pulpy tj. zawartość w niej fosforanów amonu jest zależny od stosunku molowego amoniaku do kwasu fosforowego. Zmniejszenie się stosunku molowego amoniaku do kwasu fosforowego oznacza, że w pulpie przybywa fosforanów jednoamonowych, a zatem zwiększa się zawartość P_2O_5 w stosunku do ilości amoniaku. Wzrost stosunku molowego oznacza, że w pulpie przybywa fosforanów bogatych w azot (fosforany dwuamonowe). Powoduje to także wzrost prężności par amoniaku nad roztworem pulpy w saturatorze (gazowy amoniak w tym procesie nie reaguje z fosforanem dwuamonowym). Przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,9$ pH roztworu pulpy wyniesie 2,9; przy stosunku molowym 1,0 pH = 4,5. Wprowadzenie do pulpy w saturatorze kwasu siarkowego powoduje powstanie w niej siarczanu amonu, dzięki czemu wzrasta zawartość azotu w pulpie, a w konsekwencji w nawozie. Przyrost zawartości azotu jest okupiony spadkiem zawartości P_2O_5 . Kwas siarkowy pełni w ten sposób funkcję regulatora składu nawozów. Siarczan amonu powstaje również w sposób niekontrolowany w przypadku dostarczania do saturatora kwasu fosforowego z zawartością kwasu siarkowego i zawiesiny przekraczającej dopuszczalny poziom. Siarczan wapnia zawarty w zawiesinie ulega konwersji na fosforan wapniowy, a wyzwolony w ten sposób jon SO_4^{-2} wiąże amoniak w myśl schematu reakcji:



Powstały w ten sposób siarczan amonu powoduje wzrost zawartości azotu w produkcie kosztem P_2O_5 . Przy czym szybciej spada zawartość P_2O_5 niż przyrasta N. Konwersja siarczanu wapnia jest powolna, gdyż szybciej powstają wodziany $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Zjawiska termiczne

Procesy neutralizacji kwasu fosforowego amoniakiem oraz wiązanie powstałych składników są egzotermiczne. Wytworzenie $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ towarzyszy wydzielanie 75.362,4kJ/kmol (18.000kcal/kmol) ciepła, a przejściu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ w $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - 96.296,4kJ/kmol (23.000kcal/kmol) ciepła; wytworzeniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 193.848,84kJ/kmol (46.000kcal/kmol) ciepła. Jak wynika z przytoczonych danych największe ilości ciepła wydzielają się w trakcie powstawania siarczanu amonu; stąd wprowadzenie kwasu siarkowego do pulpy w saturatorze wydatnie podnosi jej temperaturę. Ilość ciepła wydzielającego się w trakcie przebiegu procesu neutralizacji, podnosi temperaturę pulpy do 115 - 125 °C. W tej temperaturze 20-30% wody zawartej we wprowadzonym do procesu kwasie fosforowym ulega odparowaniu, przy jednoczesnej desorpcji części amoniaku wprowadzonego do saturatora.

Oprócz odparowania wody spowodowanego wzrostem temperatury środowiska reakcji, ubytek niezwiązanej wody następuje wskutek powstawania uwodnionych soli wapnia, żelaza, glinu i magnezu, których jony są zawarte w kwasie fosforowym wprowadzonym do reakcji. W procesie neutralizacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego po osiągnięciu w pulpie pH w zakresie 4-5,5 wytrącają się osady wodoranów $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ itd.; co jest związane z pobraniem z układu pewnej ilości wody. W celu utrzymania części stałych roztworu na pożądanym poziomie tj. 78-85%, ubytki wody należy uzupełnić dodatkiem roztworu pierwotnego lub wody chłodniczej wprowadzonej do saturatora.

W prostej zależności od składu pulpy znajduje się zawartość azotu w gotowym produkcie, albowiem wzrost stosunku molowego ($\text{NH}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$) powoduje przyrost zawartości azotu. Stosunek molowy mieszczący się w granicach 1,45 - 1,5 jest optymalny ze względu na rozpuszczalność, która w tych warunkach jest największa dla obu fosforanów (jednoamonowego i dwuamonowego). Każdy fosforan z osobna nie ma takiej dużej rozpuszczalności. W miarę wzrostu stosunku molowego wzrasta lepkość i gęstość pulpy rośnie również pH roztworu wskutek postępującej neutralizacji kwasu fosforowego amoniakiem i rosną także straty amoniaku. Przyczyną powiększania strat NH_3 jest wzrost lepkości i gęstości pulpy utrudniający równomierne rozplywanie się gazowego amoniaku po całej zawartości saturatora i źle przebiegająca w całej masie dyfuzja gazu i produktów reakcji a także zmiana prężności par amoniaku nad powierzchnią pulpy w saturatorze. Dlatego utrzymanie części stałych w pulpie na poziomie maksymalnie wysokim jest niezbędne.

Optymalną zawartość części stałych ustala się empirycznie w zależności od jakości kwasu fosforowego.

Zanieczyszczenia obecne w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym oddziałują w dwojaki sposób na chemiczną jakość produkowanych nawozów. Po pierwsze jest to efekt "rozcieńczenia" ich składu. Związki zawierające na przykład sód i potas są "inertne" (czyli obojętne). Nie reagują one z fosforanami i z amoniakiem podczas produkcji nawozów. Niektóre z nich wykazują wyjątkowo duży "efekt rozcieńczenia" ponieważ zawierają sporą ilość wody krystalizacyjnej. Zabierają więc w ogólnej masie nawozu "miejsce", które mogło być zużyte do podniesienia całkowitej zawartości składników pokarmowych w nawozie. Woda krystalizacyjna nie może być usunięta na drodze suszenia, a zatem w przypadku jej obecności efekt rozcieńczania potęguje się. Po drugie zanieczyszczenia takie jak związki żelaza, glinu i magnezu wchodzi w reakcję z kwasem fosforowym i amoniakiem i w sposób chemiczny ograniczają przydatność nawozu. Zmiana gatunku kwasu fosforowego (lub fosforytu) wywiera wpływ na ruch instalacji. Warunki ruchowe instalacji muszą być zmienione, aby osiągnąć tą samą jakość chemiczną produktu. Także warunki prowadzenia procesu produkcji nawozów wywierają wpływ na przebieg reakcji.

Powstawanie granulatu, zjawiska fizyczne towarzyszące temu procesowi

Aglomeracja zachodzi pod działaniem całkowitej objętości cieczy (woda i rozpuszczone w niej sole). Ilość wody niezbędna do aglomeracji ulega zmniejszeniu, jeżeli składniki produktu charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Stąd wniosek, że wprowadzenie do składu produktu soli dobrze rozpuszczalnych i o drobnej strukturze krystalicznej, poprawia warunki powstawania granulek i sprzyja wzrostowi ich średnicy. Wzrost temperatury środowiska granulacji sprzyja powstawaniu granulek ze względu na równoległy wzrost rozpuszczalności soli w wodnym środowisku proporcjonalny do przyrostu temperatury. Rozpuszczalność fosforanu jednoamonowego rośnie ze wzrostem zawartości fosforanu dwuamonowego w układzie $\text{NH}_4 \text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Wzrost zawartości siarczanu amonu w układzie $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ oraz $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ powoduje spadek rozpuszczalności tych soli przy czym spadek rozpuszczalności fosforanu dwuamonowego jest szybszy niż jednoamonowego.

Proces wytwarzania granulowanego nawozu NP według technologii Dorr-Oliver składa się z następujących etapów:

- wytworzenie pulpy w saturatorze,
- granulacja w mieszalniku – granulatorze,

- suszenie wilgotnych granulek w suszarni obrotowej,
- sortowanie wysuszonych granulek na sitach pierwotnych i wtórnych,
- chłodzenie produktu powietrzem,
- powlekanie produktu środkiem antyzbrylającym,
- absorpcja oparów i pyłów.

Pulpa fosforanu amonowego, utworzona w saturatorze w wyniku reakcji syntezy kwasu fosforowego i siarkowego z amoniakiem, transportowana jest do mieszalników. W mieszalniku pulpa jest mieszana z zawracanym podziarnem, zmielonym nadziarnem, pyłem i niewielką ilością produktu, tworząc granulki nawozu. W pulpie wprowadzanej do mieszalników stosunek molowy amoniaku do kwasu fosforowego wynosi około 1,5. Aby otrzymać fosforan dwuamonowy (stosunek molowy równy 2,0) do granulatorów-mieszalników wprowadza się gazowy amoniak, który reaguje z fosforanem jednoamonowym dając fosforan dwuamonowy. Reakcje amoniaku z kwasem fosforowym i fosforanem jednoamonowym są silnie egzotermiczne. Wydzielające się w ich wyniku ciepło reakcji syntezy powoduje odparowanie wody w saturatorze i mieszalnikach. W obu aparatach wytwarzane jest podciśnienie za pomocą wentylatora, który wyciąga opary z mieszalników i gazy z saturatora i kieruje je do płuczki oparów. Wilgotne granulki opuszczające mieszalnik przechodzą do suszarni, gdzie w kontrolowanych warunkach temperatury i przepływu powietrza, są suszone, do określonej zawartości wilgoci i kierowane są na sita wibracyjne. Na sitach następuje rozdzielanie granulatu na nadziarno, produkt i podziarno. Nadziarno jest odprowadzane na młyny młotkowe, natomiast produkt podawany jest do przeciwprądowej chłodnicy obrotowej. Żeby utrzymać odpowiednią ilość zawrotu w całym układzie, część produktu jest zawracana na taśmociąg zawrotu. Do kondycjonowania produktu służy bęben w którym umieszczono dysze rozpyłowe, rozprawdzające środek powlekający. Powleczony materiał opuszczający chłodnicę jest kierowany do magazynu. Gazy odlotowe z suszarni i powietrze z miejsc o dużym zapyleniu wyciągane są przy pomocy wentylatora suszarni i kierowane są przez cyklon suszarni do płuczek. Gazy opuszczające płuczki, przed odprowadzeniem ich do komina, przepuszczane są przez separator porywanych cząstek. Powietrze i pyły opuszczające chłodnicę, wyciągane przy pomocy wentylatora chłodnicy, przechodzą przez cyklon chłodnicy, a następnie wprowadzane są do płuczek. Pył zebrany w cyklonach spada grawitacyjnie na przenośnik taśmowy zawrotu i miesza się ze strumieniem recyrkulującym, zasilającym mieszalnik-granulator. Z przenośnika taśmowego zawrotu kierowany jest zawracany materiał (pył z cyklonów, zmielone nadziarno, podziarno) do przenośnika kufelkowego, który podaje go do granulatorów, gdzie jest mieszany z pulpą

fosforanu amonowego, dostarczaną z saturatora. Płuczki są zraszane cieczą absorpcyjną, którą jest kwas fosforowy z mieszaniną fosforanów amonu. Ścieki (roztwór poabsorpcyjny) po płuczkach oparów i pierwotnych zawracane są do saturatora.

Produkt końcowy

Fosforan amonowy POLIDAP 18-46 (NPS 18-46-2) granulowany, stanowi mieszaninę ortofosforanów jedno i dwuamonowych oraz siarczanu amonu. Jakość wytwarzanego fosforanu amonowego jest zgodna z ZN-ZChP-121/02:2001. W poniższej tabeli przedstawiono wymagania dla POLIDAPU według wspomnianej normy oraz wymagania dodatkowe nie zawarte w normie :

Tabela 1. Wymagania dotyczące POLIDAPU

Całkowita zawartość azotu, % wag.	18,0
Całkowita zawartość fosforanów w/p na P ₂ O ₅ , % wag.	46,5
Całkowita zawartość fosforanów przyswajalnych w/p na P ₂ O ₅ , % wag.	45,0
Całkowita zawartość fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w/p na P ₂ O ₅ , % wag.	40,5
Zawartość siarki rozpuszczalnej w wodzie w/p na P ₂ O ₅ , % wag.	2,0
Wilgotność, % wag., maks.	1,5
Zawartość klasy ziarnowej 2-5mm, % wag., min.	90,0

Tolerancje zawartości składników nawozowych:

składniki podstawowe:

- azot (N) 1,1 %

- fosfor jako P₂O₅ 1,1 %

Produkt powinien być granulowany, niezbrylający się w sposób trwały o odpowiedniej wytrzymałości na ściskanie (tzn. mieć taką minimalną twardość, przy której fizyczna struktura granulki nie ulega zniszczeniu podczas składowania i transportu).

5.8.2.3. Przegląd stosowanych w świecie technologii produkcji kompleksowych nawozów wieloskładnikowych typu NPK

W miarę rozwoju technologii coraz większego znaczenia nabierały nawozy zawierające więcej niż jeden składnik. Zaletą nawozów wieloskładnikowych jest dostarczanie składników

pokarmowych w zrównoważonych proporcjach, ograniczających niebezpieczeństwo zaburzenia równowagi w środowisku glebowym. Z punktu widzenia technologii wytwarzania nawozy stałe dzieli się na mieszane i kompleksowe. Odrębną grupę stanowią, coraz popularniejsze, nawozy płynne. ZCh „POLICE” S.A. produkuje wyłącznie nawozy wieloskładnikowe kompleksowe. Nawozy kompleksowe są to nawozy wieloskładnikowe w postaci granulowanej, otrzymywane przy znacznym udziale procesów chemicznych. Pomimo znacznej różnorodności rozwiązań techniczno-aparaturowych wytwórni nawozów kompleksowych, można wyróżnić dwa zasadnicze typy procesów. Jeden z nich operuje głównie surowcami stałymi, a dodatkowo wprowadza się substancje ciekłe (woda, kwasy: siarkowy, fosforowy) i gazowe (para wodna, amoniak) w ilościach niezbędnych do wytworzenia spoiwa wiążącego pyliste składniki w trwałe granulki. Drugi proces polega na wprowadzaniu jednego z podstawowych składników nawozu w postaci płynnej (zawiesiny fosforanów amonowych lub superfosfatu potrójnego albo roztwory mocznika) i tworzeniu się granulatu w wyniku zestalania się fazy ciekłej, wypełnionej cząstkami stałymi pozostałych komponentów. W pierwszym z wymienionych typów zasadnicze procesy chemiczne zachodzą w granulatorze bębnowym, który spełnia rolę mieszalnika, reaktora i granulatora. Najczęściej do granulatora doprowadzany jest gazowy amoniak i stężony kwas siarkowy lub fosforowy. Substancje te reagują ze sobą tworząc w złożu spajający cząstki stałe siarczan amonowy lub fosforany amonowe. Stale utrzymywany dość intensywny ruch obrotowy granulatora powoduje ciągle przesypywanie się powstających zlepów, nadając im formę kulistą i zapobiegając powstawaniu nadmiernie rozbudowanych aglomeratów i brył. W trakcie suszenia materiału w suszarni obrotowej, dobiegają końca procesy chemiczne zainicjowane w granulatorze i utrwala się ostateczna struktura granulatu.

W drugim z procesów wytworzona w reaktorze zbiornikowym gęstą zawiesinę fosforanów amonowych doprowadza się do granulatora, gdzie następuje jej wymieszanie ze stałymi składnikami nawozu. Wskutek mieszania wszystkie składniki skleją się w granulki. Ze względu na dużą ilość wody doprowadzanej do granulatora z zawiesiną fosforanów, do granulacji zawraca się znaczną część frakcji właściwej granulatu. Tak duży stopień zawrotu, choć niezbyt korzystny energetycznie, umożliwia uzyskanie produktu o jednorodnym składzie chemicznym, dużej wytrzymałości mechanicznej i gładkiej powierzchni.

W obu opisanych typach procesów można otrzymać nawozy wieloskładnikowe o bardzo zróżnicowanych składach. Dotyczy to i ilości składników (azot, fosfor, potas, wapń, magnez, siarka) oraz ich wzajemnych proporcji. Ze względu na stosunkowo niewielką powierzchnię

właściwą oraz dzięki zachodzącym w trakcie granulacji i suszenia procesom chemicznym, ulegają ograniczeniu negatywne zjawiska często obserwowane w przypadku nawozów jednoskładnikowych i ich fizycznych mieszanin (nadmierna higroskopijność, łatwość zbrylania, przechodzenie niektórych składników w formy trudno przyswajalne, rozkład z utratą lotnych związków azotu). Dzięki temu nawozy kompleksowe są dogodne w transporcie i magazynowaniu. Fosforany amonowe produkuje się zarówno jako nawozy dwuskładnikowe jak i jako półprodukty do wytwarzania szerokiej gamy nawozów kompleksowych. Do tych celów wytwarza się fosforany: jednoamonowy (MAP) i dwuamonowy (DAP). W obu przypadkach zasadniczym procesem jest neutralizacja kwasu fosforowego czystym amoniakiem (amonizacja). Fosforany amonowe wytwarza się obecnie dwiema odmiennymi metodami. Starsza, lecz nadal stosowana, polega na neutralizacji kwasu fosforowego gazowym amoniakiem w reaktorze zbiornikowym. W wyniku reakcji otrzymuje się gęstą zawiesinę fosforanów, którą zestala się poprzez rozpylenie w wieży, albo poddaje się natychmiastowej granulacji. Druga metoda polega na zastosowaniu reaktora rurowego. W czasie przepływu mieszaniny reakcyjnej (ciekły amoniak, kwas fosforowy, siarkowy) przez reaktor następuje częściowa neutralizacja kwasów. Wskutek wysokiej temperatury wynikającej z ciepła reakcji i ze stosowania stężonych reagentów następuje odparowanie wody i u wylotu reaktora otrzymuje się sproszkowany fosforan amonu. Wytworzony produkt poddaje się natychmiastowej granulacji, lub dalszej amonizacji z ewentualnym doprowadzeniem do granulatora innych składników nawozowych.

Technologie otrzymywania nawozów wieloskładnikowych

Technologia Dorr-Oliver

Technologia nawozu granulowanego Dorr-Oliver wyniknęła z prac rozwojowych prowadzonych w Berlinie (Niemcy). Technologia ta stosowana jest w ZCh Police SA na Wydziale Produkcji NPK I. Pulpa fosforanu amonowego, wytworzona z kwasu fosforowego i amoniaku w saturatorze, przepływa do granulatora-mieszalnika („blunger”). Wydzielające się podczas reakcji amonizacji ciepło powoduje odparowanie wody z układu. W granulatorze pulpa jest mieszana z zawracanym podziarnem, zmielonym nadziarnem, pyłem z cyklonów oraz z innymi surowcami odpowiednimi dla danego składu nawozu (np. KCl, pulpa TSP/MSP, magnezyt, kreda). Tworzące się podczas mieszania wilgotne granulki są suszone w obrotowej suszarni z przedmuchem gorącego powietrza. Przenośnik kubelkowy podaje granulaty na sita wibracyjne pierwotne, gdzie rozdzielane jest nadziarno od przesiewu.

Nadziarno jest kierowane na młyny młotkowe a przesiew na sita wtórne, gdzie następuje rozdzielanie frakcji właściwej od podziarna. Produkt podawany jest na przeciwprądową chłodnicę obrotową, w której na wyjściu umieszczone są dysze rozpyłowe, rozprowadzające środek powlekający na gotowym produkcie. Gazy odlotowe z granulatora, suszarni i chłodnicy przechodzą przez cyklony i dalej kierowane są do płuczek. Pył zebrany w cyklonach transportowany jest przenośnikiem taśmowym i mieszany ze strumieniem zawrotu, zasilającym granulator.

Technologia TVA (Tennessee Valley Authority)

Stosowanie reaktora rurowego (PCR) do produkcji mieszanin NPKS jest technologią wykorzystywaną przez licznych producentów w Stanach Zjednoczonych i na całym świecie. Instalacje stosujące ten proces wykorzystują kwasy fosforowy i siarkowy jako zasadnicze źródła P_2O_5 i siarki natomiast źródłem azotu jest bezwodny amoniak. W technologii TVA PCR ciepło reakcji chemicznej między amoniakiem i kwasami fosforowym i siarkowym powoduje powstanie gorącego produktu. Wykorzystuje się go do wywołania granulacji zamiast pary wodnej w procesie konwencjonalnym np. typu Dor-Oliver bez reaktora rurowego. Reaktor rurowy (PCR) jest poziomą rurą umieszczoną wewnątrz granulatora-amonizatora. Kwasy fosforowy i siarkowy wprowadza się trasami podłączonymi prostopadle do rury reaktora. Woda w reaktorze odparowuje i jest odbierana z gazami odlotowymi. Temperatura bezwodnego produktu opadającego na ruchome złożę w granulatorze jest znacznie wyższa od punktu topnienia układu. Powstały produkt zawiera mniej niż 1 % wilgoci, ma dobrą twardość i dobrze magazynuje się luzem oraz w workach.

Proces Red Sun

Chińska firma Red Sun Chemical Co.Ltd. z Shandongu opatentowała i skomercjalizowała nowy, uproszczony proces wytwarzania nawozu NPK zawierającego siarkę. Technologia ma mniejsze wymagania w odniesieniu do jakości surowców, a także mniejsze nakłady inwestycyjne i koszty ruchowe. W konwencjonalnym procesie nawóz NPKS otrzymuje się przez mieszanie siarczanu amonu i fosforanu amonu, mocznika, azotanu amonu lub innych składników azotowo-fosforowych w etapie granulacji. Siarczan potasu otrzymuje się zwykle w reakcji KCl z kwasem siarkowym (proces Mannheim), a fosforan amonu – w reaktorze rurowym z kwasu fosforowego o stężeniu powyżej 45 % P_2O_5 . W procesie Red Sun produkcja siarczanu potasu i fosforanu amonu jest zintegrowana w jednej instalacji. Proces obejmuje cztery etapy: konwersję, reakcję, neutralizację i granulację. W procesie konwersji

chlerek potasu reaguje z kwasem siarkowym na wodorosiarczan potasu, do którego bezpośrednio dodawany jest kwas fosforowy o stężeniu 20 % P_2O_5 . Wytworzoną zawiesinę neutralizuje się amoniakiem do pH 6-7 w reaktorze rurowym. Zneutralizowaną zawiesinę poddaje się suszeniu rozpryskowemu z równoczesną granulacją otrzymując nawóz NPKS zawierający ponad 12 % siarki.

Proces USP

Nowy proces wytwarzania nawozów mocznikowo-fosforanowych, opracowany, przez Armines (Ecole des Mines de Paris)/Transvalor i Grande Paroisse, polega na działaniu na fosforyty mieszaniną kwasu siarkowego z mocznikiem w instalacjach typowych superfosfatu prostego. Otrzymuje się nawóz azotowo-fosforowy typu 20–10–0, który może być stosowany do produkcji nawozu NPK. Mieszanina mocznika z kwasem siarkowym okazała się doskonałym reagentem do rozkładu fosforytów z otrzymywaniem moczniiko-superfosfatu. Mocznik jest mieszany z kwasem siarkowym i wodą w stosunku molowym 3,6:1:1. Reakcja jest egzotermiczna i temperatura mieszalnika jest utrzymywana poniżej 80 °C, aby uniknąć rozkładu mocznika. Tak przygotowaną mieszaninę miesza się ze zmielonym fosforytem. Produkt z mieszalnika łopatkowego przechodzi do obrotowego reaktora rurowego. Otrzymuje się produkt pylisty, który może być stosowany do produkcji nawozów NPK.

Proces produkcji NPK firmy Fisons

Instalacja na Wytwórni NPK II wybudowana została w oparciu o licencję firmy angielskiej „Fisons” i oddana do eksploatacji na początku lat 90-tych. Na instalacji tej można produkować MAP (fosforan jednoamonowy) i nawozy wieloskładnikowe NPK. Do produkcji MAP używany jest reaktor rurowy, który wykonany jest ze stali kwasoodpornej i umieszczony na szczycie wieży rozpyłowej. Jest on zasilany stężonym kwasem fosforowym oraz ciekłym amoniakiem. W wyniku reakcji powyższych reagentów powstaje fosforan jednoamonowy (MAP-monoammonium phosphate) o składzie przybliżonym 10,5% N i 54% P_2O_5 . Podczas opadania MAP-u w wieży rozpyłowej następuje jego ochłodzenie powietrzem w przeciwnym kierunku, z jednoczesnym odparowaniem wody z układu. Produkt może być kierowany do magazynu lub zastosowany bezpośrednio jako półprodukt do wytworzenia NPK.

Zasada procesu otrzymywania nawozów wieloskładnikowych metodą Fisons polega na zmieszaniu w granulatorze bębnowym surowców sypkich (MAP, KCl, siarczan amonu, magnezyt, mikroelementy) i zawrotu w odpowiednim dla danego rodzaju nawozu stosunku

wobec gazowego amoniaku, kwasu siarkowego i roztworów poabsorpcyjnych (ścieki). W wyniku reakcji amoniaku z kwasem siarkowym powstaje siarczan amonu, który razem ze ściekami stanowi lepiszcze łączące wszystkie stałe składniki nawozu. Warunkiem prawidłowego prowadzenia procesu granulacji jest stabilne utrzymywanie założonych (zadanych) parametrów ruchowych instalacji. Korekty w procesie granulacji prowadzi się przez zmiany dozowań do granulatora wody - ścieków, kwasu siarkowego i amoniaku oraz przez zmiany ilości zawrotu. Gorący (temp. około 70-90°C) zgranulowany produkt po wyjściu z granulatora powinien zawierać około 2% wilgoci. Właściwe pH reguluje się stosunkiem amoniaku do kwasu siarkowego. Następnie nawóz przesuwa się grawitacyjnie do suszarni bębnowej, w której suszony jest współprądowo mieszanką gorącego powietrza i spalin. Granulat po suszarni zawierający ok. 0,8% wilgoci, podawany jest na sita gorące, na których oddzielane jest podziarno od nadziarna i frakcji właściwej. Nadziarno i frakcja właściwa kierowane są do chłodnicy bębnowej, w której chłodzone są powietrzem do temp. 55°C. Następnie kierowane są na sita produktu, na których ostatecznie zostaje oddzielona frakcja właściwa od nadziarna jak również wytworzonego podczas transportu i chłodzenia - podziarna. Frakcja właściwa produktu końcowego transportowana jest do obrotowego bębna powlekającego, gdzie natryskiwana jest substancją powlekającą, chroniącą produkt przed działaniem wilgoci z powietrza oraz zapobiegającą zbrylaniu się nawozu. Gotowy nawóz kierowany jest do magazynu.

5.8.2.4.Charakterystyka technologii wytwarzania nawozów typu NPK w ZCh „Police” S.A.

5.8.2.4.1.Wytwórnia NPK. Technologia oparta o pulpę MAP

Stosowana w Z.Ch. „POLICE” SA technologia produkcji nawozów wieloskładnikowych NPK oparta jest na licencji technologii niemieckiej firmy Dorr-Oliver. Instalację do produkcji NPK zaprojektowano również według licencji Dorr-Oliver i uruchomiono w 1974 roku. Składa się ona z dwóch ciągów produkcyjnych o założonej zdolności projektowej 2 x 800 t nawozów/dobę. Proces wytwarzania granulowanych kompleksowych nawozów NPK składa się z następujących etapów:

Wytworzenie pulpy MAP

Pulpę fosforanu jednoamonowego MAP otrzymuje się w procesie neutralizacji kwasu fosforowego gazowym amoniakiem w reaktorze, tzw. saturatorze. Proces neutralizacji prowadzi się do momentu uzyskania stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ o wartości ok. 1,0.

Zmieszanie pulpy MAP z zawrotem i pozostałymi reagentami.

Operację tę przeprowadza się w dwóch bliźniaczych mieszalnikach - granulacjach, w których zachodzą procesy granulacji. Matryca zawrotu wraz z pozostałymi surowcami sypkimi – solą potasową, magnezem, wypełniaczami i mikroelementami oblewana jest pulpą podawaną z saturatora. Pulpa fosforanów amonowych w układzie granulującym spełnia zadanie lepiszcza spajającego wszystkie składniki w jednorodną masę.

Suszenie granulatu.

Wilgotna zgranulowana masa nawozowa opuszczająca mieszalniki poddawana jest suszeniu w suszarni obrotowej z współprądowym przepływem gorącego powietrza. Temperatura suszenia

w suszarni zależy od składu jakościowego formuły nawozowej.

Sortowanie produktu.

Sortowanie wysuszonych granulek odbywa się w węźle frakcjonowania, w skład którego wchodzi: układ sit pierwotnych i układ sit wtórnych. Sita pierwotne oddzielają nadziarno (>5mm) od pozostałych frakcji. Nadziarno kierowane jest do młynów młotkowych w celu rozdrobnienia, skąd podawane jest na taśmociąg zawrotu. Frakcja (<5mm) po sitach pierwotnych spada grawitacyjnie na sita wtórne, gdzie następuje rozdzielanie produktu (2-5mm) od podziarna (<2mm). Podziarno (<2mm) kierowane jest na taśmociąg zawrotu.

Chłodzenie produktu końcowego.

Granule o właściwych rozmiarach (frakcja 2-5 mm) podawane są do chłodnicy obrotowej, w której przeciwprądowo schładzane są powietrzem.

Powlekanie produktu końcowego.

Przed odprowadzeniem na magazyn produkt powlekany jest środkiem antyzbrylającym zabezpieczającym nawóz przed wpływem wilgoci i zbrylaniem. Dysze rozpraszające substancję powlekającą umieszczone są na wylocie chłodnicy obrotowej.

Układ absorpcji oparów i pyłów.

Węzeł ten zbudowany jest z układu cyklonów i płuczek (płuczka oparów, płuczki pierwotne i płuczki wtórne) mający na celu ograniczenie emisji oraz strat gazowego amoniaku i pyłu nawozowego. Z gazów odlotowych z suszarni i chłodnicy oddzielane są pyły, które trafiają

z powrotem do procesu. Opary, gazy, pyły z saturatora i granulatorów oraz pozostałe pyły z suszarni absorbowane są w cyrkulującym roztworze zwrotnym.

Węzeł magazynowania produktu końcowego.

Nawóz spełniający wymagania jakościowe odsyłany jest systemem taśmociągów do magazynu na halde, bądź bezpośrednio do pakowni.

Podstawy fizykochemiczne głównych procesów

Sterowanie procesem produkcyjnym wytwarzania nawozów wieloskładnikowych, wymaga znajomości fizykochemii prowadzonego procesu. Jest to niezbędny warunek, który musi być spełniony, aby można było uzyskać dobry produkt.

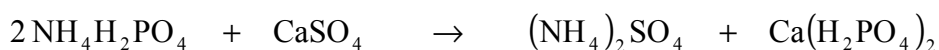
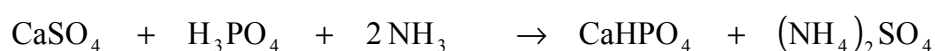
Proces saturacji

Wytworzenie pulpy fosforanu amonowego (MAP-u)

Pulpa nawozowa powstaje w wyniku reakcji zobojętniania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego gazowym amoniakiem (równania reakcji podano w podrozdziale 5.8.2.2. Do środowiska reakcji na ogół dodawany jest również kwas siarkowy, którego rozcieńczanie i neutralizacja amoniakiem są procesami silnie egzotermicznymi i umożliwiają utrzymanie odpowiednio wysokiej temperatury układu reakcyjnego. Wytworzony w wyniku reakcji siarczan amonu spełnia rolę lepiszcza niezbędnego w późniejszym procesie granulacji. Fosforan dwuwapniowy, trzeciorzędowe fosforany żelaza i glinu są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast rozpuszczają się w cytrynianie amonu. W zależności od jakości kwasu fosforowego zastosowanego do procesu saturacji, będzie zmieniała się w pulpie zawartość procentowa soli fosforowych w przeliczeniu na suchą masę. Skład pulpy tj. zawartość w niej fosforanów amonu, jest zależny od stosunku molowego amoniaku do kwasu fosforowego. Obniżenie się wartości stosunku molowego amoniaku do kwasu fosforowego oznacza, że w pulpie wzrasta zawartość fosforanu jednoamonowego, a zatem zwiększa się zawartość P_2O_5 w stosunku do zawartości jonów NH_4^+ . Wzrost wartości stosunku molowego oznacza, że w pulpie rośnie zawartość fosforanów zasobnych w azot w postaci fosforanu dwuamonowego. Przy dalszym wzroście wartości stosunku molowego (powyżej 1,0) obserwuje się w saturatorze wzrost prężności par amoniaku nad pulpą, gdyż gazowy amoniak nie reaguje z fosforanem dwuamonowym w tych warunkach. Przy stosunku molowym $NH_3/H_3PO_4 = 0,9$, przy którym występuje niedomiar jonu amonowego w ilości potrzebnej do wytworzenia fosforanu jednoamonowego ($NH_4H_2PO_4$), wartość pH roztworu pulpy wynosi 2,9. Natomiast przy stosunku molowym o wartości 1,0, przy którym tworzy się MAP, wartość pH sięga 4,5.

Regulacja składu nawozu poprzez dozowanie kwasu siarkowego

Wprowadzenie kwasu siarkowego do pulpy w saturatorze powoduje powstanie w niej siarczanu amonu, dzięki czemu wzrasta zawartość azotu w pulpie, a w konsekwencji w nawozie. Przyrost zawartości azotu jest okupiony spadkiem zawartości P_2O_5 . Kwas siarkowy pełni w ten sposób funkcję regulatora składu nawozów. Siarczan amonu powstaje również w sposób niekontrolowany w przypadku doprowadzenia do saturatora kwasu fosforowego zawierającego nieprzereagowany kwas siarkowy i zawiesinę w ilości przekraczającej dopuszczalny poziom. Siarczan wapnia zawarty w zawiesinie ulega procesowi konwersji do fosforanu wapnia, a uwolniony w ten sposób jon SO_4^{2-} wiąże jony NH_4^+ w myśl zachodzących reakcji:



Proces konwersji siarczanu wapnia jest powolny, gdyż szybciej powstają uwodnione formy fosforanów wapnia, żelaza i glinu ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$ i $AlPO_4 \cdot 2H_2O$). Proces wytwarzania pulpy, zachodzące zjawiska i substancje są takie same jak przy pulpie do nawozów typu NP (rozdział 5.8.2.2.).

Nawozy NPK(MgS) produkowane na pulpie MAP

Proces wytwarzania granulowanego nawozu według technologii Dorr-Oliver składa się z następujących etapów:

- wytworzenie pulpy w saturatorze,
- granulacja w mieszalnikach-granulatorach,
- suszenie wilgotnych granulek w suszarni obrotowej,
- sortowanie wysuszonych granulek na sitach pierwotnych i wtórnych,
- chłodzenie produktu powietrzem,
- powlekanie produktu środkiem antyzbrylającym,
- absorpcja oparów i pyłów.

W wyniku reakcji kwasów fosforowego i siarkowego z amoniakiem powstaje pulpa fosforanu amonowego MAP w reaktorze-saturatorze. Pulpa ta następnie transportowana jest do granulatorów-mieszalników. Tam mieszana jest z zawrotem (zawracanym podziarnem, zmielonym nadziarnem, pyłem i produktem właściwym), solą potasową, mikro-elementami oraz wypełniaczem tworząc granulki nawozu (w procesie granulacji). Podczas wytwarzania

niektórych formuł nawozowych doprowadza się amoniak gazowy bezpośrednio do mieszalników. Reakcja amoniaku z kwasem fosforowym jest silnie egzotermiczna. Wydzielające się ciepło reakcji neutralizacji powoduje odparowanie wody w saturatorze. W saturatorze i mieszalnikach wytwarzane jest podciśnienie dzięki pracy wentylatora, który wyciąga z nich opary i gazy, a następnie kieruje je do płuczki oparów. Wilgotne granulki opuszczające mieszalnik przechodzą do suszarni, gdzie w kontrolowanych warunkach temperatury i przepływu powietrza są suszone do minimalnej zawartości wilgoci. Wyszuszone granulki opuszczające suszarnię podawane są na przenośnik taśmowy, a następnie do przenośnika kubelkowego, z którego kierowane są na sita pierwotne i wtórne. Na sitach następuje rozdzielanie granulatu na nadziarno, produkt i podziarno. Podziarno i produkt o rozmiarach właściwych z sit pierwotnych kierowane są na sita wtórne, a nadziarno jest odprowadzane na młyny młotkowe. Na sitach wtórnych następuje oddzielenie produktu od podziarna, które kierowane jest do obiegu zawrotu (na taśmociąg zawrotu). Jednym z czynników warunkujących prawidłowy przebieg procesu granulacji jest odpowiednia ilość zawrotu krążącego w układzie, toteż część produktu po sitach wtórnych (frakcja 2-5 mm) zawracana jest na taśmociąg zawrotu. Produkt podawany jest do przeciwprądowej chłodnicy obrotowej w celu wychłodzenia. Na wyjściu z chłodnicy umieszczone są dysze rozpyłowe, którymi rozprawdza się środek powlekający. Powleczony materiał opuszczający chłodnicę, transportowany jest przenośnikiem kubelkowym na wagę taśmową, z której przesypuje się na przenośniki taśmowe odprowadzające nawóz do pakowni bądź magazynu. Gazy odlotowe z suszarni wyciągane przy pomocy wentylatora suszarni i powietrze z miejsc o dużym zapyleniu wyciągane przy pomocy wentylatora ogólnego odpylania kierowane są przez cyklony suszarni i ogólnego odpylania do płuczek. Gazy opuszczające płuczki, przed odprowadzeniem ich do komina, przechodzą przez separator porywanych cząstek. Natomiast powietrze i pyły opuszczające chłodnicę wyciągane są przy pomocy wentylatora chłodnicy, a następnie kierowane przez cyklon chłodnicy, do płuczek. Pył zebrany w cyklonach spada grawitacyjnie na przenośnik taśmowy zawrotu i miesza się ze strumieniem recyrkulującym, zasilającym mieszalnik-granulator. Amoniak, pyły i gazy (np. fluorowodór) powstające podczas wytwarzania nawozów są wychwytywane w procesie absorpcji. Pyły o większych rozmiarach cząstek wychwytywane są przez cyklony, a pozostałe w odpowiednich płuczkach. Gazy oczyszczane są dwustopniowo, najpierw w procesie absorpcji pierwotnej, w której usuwa się większość zanieczyszczeń gazu, a następnie w procesie absorpcji wtórnej, gdzie usuwana jest reszta pyłów i gazów. W procesie produkcji nawozów typu NPK, wartość stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ w saturatorze powinna być utrzymywana na poziomie około

1. Przy tej wartości prężność par amoniaku nad roztworem w saturatorze jest na tyle niska, że nie jest konieczne dodawanie kwasu fosforowego do roztworu absorpcyjnego w celu neutralizacji amoniaku. Natomiast w procesie wytwarzania nawozów typu PK - z zastosowaniem pulp superfosfatowych wydzielają się w głównej mierze z suszarni gazy zawierające fluorowodór i nieznaczne ilości chlorowodoru. W wyniku tego odczyn roztworu absorpcyjnego jest kwaśny. Wtedy do zbiornika roztworu doprowadza się amoniak, potrzebny do neutralizacji kwasów o silnych właściwościach korozyjnych. Absorpcja amoniaku i pyłów w roztworze powoduje, że jego gęstość wzrasta. Istotne jest więc utrzymanie jej na właściwym poziomie, poprzez ciągle odprowadzanie jego części (do saturatora drugiego ciągu nawozowego lub do reaktora kwasu fosforowego) i równoczesne uzupełnianie pozostałej reszty wodą. Oczyszczone gazy kierowane są przez separator, do komina.

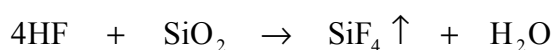
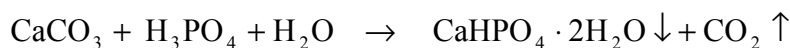
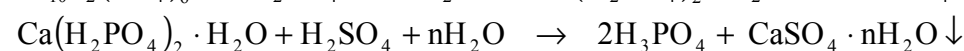
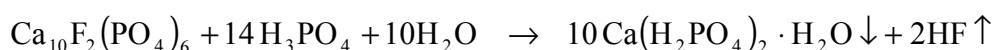
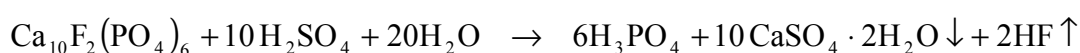
5.8.2.4.2. Wytwórnia NPK I. Technologia oparta o pulpy superfosfatowe MSP lub TSP

Instalacja technologiczna NPK I w swej konstrukcji i układzie aparaturowym przeznaczona jest do wytwarzania nawozów wieloskładnikowych metodą Dorr-Oliver. Według niej nawozy NPK produkuje się granulując pulpę fosforanów amonowych (wytworzoną w reaktorze-saturatorze z kwasu ortofosforowego (42% P_2O_5), gazowego amoniaku i kwasu siarkowego) z chlorkiem potasu i zawrotem w granulatorach typu „blunger”. W zależności od formuły produkowanego nawozu ustalane są proporcje dozowanych reagentów – NH_3 , H_3PO_4 , KCl. Nawóz z granulatorów suszy się w suszarni obrotowej, następnie segreguje, kruszy nadziarno, które wraz z podziarnem i pyłami stanowi zawrót. Frakcję właściwą po ochłodzeniu w chłodnicy obrotowej odsyła się do magazynu. W przypadku produkcji nawozów o uboższych składach, zwłaszcza w azot niezbędnym jest dodawanie półproduktów nie zawierających azotu (superfosfat pojedynczy pylisty – SSP) lub surowców pełniących rolę wypełniaczy (magnezyt Rolmag 30, nawozowy węglan wapnia). Metoda ta wymaga więc dodatkowych środków finansowych związanych z zakupem różnych wypełniaczy, co zasadniczo podwyższa koszty produkcji omawianych nawozów.

Rozwiązaniem interesującym z ekonomicznego punktu widzenia, jest zastosowanie w procesie produkcji nawozów o ubogich składach obok standardowej pulpy fosforanów amonowych, pulp superfosfatowych MSP/TSP, bądź tylko pulp MSP/TSP. Instalacja technologiczna NPK I nie posiada węzła umożliwiającego wytworzenie pulp MSP/TSP. Wszelkie konieczne wymagania konstrukcyjne i technologiczne w zakresie wytwarzania pulp

MSP/TSP spełnia II Wytwórnia Kwasu Fosforowego. Gotowa pulpa przesyłana jest układem rurociągów do reaktora-saturatora lub granulatorów ciągu technologicznego NPK I i dalej przetwarzana do pożądanej formuły nawozu.

Zawiesina MSP jest pulpą superfosfatową o składzie pośrednim, pomiędzy superfosfatem pojedynczym, a potrójnym. Stanowi mieszaninę fosforanów jedno- i dwuwapniowych oraz siarczanu wapnia w nasyconym roztworze wyżej wymienionych soli i wolnego kwasu fosforowego. Zastosowanie kwasu siarkowego pozwala zwiększyć liczbę faz stałych w pulpie, bowiem powstają różne formy siarczanu wapnia – anhydryt, półwodzian i dwuwodzian, które stanowią balast. Pulpę MSP otrzymywana jest przez działanie mieszaniną kwasów: fosforowego (ok. 30-40% P₂O₅) i siarkowego (ok. 94% H₂SO₄) na surowiec fosforonośny (np. fosforyt Tunezja) w temperaturze ok. 85 - 95°C. Rozkład fosforytu przebiega w pulpie. Reakcje chemiczne zachodzące w procesie tworzenia pulpy bieżą równolegle:



Reakcjom tym towarzyszy dodatkowo tworzenie się fosforanów i/lub fluorokrzemianów metali stanowiących domieszki w surowcu fosforonośnym.

Skład pulpy MSP:

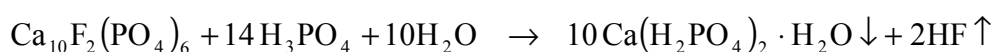
P ₂ O ₅ całkowite	22 – 35 % (w zależności od produkowanej formuły nawozowej)
Wolne kwasy (w przel. na P ₂ O ₅)	9 – 14 %
Zawartość części stałych	72 – 75 %
Gęstość	1,57 – 1,75 kg/dm ³

Zawartość w pulpie MSP P_2O_5 całkowitego w przeliczeniu na suchą masę określa się na poziomie 30-46%. W produkcji pulpy MSP w przeciwieństwie do produkcji pulpy TSP stosuje się obok ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (30-40 % P_2O_5) stężony kwas siarkowy. Do środowiska reakcji zasypywany jest fosforyt w określonych ilościach i odstępach czasowych. Takie postępowanie ma zapewnić wysoki stopień przereagowania surowców. Dodawana jest także substancja przeciwpienna, gdyż zachodzącym reakcjom towarzyszy tworzenie się obfitej piany, utrudniającej prawidłowe mieszanie w reaktorze. Udział fazy stałej (tzw. części stałe) w pulpie zależy głównie od stężenia zastosowanego kwasu fosforowego i został określony na poziomie ok. 72-75% m/m. Konieczne jest utrzymywanie temperatury pulpy na poziomie 85 – 95°C, aby jej konsystencja pozostawała płynna, co ma istotne znaczenie dla omawianego procesu produkcji nawozów, jak i dla układu transportującego pulpę do Instalacji NPK I. W zależności od składu produkowanej formuły nawozowej korygowane są średnie parametry końcowe pulpy MSP, tak więc dozowania surowców do jej produkcji – przepływy kwasów H_3PO_4 , H_2SO_4 i nadawy fosforytu określa się w oparciu o dane zawarte w tabelach dozowań.

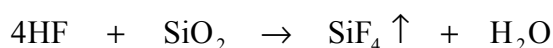
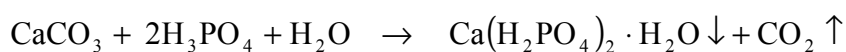
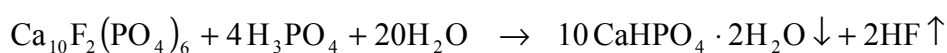
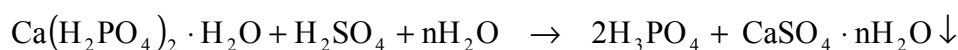
Chemizm procesu wytwarzania pulpy superfosfatowej TSP o zmiennym składzie do produkcji nawozów bezazotowych (PK)

Pulpa superfosfatu potrójnego – TSP jest zawiesiną fosforanu jednowapniowego. Jej otrzymywanie polega na rozłożeniu surowca fosforonośnego (np. fosforyt Tunezja) wodnym roztworem kwasu fosforowego (ok. 38-40% P_2O_5) w temperaturze ok. 85 - 95°C.

Podstawową reakcją chemiczną jest rozkład fluoroapatytu kwasem ortofosforowym:



Równolegle przebiegają pozostałe reakcje chemiczne, biorące udział w tworzeniu pulpy,



oraz szereg innych reakcji, w których produktami są fosforany i/lub fluorokrzemiany metali stanowiących zanieczyszczenia w surowcu fosforowym.

W rezultacie otrzymuje się zawiesinę zawierającą głównie fosforan jednowapniowy, niewielką ilość fosforanu dwuwapniowego, domieszki fosforanów żelaza, glinu, magnezu, siarczan wapnia pochodzący z reakcji kwasu siarkowego obecnego w kwasie fosforowym z fosforytem oraz nieprzereagowany surowiec fosforonośny w nasyconym względem fosforanów rozcieńczonym roztworze kwasu fosforowego. W odróżnieniu od pulpy MSP – pulpa TSP nie zawiera dużej ilości balastu w postaci siarczanu wapnia.

Tylko w pierwszym momencie po zmieszaniu kwasu fosforowego ze zmielonym fosforytem reaguje czysty kwas fosforowy. Z chwilą powstania pierwszych kryształów $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozkład surowca fosforowego następuje w roztworach bliskich nasycenia fosforanem jednowapniowym. Stwierdzono, że wokół ziaren surowca fosforowego tworzy się otoczka zbudowana z kryształów wytrącającego się fosforanu wapniowego, która utrudnia dostęp roztworu do nierozłożonego jeszcze surowca i tym samym hamuje reakcję jego rozkładu. Należy unikać stosowania rozcieńczonego kwasu fosforowego do produkcji pulpy TSP, gdyż w roztworach nasyconych fosforanem dwuwapniowym, tworzy się otoczka o grubości od 1 do 6μ , bardzo ściśle przylegająca do ziaren surowca fosforowego, dlatego szybko następuje niemal całkowite zahamowanie reakcji rozkładu. Przy stosowaniu kwasu fosforowego o wyższym stężeniu roztwór jest nasycony fosforanem jednowapniowym, tworzącym wprawdzie otoczkę znacznie grubszą (od 40 do 100μ), ale bardziej porowatą, a więc nie wpływającą tak hamująco na przebieg reakcji rozkładu.

W roztworach nasyconych fosforanem jednowapniowym rozkład surowca fosforowego przebiega z dużo większą szybkością niż w roztworach nasyconych fosforanem dwuwapniowym. Szybkość rozkładu zwiększa się ze wzrostem temperatury. Maksymalną szybkość rozkładu w każdej temperaturze uzyskuje się przy stosowaniu roztworów zawierających 46-48% P_2O_5 .

Skład pulpy TSP:

P_2O_5 całkowite	31 – 35 %
Wolne kwasy (w przel. na P_2O_5)	11 – 14 %
Zawartość części stałych	72 – 75 %
Gęstość	1,6 – 1,75 kg/dm^3

Udział fazy stałej w pulpie zależy głównie od stężenia zastosowanego kwasu fosforowego, a jej skład jakościowy i ilościowy od rodzaju surowca fosforowego. Dobór proporcji masowych reagentów przeprowadza się zgodnie z równaniami podstawowych reakcji. Zawartość procentową P_2O_5 całkowitego w pulpie, którą ustala się na poziomie

46-48% w przeliczeniu na suchą masę, reguluje się stosunkiem ilości użytego kwasu fosforowego (o odpowiednim stężeniu) do ilości surowca fosforonośnego.

Granulacja

Warunkiem prawidłowego prowadzenia procesu granulacji jest osiągnięcie i utrzymanie stałych wartości parametrów. Właściwe warunki granulacji można korygować, jeżeli jest to konieczne, przez zmianę własności pulpy w procesie saturacji, przez dodatek roztworu poabsorbpcyjnego (ścieków), wody chłodniczej, pary wodnej, kwasu siarkowego i amoniaku do saturatora. Drugi sposób regulacji pracy granulatora (w celu zachowania stabilnych warunków) polega na nieznacznej zmianie wielkości wprowadzanego strumienia zawrotu do granulatora.

Sposób wytwarzania granulowanych nawozów niskoazotowych oraz nawozów PK z zastosowaniem pulpy superfosfatowej MSP lub mieszaniny pulp MAP/MSP.

W procesie produkcji nawozów o niskiej zawartości azotu (np. NPK 2-20-20; NPK 4-20-20; NPKMgS 4-12-32-2-4; NPKMg 5-16-24-4) stosuje się zarówno pulpę fosforanu amonu MAP jak i pulpę superfosfatową MSP. Pulpę MAP przygotowuje się według standardowego schematu w reaktorze-saturatorze ciągu nawozowego NPK. Jednocześnie do granulatorów doprowadza się transportowaną układem rurociągów pulpę MSP przygotowaną w Wytwórni Kwasu Fosforowego. Obie pulpy dozuje się w określonym dla danej formuły nawozu stosunku. Podawanie pulpy MSP bezpośrednio do granulatorów z pominięciem saturatora, spowodowane jest występowaniem w niej dużej ilości fosforanu jednowapniowego, który w obecności amoniaku może przechodzić w nieprzyswajalne fosforany trójwapniowe. W procesie produkcji nawozów nie zawierających azotu i o niskiej zawartości P_2O_5 (np. PKCaMgS 15-24-12-6-3) stosuje się tylko pulpę MSP, którą przesyła się z Wytwórni Kwasu Fosforowego do reaktora-saturatora ciągu granulacyjnego NPK. Saturator w tym przypadku pełni rolę zbiornika buforowego, skąd pulpa podawana jest swobodnie do węzła granulacji. Gromadzenie pulpy w saturatorze pozwala na stabilne prowadzenie procesu granulacji oraz uniknięcie niedogodności powstałych w przypadku wahań przepływu lub krótkotrwałych przerw w podawaniu pulpy. Temperatura pulpy w saturatorze powinna być utrzymana na poziomie 80-95°C, dlatego doprowadza się dyszami amoniaku (pełniącymi rolę sond parowych w saturatorze) gorącą parę wodną 0,5 MPa, umożliwiającą utrzymanie pożądanej temperatury pulpy. Spadek temperatury pulpy poniżej 80°C powoduje jej zgęstnienie, a dalsze obniżanie temperatury – zestalenie. Natomiast wzrost temperatury pulpy

w saturatorze powyżej 95-100°C może powodować ograniczenie zdolności układu do granulowania. Pulpa MSP jako mieszanina niejednorodna posiada tendencję do rozwarstwiania. Części stałe w pulpie ulegają sedymentacji, mogącej przyczynić się do zablokowania króćców odprowadzających pulpę i do „zarastania” saturatora. Rozwiązaniem umożliwiającym zapobieżenie takim komplikacjom jest mieszanie pulpy w saturatorze za pomocą mieszadła umieszczonego przy dnie saturatora. Poziom pulpy w saturatorze powinien mieścić się w granicach 1,5-3m. W procesie granulacji pulpa MSP lub mieszanina pulp MAP/MSP wprowadzana jest do granulatorów-mieszalników wraz ze strumieniem zawrotu. Zawrót stanowi produkt o rozmiarach właściwych, zmielone nadziarno, podziarno i pyły, których cząstki nawilżane są zawiesiną MSP, dzięki czemu następuje formowanie się granul nawozu. Do mieszalników doprowadza się także sól potasową, kredę i/lub magnezyt w ilościach zależnych od formuły otrzymywanego nawozu. Wprowadzenie do układu kredy i/lub magnezytu ma na celu neutralizację występujących w zawieszynie MSP, a następnie w nawozie wolnych kwasów. Ich zawartość w pulpie (w przeliczeniu na P_2O_5) waha się od 9 do 14%, a w nawozie nie powinna przekraczać wartości 3%. Kreda i/lub magnezyt oprócz działania neutralizującego kwasowy charakter układu, pełnią rolę czynnika regulującego stopień granulacji masy nawozowej. Należy jednak zaznaczyć, że we wprowadzonej technologii produkcji nawozów z zastosowaniem pulpy MSP, substancje te nie stanowią „wypełniaczy”, czy balastu niezbędnych przy produkcji nawozów o składach uboższych. W tym przypadku takie zadanie pełni zawierający się w pulpie MSP kłopotliwy do zagospodarowania siarczan wapnia. Ilości dozowanych do granulatora mediów – pulpy, soli potasowej, kredy i/lub magnezytu zależą od formuły produkowanego nawozu oraz obciążenia (wydajności) ciągu granulacyjnego NPK i określone są w tabelach dozowań. Istnieje możliwość wprowadzania bezpośrednio do granulatorów przez dno gazowego amoniaku, który reaguje z wolnymi kwasami do fosforanów jednoamonowych. Tą drogą można wytwarzać formuły niskoazotowe, gdyż ilość uzyskanego tą drogą azotu jest niewielka (do 3%). W przypadku wytwarzania nawozów o niskiej zawartości P_2O_5 w stosunku do K_2O wprowadza się do układu duże ilości soli potasowej, co wymaga zastosowania wody jako środka wspomagającego granulację. Stosunek masy zawrotu do masy odprowadzanego suchego produktu zależy od zawartości wody w pulpie, ilości odparowanej wody w suszarni oraz od wilgotności produktu końcowego. Z mieszalnika wilgotny granulat przesypuje się do suszarni. Istotną sprawą w procesie produkcji nawozów z zastosowaniem pulpy MSP jest przestrzeganie reżimu temperatur w procesie suszenia. Temperatura gazów na wlocie do suszarni powinna zapewnić wilgotność suchego produktu nie większą niż 5% H_2O i zawierać

się w granicach 250-350°C na wlocie, a na wylocie 75-85°C. Przekroczenie temperatury gazów powyżej poziomu 90-95°C na wylocie z suszarni sprawia, że następuje niepożądane uwalnianie wody krystalizacyjnej z uwodnionych form fosforanów i siarczanów wapnia, których zawartość w formułach nawozów nisko- lub bezazotowych jest wysoka. Proces ten powoduje pogorszenie właściwości otrzymywanego granulatu. Z suszarni nawóz podawany jest przenośnikiem kbelkowym na sita pierwotne oddzielające nadziarno, a następnie na sita wtórne w celu oddzielenia podziarna. Nadziarno z sit pierwotnych zostaje rozdrobnione w młynach i wraz z pyłami z układu odpylania, podziarnem oraz częścią frakcji właściwej zawracane jest do granulatorów stanowiąc zawrót. Frakcja właściwa przechodzi przez chłodnicę obrotową, w której traci ciepło (do temperatury otoczenia). Wyższa temperatura nawozu mogłaby przyczynić się do pogorszenia właściwości mechanicznych nawozu (higroskopijność, słaba odporność mechaniczna nawozu, zbrylanie).

W procesach granulacji i suszenia następuje wydzielanie z masy nawozowej do fazy gazowej części fluoru w postaci HF i SiF₄, a także niewielkich ilości chlorowodoru z chlorku potasu. Zostają one usunięte z gazów w płuczkach oparów i płuczkach pierwotnych, w których medium absorpcyjnym jest woda z dodatkiem amoniaku.

Procesy granulacji, suszenia i przesiewania w przypadku produkcji nawozów na bazie pulpy MSP przebiegają tak samo i w tych samych aparatach jak podczas standardowej produkcji nawozowej, zatem obsługa tych urządzeń powinna przebiegać zgodnie z instrukcją produkcji nawozów NPK.

Sposób wytwarzania granulowanych nawozów fosforowo-potasowych (PK) z zastosowaniem pulpy superfosfatowej TSP

Nawozy PK (np. 21-32, 25-25) produkowane są przy użyciu pulpy TSP, którą przesyła się z II Wydziału Kwasu Fosforowego do reaktora-saturatora ciągu granulacyjnego NPK I. Saturator w tym przypadku pełni rolę zbiornika buforowego, skąd pulpa podawana jest swobodnie do węzła granulacji. Gromadzenie pulpy w saturatorze pozwala na stabilne prowadzenie procesu granulacji oraz uniknięcie niedogodności powstałych w przypadku wahań przepływu lub krótkotrwałych przerw w przepływie pulpy z Zakładu Kwasu Fosforowego do Zakładu Nawozów. Temperatura pulpy w saturatorze powinna być utrzymana na poziomie 85-95°C, dlatego doprowadza się dyszami amoniaku (pełniącymi rolę sond parowych w saturatorze) gorącą parę wodną 0,5 MPa, umożliwiającą utrzymanie pożądanej temperatury pulpy. Spadek temperatury pulpy poniżej 80°C powoduje jej

zgestnienie, a dalsze obniżanie temperatury – zestalenie. Natomiast wzrost temperatury pulpy w saturatorze powyżej 95-100°C może powodować ograniczenie zdolności układu do granulowania. Zatem temperatura pulpy w saturatorze może być jednym z parametrów umożliwiających sterowanie procesem granulacji. Pulpa TSP jako mieszanina niejednorodna posiada tendencję do rozwarstwiania. Części stałe w pulpie ulegają sedymentacji, mogącej przyczynić się do zablokowania króćców odprowadzających pulpę i do „zarastania” saturatora. Rozwiązaniem umożliwiającym zapobieżenie takim komplikacjom jest mieszanie pulpy w saturatorze za pomocą mieszadła umieszczonego przy dnie saturatora. Poziom pulpy w saturatorze powinien mieścić się w granicach 1,5-3m.

W procesie granulacji pulpa TSP wprowadzana jest do granulatorów-mieszalników wraz ze strumieniem zawrotu. Zawrót stanowi produkt o rozmiarach właściwych, zmielone nadziarno, podziarno i pyły, których cząstki nawilżane są zawiesiną TSP, dzięki czemu następuje formowanie się granul nawozu. Do mieszalników doprowadza się także sól potasową, kredę i/lub magnezyt w ilościach zależnych od formuły otrzymywanego nawozu.

Wprowadzenie do układu kredy i/lub magnezytu ma na celu neutralizację występujących w zawieszynie TSP, a następnie w nawozie wolnych kwasów. Ich zawartość w pulpie TSP (w przeliczeniu na P_2O_5) kierowanej do mieszalników nie może przekroczyć 15%, a w nawozie nie powinna przekraczać wartości 3%. Kreda i/lub magnezyt oprócz działania neutralizującego kwasowy charakter układu, pełnią rolę czynnika regulującego stopień granulacji masy nawozowej. Ilości dozowanych do granulatora mediów – pulpy, soli potasowej, kredy i/lub magnezytu zależą od formuły produkowanego nawozu oraz obciążenia (wydajności) ciągu granulacyjnego NPK i określone są w tabelach dozowań. Stosunek masy zawrotu do masy odprowadzanego suchego produktu zależy od zawartości wody w pulpie, ilości odparowanej wody w suszarni oraz od wilgotności produktu końcowego. Z mieszalnika wilgotny granulat przesypuje się do suszarni. Istotną sprawą w procesie produkcji nawozów z zastosowaniem pulpy TSP jest przestrzeganie reżimu temperatur w procesie suszenia. Temperatura gazów na wlocie do suszarni powinna zapewnić wilgotność suchego produktu nie większą niż 5% H_2O i zawierać się w granicach 250-350°C, a na wylocie 75-85°C. Przekroczenie temperatury gazów powyżej poziomu 90-95°C na wylocie z suszarni sprawia, że następuje niepożądane uwalnianie wody krystalizacyjnej z uwodnionych form fosforanów i siarczanów wapnia, których zawartość w formułach nawozów fosforowo-potasowych jest wysoka. Proces ten powoduje pogorszenie właściwości otrzymywanego granulatu, np. zawilgocenie, czy sklejanie granul nawozu. Wilgotny, klejący zawrót

przyczynia się do zaklejania instalacji, zwłaszcza sit frakcjonujących, a w konsekwencji zatrzymania instalacji. Z suszarni nawóz podawany jest przenośnikiem kubełkowym na sita pierwotne oddzielające nadziarno, a następnie na sita wtórne w celu oddzielenia podziarna. Istnieje możliwość cyrkulacji granulatu w układzie z pominięciem sit, co jest realizowane głównie w trakcie uruchamiania produkcji. Nadziarno z sit pierwotnych zostaje rozdrobnione w młynach i wraz z pyłami z układu odpylania, podziarnem oraz częścią frakcji właściwej zawracane jest do granulatorów stanowiąc zawrót. Frakcja właściwa przechodzi przez chłodnicę obrotową, w której traci ciepło (do temperatury otoczenia). Wyższa temperatura nawozu mogłaby przyczynić się do pogorszenia właściwości mechanicznych nawozu (higroskopijność, słaba odporność mechaniczna nawozu, zbrylanie). Następnie nawóz kierowany jest na hałdę w magazynie, gdzie nawóz „dojrzewa” (wzrasta zawartość P_2O_5 przyswajalnego, wydziela się CO_2).

W procesach granulacji i suszenia następuje wydzielanie z masy nawozowej do fazy gazowej części fluoru w postaci HF i SiF_4 , a także niewielkich ilości chlorowodoru z chlorku potasu. Zostają one usunięte z gazów w płuczkach oparów i płuczkach pierwotnych, w których medium absorpcyjnym jest woda z dodatkiem amoniaku. Procesy granulacji, suszenia i przesiewania w przypadku produkcji nawozów na bazie pulpy TSP przebiegają tak samo i w tych samych aparatach jak podczas standardowej produkcji nawozowej.

Produkt końcowy

Instalacja technologiczna Wytwórni NPK I pierwotnie zaprojektowana i przeznaczona była do wytwarzania jednego gatunku nawozu. Jednakże zapotrzebowanie rynku na różnorodne nawozy wieloskładnikowe skłoniło do przeprowadzenia modernizacji instalacji i przystosowania jej do produkcji szerokiej gamy produktów.

Grupy produktów

Nawozy wieloskładnikowe produkowane w Wytwórni NPK I wymienione i opisane są w Normie Zakładowej ZN-ZChP-121/02:2001 i sprzedawane są pod zastrzeżonymi nazwami handlowymi:

POLIFOSKA®

Grupa nawozów wieloskładnikowych NPK(MgS) zawierających składniki podstawowe: azot, fosfor, potas oraz magnez o deklarowanej zawartości poniżej 5% MgO i siarkę w postaci

siarczanów rozpuszczalnych w wodzie. Mogą zawierać także inne mikroelementy (np. sód, bor, miedź, cynk, mangan, kobalt, molibden).

POLIFOSKI typu PK są grupą nawozów zawierających jako składniki podstawowe: fosfor i potas. Dodatkowo w niektórych formułach deklaruje się zawartość MgO.

POLIMAG®

Tą nazwą objęta jest grupa nawozów wieloskładnikowych NPKMgS zawierających składniki podstawowe: azot, fosfor, potas oraz magnez o deklarowanej zawartości min. 5% MgO.

Każda z wymienionych grup nawozów posiada wiele gatunków różniących się składami. Gatunki obok nazwy zastrzeżonej posiadają oznaczenia składające się z cyfr i symboli charakterystycznych dla danego składu chemicznego nawozu. W produktach końcowych wytwarzanych w Wytwórni NPK I składniki nawozowe występują w następujących formach:

- azot występuje w formie amonowej pochodzącej z fosforanów amonu oraz siarczanu amonu (wytworzonych w saturatorze),
- fosfor występuje w postaci fosforanów amonu i/lub fosforanu jednowapniowego,
- potas występuje w formie chlorku potasu (soli potasowej),
- magnez występuje w formie węglanu magnezu (magnezytu).

Obecność wszystkich wymienionych składników odżywczych w formułach nawozowych wieloskładnikowych sprawia, że są one atrakcyjniejsze dla rolnictwa niż nawozy jednoskładnikowe (poddawane mieszaniu). Stosowanie kompleksowych nawozów NPK sprzyja obniżeniu kosztów siły roboczej i energii oraz zapewnia właściwą strukturę dawki nawozowej.

5.8.2.4.3. Wytwórnia NPK II

Instalacja w Zakładzie Nawozów na Wydziale NPK II wybudowana została w oparciu o licencję firmy angielskiej „Fisons” i oddana do eksploatacji na początku lat 90-tych. W skład instalacji wchodzi dwie linie produkcyjne A i B o łącznej zdolności produkcyjnej ok. 550 tys. ton rocznie, w zależności od liczby produkowanych gatunków. Od instalacji starszych różni je około trzykrotnie niższy stopień, tak zwanego recyklu, co decyduje o mniejszej energochłonności tych instalacji. Chociaż licencjodawca przewidywał produkcję tylko nawozów NPK typu wiosennego o dużej zawartości azotu, opracowano i wdrożono technologie produkcji całej gamy nawozów NPK(Mg,S) nie wymagających dodatku

mocznika. W 1999 roku opracowano technologię produkcji wieloskładnikowego nawozu typu NPKMgS z mikroelementami o niskiej zawartości chlorków przeznaczonego do zastosowania w ogrodnictwie. Surowcami do produkcji nawozów są: mocznik, kwas siarkowy, amoniak, sól potasowa (chlorek potasu), siarczan amonu, magnezyty, siarczan potasu, mieszanki mikroelementowe. Jako źródło fosforu stosuje się produkowany na tym samym wydziale fosforan jednoamonowy (MAP). Wieloskładnikowe nawozy posiadają zastrzeżoną nazwę „Polifoska” lub „Polimag”.

Otrzymywanie fosforanu jednoamonowego (MAP) – pylistego

Reaktor rurowy wykonany ze stali kwasoodpornej – umieszczony na szczycie wieży rozpyłowej, zasilany jest stężonym kwasem fosforowym oraz ciekłym amoniakiem. W wyniku reakcji powstaje fosforan jednoamonowy. Podczas opadania MAP-u w wieży rozpyłowej następuje jego ochłodzenie powietrzem w przeciwnym kierunku, z jednoczesnym odparowaniem wody z układu. Wieża rozpyłowa posiada naturalny ciąg kominowy. Zawartość wody w produkcji jest zależna od stężenia kwasu fosforowego. Wychłodzony produkt gromadzi się na dnie wieży, zaopatrzonej w zgarniak, w postaci małych zaokrąglonych granulek o średnicy od 0,10 do 0,50 mm. Może on być kierowany do magazynu lub użyty bezpośrednio jako półprodukt do wytworzenia NPK.

Otrzymywanie nawozów wieloskładnikowych

Zasada procesu polega na zmieszaniu w granulatorze bębnowym odpowiednich ilości surowców dla danego rodzaju nawozu i zawrotu wobec gazowego amoniaku, kwasu siarkowego i roztworów poabsorpcyjnych (ścieki). W wyniku reakcji amoniaku i kwasu siarkowego powstaje siarczan amonu, który razem ze ściekami stanowi lepiszcze łączące wszystkie stałe składniki nawozu. Warunkiem prawidłowego prowadzenia procesu granulacji jest osiągnięcie stabilnych parametrów pracy. Korektę warunków granulacji prowadzi się przez dodanie do granulatora wody - ścieków, kwasu siarkowego i amoniaku oraz przez nieznaczną zmianę ilości zawrotu. Granulat po granulatorze powinien zawierać około 2% wilgoci i temp. około 70-90°C. Właściwe pH dla danego rodzaju składu produkowanego nawozu reguluje się stosunkiem amoniaku do kwasu siarkowego. Granulat z granulatora wpada grawitacyjnie do suszarni bębnowej gdzie po dogranulowaniu jest suszony współprądowo mieszanką gorącego powietrza i spalin. Granulat, zawierający ok. 0,8 % wilgoci po suszarni, podawany jest na sita I (tzw. sita gorące), gdzie oddzielana jest frakcja właściwa i nadziarno od podziarna. Nadziarno i frakcja właściwa kierowane są do chłodnicy bębnowej, gdzie chłodzone są

powietrzem do temp. 55°C, następnie kierowane są na sита produktu (tzw. sита zimne), gdzie ostatecznie zostaje oddzielona frakcja właściwa od nadziarna i podziarna mogącego wytworzyć się podczas transportu i chłodzenia. Podziarno kierowane jest do zasobnika zawrotu, natomiast nadziarno na kruszarki, skąd po rozdrobnieniu również kierowane jest do zasobnika zawrotu. Granulat po odsianiu transportowany jest do obrotowego bębna powlekającego, gdzie natryskiwany jest substancją powlekającą, aby chronić granulki przed wnikaniem wilgoci z powietrza oraz zapobiec zbrylaniu się nawozu. Gotowy produkt kierowany jest do magazynu.

Podstawy fizykochemiczne głównych procesów

Reakcje zachodzące w reaktorze rurowym

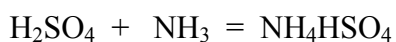
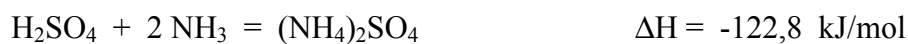
Technologia produkcji niegranulowanego fosforanu jednoamonowego pozwala na jego produkcję w prosty sposób, przy niskich kosztach eliminując potrzebę granulacji, recyklu i suszenia, pozwalając równocześnie na osiągnięcie wystarczająco dobrych właściwości fizycznych umożliwiających magazynowanie bez nadmiernego zbrylania i problemów związanych z pyleniem. Główna reakcja wytwarzania fosforanu jednoamonowego z kwasu fosforowego i ciekłego amoniaku w reaktorze rurowym biegnie zgodnie z równaniem:



W reaktorze przebiegają również reakcje uboczne pomiędzy innymi substancjami zawartymi w kwasie fosforowym a amoniakiem. Duża ilość ciepła powstająca w reakcji kwasu fosforowego i amoniaku wystarcza do wysuszenia produktu (do zawartości 5 % H₂O). Zawartość wody w fosforanie jednoamonowym regulowana jest stężeniem kwasu fosforowego i stosunkiem molowym amoniaku do kwasu. Zawartość wody w produkcji maleje wraz ze wzrostem stężenia kwasu fosforowego oraz ze wzrostem stosunku molowego NH₃/H₃PO₄. Zwykle wilgotność produktu utrzymuje się na poziomie 4 – 6 %. Niższa wilgotność oznacza straty przez pylenie, a wyższa może powodować zbrylanie się produktu i podraża jego dalszą przeróbkę. Innym czynnikiem wpływającym na tendencję do zbrylania jest kwasowość produktu. Niskie pH zwiększa niebezpieczeństwo zbrylania.

Reakcje zachodzące w granulatorze

W granulatorze zachodzi reakcja pomiędzy kwasem siarkowym a gazowym amoniakiem z wytworzeniem siarczanu amonu, który stanowi razem ze ściekami lepiszcze łączące wszystkie stałe składniki nawozu. Może też powstać mieszanina siarczanu i wodorosiarczanu amonu. Duże ciepło reakcji jest wykorzystywane do odparowania wody z układu.



Węzeł produkcji MAP-u

Instalacja do otrzymywania MAP-u składa się z reaktora rurowego umieszczonego na szczycie wieży rozpyłowej oraz regulatorów i przepływomierzy znajdujących się na rurociągach doprowadzających do reaktora kwas fosforowy i ciekły amoniak. Kwas fosforowy o stężeniu 49,0 ÷ 52,0 % transportowany jest rurociągiem z wytwórni kwasu fosforowego do zbiornika magazynowego, wyposażonego w wolnoobrotowe mieszanadło, które ma za zadanie nie dopuścić do osadzania się na dnie zbiornika zawiesiny oraz uśrednić skład dostarczanego kwasu. Poziom kwasu w zbiorniku jest mierzony i kontrolowany. Załączenie do pracy pompy kwasu fosforowego rozpoczyna proces uruchamiania zasilania reaktora rurowego w kwas. Pompa kwasu fosforowego wyposażona jest w dwa układy wpływające na jej pracę: układ kontrolujący ciśnienie tłoczenia (antypompażowy) i układ blokady kontrolujący przepływ wody uszczelniającej. Regulacja ciśnienia tłoczenia kwasu realizowana jest poprzez przetwornik pomiarowy, regulator umieszczony na sterowni NPK II i zawór wykonawczy, zrzucający nadmiar kwasu do zbiornika magazynowego. Zadaniem układu jest utrzymanie stałej żądanej wartości ciśnienia kwasu zasilającego reaktor (około 0,7 MPa). Ciśnienie kwasu podawanego do reaktora rurowego kontrolowane jest przez pomiar miejscowy za pomocą manometru. W przypadku wystąpienia warunków blokadowych pompa kwasu zostanie automatycznie wyłączona, co spowoduje odcięcie zasilania reaktora w media, poprzez przełączenie zaworów blokadowych. Ciekły amoniak o temp. – 5 ÷ 5°C i ciśnieniu 1,0 ÷ 1,25 MPa podawany jest bezpośrednio ze stokażu amoniaku pompą wirową. Ciśnienie podawanego amoniaku rejestrowane jest na sterowni. Reaktor rurowy pracuje pod ciśnieniem 0,5 – 0,85 MPa, a temp. wynosi ok. 150 °C. Sterowanie stechiometrycznym dozowaniem surowców do reaktora rurowego odbywa się za pomocą regulatora proporcjonalnego. Jeżeli w czasie pracy reaktora regulator jest ustawiony w pozycji automatycznej i pracuje kontroler stosunku $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$, przepływ kwasu fosforowego będzie nadążał za zmianami ilości przepływającego amoniaku, dlatego wystarczy ustawić tylko przepływ amoniaku. Trasy amoniaku i kwasu połączone są z trasą pary w celu oczyszczania reaktora rurowego, w przypadku, gdy sygnalizowane jest jego zarastanie. Pulpa fosforanu jednoamonowego powstająca w reaktorze rurowym odprowadzana jest do górnej części wieży rozpyłowej, gdzie rozpylana jest za pomocą dyszy. Przepływ powietrza przez wieżę, spowodowany

ciągami naturalnymi, regulowany jest przez otwieranie lub zamykanie wlotów znajdujących się w dolnej jej części. Przepływem powietrza regulowana jest temperatura MAP-u oraz ilość pyłów odprowadzanych z wieży do skrubera. W celu wymycia z gazów pyłów MAP-u oraz amoniaku i związków fluoru do skrubera wieży rozpyłowej podawane są pompą cyrkulacyjną zakwaszone ścieki. Są one rozpryskiwane za pomocą dysz. Dla ograniczenia porywania cieczy z aparatu ciśnienie ścieków musi być utrzymane na poziomie $0,015 \div 0,025$ MPa. Ścieki z dolnej części skrubera spływają grawitacyjnie do zbiornika cyrkulacyjnego, z którego pompą podawane są z powrotem do skrubera wieży rozpyłowej. Tworzący się w reaktorze rurowym wyrób, opadając w wieży rozpyłowej tworzy małe zaokrąglone granulki o średnicy od 0,1 do 0,5 mm. Produkt z dna wieży zgarniany jest zgarniakiem na przenośnik taśmowy, którym transportowany jest do przenośnika kbelkowego a następnie przez przesyp trójdrożny, MAP kierowany jest do zasobników ciągów A i B lub na zespół przenośników taśmowych podających MAP do magazynu.

Węzeł produkcji nawozów wieloskładnikowych

Wszystkie surowce stałe potrzebne do uzyskania danego składu nawozu NPK oraz zawrót - w stosunku wagowym 1:2 do 1:3 do nadawy surowców, podawane są z zasobników przez wagi taśmowe, na zbiorczy przenośnik taśmowy. Podaje on surowce do podnośnika kbelkowego, którym transportowane są poprzez dwupozycyjny przesyp przestawny do granulatora lub na przenośnik taśmowy zawrotu, tzw. „krótki obieg”. Wypełniacz i barwniki mogą być podawane przez urządzenie blendujące. Do granulatora dodawany jest również amoniak gazowy, kwas siarkowy i ścieki. Amoniak wprowadzany jest do złoża granulacyjnego przez dyszę zraszającą, kwas siarkowy i ścieki podawane są dyszami nad złożem. Granulat po opuszczeniu aparatu powinien zawierać ok. 2 % wilgoci i mieć temp. ok. 80 °C. Wilgotność i temperatura w granulatorze regulowane są poprzez zmianę przepływu używanych mediów. Granulat z granulatora grawitacyjnie wprowadzany jest do suszarni bębnowej, gdzie suszony jest gorącym powietrzem wprowadzonym współprądowo. Z suszarni granulat odprowadzany jest zsysem na przenośnik taśmowy, który zasila przenośnik kbelkowy podający granulat do zespołu sit „gorących”. Granulat na sitach rozdzielany jest na nadziarno i frakcję właściwą, które kierowane są na przenośnik taśmowy zasilający chłodnicę, oraz na podziarno, które kierowane jest do zasobnika zawrotu. Granulki nawozu NPK po oddzieleniu podziarna kierowane są do chłodnicy obrotowej, gdzie schłodzone są do temperatury <55 °C, a następnie na sita zimne.

Przesiany produkt po sitach zimnych kierowany jest zespołem przenośników taśmowych i wagę taśmową produktu do bębna powlekającego, do którego podawany jest środek powlekający, w określonej ilości, w celu zabezpieczenia nawozu przed wchłanianiem wilgoci z powietrza i aby zapobiec zlepianiu się granulek. Ilość dozowanego środka przeciwzbrylającego wynosi od 0,1 do 0,2 % w stosunku do masy podawanego do bębna nawozu. Środek przeciwzbrylający podawany jest do dysz rozpyłowych umieszczonych w bębnie. Produkt po bębnie powlekającym kierowany jest do magazynów i/lub pakowni nawozów. Pyły z układu transportowego oraz pyły i gazy z układu granulacji, suszenia i chłodzenia odsysane są za pomocą wentylatorów, poprzez cyklony i wmywane w skrubery zasilanych kwaśnymi ściekami ze zbiornika cyrkulacyjnego skrubera. W skruberych absorbowany jest amoniak, związki fluoru oraz wmywane są częściowo pyły z gazów. Pyły z cyklonu kierowane są na przenośnik podziarna, gazy ze skrubera odprowadzane są do atmosfery a ścieki z układu skruberych są kierowane do granulatora.

W Zakładzie NPK II wytwarzanych jest wiele gatunków nawozów wieloskładnikowych. Chociaż licencjodawca przewidywał produkcję tylko nawozów NPK typu wiosennego (o stosunku $N:P_2O_5:K_2O$ wynoszącym 1:1:1) o dużej zawartości azotu, opracowano i wdrożono technologie produkcji całej gamy nawozów NPK(Mg,S) nie wymagających dodatku mocznika. W 1999 roku opracowano technologię produkcji wieloskładnikowego nawozu typu NPKMgS z mikroelementami o niskiej zawartości chlorków przeznaczonego do zastosowania w ogrodnictwie. W nawozach produkowanych na bazie mocznika azot występuje w formie amidowej (mocznik) oraz amonowej (MAP, siarczan amonu). W nawozach bez dodatku mocznika źródłem azotu amonowego jest MAP i siarczan amonu. Obie formy azotu wolno działają w glebie i nie ulegają wymyciu w głąb profilu glebowego, co podnosi efektywność działania. Fosfor zawarty w nawozach występuje w fosforanie jednoamonowym, czyli w związku łatwo dostępnym dla roślin. Potas dodawany jest w formie soli chlorkowej o zawartości 60 % K_2O , która jest prawie bezbalastowa i umożliwia uzyskiwanie wysokoprocenowych nawozów wieloskładnikowych. Jedynie do produkcji POLIMAG-u S potas wprowadzany jest w formie siarczanu potasu. Do produkcji nawozów zawierających magnez stosowane są dolomity lub magnezyty o wysokim stopniu czystości. Magnez w tych surowcach występuje w formie węglanowej i krzemianowej. W nawozach wieloskładnikowych deklaruje się tylko formę węglanową. Produkowane nawozy poza nielicznymi wyjątkami posiadają nazwy chronione, które są własnością ZCh "POLICE" SA. Są to:

POLIMAP[®]- grupa nawozów dwuskładnikowych NP pylistych w postaci fosforanu jednoamonowego.

POLIFOSKA[®] - nawozy wieloskładnikowe zawierające składniki podstawowe: azot, fosfor, potas oraz magnez o deklarowanej zawartości do 5 % MgO, siarkę. Mogą zawierać także sód i bor (POLIFOSKA[®] B, gdzie B pochodzi od słowa burak, nawóz ten zaleca się stosować pod buraki, jak i symbolu pierwiastka B-bor). Jest to najstarsza używana nazwa nawozów z Polic.

POLIMAG[®] - nazwą tą objęte są nawozy wieloskładnikowe NPKMgS zawierające magnez o deklarowanej zawartości powyżej 5 % MgO.

Specyficznym nawozem jest POLIMAG[®] S o niskiej zawartości chlorków, produkowany na bazie siarczanu potasu zamiast chlorku potasu i zawierający mikroelementy takie jak: bor, miedź, mangan, cynk. Jest to nawóz do nawożenia roślin wrażliwych na zawartość chlorków, przede wszystkim w ogrodnictwie i sadownictwie. Produkowane mogą być także nawozy z dodatkiem barwników, np. czerwone czy niebieskie.

Duży asortyment nawozów wieloskładnikowych umożliwia prawidłowe nawożenie poszczególnych gatunków roślin bez potrzeby mieszania nawozów pojedynczych. Różny skład umożliwia stosowanie nawozów w różnych porach roku (późne lato, jesień, wiosna) z możliwością racjonalnego doboru wariantu nawozu. Różne warianty stosunku ilościowego fosforu do potasu w poszczególnych nawozach umożliwiają stosowanie nawozów według zasobności gleb.

5.8.3. Najlepsze dostępne techniki (BAT)

Nawozy wieloskładnikowe wytwarzane na bazie EKF są ważnymi produktami o wysokiej zawartości składników nawozowych. Do procesu wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego używa się surowców fosforowych pochodzenia mineralnego oraz kwasu siarkowego. Używane surowce zawierają na ogół pewne ilości zanieczyszczeń. Tymi zanieczyszczeniami mogą być metale ciężkie i związki fluoru zawarte w fosforytach oraz metale ciężkie w kwasie siarkowym pochodzenia metalurgicznego. Niekiedy także w surowcach mogą występować inne zanieczyszczenia, np. zanieczyszczenia organiczne w kwasie siarkowym odpadowym z produkcji substancji organicznych. Według draftu BREF-su nawozowego za BAT przy produkcji nawozów wieloskładnikowych na bazie EKF uważa się:

- użycie surowca fosforowego o niskiej zawartości zanieczyszczeń,
- użycie surowca fosforowego o wysokiej zawartości P_2O_5 ,
- minimalną emisję pyłów z sekcji chłodzenia produktu (polecane chłodziarki płytowe),
- maksymalna emisja pyłów z tego węzła nie powinna przekroczyć 10 g/tonę produktu,
- stosowanie skrubców jako urządzeń do redukcji emisji związków chemicznych fluoru i chloru (do wartości poniżej $5 \text{ mg F}^-/\text{m}^3$ i $30 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^3$),
- optymalizację zużycia wody do węzła absorpcji zanieczyszczeń,
- oczyszczanie ścieków lub wód procesowych.

Z przedstawionego wykazu wynika, że definiując pojęcie BAT dla procesu wytwarzania wieloskładnikowych nawozów fosforowych nie podaje się zaleceń dotyczących konkretnych rozwiązań lecz tylko wymagania ogólne dotyczące surowców oraz podaje się zalecenia dotyczące wielkości emisji.

5.8.4. Bieżące emisje

Wytwórnia NP

Gazy odlotowe

Zanieczyszczeniami stwarzającymi ryzyko zagrożenia dla ludzi i środowiska, które pochodzą z prowadzonego procesu produkcji nawozu NP są gazy odlotowe, których skład to przede wszystkim para, amoniak i dwutlenek siarki. Jednak nie przekraczają one dopuszczalnych norm.

Ścieki

Wszystkie ścieki pochodzące z produkcji nawozu NP, zawracane są do procesu produkcyjnego.

Odpady stałe

Wszystkie odpady stałe są zawracane do procesu.

Wytwórnia NPK I

Odpady

Pyły z produkcji

W procesie produkcji nawozów wieloskładnikowych powstają znaczne ilości pyłów, które zaliczane są do odpadów stałych. Największa ilość powstaje w węzłach: granulacji, suszenia, frakcjonowania, rozdrabniania i chłodzenia, jednak w całości zawracane są do procesu. Do zatrzymywania pyłów z węzła suszarni, gdzie powstaje ich największa ilość

służy zespół cyklonów, w których większa część pyłów jest odseparowana od gazów i kierowana przenośnikiem taśmowym zawrotu do produkcji. Pozostała część pyłów zawartych w gazach odlotowych wraz z pyłami z ogólnego węzła odpylania, zatrzymywana jest w węźle absorpcji. Niewielkie pozostałości pyłów, których nie udało się oddzielić we wcześniejszych etapach, wychwytywane są w separatorze kominowym, przez który przechodzą gazy wyprowadzane kominem do atmosfery. Zawartość separatora również zwracana jest do produkcji. W procesie produkcji nawozów NPK nie powstają inne odpady stałe.

Odpady po neutralizacji ewentualnych wycieków

Wycieki powstałe w obrębie instalacji (z rurociągów, zbiorników, aparatów) neutralizuje się wapnem, a powstałe odpady zwraca się do procesu produkcji nawozów.

Ścieki

Wszystkie ścieki powstałe w procesie produkcji nawozów wieloskładnikowych na Wytwórni NPK I zwracane są do procesu produkcyjnego, nie ma więc zrzutów do kanalizacji ścieków przemysłowych. Ścieki powstające w trakcie uruchomień i zatrzymań oraz sytuacji awaryjnych są również kierowane z powrotem do procesu. W przypadku uszkodzenia rurociągów doprowadzających kwasy (H_3PO_4 lub H_2SO_4), pulpę, ścieki w obrębie instalacji, rozlane substancje neutralizuje się wapnem. Powstałe w wyniku tego działania odpady zwraca się do procesu produkcji nawozów.

Emisja

W procesie wytwarzania nawozów wieloskładnikowych powstają duże ilości gazów, zawierających substancje niebezpieczne, które stwarzają ryzyko zagrożenia dla ludzi i środowiska. W skład gazów wchodzi: amoniak, dwutlenek siarki, tlenki azotu, związki fluoru, tlenek i dwutlenek węgla oraz para wodna, a w przypadku produkcji nawozów typu PK śladowe ilości chlorowodoru.

Wytwórnia NPK II

Wytwórnia MAP-u

- wieża rozpyłowa: amoniak, związki fluoru, pyły MAP-u;

Wytwórnia NPK II

- suszarnia (spalanie gazu ziemnego): amoniak, związki fluoru, pyły NPK, dwutlenek siarki, dwutlenek azotu, tlenek węgla
- chłodnica i granulator: amoniak, związki fluoru, pyły MAP-u.

Gospodarka wodno - ściekowa

Woda technologiczna i woda przemysłowa stosowane są do uśredniania pH ścieków, do uszczelniania pomp oraz jako woda p.poż. Ścieki z układów absorpcji gazów kierowane są do zbiornika magazynowego ścieków, skąd kierowane są poprzez zbiornik cyrkulacyjny skruberów do granulatorów.

5.8.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie oraz wymagania dotyczące monitoringu

Znane są różne warianty otrzymywania kwasu fosforowego ekstrakcyjnego przy wykorzystaniu kwasu siarkowego jako czynnika ekstrakcyjnego. W Polsce na potrzeby nawozowe, wytwarza się ekstrakcyjny kwas fosforowy metodą dwuwodnianową. Kwas ten jest wykorzystywany do produkcji dużej grupy nawozów wieloskładnikowych w ZCh „POLICE” S.A. i do produkcji superfosfatów w Gdańskich Zakładach Nawozów Fosforowych „FOSFORY” Sp. z o.o. Stosowane technologie wytwarzania nawozów w ZCh „POLICE” S.A. są nowoczesne a uzyskiwane produkty należą do najlepszych w Europie. Starannie prowadzone procesy wytwarzania nawozów według tych technologii nie generują znaczących ilości odpadów stałych i ścieków gdyż powstające strumienie odpadowe mogą być praktycznie w całości wykorzystane w procesach granulacji nawozów. Instalacje wytwarzające nawozy emitują duże ilości gazów odlotowych, głównie z węzła suszenia produktów. Gazy te są poddawane operacjom oczyszczania i do środowiska przedostają się głównie substancje pochodzące ze spalania gazu używanego do suszenia. Ilości zanieczyszczeń emitowanych z tych źródeł mieszczą się w normach. Nie stanowią zatem nadmiernego obciążenia środowiska. Oceniając rozwiązania techniczne poszczególnych węzłów można zauważyć, że nie wszystkie rozwiązania są zgodne z tendencjami światowymi. Jednak ze względu na ciągłe zmiany asortymentu nawozów w ZCh „POLICE” S.A. stosowane rozwiązania wydają się optymalne gdyż charakteryzują się one dużą elastycznością parametrów pracy. Umożliwiają one szybkie dostosowanie się do potrzeb rynku.

Przy tak dużej koncentracji produkcji w ZCh „POLICE” S.A., rodzaju używanych surowców i wytwarzanych produktów powinien być prowadzony monitoring zanieczyszczeń powietrza. Monitoring ten powinien dotyczyć przede wszystkim związków fluoru w gazach odlotowych gdyż te zanieczyszczenia mogą spowodować większe szkody w środowisku.

5.8.6. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania nawozów wieloskładnikowych w oparciu o kwas fosforowy

W ostatnich latach nie pojawiły się znacząco różne, od dotychczas stosowanych rozwiązania z zakresu technologii wytwarzania nawozów wieloskładnikowych. Są wprowadzane stopniowo kolejne udoskonalenia procesów wytwarzania nawozów mające na celu lepsze wykorzystanie surowców i energii oraz zmniejszenie uciążliwości dla środowiska. Poprawia się znacząco jakość wytwarzanych nawozów. W ostatnich latach Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A. wzbogaciły asortyment swoich wyrobów a także poprawiły kształt granul, ich wytrzymałość oraz ich zachowanie podczas przechowywania. W warunkach naszego kraju istnieją wszelkie warunki do stosowania bulk blendingu jako sposobu dostosowania dawek poszczególnych składników pokarmowych gdyż jakość granulatów ZCh „POLICE” S.A. i wytwórców nawozów azotowych granulowanych mechanicznie jest wysoka. Należy jednak podkreślić, że ZCh „POLICE” S.A. dostosowują skład swoich nawozów do konkretnych upraw i to rozwiązanie jest stosunkowo rzadko stosowane.

Skomentować należy zagadnienie zawartości siarki w nawozach wieloskładnikowych. Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A. deklarują zawartość tego składnika w swoich wyrobach i w miarę potrzeb zwiększają zawartość tego składnika w nawozach. W tą tendencję można wpisać uruchomienie produkcji nawozów na bazie pulp superfosfatowych. Skoro zaistniała potrzeba zwiększenia zawartości siarki w nawozach to można było tego dokonać przy użyciu najtańszego surowca, czyli fosfogipsu.

5.8.7. Źródła informacji

1. H. Górecki, A. Biskupski, J. Hoffmann, Postęp w technologii produkcji nawozów fosforowych z uwzględnieniem wykorzystania surowców wtórnych i odpadowych, Nawozy i Nawożenie, t.4, nr 4, s.9-36, 2002.
2. B. Grzmil, Wieloskładnikowe nawozy kompleksowe i mieszane. Studium porównawcze, Przem. Chem, t.81, Nr 2, s.92-97, 2002.
3. M. Szkolnik, Mikroelementy w życiu roślin, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1980.
4. Praca zbiorowa pod redakcją R.Czuby, Nawożenie Mineralne Roślin Uprawnych, Police 1996.

5. H. Górecki, Wpływ nawozów i nawożenia na środowisko, Przem. Chem., t.81, nr 10, s. 635-643, 2002.
6. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
7. M. Zienkiewicz, P. Masztalerz, A. Biskupski, Postęp w produkcji nawozów wieloskładnikowych w Zakładach Chemicznych „POLICE” S.A., Chemia Przemysłowa 2/2004, s. 32-37

5.9. SUPERFOSFATY I NAWOZY WIELOSKŁADNIKOWE NA BAZIE SUPERFOSFATÓW, NAWOZY NA BAZIE CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH FOSFORYTÓW I MĄCZEK FOSFORYTOWYCH ORAZ NAWOZY NA BAZIE MOCZNIKOWANEGO SUPERFOSFATU (USP)

5.9.1. Informacje ogólne

Zgodnie z Ustawą o nawozach i nawożeniu do grupy nawozów fosforowych (jednoskładnikowych) zalicza się superfosfaty, fosforyty częściowo rozłożone, precypitat i fosforyty miękkie. W naszym kraju na skalę wielkoprzemysłową wytwarza się nawozy typu superfosfatów oraz fosforytów częściowo rozłożonych. Ponadto wytwarza się dużą grupę nawozów wieloskładnikowych, które w swoim składzie zawierają składniki superfosfatów, fosforytów częściowo rozłożonych a także fosforyty miękkie. Procesy wytwarzania całej grupy nawozów, omawianych w tym rozdziale, cechuje duża różnorodność rozwiązań technicznych.

Rozróżnia się trzy typy nawozów o nazwie superfosfat. Są to: superfosfat prosty (pojedynczy), superfosfat wzbogacony (skoncentrowany) i superfosfat potrójny. Wszystkie trzy typy superfosfatów są produktami rynkowymi a w skali świata udział fosforu dostarczanego roślinom w postaci superfosfatów wynosi około 25% całkowitej ilości fosforu stosowanego do nawożenia. Superfosfaty mogą być stosowane jako nawozy jednoskładnikowe, mogą wchodzić w skład wieloskładnikowych mieszanek nawozowych (nawozy mieszane – bulk blending), mogą także wchodzić w skład nawozów kompleksowych (każda z granul nawozu powinna mieć zbliżony skład chemiczny).

Wszystkie trzy typy superfosfatów zawierają te same związki chemiczne, lecz w innych proporcjach. Głównymi składnikami superfosfatów są fosforan jednowapniowy ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) i siarczan wapnia (CaSO_4). Dokumenty referencyjne BAT określają zawartość P_2O_5 i CaSO_4 w poszczególnych rodzajach superfosfatów.

Superfosfat pojedynczy (prosty) jest nawozem fosforowym, otrzymywanym w wyniku reakcji zmielonego fosforytu z kwasem siarkowym. Superfosfat wzbogacony otrzymuje się w wyniku reakcji zmielonego fosforytu z mieszaniną kwasów siarkowego i fosforowego, a superfosfat potrójny w wyniku reakcji zmielonego fosforytu z kwasem fosforowym.

Pod pojęciem fosforytu częściowo rozłożonego rozumie się produkty uzyskiwane w wyniku częściowego rozkładu zmielonego fosforytu przy użyciu kwasu siarkowego lub fosforowego. Mianem precypitatu określa się produkt, którego głównym składnikiem jest

dwuwodny fosforan wapniowy, uzyskiwany przez działanie rozcieńczonym kwasem fosforowym na zmielony fosforyt. Do grupy nawozów fosforowych zalicza się także mączki fosforytowe (fosforyty miękkie) czyli produkty uzyskiwane w wyniku zmielenia wybranych surowców mineralnych. Niekiedy wyróżnia się także czwarty typ superfosfatu – superfosfat wysokostężony, który różni się od superfosfatu potrójnego obniżoną zawartością wilgoci.

W przypadku każdego z wymienionych typów nawozów fosforowych Ustawa precyzuje minimalną zawartość różnych form fosforu oznaczanego zgodnie z normami a także w niektórych przypadkach wymagania dotyczące uziarnienia produktu oferowanego w postaci pylistej.

Nawozy z tej grupy są wytwarzane w następujących zakładach:

- Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFOR” Sp. z o.o. (superfosfat potrójny, superfosfat wzbogacony, nawozy na bazie fosforytu częściowo rozłożonego a także nawozy na bazie miękkich fosforytów). Nawozy produkowane w tych zakładach mają postać granulowaną. Ponadto w ofercie tych zakładów znajdują się nawozy mieszane.
- Zakłady Chemiczne „Siarkopol” Sp. z o.o. wytwarzają superfosfat pojedynczy i nawozy na jego bazie, nawozy wieloskładnikowe na bazie częściowo rozłożonego fosforytu oraz nawóz mocznikowo-superfosfatowy (USP) i produkty na jego bazie. W ofercie tych Zakładów znajdują się także nawozy mieszane. Nawozy produkowane w tych Zakładach mają postać granulowaną i pylistą.
- Zakłady chemiczne „LUBON” Sp. z o.o.. (superfosfat pojedynczy i produkty na jego bazie, fosforyt częściowo rozłożony i produkty na jego bazie, nawozy mieszane. Zakłady oferują nawozy granulowane dwoma technikami – granulacja talerzowa i kompaktowanie, a także nawozy pyliste.
- FOSFAN S.A. (superfosfat pojedynczy i produkty na jego bazie, fosforyt częściowo rozłożony i produkty na jego bazie, produkty na bazie mączek fosforytowych, nawozy mieszane). Zakłady oferują nawozy granulowane i pyliste.
- Fabryka Nawozów Fosforowych „UBOCZ” (superfosfat pojedynczy i produkty na jego bazie, nawozy mieszane). Fabryka oferuje nawozy w postaci granulowanej i pylistej.

5.9.2. Przegląd stosowanych w świecie technologii produkcji superfosfatów

Technologia Mayers’a

Technologia Mayers’a jest pierwszym znaczącym procesem produkcji superfosfatu potrójnego na drodze reakcji fosforytu z ekstrakcyjnym kwasem fosforowym (o stężeniu ok.

25% P_2O_5). Kwas fosforowy i zmielony fosforyt (mlewo fosforytu) mieszano w drewnianym zbiorniku. Powstałą rzadką pulpę tłoczono do zbiornika zasilającego wyposażonego w mieszadło, skąd przez zawór regulacyjny pompowano pulpę do obrotowego pieca lub suszarni, następnie wyladowywano ją do betonowego dołu, w którym podczas rozładunku i rozprowadzania chłodzona była nadmuchem powietrza. Pozostawała tam od 8 do 22 godzin. Jeszcze płynną mieszaninę odbierano chwytkiem i rozrzucano na betonową podłogę. Zestaloną pulpę podawano do zasobnika pośredniego, a następnie do wtórnej suszarni. Ze względu na lepkość i gliniastość pulpy stosowano podajniki talerzowe lub taśmowe dozujące materiał równomiernie do suszarni. Produkt z suszarni przenoszono taśmociągiem na hałdę, na której pozostawał przynajmniej przez 4 godziny. Z hałdy superfosfat podawany był do układu przesiewania i rozdrabniania, właściwą frakcję transportowano do magazynu produktu, natomiast podziarno zwracano do procesu.

Zaletą technologii jest chłodzenie pulpy w postaci cienkiej warstwy na powierzchni betonowej, co znacznie skracało czas procesu. Ponadto zwracane do procesu podziarno mieszano z gorącą pulpą lub rozsypywane na warstwę pulpy na podłodze betonowej co przyspieszało proces chłodzenia.

Technologia TVA produkcji superfosfatu pylistego z zastosowaniem mieszalnika stożkowego

Technologię TVA z zastosowaniem mieszalnika stożkowego wykorzystano do produkcji superfosfatu prostego i potrójnego. Zdobyła ona popularność ze względu na oszczędności w eksploatacji i konserwacji. Do produkcji superfosfatu TSP stosowano kwas fosforowy o stężeniu 72÷80%. Superfosfat potrójny produkowany z tak stężonego kwasu można składować na hałdzie bez zewnętrznego suszenia. Jednak przy tak wysokim stężeniu mieszanina reakcyjna szybko przechodzi ze stanu płynnego przez plastyczny do stałego, gdyż czas trwania dwustopniowej przemiany pulpy w fazę stałą skraca się przy wzroście stężenia kwasu. W technologii TVA mieszalnik stożkowy składa się z odwróconego ściętego stożka, wyposażonego w dolnej części w cylindryczne przedłużenie. Kwas dopływa do mieszalnika grawitacyjnie przez szereg równomiernie rozmieszczonych, regulowanych rurek, ustawionych wzdłuż tworzącej stożka. Fosforyty wprowadzane są do mieszalnika przez wysp cylindryczny wprowadzony do komory zaraz poniżej poziomu dysz zasilających kwasem. Wysp w mieszalniku jest tak umieszczony, aby fosforyt wpadał w środek wiru kwasu. Superfosfat odbierany z dolnej części stożka trafia na wolno poruszającą się taśmę komorową, gdzie dojrzewa do stanu półstałego, zanim dotrze do obrotowego wykrawacza. Rozdrobniony

produkt z komory systemem przenośników taśmowych odprowadzany jest do magazynu produktu, gdzie jest składowany przez kilka tygodni w celu dalszego dojrzewania.

Technologia Kuhlman'a

Proces Kuhlman'a różni się od technologii TVA z mieszalnikiem stożkowym tym, że zastosowano mieszalnik turbinowy i dodano suszarnię. Mieszalnik turbinowy stanowi mała cylindryczna komora wyposażona w wysokoobrotowe mieszadło o dużej mocy z dwoma zestawami łopatek. Zapewnia ono dokładne wymieszanie składników i nasycenie mieszaniny powietrzem. Płynna mieszanina wylewa się przez szczelinę z boku komory w pobliżu jej dna na ruchomą taśmę. Pierwsza część taśmy jest uformowana w rynnę ze względu na płynność pulpy, dalsza część jest wypłaszczona. Nominalna długość typowej taśmy wynosi 25 m, a prędkość przesuwu 3 m/min. Przemiana z formy płynnej w stałą na taśmie trwa od 4 do 5 minut. Na końcu taśmy kruchy superfosfat podawany jest do kruszarki klatkowej, skąd po rozdrobnieniu wprowadzany jest do suszarki obrotowej.

Technologia Dorr-Oliver (Jacobs-Dorrco)

Ciągły proces zawiesinowy Jacobs-Dorrco wykorzystywany jest nie tylko do produkcji superfosfatów, ale również fosforanu dwuamonu. Technologia ta jest najbardziej popularna spośród procesów zawiesinowych. Płynna mieszanina reakcyjna zmielonego fosforytu i kwasu fosforowego (o stężeniu 38÷42% P_2O_5) dozowana jest do zespołu mieszającego, składającego się z dwu lub więcej, ogrzewanych parą, szeregowych reaktorów zbiornikowych wyposażonych w mieszadła. Czas przebywania pulpy w reaktorze wynosi ok. 30 minut, a temperatura prowadzenia procesu ok. 90°C. Większość instalacji tego typu ma dwa lub trzy reaktory. Pulpa z tych reaktorów podawana jest do granulatora-mieszalnika, w którym zawracane podziarno jest pokrywane warstewką pulpy z wytworzeniem odpowiednich pod względem rozmiaru, twardych, kulistych granulek, wymagających bardzo krótkiego przebywania w magazynie po przejściu przez węzły suszenia, chłodzenia i przesiewania. Nadziano, po rozdrobnieniu w pulweryzatorze zawraca się wraz z podziarnem do granulatora. Granulat z granulatora zawiera od 4 do 5% wilgoci, a po suszarni od 2 do 3% wilgoci. Późniejsze wersje zawierają przenośnik „starzeniowy” wstawiony między granulator bębnowy (zamiast granulatora-mieszalnika) a suszarnię. Stwierdzono, że nieco wilgoci odparowuje na przenośniku, a część dyfunduje do wnętrza granul, co powoduje, że maleje lepkość produktu wprowadzanego do suszarni.

Technologia ciągłej produkcji superfosfatu

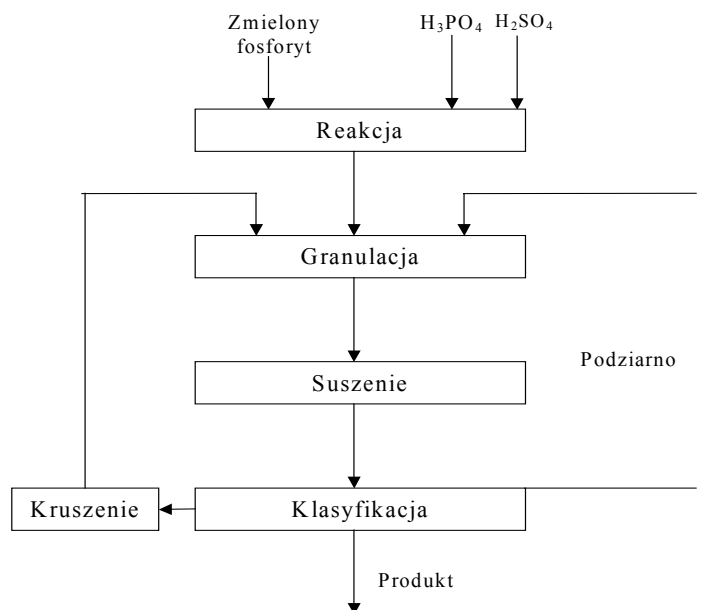
Technologia ciągłej produkcji superfosfatu dotyczy wytwarzania superfosfatu prostego, wzbogaconego i potrójnego. Zmielony fosforyt podaje się z zasobnika pośredniego przez podajnik celkowy o regulowanych obrotach i dozownik wagowy, taśmowy lub ślimakowy do mieszalnika stożkowego (lub turbinowego lub mieszalnika Kuhlman'a). Kwas fosforowy i/lub siarkowy są odmierzane do odpowiedniego mieszalnika stożkowego. Materiał z mieszalnika stożkowego rozładowuje się albo bezpośrednio do komory taśmowej przy produkcji TSP albo do mieszalnika łopatkowego przy produkcji SSP (superfosfat prosty lub superfosfat wzbogacony). Mieszalnik łopatkowy umieszczony jest pomiędzy mieszalnikiem stożkowym a komorą ciągłą. Mieszalnik ten wydłuża czas zatrzymania wymagany przy produkcji SSP i zapewnia lepszy kontakt między reagentami nieprzereagowanymi w początkowej fazie reakcji w mieszalniku stożkowym, co daje w rezultacie nieco wyższy stopień konwersji do przyswajalnej formy fosforu. Taśmowa komora ciągła wyposażona jest w napęd o zmiennej prędkości tak, że można dostosować ją do czasu zatrzymania wynikającego z zastosowanych surowców i rodzaju produktu (SSP lub TSP).

Czas przebywania w komorze dla TSP, potrzebny do dostatecznego zestalenia wynosi zwykle od 5 do 20 minut, a dla SSP wynosi od 30 minut do 2 godzin. Do wyładunku zestalonego superfosfatu z komory służy obrotowy wykrawacz. Rozkrusza on na końcu taśmy półprodukt, który następnie przechodzi do granulatora obrotowego. Do granulatora dodaje się wodę i parę w celu regulacji wilgotności granulowanej mieszaniny i jej temperatury.

5.9.3. Procesy stosowane w Polsce

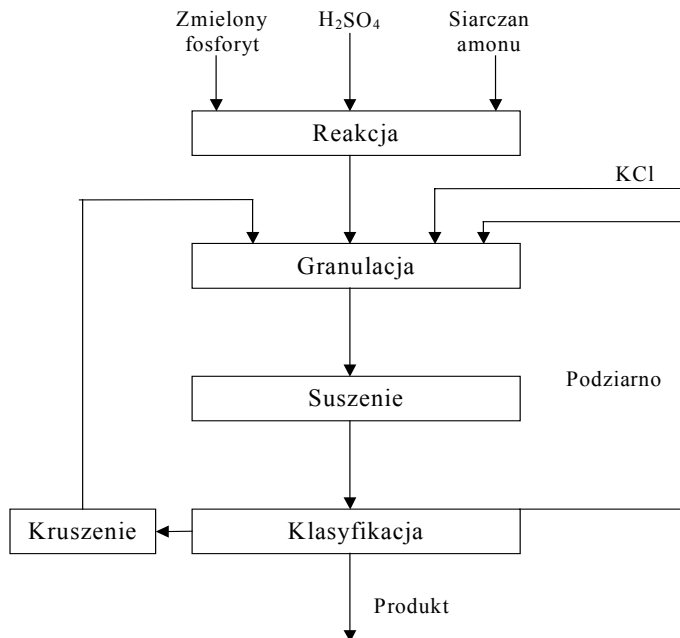
Superfosfat potrójny i superfosfat wzbogacony

Do produkcji superfosfatów potrójnego i wzbogaconego, niezbędne jest użycie fosforytu oraz kwasu fosforowego lub jego mieszaniny z kwasem siarkowym. W wyniku zmieszania tych reagentów powstaje półprodukt – pulpa, która może zostać przetworzona w superfosfat potrójny lub wzbogacony (nawozy pojedyncze) lub też w nawozy wieloskładnikowe zawierające w swoim składzie fosforany wapnia (głównie jednowapniowy) i siarczan wapnia. Pierwszy sposób przetwarzania pulpy superfosfatowej wykorzystywany jest w GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o., a drugi w ZCh „POLICE” S.A.. Wytwarzanie nawozów typu superfosfatu potrójnego i wzbogaconego GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o. ilustruje rys. 1. W tej samej instalacji wytwarzane są nawozy na bazie częściowo rozłożonych fosforytów. Proces wytwarzania tych nawozów ilustruje rys. 2.



Rys. 1. Schemat ideowy wytwarzania superfosfatu potrójnego lub wzbogaconego

W tej samej instalacji wytwarzane są nawozy na bazie częściowo rozłożonych fosforytów. Proces wytwarzania tych nawozów ilustruje rys. 2.

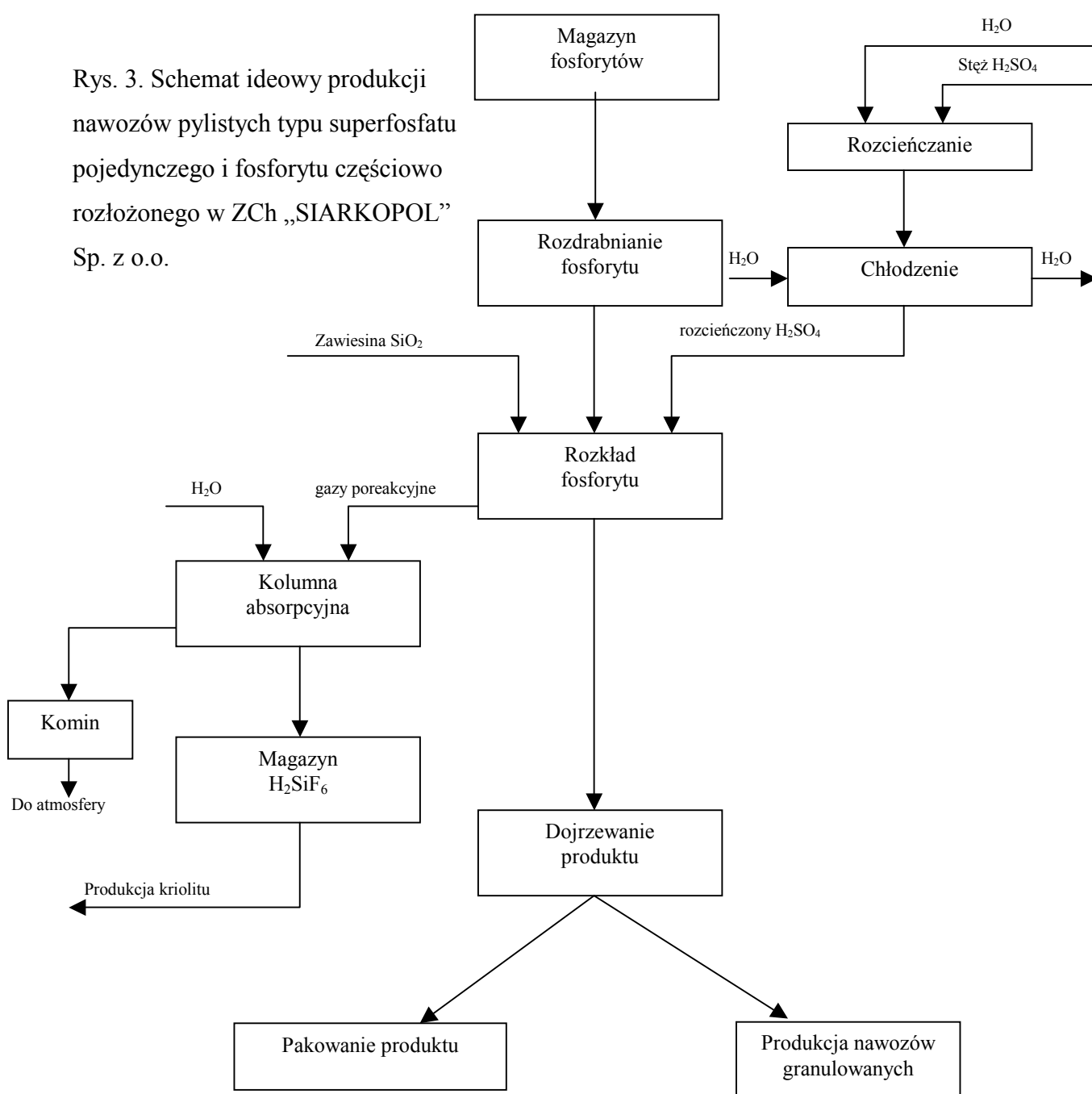


Rys. 2. Schemat ideowy procesu wytwarzania nawozów NPK na bazie częściowo rozłożonego fosforytu

Superfosfat pojedynczy (prosty) pylisty i fosforyt pylisty częściowo rozłożony

Procesy wytwarzania superfosfatu pojedynczego i fosforytu częściowo rozłożonego są bardzo podobne. Prowadzi się je w tych samych urządzeniach, a istotną różnicę stanowi dawka kwasu siarkowego użytego do rozkładu fosforytu. W przypadku fosforytu częściowo rozłożonego dawka kwasu siarkowego jest obniżona, a uzyskiwany produkt zawiera fosfor w postaci fosforanu jednowapniowego, fosforanu dwuwapniowego, a także nierozłożonego fosforytu. Mimo zawartości znaczącej ilości fosforu w postaci nierozłożonego fosforytu działanie plonotwórcze fosforytu częściowo rozłożonego jest zbliżone do działania superfosfatu pojedynczego, zwłaszcza w obecności siarczanu amonu.

Rys. 3. Schemat ideowy produkcji nawozów pylistych typu superfosfatu pojedynczego i fosforytu częściowo rozłożonego w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.



Superfosfat prosty pylisty jest nawozem fosforowym, którego głównymi składnikami są fosforan jednowapniowy $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz siarczan wapnia. Zawiera także niewielkie ilości fosforanów; dwuwapniowego, trójwapniowego, żelaza i glinu, magnezu, fluorokrzemianu oraz substancji organicznych. Ponadto zawiera szereg mikroelementów takich jak: cynk, miedź, molibden, mangan, kobalt.

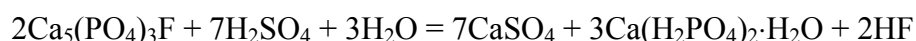
Fosforyt częściowo rozłożony pylisty jest produktem uzyskiwanym w wyniku częściowego rozkładu surowca fosforowego kwasem siarkowym lub fosforowym. W wyniku częściowego rozkładu fosforytów otrzymujemy nawozy pyliste, których głównymi składnikami są: fosforany jednowapniowy, trójwapniowy i siarczan wapnia. Zawierają także niewielkie ilości fosforanów; dwuwapniowego, żelaza, glinu i magnezu. oraz mikroelementy (cynk, miedź, molibden, mangan, kobalt). Do produkcji superfosfatu prostego i fosforytu częściowo rozłożonego stosuje się następujące surowce:

- fosforyty i apatyty;
- kwas siarkowy;

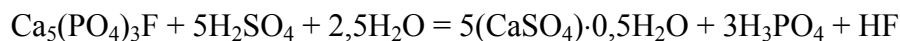
Materiały pomocnicze:

- krzemionka (tylko do produkcji SSP w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.),
- woda.

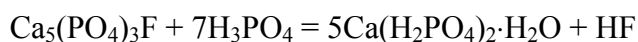
Wytwarzanie superfosfatu prostego pylistego polega na rozkładzie fosforytu kwasem siarkowym. Reakcja rozkładu może być przedstawiona następującym równaniem:



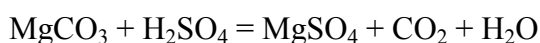
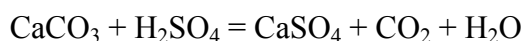
Reakcja ta przebiega w dwóch etapach. W okresie początkowym następuje rozkład minerału tylko na powierzchni ziaren zmielonego surowca fosforowego. W pierwszym etapie występuje nadmiar kwasu siarkowego, dzięki temu tworzy się kwas fosforowy. Równocześnie w pierwszym okresie wytrąca się z reagującej mieszaniny znaczna część siarczanu wapniowego w postaci półwodnej.



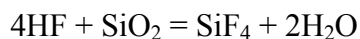
Siarczan wapniowy początkowo wytrąca się w postaci półwodzianu, który następnie w warunkach prowadzenia procesu produkcyjnego ulega przemianie do innych form uwodnionych. Po przereagowaniu całej ilości kwasu siarkowego kończy się proces powstawania kwasu fosforowego. Dalszy proces rozkładu fosforytów polega na oddziaływaniu powstałego w pierwszym etapie kwasu fosforowego na dotychczas nierozłożony fluoroapatyt, przy czym produktem tej reakcji jest fosforan jednowapniowy jednowodny. Schemat tej reakcji:



Reakcje pierwszego i drugiego etapu rozkładu fosforytów są reakcjami egzotermicznymi. Wysokie temperatury reagującej mieszaniny zależą od wielu parametrów, głównie jednak od temperatury i stężenia kwasu wprowadzanego do mieszalnika, oraz od rodzaju surowców fosforytowych. Zakrzepnięty surowy superfosfat po wykrojeniu z komory transportowany jest do magazynu, gdzie trwa jego proces dojrzewania. Polega ono na reakcji wolnego kwasu fosforytowego z nieprzereagowanym fosforytem, zapoczątkowanej w komorze. Gazy wydzielane w aparaturze produkcyjnej poddawane są procesowi absorpcji i kierowane do komina. Fosforyty zawierają mniejsze lub większe ilości węglanów wapniowych i magnezowych. Reagują one z kwasem siarkowym wprowadzanym do procesu oraz z powstałym w procesie kwasem fosforowym wg. poniższych równań (zwiększają zużycie kwasu siarkowego):



Różne gatunki fosforytów zawierają ok. 4 % fluoru, którego usunięcie z superfosfatu jest w procesie produkcyjnym bardzo ważną sprawą. Zawarty w fosforytach fluoroapatyt ulega działaniu kwasu z wytworzeniem HF. Powstający fluorowodór reaguje z krzemionką lub krzemianami zanieczyszczającymi surowiec fosforytowy według równania:



Wytwarzanie superfosfatu i fosforytu częściowo rozłożonego obejmuje następujące operacje i procesy jednostkowe:

- przygotowanie surowców fosforytowych,
- rozcieńczanie i chłodzenie kwasu siarkowego,
- zarabianie superfosfatu,
- absorbowanie gazów fluorowych,
- dojrzewanie superfosfatu w magazynie.

Do mieszalników zabudowanego w stropie komory dostarczane są mlewo i kwas siarkowy rozcieńczony. Mlewo dostarczane jest ze zbiorników poprzez układ wagowodozujący. Zarobiony w mieszalnikach superfosfat w postaci płynnej sływ przez otwór wlotowy do komory ciągłej typu Moritz-Standart. Z mieszalnika i komory ciągłej odsysane są wentylatorami gazy fluorowe do układu absorpcji. Pulpa superfosfatu w komorze podlega

dalszej reakcji, w wyniku tego następuje prawie całkowite przereagowanie powstałego kwasu fosforowego, a masa superfosfatu ulega zakrzepnięciu. Reakcje zachodzące w czasie zarabiania superfosfatu są reakcjami egzotermicznymi. Zakrzepnięty w komorze superfosfat podlega wycinaniu przy użyciu wycinacza obrotowego i transportowaniu układem przenośników do magazynu superfosfatu. W celu regulacji zawartości wilgoci w superfosfacie po komorach oraz zwiększenia stopnia odzysku fluoru, do superfosfatu podawana jest zawiesina krzemionki .

W układzie komora ciągła - mieszalnik panuje podciśnienie. Podciśnienie utrzymane jest przez wentylator odciągowy gazów zainstalowany na końcu układu absorpcyjnego, a przed kominem - emitorem. Jednym kolektorem odciąga się gazy z komory i mieszalnika. Gazy poreakcyjne zawierają głównie SiF_4 kierowane są z komory do węzła absorpcji. Stanowi go dwustopniowy układ technologiczny uzupełniony odkraplaczem (cyklonem). Jako pierwszy stopień absorpcji zastosowano skruber Venturiego. Drugi stopień absorpcji stanowi kolumna z wypełnieniem ruchomym. Gazy odciągane z węzła zarabiania wprowadzane są do skrubera Venturiego.

W skruberze zachodzi zasadniczy proces absorpcji. Gazy wyprowadzone ze skrubera kierowane są kolumny absorpcyjnej. Oczyszczony gaz przy użyciu wentylatora tłoczony jest poprzez komina do atmosfery. Kwas fluorokrzemowy z obiegu skrubera odprowadzany jest do zbiorników magazynowych. W procesie absorpcji gazów fluorowych uzyskuje się kwas fluorokrzemowy o stężeniu 10 - 16%, stanowiący surowiec do produkcji kriolitu (ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.), kwasu fluorowodorowego (ZCh „LUBOŃ” Sp. z.o.o.) lub jest używany podczas granulacji nawozów.

Produkt składowany jest na hałdach w magazynie. W czasie składowania (dojrzwania) obniża się zawartość wilgoci i temperatura. W zależności od parametrów rozkładu, oraz rodzaju stosowanego surowca fosforytowego proces dojrzwania trwa od 2 do 6 tygodni. Przyspieszenie procesu dojrzwania superfosfatu uzyskuje się poprzez jego przesypanie materiału przy użyciu suwnic. Produkt spełniający wymagania jakościowe może być wprowadzony do obrotu lub stosowany do produkcji nawozów granulowanych.

Zużycie surowców i mediów energetycznych na jednostkę produktu w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.

Superfosfat prosty pylisty:

- kwas siarkowy (100% H_2SO_4) - 360-390 kg/t
- surowce fosforowe (100% P_2O_5) - 170-190 kg/t

Fosforyt częściowo rozłożony:

- surowce fosforowe (100% P₂O₅) - 200-240 kg/t
- kwas siarkowy (100% H₂SO₄) - 100-300 kg/t

Media energetyczne:

- energia elektryczna - 20-50 kWh/t
- para wodna - 0-2 GJ/t
- powietrze sprężone - 1-5 Nm³/t
- woda przemysłowa - 0,2-0,8 m³/t

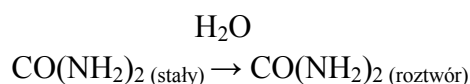
Nawóz mocznikowo superfosfatowy (USP)

Głównymi składnikami nawozu pylistego mocznikowo – superfosfatowego są: czteromocznikan siarczanu wapnia, fosforan jednowapniowy oraz siarczan wapnia. W niewielkich ilościach występuje fosforan dwuwapniowy i nierozłożony fosforyt. Do produkcji nawozu mocznikowo-superfosfatowego (USP) stosowane są następujące surowce:

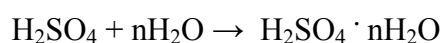
- mocznik;
- fosforyt;
- kwas siarkowy.

Proces ten jest prowadzony w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o. Produkcja nawozu mocznikowo – superfosfatowego polega na rozkładzie struktury apatytowej rozdrobnionych surowców fosforowych roztworem reakcyjnym zawierającym kwas siarkowy i mocznik w celu wytworzenia nawozu zawierającego fosforany w formie przyswajalnej przez rośliny oraz azot w postaci mocznika. Stosowana metoda umożliwia produkcję nawozu w sposób ciągły w ciągu technologicznym służącym do produkcji superfosfatu pojedynczego. Przygotowanie roztworu reakcyjnego jest procesem egzotermicznym, na który składają się efekty cieplne następujących przemian fizycznych i chemicznych:

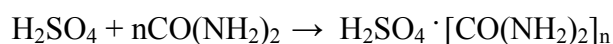
- rozpuszczanie granulowanego mocznika



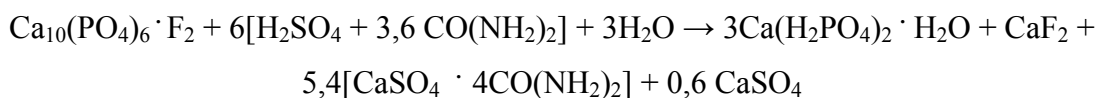
- rozcieńczanie kwasu siarkowego



- reakcja mocznika z kwasem siarkowym



Proces rozkładu mlewa fosforytowego roztworem reakcyjnym opisany jest następującym równaniem:



Gazy poreakcyjne zawierające niewielką ilość fluoru w postaci SiF_4 i ulegają absorpcji z wytworzeniem H_2SiF_6 . Wytwarzanie nawozu mocznikowo – superfosfatowego obejmuje następujące operacje i procesu jednostkowe:

- przygotowanie surowców fosforowych,
- przygotowanie mocznika,
- rozcieńczanie i chłodzenie kwasu siarkowego,
- wytwarzanie roztworu reakcyjnego,
- rozkład fosforytu roztworem mocznikowym,
- absorpcja gazów poreakcyjnych,
- dojrzewanie nawozu.

Proces wytwarzania nawozu typu USP prowadzi się w instalacji służącej do produkcji superfosfatu pojedynczego pylistego, wyposażonej dodatkowo w węzeł przygotowania roztworu mocznika w kwasie siarkowym. Przy produkcji USP używany jest roztwór mocznika w kwasie siarkowym. Roztwór jest przygotowywany w reaktorze, do którego w odpowiednim stosunku dozowany jest: rozdrobniony mocznik i rozcieńczony kwas siarkowy. Do mieszalników zabudowanego w stropie komory dostarczane są mlewo i roztwór mocznikowy. Mlewo dostarczane jest ze zbiorników poprzez układ wagowo-dozujący. Zarobiony w mieszalnikach fosforyt w postaci płynnej spływa a przez otwór wlotowy do komory ciągłej typu Moritz-Standart. Z mieszalnika i komory ciągłej odsysane są wentylatorami gazy fluorowe do układu absorpcji. Pulpa w komorze podlega dalszej reakcji, w wyniku tego następuje prawie całkowite przereagowanie fosforytu a masa ulega zakrzepnięciu. Reakcje zachodzące w czasie zarabiania są reakcjami egzotermicznymi. Zakrzepnięty w komorze nawóz mocznikowo-superfosfatowy podlega wycinaniu przy użyciu wycinacza obrotowego i transportowaniu układem przenośników do magazynu. Podczas magazynowania własności chemiczne produktu ulegają zmianie w niewielkim stopniu, natomiast zdecydowanie poprawie ulegają własności fizyczne. Wydzielane w trakcie rozkładu fosforytu gazy zawierające związki fluoru, głównie SiF_4 kierowane są poprzez układ absorpcji mokrej do atmosfery, Wytwarzany w układzie kwas fluorokrzemowy wykorzystywany jest do produkcji kriolitu. Wskaźniki zużycia surowców i energii dla nawozu typu USP w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o. przedstawiają się następująco:

- surowce fosforowe (100% P₂O₅) - 90-120 kg/t
- mocznik - 450-500 kg/t
- kwas siarkowy (100% H₂SO₄) - 50-300 kg/t

Media energetyczne:

- energia elektryczna - 20-50 kWh/t
- para wodna - 0-2 GJ/t
- powietrze sprężone - 1-5 Nm³/t
- woda przemysłowa - 0,2-0,8 m³/t

Technologia produkcji nawozów granulowanych

Produkty

Podstawową zaletą wieloskładnikowych nawozów granulowanych jest fakt, iż dzięki starannemu doborowi surowców, dokładniej ich homogenizacji i przyjętej metodzie granulowania, podstawowe składniki odżywcze, jak: azot, fosfor, potas, magnez, siarka występują w odpowiedniej proporcji w każdej pojedynczej granuli. Proces granulacji mieszanek nawozowych nie powoduje zasadniczych zmian składu chemicznego nawozu. Celem procesu jest przekształcenie mieszanki nawozowej w postać granulowaną o uziarnieniu 1-6 mm. Asortyment produkcji obejmuje wytwarzanie nawozów granulowanych jednoskładnikowych, wieloskładnikowych i ogrodniczych:

Grupę nawozów wieloskładnikowych stanowią nawozy: NP, NPK i PKMg. Nawozy NPK, czyli azotowo-fosforowo-potasowe, są wytwarzane z użyciem chlorku potasu, siarczanu amonu i superfosfatu pylistego lub nawozu mocznikowo-superfosfatowego (USP). Zawierają one od 3 – 15 % azotu(N), 5 - 12% fosforanów (P₂O₅) i 5 – 24% potasu (K₂O). Nawozy typu PKMg wytwarzane są z mieszaniny surowców fosforowych, potasowych i magnezowych. Skład nawozów ogrodniczych oparty jest na bazie tych samych surowców fosforowych i azotowych z jedną istotną zmianą; a mianowicie chlorek potasowy zastąpiony jest pożądanym w uprawach ogrodniczych siarczanem potasu.

Istniejące instalacje umożliwiają wytwarzanie granulatów o różnej zawartości składników głównych, drugorzędnych i mikroelementów.

Surowce

Surowce zawierające fosfor:

- superfosfat prosty pylisty,

- fosforyt częściowo rozłożony,
- kwas fosforowy H_3PO_4 (w niektórych przypadkach)

Surowce zawierające azot:

- siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$,
- amoniak (NH_3) ,

Surowce potasowe:

- sól potasowa (KCl),
- siarczan potasu (K_2SO_4) ,

Surowce magnezowe:

- magnezyt - węglan magnezu $(MgCO_3)$,
- dolomit - węglan wapnia i magnezu,
- nawóz pylisty wapniowo-magnezowy,
- magnezyt częściowo rozłożony (zakwaszony).

Mikroskładniki – sole techniczne:

- kwas borowy (H_3BO_3) ,
- czteroboran sodowy „boraks” $(Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ lub $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$,
- siarczan miedziowy $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$,
- siarczan cynkowy $(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)$,
- molibdenian amonu $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$,
- siarczan manganawy $(MnSO_4 \cdot 5H_2O)$,
- siarczan żelazawy $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$,
- nawóz mocznikowo-superfosfatowy (USP).

Materiały pomocnicze

W procesie technologicznym produkcji wieloskładnikowych nawozów granulowanych stosuje się następujące materiały pomocnicze:

- gaz ziemny,
- woda,
- para wodna (w niektórych przypadkach),
- antyzbrylacze.

Powstałe w wyniku spalania gazu spaliny rozrzedzane dodatkowym strumieniem powietrza służą do suszenia wilgotnego granulatu w obrotowej suszarni bębnowej. Woda jest wykorzystywana do formowania granulatu w granulacjach oraz do uzupełniania ubytków w zbiornikach kolumn absorpcyjnych. Para technologiczna jest stosowana do formowania

granulek w granulatorach bębnowych a także jako czynnik grzewczy podnoszący efektywność suszenia granulatu. Antyzbrylacz, substancja dodawana natryskowo do uformowanego i wystudzonego granulatu w celu zapobiegnięcia zbrylaniu się pojedynczych ziaren nawozu w trakcie magazynowania.

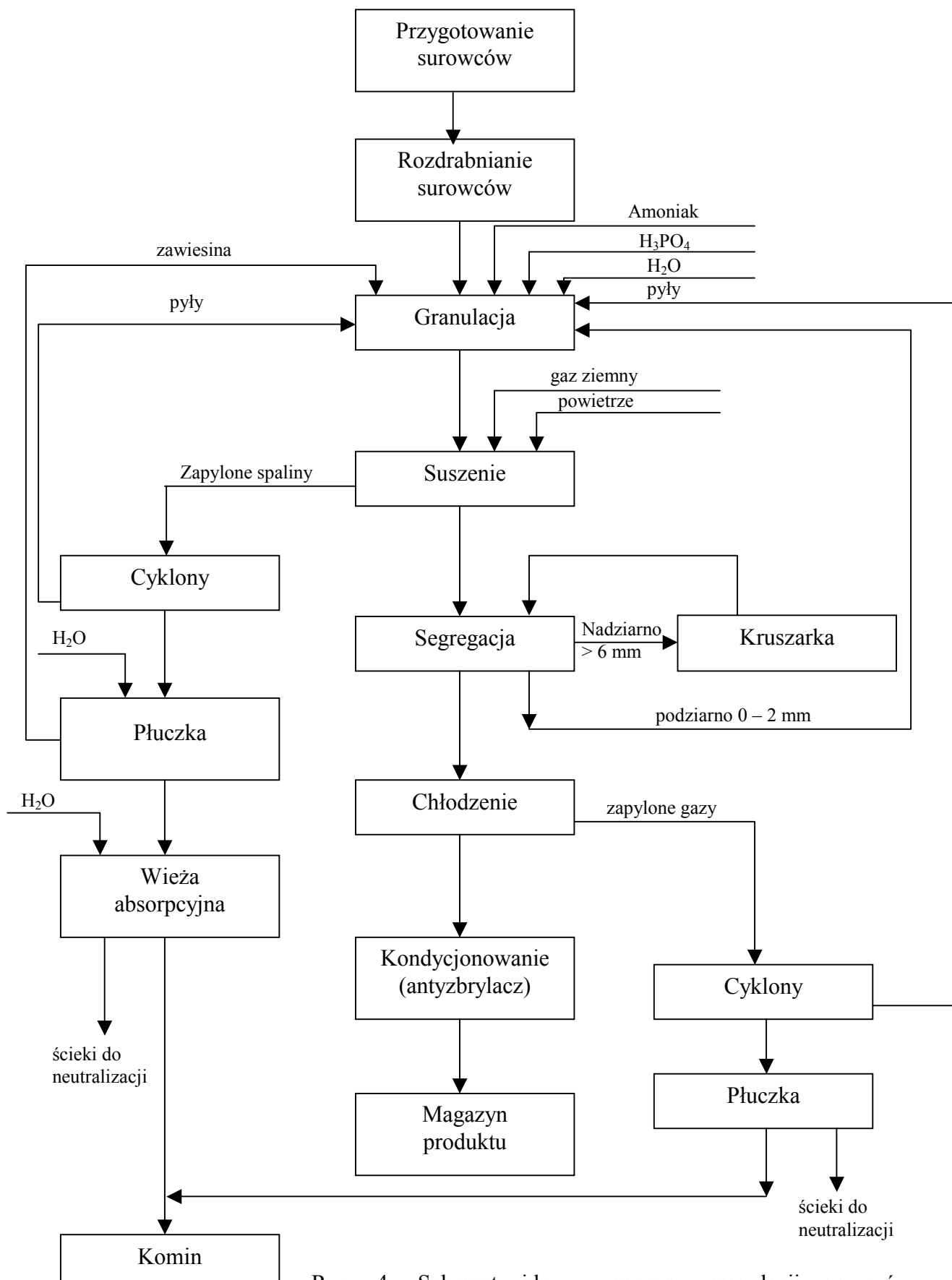
Opis procesu produkcji nawozów granulowanych

Przykładowy schemat procesu granulacji nawozów na bazie superfosfatu pojedynczego przedstawia rys.4. Produkcja nawozów granulowanych składa się z następujących operacji:

1. Odmierzanie i wstępne zmieszanie poszczególnych składników surowcowych,
2. Rozdrabnianie i homogenizacja zestawu,
3. Granulowanie mieszaniny,
4. Suszenie granulatu,
5. Segregacja ziarna wysuszonego granulatu,
6. Rozdrabnianie nadziarna granulatu,
7. Schładzanie gotowego produktu oraz powierzchniowe pokrycie środkiem antyzbrylającym,
8. Magazynowanie produktu.

Rozdrobniona i ujednorodniona mieszanka składników pylistych odmierzonych w ściśle określonych ilościach kierowana jest do granulatora. W granulatorze mieszanka zostaje poddana zwilżeniu za pomocą wody, cieczy absorpcyjnej względnie parą wodną, w zależności od charakterystyki zestawu. Do granulowania nawozów na bazie USP stosowany jest amoniak, kwas fosforowy i para wodna. Zmielony materiał, przesypując się w obracającym się bębnie granulatora podlega uformowaniu w kilkumilimetrowej wielkości granulki. Następnie granulki przedostają się do suszarki obrotowej. W suszarce odbywa się suszenie współprądowe za pomocą mieszaniny powietrza i gazów spalinowych pochodzących ze spalania gazu ziemnego.

Po wysuszeniu granulaty transportowane są podnośnikiem kbelkowym na przesiewacz dwupokładowy gdzie jest dokonywana segregacja ziarna. Zbyt małe granulki (tzw. podziarno) zwraca się ponownie do granulatora, zbyt duże (tzw. nadziarno) do urządzenia rozdrabniającego. Po rozdrobnieniu materiał ten zawracany jest na przesiewacz. Granulat o odpowiednim uziarnieniu podawany jest do chłodnicy obrotowej, gdzie dodatkowo podawany jest natryskowo powierzchniowemu środkiem antyzbrylającym. Schłodzony i pokryty środkiem antyzbrylającym granulat kierowany jest do magazynu produktu. Gazy z chłodnicy zawierające pyły nawozów poprzez cyklony (odpylanie suche) i aparat pianowy



Rys. 4. Schemat ideowy procesu granulacji nawozów wieloskładnikowych w ZCh „SIARKOPOL” Sp. o.o.

(oczyszczanie mokre) podawane są wentylatorem do komina. Ciecz absorpcyjna z aparatu pianowego kierowana jest na stawy osadowe.

Zanieczyszczone gazy spalinowe uchodzące z suszarki przechodzą przez filtr workowy (odpylanie suche) zasysane są do wieży absorpcyjnej. Oczyszczone gazy po wieży absorpcyjnej poprzez odkraplacz kierowane są do komina. Ciecz obiegująca z układu absorpcji podawana jest do granulatora. Alternatywny sposób oczyszczania gazów posuszarniczych wykorzystywany jest na 2 nitce instalacji granulacji nawozów. Gazy z suszarki kierowane są poprzez cyklony (odpylanie suche) do płuczki zderzeniowej (odpylanie mokre). Ciecz obiegująca z płuczki kierowana jest do granulatora. Gazy po płuczce kierowane są do kolumny absorpcyjnej w celu absorpcji związków fluorowych. Oczyszczone gazy podawane są wentylatorem do komina. Pyły wydzielone w cyklonach i na filtrze zawracane są do granulatora.

Wskaźniki zużycia mediów energetycznych w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o. przedstawiają się następująco:

- | | | |
|-----------------------|---|--------------------------|
| - energia elektryczna | - | 20-40 kWh/t |
| - para wodna | - | 0-1 GJ/t |
| - powietrze sprężone | - | 1-2 Nm ³ /t |
| - gaz ziemny | - | 10-25 Nm ³ /t |
| - woda przemysłowa | - | 1-2 m ³ /t |

Nawozy granulowane metodą zgniatania (ZCh „LUBOŃ” Sp. z o.o.)

Ogólna charakterystyka procesu

Otrzymywanie nawozów granulowanych metodą zgniatania polega na przygotowaniu mieszanki pylistej, jej sprasowaniu na prasie walcowej (kompaktorze), a następnie jej rozdrobieniu i rozdzieleniu na frakcje. Technologiczny proces otrzymywania granulowanych nawozów metodą zgniatania składa się z następujących podprocesów:

- mieszanie i ujednorodnienie surowców,
- prasowanie (zgniatanie),
- rozdrabnianie i klasyfikacja,
- konfekcjonowanie produktu,
- odpylanie powietrza.

Podstawą granulacji metodą zgniatania jest proces prasowania w kompaktorze pylistej mieszanki wieloskładnikowej. Kompaktor składa się z dwóch równoległych walców, o odpowiednio uformowanych powierzchniach. Siła rozpychająca walce w trakcie zgniatania jest równoważona przez ciśnienie w akumulatorach hydraulicznych dociskających walce do siebie. Prekompaktor usytuowany nad kompaktorem, składa się z podajnika ślimakowego stożkowo zwężającego się, umieszczonego w zbiorniku, który zasilany jest równomiernie mieszaniną składników pylistych nawozu. Zwężenie stożkowe ślimaka ułatwia odpowietrzanie transportowanej mieszanki pylistej. Ślimak zagęszcza i wprowadza surowiec w szczelinę między dwoma walcami kompaktora obracającymi się w przeciwnych kierunkach. Połączone siły tarcia, generowane przez obracanie się walców, powodują przesuwanie się materiału w dół, a ściskające oddziaływanie walców aglomeruje nawóz pylisty w duży płat. W celu zapewnienia wysokiego współczynnika wydajności etapu zagęszczania (stosunku wytwarzanych płatów o dobrej jakości do całej ilości podawanego surowca) materiał musi być odpowietrzony, a prekompaktor musi go równomiernie podawać na całą szerokość walców. Oba te czynniki zależą od konstrukcji strefy między podajnikiem a punktem chwytu (punktem styku między walcami kompaktora, w którym materiał zaczyna być prasowany). Konstrukcja tej strefy jest określona przez odległość między podajnikiem, a punktem chwytu, średnicę walców, powierzchnię walców oraz kształt płyt na obu końcach walców zapobiegających przesypywaniu się materiału poza końce walców.

Opis procesu technologicznego

Proces technologiczny produkcji nawozów granulowanych metodą zgniatania zaczyna się od przygotowania mieszanki składników pylistych, poprzez ich wymieszanie w odpowiednich proporcjach i ujednorodnienie. Przygotowana mieszanka pylista po zmieleniu w młynie łańcuchowym, jest zgniatana w kompaktorze. Zgnieciony nawóz w postaci tafli zostaje wstępnie rozdrobniony w łamaczu tafli i podawany do młyna granulującego gdzie następuje dalsze jego rozdrobnienie. Następnie jest transportowany na przesiewacz w celu rozdzielenia na frakcje: drobną (podziarno), grubą (nadziarno) i właściwą. Frakcje drobna i gruba są zawracane do procesu, frakcja właściwa podawana jest do mieszalnika, gdzie następuje powlekanie środkiem przeciwpyłowym, a stamtąd produkt kierowany jest:

- na przenośnik taśmowy a z niego do silosu produktu, skąd następuje załadunek luzem przez rękaw załadowczy,
- do zasobnika produktu, a z niego na wago-pakowarkę, umożliwiającą pakowanie zgranulowanego nawozu w kontenery elastyczne typu „big-bag” lub workowanie.

Zaworkowany nawóz podawany jest przez taśmociąg do rozdzielacza, który kieruje worki:

- na przenośnik-ładowarkę worków i dalej do załadunku,
- na przenośnik taśmowy skąd trafia do paletyzera i obciążarki palet. Zafoliowane palety kierowane są do załadunku, bądź do magazynu.

5.9.4. Najlepsze dostępne techniki (BAT)

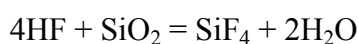
Superfosfaty, fosforyty częściowo rozłożone, superfosfat mocznikowany (USP) oraz produkty na ich bazie są wytwarzane i stosowane w dużych ilościach. Do ich wytwarzania stosuje się surowce fosforowe, kwas siarkowy i mocznik (nawóz typu USP). Przy produkcji nawozów tego typu dopuszcza się użycie kwasu siarkowego czystego (z procesów jego wytwarzania) lub też odpadowego (po użyciu w innych produkcjach chemicznych). Według draftu BREF-su nawozowego za BAT przy produkcji superfosfatów uważa się:

- użycie surowca fosforowego o niskiej zawartości zanieczyszczeń,
- użycie surowca fosforowego o wysokiej zawartości P₂O₅,
- minimalną emisję pyłów z sekcji chłodzenia produktu (polecane chłodziarki płytowe),
- maksymalna emisja pyłów z tego węzła nie powinna przekroczyć 10 g/tonę produktu,
- stosowanie skrubarów jako urządzeń do redukcji emisji związków chemicznych fluoru i chloru (do wartości poniżej 5 mg F⁻/m³ i 30 mg Cl⁻/m³),
- optymalizację zużycia wody do węzła absorpcji zanieczyszczeń,
- oczyszczanie ścieków lub wód procesowych.

Z przedstawionego wykazu wynika, że definiując pojęcie BAT dla procesu wytwarzania superfosfatów nie podaje się zaleceń dotyczących konkretnych rozwiązań lecz tylko wymagania ogólne dotyczące surowców oraz podaje się zalecenia dotyczące wielkości emisji.

5.9.5. Bieżące emisje

W zależności od rodzaju procesu ze środowiska reakcji wytwarzania surowca pylistego (superfosfatu, fosforytu częściowo rozłożonego, USP) wydziela się różna ilość związków fluoru. Powstający w środowisku reakcji roztwarzania surowca fosforowego fluorowódor reaguje z krzemionką lub krzemianami:



W układzie komora – mieszalnik panuje podciśnienie. Gazy, w tym czterofluorek krzemu są odciągane i kierowane do układu absorpcyjnego. Roztwór poabsorpcyjny zawierający kwas fluorokrzemowy jest zagospodarowywany do produkcji czystych związków fluoru (kwas fluorowodorowy, kriolit) lub jest wykorzystywany jako ciecz granulacyjna.

Maksymalne wskaźniki emisji zanieczyszczeń :

- związki fluorowe - 0,1 kg/t,
- pył: 0,1 kg/t (pyły z przygotowania i transportu surowca),
- dwutlenek siarki-ślady (parametr nienormowany),
- dwutlenek węgla - (parametr nienormowany).

Produkty uboczne i odpadowe

Odpady stałe

Instalacja do produkcji nawozów granulowanych nie jest źródłem stałych odpadów technologicznych. Niewielkie ilości odpadów mogą zostać wytworzone okazjonalnie, podczas szlamowania zbiorników magazynowych oraz jako partie półproduktów czy produktu nie spełniające wymagań. Na ogół można je zawrócić do procesu wytwarzania nawozów.

Wody odpadowe (ścieki)

Ciecz absorpcyjna z węzłów mokrego oczyszczania gazów odlotowych. Ciecz ta częściowo jest wykorzystywana poprzez ponowny zawrót do granulatorów, pozostała ilość odprowadzana jest do kanalizacji. Odprowadzane ścieki w ilości 0,5-1,0 m³/t kierowane są do instalacji oczyszczania ścieków.

Emisja do powietrza

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

Maksymalne wskaźniki emisji zanieczyszczeń :

- związki fluorowe 0,15 kg/t,
- amoniak 0,30kg/t,

- tlenki azotu (parametr nienormowany),
- tlenek węgla (parametr nienormowany),
- dwutlenek węgla (parametr nienormowany),

5.9.6. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie oraz wymagania dotyczące monitoringu

Znane są różne warianty otrzymywania superfosfatów i nawozów na ich bazie. W Polsce jeden zakład wykorzystuje kwas fosforowy ekstrakcyjny do produkcji superfosfatu (GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o.). w ubiegłych latach był to superfosfat potrójny a obecnie superfosfat wzbogacony. Inne polskie zakłady wytwarzają superfosfat pojedynczy, fosforyty częściowo rozłożone i produkty na ich bazie. Jeden z zakładów (ZCh „SIARKOPOL” S.A.) wytwarza także superfosfat mocznikowany (USP).

Starannie prowadzone procesy wytwarzania nawozów według tych technologii nie generują znaczących ilości odpadów stałych i ścieków gdyż powstające strumienie odpadowe mogą być praktycznie w całości wykorzystane do produkcji związków fluoru lub w procesach granulacji nawozów. Wątpliwy jest co prawda sposób utylizacji związków fluoru przy granulacji nawozów ale na ogół wiąże się z rozcieńczeniem fluoru w masie nawozu i nie powinno to przynieść szkód w uprawach. Tym bardziej, że mała ilość fluoru oddziałuje korzystnie na rozwój niektórych roślin (np. kukurydzy).

Instalacje wytwarzające nawozy emitują duże ilości gazów odlotowych, głównie z węzła suszenia produktów. Gazy te są poddawane operacjom oczyszczania i do środowiska przedostają się głównie substancje pochodzące ze spalania gazu używanego do suszenia. Ilości zanieczyszczeń emitowanych z tych źródeł mieszczą się w normach. Nie stanowią zatem nadmiernego obciążenia środowiska. Należy podkreślić, że w ostatnich latach krajowe zakłady wprowadziły szereg zmian asortymentu wytwarzanych nawozów. Zmiany te spowodowały wyraźne obniżenie emisji związków fluoru z węzła rozkładu surowca fosforowego. Do tego typu przedsięwzięć należy zaliczyć uruchomienie produkcji nawozów na bazie USP (ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.) na bazie częściowo rozłożonych fosforytów (ZCh „LUBOŃ” S.A., ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o., „FOSFAN S.A., GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o.) oraz na bazie mączek fosforytowych (GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o. i FOSFAN S.A.). Uruchomienie produkcji tych grup nawozów spowodowało przynajmniej dwukrotne obniżenie rozkładu surowca fosforowego. Należy przy tym zauważyć, że podczas

wytwarzania tych grup nawozów fluor pozostaje w nawozie w postaci nieroztworzonej, a więc mniej szkodliwej dla roślin.

Ze względu na duże masy używanych surowców i wytwarzanych produktów powinien być prowadzony monitoring zanieczyszczeń. Monitoring ten powinien dotyczyć przede wszystkim związków fluoru w gazach odlotowych gdyż te zanieczyszczenia mogą spowodować największe szkody w środowisku.

5.9.7. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania superfosfatów i nawozów wieloskładnikowych na ich bazie

W ostatnich latach nie pojawiły się znacząco różne od dotychczas stosowanych rozwiązania z zakresu technologii wytwarzania superfosfatów i nawozów wieloskładnikowych na ich bazie. Są wprowadzane stopniowo kolejne udoskonalenia procesów wytwarzania nawozów mające na celu lepsze wykorzystanie surowców i energii oraz zmniejszenie uciążliwości dla środowiska. Poprawia się znacząco jakość wytwarzanych nawozów. W warunkach naszego kraju istnieją wszelkie warunki do stosowania bulk blendingu jako sposobu dostosowania dawek poszczególnych składników pokarmowych gdyż jakość granulatów wytwórców nawozów na bazie superfosfatu i wytwórców nawozów azotowych granulowanych mechanicznie jest wysoka. Należy jednak podkreślić, że wytwórcy nawozów fosforowych i wieloskładnikowych dostosowują skład swoich nawozów do konkretnych upraw i to rozwiązanie (bulk blending) jest stosunkowo rzadko stosowane.

5.9.8. Źródła informacji

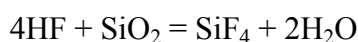
1. Praca zbiorowa pod redakcją R. Czuby, Nawożenie mineralne Roślin Uprawnych, Police, 1998.
2. H. Górecki, Wpływ nawozów i nawożenia na środowisku, Przem. Chem., t.81, nr 10, s. 635-643, 2002,
3. M. Szkolnik, Mikroelementy w życiu roślin, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1980.
4. J. Czarnecki, A. Fijałkowski, E. Kotuła, J. Kruk, A. Szymańczak, J. Wyganowski, Produkcja nawozów wieloskładnikowych na bazie fosforytu, siarczanu amonu i soli potasowej na instalacji superfosfatu potrójnego, Pr. Nauk. ITNiNM PWr., Nr 45, Wrocław 1996.

5. R. Nowak, A. Płusa, S. Litwin, A. Pindur, A. Winiarski, F. Czornik, A. Biskupski, P. Malinowski, Technologia wytwarzania i jakość nawozów mineralnych produkowanych na bazie USP w Zakładach Chemicznych „SIARKOPOL”, Przem.Chem., t.82, nr 8-9, cz.1, s. 855-860, 2003.

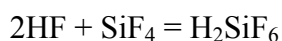
5.10. KWAS FLUOROWODOROWY I INNE ZWIĄZKI FLUORU OTRZYMYWANE UBOCZNIE PRZY PRODUKCJI KWASU FOSFOROWEGO ORAZ NAWOZÓW FOSFOROWYCH I WIELOSKŁADNIKOWYCH

5.10.1. Informacje ogólne

Produkcja ekstrakcyjnego kwasu fosforowego oraz zdecydowanej większości stosowanych w chwili obecnej procesów produkcyjnych fosforowych mineralnych wieloskładnikowych nawozów mineralnych bazuje na naturalnych fosforytach lub apatytach. Surowce te zawierają w swoim składzie oprócz związków fosforu także inne związki chemiczne, które powodują zakłócenia w procesach produkcyjnych, będąc źródłem powstawania znaczących ilości odpadów. W szczególności, podczas przeróbki fosforytów zawarty w nich fluoroapatyt ulega działaniu kwasu z wytworzeniem fluorowodoru (HF). Powstający fluorowódor reaguje z krzemionką lub krzemianami zanieczyszczającymi surowiec fosforytowy, z wytworzeniem czterofluorku krzemu (SiF₄), według równania:



W tych warunkach przebiega również kolejna reakcja, której produktem jest kwas fluorokrzemowy:



Gazy odprowadzane z procesu rozkładu surowca fosforowego zawierają praktycznie mieszaninę różnych związków fluoru, wśród których dominuje czterofluorek krzemu. Gazowe związki fluoru wydzielane w aparaturze produkcyjnej poddawane są na ogół, absorpcji w wodzie. Przebiega wówczas reakcja:



Powstałe podczas rozkładu fluoroapatytu gazy fluorowe, w przypadku niewystępowania w surowcu krzemionki, można odzyskać również w postaci samego kwasu fluorowodorowego.

Można więc stwierdzić, że:

- produkcja ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów mineralnych zawierających fosfor jest uwarunkowana zagospodarowaniem powstających gazów fluorowych,
- zdolności produkcyjne instalacji produkcji związków fluorowych są najczęściej ściśle związane z wielkością produkcji kwasu fosforowego i nawozów zawierających fosfor,

- podczas absorpcji gazów fluorowych wytwarzany jest najczęściej bazowy związek fluoru, który to związek może być jednocześnie produktem końcowym przerobu gazów fluorowych,
- wytwarzany związek fluoru może być w niektórych przypadkach produktem handlowym ale najczęściej jest odpadem niebezpiecznym, którego zagospodarowanie lub unieszkodliwienie wymaga znacznych nakładów finansowych i stanowi znaczne obciążenie dla środowiska,
- dla ograniczenia uciążliwości związanej z zagospodarowaniem związku bazowego wskazany jest dalszy jego przerób, w szczególności przerób na inne związki fluoru, mające większe gospodarcze zastosowanie,
- rodzaj wytwarzanego związku bazowego i związku wtórnego jest często charakterystyczny dla uwarunkowań technologicznych danego zakładu i efektem kompromisu pomiędzy możliwościami finansowymi, wymaganiami technologii produkcji nawozów oraz możliwościami zbytu wytworzonego produktu,
- każda technologia zagospodarowania związku bazowego na produkt handlowy, ograniczająca uciążliwość związaną z zagospodarowaniem związku bazowego w zakresie oddziaływań na środowisko, może być rozwiązaniem spełniającym wymagania BAT.

Sprawność urządzeń służących do absorpcji związków fluoru decyduje o tym, jakie ilości związków fluoru przedostają się do środowiska, a jakie są zatrzymywane w węzłach absorpcji. Związki fluoru przedostające się do środowiska wywierają niekorzystny wpływ na jego stan. Poniżej krótko omówiono oddziaływanie trzech związków chemicznych fluoru (HF, SiF₄ i H₂SiF₆) na środowisko naturalne a także na zdrowie ludzi i zwierząt.

Fluorowodór

Działa korodująco na metale, szczególnie w obecności wilgoci. Atakuje szkło. Reaguje z trójtlenkiem arsenu, pięciotlenkiem fosforu, tlenkiem wapnia. Jest silnie toksycznym, żrącym, niepalnym gazem. Jest lżejszy od powietrza. Działa bardzo toksycznie w przypadku narażenia drogą oddechową, kontaktu ze skórą i po spożyciu. Wywołuje poważne oparzenia, hipokalcemię z tężyczką i działaniem kardiotoksycznym. Substancja trująca dla ryb i planktonu. Działa szkodliwie na rośliny, wywołując znaczne szkody w drzewostanie i wśród roślin uprawnych, a w następstwie – choroby u zwierząt. Szczególnie wrażliwe są drzewa owocowe i iglaste. Pary i odpryski fluorowodoru wywołują zapalenie spojówek i głębokie drążące oparzenia oczu, co może doprowadzić do ślepoty. Oparzenia te są bardzo bolesne.

Wchłonięty fluorowodór bardzo energicznie wypiera wapń i jego sole z ustroju, co prowadzi do wielu zaburzeń czynnościowych różnych narządów. Uszkadza również wątrobę i mózg, co przejawia się bólami głowy, zaburzeniami przytomności i drgawkami.

W zatruciu przewlekłym pojawiają się krwotoki z nosa, bolesność i obrzęk błon śluzowych nosa, przebicie przegrody nosowej, kaszel, chrypka, obrzęk krtani z uczuciem duszenia się, nieżyty oskrzeli, osłabienie serca, obniżenie ciśnienia krwi, białkomocz w następstwie uszkodzenia nerek oraz zmiany we krwi typu niedokrwistości.

Wszystkie związki fluoru powodują zmiany w kościach, mają wpływ na przemianę wapniową powodując odwapnienie kości tzw. fluorozę - kruchość kości, ograniczenie ruchów kręgosłupa i głowy. Na zębach tworzą się matowe, białe lub ciemnobrunatne plamy oraz rozwija się próchnica. Zmiany w kościach i zębach występują na skutek długotrwałego działania związków fluoru nawet w małych stężeniach.

Czterofluorek krzemu

Bezbarwny gaz o nieprzyjemnym drażniącym zapachu. W zetknięciu z wodą ulega hydrolizie dając uwodnioną krzemionkę i fluorowodór. Reakcja ta zachodzi również w obecności pary wodnej, co powoduje, że SiF_4 silnie dymi w powietrzu. SiF_4 w roztworach wodnych reaguje z nadmiarem HF tworząc kwas fluorokrzemowy.

Kwas fluorokrzemowy

Silny kwas. Kwas heksafluorokrzemowy jest trujący. Pary i ciecz działają żrąco na wszystkie części ciała. Mgły kwasu mogą spowodować podrażnienia gardła i płuc. Przy wdychaniu istnieje niebezpieczeństwo przewlekłych nieżytów krtani i dróg oddechowych a także niebezpieczeństwo wystąpienia ich obrzęku.

Produktem ubocznym, powstającym podczas produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (ZCh „POLICE“ S.A., GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o.) a także podczas wytwarzania nawozów fosforowych i wieloskładnikowych, jest kwas fluorokrzemowy. W trzech zakładach krajowych kwas ten jest przetwarzany w produkty rynkowe. Tymi produktami są: kwas fluorowodorowy (ZCh „LUBON” Sp. z o. o.), kriolit (ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.) oraz fluorokrzemian sodu (ZCh „POLICE” S.A.). W pozostałych zakładach kwas fluorokrzemowy powstający w wyniku absorpcji związków fluoru wydzielających się podczas wytwarzania nawozów jest utylizowany przy produkcji nawozów.

5.10.2. KWAS FLUOROWODOROWY

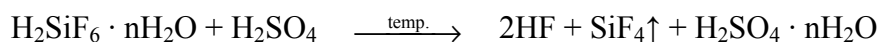
5.10.2.1. Informacje ogólne

Produktem ubocznym powstającym w Zakładach Chemicznych „LUBOŃ” Sp. z o.o. podczas produkcji superfosfatu pojedynczego oraz fosforytu częściowo rozłożonego jest kwas fluorokrzemowy. Kwas ten nie ma większej wartości rynkowej, więc jest przerabiany w kwas fluorowodorowy. Rozwiązanie to należy ocenić jako rozwiązanie proekologiczne gdyż wykorzystując surowiec o charakterze odpadu niebezpiecznego uzyskuje się produkt rynkowy. Należy podkreślić, że w ostatnim drafcie BREF-su nawozowego jako metodę otrzymywania kwasu fluorowodorowego zaleca się roztwarzanie fluorytu kwasem siarkowym.

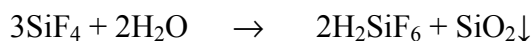
5.10.2.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania kwasu fluorowodorowego w ZCh „LUBOŃ” Sp. z o.o

Proces produkcji kwasu fluorowodorowego jest ściśle powiązany z produkcją superfosfatu prostego, ponieważ służy zagospodarowaniu produktu ubocznego jakim jest kwas fluorokrzemowy. Jednocześnie produkty uboczne: krzemionka oraz kwas siarkowy powstające w procesie produkcji kwasu fluorowodorowego są kierowane do procesu produkcji superfosfatu prostego.

Proces produkcyjny polega na rozłożeniu stężonego kwasu fluorokrzemowego za pomocą stężonego kwasu siarkowego w specjalnie dobranych warunkach temperaturowych, w których następuje praktycznie całkowity rozkład kwasu fluorokrzemowego i wydzielenie czterofluorku krzemu do fazy gazowej. Reakcja przebiega według następującego schematu:



Fluorowódor pozostaje w roztworze kwasu siarkowego. Z roztworu kwasu siarkowego wydziela się fluorowódor, który rozpuszcza się w wodzie i stanowi produkt główny procesu, o stężeniu 70%. Jednocześnie, w wyniku absorpcji SiF_4 w wodzie wytwarzany jest stężony kwas fluorokrzemowy H_2SiF_6 (ok. 45%) w myśl reakcji:



będący surowcem do otrzymywania fluorowodoru.

Na całość procesu technologicznego otrzymywania kwasu fluorowodorowego o stężeniu 70% składają się następujące procesy jednostkowe:

- a) rozkład H_2SiF_6 za pomocą H_2SO_4 i desorpcja gazowych związków fluoru,
- b) osuszanie gazów,
- c) absorpcja fluorowodoru,
- d) kondensacja fluorowodoru,
- e) rozcieńczanie fluorowodoru,
- f) absorpcja SiF_4 ,
- g) filtracja kwasu fluorokrzemowego.

Kwas fluorokrzemowy o stężeniu ok. 45% ze zbiorników kwasu filtrowanego podawany jest pompą poprzez zbiornik naporowy do reaktora. W reaktorze kwas fluorokrzemowy ulega rozkładowi na fluorowodór (HF) i czterofluorek krzemu (SiF_4), jednocześnie następuje rozcieńczenie kwasu siarkowego do ok. 74% wodą z kwasu fluorokrzemowego, zgodnie z wcześniej podanym równaniem. W temperaturze ok. 100°C prawie cały wytworzony SiF_4 przechodzi do fazy gazowej, a zasadnicza część HF pozostaje w postaci rozpuszczonej w H_2SO_4 . Gazy z reaktora zawierające głównie SiF_4 oraz niewielkie ilości HF i pary wodnej kierowane są do kolumny suszącej. W kolumnie tej zraszanej kwasem siarkowym o stężeniu 95%, w temperaturze około 50°C następuje zaabsorbowanie pary wodnej, oraz znacznej ilości HF. Gaz opuszczający tę kolumnę suszącą to suchy czterofluorek krzemu, zanieczyszczony fluorowodorem. Kierowany jest do absorbera SiF_4 I stopnia, gdzie absorbuje się w częściowo już zateżonym kwasie fluorokrzemowym spływającym z absorbera II stopnia. Tu następuje zateżenie kwasu fluorokrzemowego do ok. 45%, który spływa do dekantera, a nadmiar poprzez przelew do zbiornika naporowego a następnie do wirówki filtracyjnej. Po oddzieleniu od krzemionki czysty kwas fluorokrzemowy spływa do zbiornika kwasu filtrowanego, skąd pompą podawany jest do reaktora poprzez zbiornik naporowy. Odwirowana krzemionka podawana jest na przenośnik taśmowy i dalej do zasobnika dwukomorowego, skąd odbierana jest transportem kołowym i kierowana do procesu produkcji superfosfatu prostego. W celu utrzymania optymalnej temperatury absorpcji SiF_4 , tj. $30\text{--}35^\circ\text{C}$, pompą wymuszony jest przepływ kwasu fluorokrzemowego z dekantera przez chłodnicę do absorbera I stopnia i częściowo nawrotem do dekantera. Absorber II stopnia zasilany jest surowcem tj. 18% kwasem fluorokrzemowym ze zbiorników przez studzienkę i zbiornik pośredni w ilościach równoważnych z kwasem zużytym do produkcji. Pozostałe nie zaabsorbowane gazy w absorberze II stopnia po przejściu przez separator, usuwający resztki H_2SiF_6 , kierowane są do

absorbera III stopnia. Następuje tu całkowite zaabsorbowanie związków fluoru w wodzie, którą jest zasilany absorber a pozostałość, czyli powietrze, zasysane jest przez wentylator promieniowy. Wentylator promieniowy wytwarza podciśnienie zapobiegając emisji związków fluoru na zewnątrz aparatów, a także zapewnia transport gazów w instalacji. Strumień gazów opuszczający wentylator promieniowy kierowany jest do aparatu zwężkowego. Wytworzony 1–2% kwas fluorokrzemowy w absorberze III stopnia spływa grawitacyjnie przez zbiornik do wirówki. W aparacie zwężkowym (tzw. absorpcja sanitarna) z pompą zanurzeniową podająca roztwór zraszający do górnej części następuje absorpcja gazów z wydmuchu wirówki i wentylatora promieniowego. Wytwarzany w wyniku absorpcji roztwór używany jest do przemywania osadu SiO_2 w wirówce. Natomiast oczyszczone gazy, zawierające głównie powietrze, kierowane są do atmosfery przechodząc przez cyklon, wentylator promieniowy i komin.

Kwas siarkowy opuszczający reaktor, zawierający prawie całość wytwarzanego fluorowodoru, kierowany jest do desorbera I, w którym przeponowo za pomocą pary wodnej podgrzewany jest do temperatury ok. 152°C . W warunkach tych ok. 50% HF powstałego z rozkładu H_2SiF_6 przechodzi do fazy gazowej. Gazowy fluorowódor wraz z niewielką domieszką pary wodnej kierowany jest do kolumny suszącej zraszanej kwasem siarkowym o stężeniu $\sim 95\%$. Osuszony fluorowódor przesyłany jest do dwóch kondensatorów, ustawionych szeregowo, chłodzonych roztworem glikolu dwuetylenowego, który uprzednio został schłodzony w freonowej instalacji chłodniczej. Produktem jest bezwodny fluorowódor, który kierowany jest do rozcieńczalnika a resztki nie skondensowanego fluorowodoru oraz innych gazów (b. małe ilości SiF_4) do absorbera I stopnia.

Kwas siarkowy zawierający jeszcze ok. 50% fluorowodoru za desorberem I poprzez zamknięcie hydrauliczne kierowany jest do górnej części desorbera II, gdzie spływa grawitacyjnie po wypełnieniu. Do dolnej części desorbera II wprowadzane jest powietrze (przedmuch) i para wodna ułatwiająca desorpcję HF z kwasu siarkowego. Gaz opuszczający desorber II zawierający fluorowódor, parę wodną, oraz powietrze kierowany jest do kolumny suszącej zraszanej kwasem siarkowym o stężeniu $\sim 95\%$. W kolumnie tej usunięte zostaje z gazu ok. 95% pary wodnej. Pozostały HF wraz z powietrzem kierowany jest z kolumny suszącej do absorbera fluorowodoru przez wykrapłacz. Wytwarzany w absorberze 30-40% kwas fluorowodorowy spływa do rozcieńczalnika, gdzie łącząc się z bezwodnym fluorowodorem rozcieńcza go, tworząc 70% kwas fluorowodorowy. Gazy odlotowe z absorbera fluorowodoru (głównie powietrze, para wodna i reszki fluorowodoru) kierowane są do absorbera III stopnia przez separator.

Kwas siarkowy o temperaturze ok. 160°C i stężeniu 73-74% opuszczając desorber II kierowany jest do chłodnicy, w której zostaje przeponowo schłodzony wodą do temperatury ok. 15-40°C. Następnie spływa do zbiornika kwasu zdesorbowanego. Kwas ten zostaje zużyty do produkcji superfosfatu.

5.10.2.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

1. Zdolność produkcyjna

Roczna zdolność produkcyjna instalacji wynosi 713 ton

2. Produkty uboczne

- a) 74% H₂SO₄ - 53,0 kg/tonę HF 70 %
- b) krzemionka - 2,0 kg/tonę HF 70 %

3. Surowce

A) Kwas fluorokrzemowy o zawartości:

- H₂SiF₆ min. 18 %
- Ca max. 0,2 %
- zawiesina max. 0,5 %

B) Kwas siarkowy

stężenie	min 96% w okresie 1V-30IX min 92% w okresie 1X-30IV
• zawiesina max.	4 cm ³ /dm ³
• N ₂ O ₃ max.	0,05%
• związków kadmu Cd max.	20 ppm
• związków rtęci Hg max.	2 ppm
• związków arsenu As max.	30 ppm
• związków ołowiu Pb max.	20 ppm
• związków chloru Cl	0,01%

4. Ścieki

W procesie produkcyjnym powstają ścieki przemysłowe – wody chłodnicze z przeponowego chłodzenia mediów, odprowadzane do rzeki Warty. Temperatura odprowadzanych wód chłodniczych nie przekracza + 35°C

5. Emisje gazowe

W procesie produkcyjnym występuje emisja fluoru w ilości 0,14 ton/rok.

6. Hałas

Poziom natężenia hałasu emitowanego przez instalację do środowiska nie przekracza 55 dB dla pory dnia i 45 dB dla pory nocy.

7. Zużycie energii

Wskaźniki zużycia:

- a) energia elektryczna - 2000 kWh/tonę HF 70 %
- b) energia cieplna - 40 GJ/tonę HF 70 %
- c) sprężone powietrze - 500 Nm³/tonę HF 70 %

8. Zużycie wody

Wskaźnik zużycia wody przemysłowej - 1000 m³/tonę HF 70 %

5.10.2.4. Proces wytwarzania kwasu fluorowodorowego w ZCh „LUBOŃ” Sp. z o.o. w świetle BAT

Instalacja wytwarza kwas fluorowodorowy 70% otrzymywany z kwasu fluorokrzemowego przez jego rozkład kwasem siarkowym. Sposób ten pozwala na przetwarzanie odpadowego produktu, jakim jest kwas fluorokrzemowy, powstający w fabrykach nawozów fosforowych, na wysokojakościowy kwas fluorowodorowy 70%. Dobowa zdolność produkcyjna wynosi 2,4Mg 70% HF co daje 713Mg kwasu fluorowodorowego 70% na rok.

W ostatnim drafcie BREF-su nawozowego przedstawiono proces wytwarzania kwasu fluorowodorowego z fluorytu. Jest to jedyna propozycja BAT dla tego typu produkcji.

Do wyprodukowania 1Mg HF zużywa się:

- 2100-2200 kg CaF₂

- 2600-2700 kg ekwiwalentu 100% mas. H₂SO₄

Skład surowca:

CaF₂: >97.0 % mas.; SiO₂: <2.0 % mas.; CaCO₃: <2.0 % mas.;

Tlenki Fe i Al: <2.0 % mas.; MgCO₃: <1.0 % mas.;

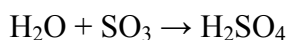
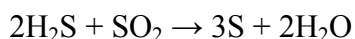
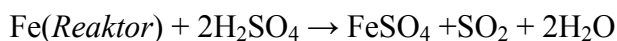
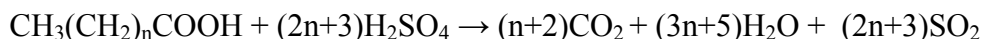
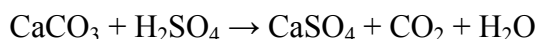
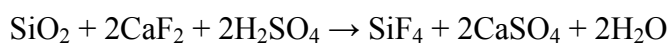
BaSO₄: <1.0 % mas.; Siarczki: <0.05 % mas.; P₂O₅: <0.2% mas.

Flotacyjne związki chemiczne: <0.3% mas.

Proces wytwarzania kwasu fluorowodorowego oparty jest na poniższych reakcjach:



Reakcje towarzyszące:



Zużycie na produkcję 1 Mg HF:

- Para 150-800 kg

- Chłodzenie 2-3 10⁹ J

- Przepływ wody 0,5-25 m³

- Energia elektryczna 150-300 kWh

- Wody pochłonicze 30-100 m³

- Paliwo 4-10 10⁹ J

Emisje do powietrza:

- pył CaF₂ 0.05-0,10 kg/ Mg HF (max. 0.50 kg/t HF)

- pył CaSO₄ 0.05-0.1 kg/ Mg HF (max. 0.25 kg/t HF)

- pył CaO lub/i Ca(OH)₂ 0.001 kg/ Mg HF

- SO₂ 0.3-0.5 kg/t HF (max. 1 kg/ Mg HF)

- Fluorki 0.015 kg/t HF (max. 0.1 kg/ Mg HF)

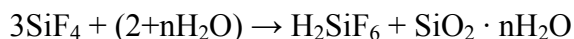
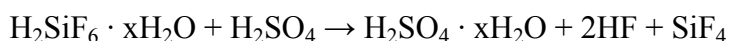
Emisje do wód:

- SO₄²⁻ 0.7-20 kg/ Mg HF

- Fluorki 0.07-1 kg/ Mg HF

- Zawiesina stała 0.1-1 kg/ Mg HF

Instalacja do produkcji HF z H₂SiF₆ wykorzystuje poniższe reakcje:



Porównując obie technologie, należy stwierdzić, że produkcja HF z kwasu fluorokrzemowego przez jego rozkład stężonym kwasem siarkowym jest bardziej ekologiczna w porównaniu z metodą wzorcową produkcji HF zamieszczoną w BAT. Przetwarzanie odpadu H₂SiF₆ · xH₂O - z przemysłu nawozowego jest zarówno sposobem zagospodarowania odpadów przemysłowych jak również skutecznym i ekonomicznie opłacalnym sposobem otrzymywania kwasu fluorowodorowego. Emisje do wód i powietrza w obu technologiach mieszczą się w wymaganych normach. Należy również wspomnieć, że kwas siarkowy zostaje jedynie rozcieńczony do ok. 70-75 % mas. i następnie w całości jest wykorzystywany w produkcji nawozów (superfosfat).

Główne emisje do powietrza, wody i ziemi według BAT

Gazy odlotowe emitowane przez komin zawierają nieznaczne ilości fluoru. Dopuszczalna emisja związków fluoru wynosi 0,0284 kg/h.

W procesie produkcji kwasu fluorowodorowego powstają ścieki pochłodnicze o temperaturze nie przekraczającej +35°C.

Wpływ na jakość powietrza, wody i ziemi

Instalacja nie wywiera znaczącego negatywnego wpływu na jakość powietrza, wody i ziemi.

Główne strumienie wytwarzanych odpadów i sposób ich zagospodarowania.

Produktem ubocznym jest kwas siarkowy o stężeniu 73-75% mas. H₂SO₄ i zawartości maksymalnej 0,18% HF. Kwas ten bez obróbki jest w pełni przydatny do produkcji kwasu fosforowego lub superfosfatu.

Kolejnym odpadem jest krzemionka SiO₂. Zawiera około 50% mas. wody oraz mniej niż 10% mas. H₂SiF₆. Ilość odpadowej krzemionki w stanie wilgotnym wynosi około 2Mg/Mg HF 70%. Jest ona wykorzystywana w procesie produkcji superfosfatu pojedynczego. W procesie nie występują ścieki technologiczne.

Hałas

Brak istotnych źródeł hałasu mających wpływ na oddziaływanie zakładu na środowisko.

Instalacja dotrzymuje standardy jakości środowiska w zakresie emisji hałasu. Zgodnie z art. 3 pkt 21 POŚ przez pomiar rozumie się również obserwacje i analizy, co oznacza, że można określać emisję hałasu do środowiska obliczeniowo.

Zapobieganie awariom (w warunkach ZCh „LUBOŃ” Sp. z o.o.)

Zakład posiada opracowany *Program zapobiegania awariom*, który został przedłożony i zaakceptowany przez wojewódzki organ Państwowej Straży Pożarnej. Program zapobiegania awariom zawiera również tabele obrazujące emisję niebezpiecznych, bądź też szkodliwych dla środowiska substancji, będące skutkiem wystąpienia różnego rodzaju awarii. Zakład opracował *System bezpieczeństwa*, określający m.in. obowiązki pracowników w czasie awarii, sposób szkolenia pracowników, instrukcję bezpieczeństwa funkcjonowania instalacji, monitoring funkcjonowania instalacji, analizę przewidywanych sytuacji awaryjnych. *Wewnętrzny plan operacyjno-ratowniczy* stanowi podstawę akcji ratowniczej w razie awarii.

Ocena wpływu zakładu na środowisko jako całość i wpływ transgraniczny

Instalacja nie powoduje pogorszenia stanu środowiska w znacznych rozmiarach oraz zagrożenia życia lub zdrowia ludzi. Instalacja nie powoduje przekroczenia standardów jakości środowiska, w tym: w odniesieniu do emisji gazów i pyłów do powietrza, hałasu i promieniowania elektromagnetycznego poza terenem, do którego prowadzący ją ma tytuł prawny, lub poza obszarem ograniczonego użytkowania.

Uzasadnienie dla proponowanych wielkości emisji

Wszelkie emisje gazów, pyłów, wód czy hałasu nie przekraczają przyjętych norm, a wielkość ich emisji nie ma znacznego wpływu na środowisko.

5.10.2.5. Uwagi końcowe

Zakłady Chemiczne „LUBOŃ” Sp.z o.o. uruchomiły produkcję kwasu fluorowodorowego przy wykorzystaniu odpadowego kwasu fluorokrzemowego. Przedsięwzięcie to należy ocenić jako proekologiczne, gdyż utylizując odpad o charakterze odpadu niebezpiecznego uzyskuje się cenny produkt. W wyniku tego przedsięwzięcia zmniejsza się zawartość związków fluoru w produkowanych nawozach (szkodliwych dla roślin przy wysokiej zawartości) przy zachowaniu wysokiego stopnia ochrony środowiska. Należy podkreślić, że w tych Zakładach zrealizowano także kolejne przedsięwzięcie, które pozytywnie wpływa na stan środowiska. Uruchomiono bowiem produkcję nawozów na bazie częściowo rozłożonego fosforytu, granulowanych metodą kompaktowania. Zarówno w etapie wytwarzania półproduktu

(częściowo rozłożonego fosforytu) jak i granulacji nawozów ograniczono emisję szkodliwych związków chemicznych do atmosfery.

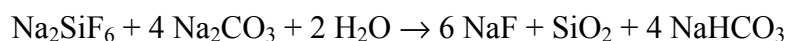
5.10.3. Kriolit

5.10.3.1. Informacje ogólne

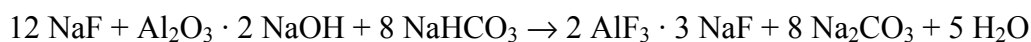
Jeśli produktem absorpcji gazów fluorowych jest kwas fluorokrzemowy to produktami wytwarzanymi najczęściej na jego bazie są najczęściej fluorokrzemiany sodu czy potasu, fluorki sodu, amonu wapnia czy glinu oraz związki wytwarzane na ich bazie np., kriolit. Większość wymienionych wyżej soli fluorowych znajduje zastosowanie jako topniki w przemyśle hutniczym, a także przy otrzymywaniu glazur, emalii, szkła, topników spawalniczych, ogni sztucznych, materiałów ściernych, jak też środków grzybo- i owadobójczych. Z całej gamy wymienionych powyżej związków fluoru, największe praktyczne znaczenie mają związki występujące w naturze w postaci minerałów tj. kriolit i fluoryt. Znanych jest wiele różnorodnych technologii otrzymywania kriolitu, opracowanych na potrzeby producentów, wykorzystujących dostępne im surowce. Metody oparte na kwasie fluorokrzemowym można podzielić na kilka typów w zależności od tego jaki związek stanowi pośrednią fazę produkcji. Część znanych cykli technologicznych rozpoczyna reakcja neutralizacji kwasu fluorokrzemowego roztworem amoniaku, w wyniku której po oddzieleniu krzemionki uzyskuje się roztwór fluorku amonu. W dalszej kolejności następuje reakcja z glinianem sodu prowadząca do otrzymywania zawiesiny kriolitu w roztworze amoniaku. W innym wypadku jako kolejny etap pośredni stosuje się reakcje prowadzące do wytworzenia kriolitu amonowego $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$, po czym prowadzona jest reakcja wymiany z wodorotlenkiem sodu. W wielu wypadkach, jako bardziej ekonomiczne rozwiązanie, zamiast wodorotlenku sodu, stosuje się sole sodowe, np. NaCl .

Metoda otrzymywania kriolitu z fluorku sodu i fluorku glinu również posiada wiele modyfikacji. Wyodrębnia się także typ metod otrzymywania kriolitu z etapem pośrednim w postaci wytworzenia fluorokrzemianu sodu. W pierwszej fazie prowadzi się reakcję kwasu fluorokrzemowego z solami sodu (NaCl , Na_2CO_3), uzyskując zawiesinę fluorokrzemianu sodu. W ogólnych opracowaniach podaje się kilka dróg dalszego postępowania:

1. Reakcja fluorokrzemianu sodu z węglanem sodu:



a następnie reakcja z glinianem sodu:



2. Reakcja z roztworem amoniaku, w której wytwarza się roztwór fluorków:



po której proces może przebiegać dwoma drogami:

– reakcja z siarczanem glinu i siarczanem sodu:

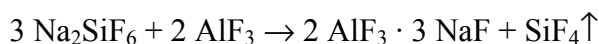


– reakcja z metaglinianem sodu:



W metodzie tej amoniak jest zawracany do procesu.

Istnieją doniesienia o stosowaniu metody spiekania fluorokrzemianu sodu z fluorkiem glinu, w temperaturze 800° C, przy czym zachodzi reakcja:

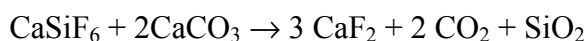
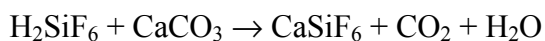


Następuje absorpcja gazowego czterofluorku krzemu w roztworze kwasu fluorowodorowego i jego konwersja do H_2SiF_6 , wykorzystywanego następnie do wytrącania fluorokrzemianu sodu.

Zakłady Chemiczne „SIARKOPOL” Sp. z o.o. utylizując kwas fluorokrzemowy wytwarzają użyteczny produkt – kriolit. W przypadku ograniczonego popytu na ten produkt przygotowane są do wytwarzania innego użytecznego produktu – syntetycznego fluorytu (CaF_2).

Fluoryt (fluorek wapnia) o wzorze CaF_2 jest stosowany przede wszystkim w hutnictwie, przy produkcji żelazokrzemu, w przemyśle odlewniczym, ceramice, przemyśle szklarskim, emalierskim oraz w przemyśle cementowym. Może być otrzymywany z kwasu fluorokrzemowego kilkoma sposobami:

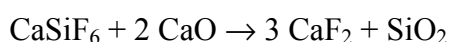
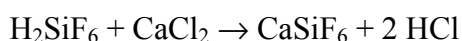
- w reakcji z węglanem lub tlenkiem wapnia w myśl reakcji:



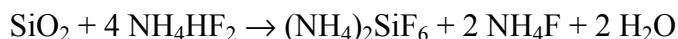
Można również uzyskać CaF_2 w wyniku reakcji dysocjacji termicznej fluorokrzemianu wapnia w temperaturze 663 – 673 K:



Reakcja kwasu fluorokrzemowego z chlorkiem wapnia a następnie z fluorokrzemianu tlenkiem wapniaprowadzi również do otrzymania fluorku wapnia:

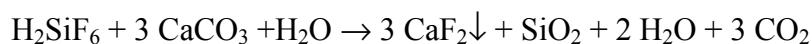


Innym wariantem jest metoda oparta na reakcji czterochlorku krzemu z fluorkami metali alkalicznych i następnie, kaustyfikacji otrzymanych fluorokrzemianów metali alkalicznych. Metoda amoniakalna pozwala otrzymać czysty fluorek wapnia z mieszaniny osadów fluorku wapnia i krzemionki. W celu usunięcia krzemionki osad poddaje się działaniu stopu wodorofluorku amonu.



Fluorokrzemian amonu można rozłożyć, działając amoniakiem, otrzymując jako produkt uboczny krzemionkę. Przedstawione metody nie gwarantują uzyskania fluorytu o wysokiej jakości bez dodatkowych surowców i wytwarzaniu produktów odpadowych wymagających utylizacji.

Interesującym rozwiązaniem jest wykorzystanie reakcji kwasu fluorokrzemowego z węglanem wapnia. Dobranie odpowiednich parametrów procesu pozwoli na jednoetapowe wytrącenie fluorku wapnia w postaci osadu bez współstrącania krzemionki, wg reakcji:



Zastosowanie do wytrącania węglanu wapnia pozwala na utrzymanie odpowiedniego odczynu środowiska reakcyjnego, determinującego utrzymanie tworzącej się w wyniku reakcji krzemionki w postaci stabilnego zolu nie żelującego przez dłuższy czas. Efektem tego działania jest możliwość oddzielenia wytrąconego fluorku wapnia od zolu kwasu krzemowego.

5.10.3.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie oraz ich zgodność z BAT

Stosowana technologia produkcji kriolitu

Biorąc pod uwagę zastosowaną technologię produkcji superfosfatu zastosowane rozwiązanie absorpcji związków fluoru prowadzi do produkcji kwasu fluorokrzemowego jako bazowego związku fluoru. Jakość otrzymanego kwasu oraz struktura zapotrzebowania na związki fluoru stanowiła podstawę do wprowadzenia produkcji kriolitu poniższą technologią.

Produkt

Kriolit syntetyczny jest używany przy elektrolitycznym otrzymywaniu aluminium oraz jego elektrorafinacji jako topnik w metalurgii i do stapiania stopu emalierskiego, jak również w przemyśle szklarskim jako środek zmetniający przy wytwarzaniu szkła.

Surowce

Surowcami do produkcji kriolitu są:

- kwas fluorokrzemowy (H_2SiF_6)
- sól przemysłowa (NaCl)
- woda amoniakalna (NH_3 aq)
- wodorotlenek sodu (NaOH)
- wodorotlenek glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Materiały pomocnicze

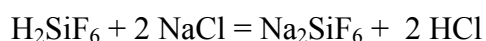
Materiałami pomocniczymi w procesie produkcji kriolitu są:

- woda przemysłowa
- gaz ziemny
- woda zmiękczona
- para wodna

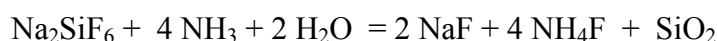
Charakterystyka stosowanej metody

Kriolit syntetyczny (Na_3AlF_6) to sześćfluoroglinian sodowy, otrzymywany przez działanie roztworu metaglinianu sodowego na roztwór fluorków sodowego i amonowego, zgodnie z poniższymi reakcjami cząstkowymi:

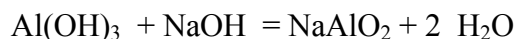
- wytrącanie fluorokrzemianu sodowego z wodnych roztworów kwasu fluorokrzemowego:



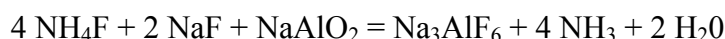
- hydroliza wodnej zawiesiny fluorokrzemianu przy pomocy 3 % roztworu wody amoniakalnej:



- synteza metaglinianu sodowego:



- wytrącanie kriolitu:



Przebieg procesu technologicznego

Na proces technologiczny składają się następujące procesy i operacje technologiczne:

- przyjmowanie i magazynowanie surowców oraz przygotowanie roztworów roboczych,
- wytrącanie i płukanie fluorokrzemianu sodowego,
- hydroliza amoniakalna fluorokrzemianu sodowego,
- sedymentacja, dekantacja i filtracja fluorków oraz krzemionki,
- przygotowanie roztworu metaglinianu sodowego,

- wytrącanie kriolitu,
- odpędzanie amoniaku, regeneracja i przygotowanie wody amoniakalnej,
- filtracja zawiesiny kriolitu,
- suszenie kriolitu.

Przyjmowanie i magazynowanie surowców oraz przygotowanie roztworów roboczych

Surowce ciekłe do produkcji kriolitu dostarczane cysternami, magazynowane są w zbiornikach węzła magazynowania. Również w zbiornikach magazynowany jest kwas fluorokrzemowy (jego roztwór) przesyłany rurociągiem z instalacji do produkcji superfosfatu. W stanie ciekłym magazynowana jest też najczęściej solanka, sporządzana na miejscu z dostarczanej soli. Surowce stałe magazynowane są w budynku produkcyjno-magazynowym instalacji. Ze stężonych surowców wyjściowych przygotowywane są w zbiornikach-mieszalnikach, w razie potrzeby, roztwory robocze, które transportowane są rurociągami do zbiorników namiarowych (dozujących).

Wytrącanie i płukanie fluorokrzemianu sodowego

Kwas fluorokrzemowy oraz solanka podawane są do zbiornika – dekantera, w którym prowadzona jest reakcja wytrącania fluorokrzemianu sodowego. Mieszanina poreałcyjna rozdzielana jest poprzez sedymentację na dwie fazy-wodną zawiesinę fluorokrzemianu oraz wodny roztwór kwasu solnego i chlorków. Zawiesina fluorokrzemianu poddawana jest repulpacji wodą. Ciecz nadosadowa z obu operacji odprowadzana jest jako kwaśne ścieki technologiczne, do instalacji neutralizacji.

Hydroliza amoniakalna fluorokrzemianu sodowego

Proces hydrolizy amoniakalnej przeprowadza się w zbiornikach-dekanterach. Do przepłukanego fluorokrzemianu, dodaje się porcjami wodę amoniakalną, z otrzymywaniem mieszaniny fluorków sodowego i amonowego oraz zawiesiny krzemionki.

Sedymentacja, dekantacja i filtracja fluorków oraz krzemionki.

Roztwór fluorków kierowany jest do zbiornika fluorków a zawiesina krzemionki poprzez mieszalniki podawana jest do węzła filtracji, prowadzonej na filtrach obrotowych próżniowych Dorr-Oliver, gdzie od krzemionki oddzielane są resztki fluorków. Fluorki te również kierowane są do zbiornika fluorków. Oddzielona krzemionka zawracana jest do instalacji do produkcji nawozów, do wykorzystania podczas rozkładu surowca fosforowego.

Przygotowanie roztworu metaglinianu sodowego

Proces wytwarzania metaglinianu sodowego prowadzi się reaktorach ciśnieniowych-autoklawach. Proces realizowany jest w podwyższonej temperaturze, w sposób szarżowy. Do reaktora dozuje się odpowiednie ilości roztworu wodorotlenku glinu i wodorotlenku sodu. Po

zakończeniu syntezy otrzymany metaglinian sodowy przetłacza się do zbiorników metaglinianu.

Wytrącanie kriolitu

Roztwór fluorków amonowego i sodowego, po ewentualnym oczyszczeniu od resztek krzemionki poprzez zbiorniki namiarowe doprowadzany jest do reaktora syntezy kriolitu, do którego dozuje się również drugi surowiec, metaglinian sodowy. Proces syntezy kriolitu prowadzony jest w sposób szarżowy, w podwyższonej temperaturze. Z mieszaniny poreakcyjnej oddziela się frakcję zawierającą przeważającą część powstającej w procesie wody amoniakalnej i zwraca do węzła magazynowania wody amoniakalnej. Pozostała część, to jest zawiesina kriolitu poddawana jest procesom mającym na celu usunięcie obecnego w niej amoniaku.

Odpędzanie amoniaku, regeneracja i przygotowanie wody amoniakalnej

Zawiesina kriolitu podgrzewa jest parą wodną w celu odpędzenia z niej amoniaku. Opary zawierające parę wodną i amoniak odciągane są z reaktora a następnie kondensowane w wymiennikach wstępnej kondensacji i kondensatorach amoniakalnych. Nieskondensowane opary amoniaku absorbowane są w kolumnie absorpcyjnej. Wytworzona w węźle regeneracji woda amoniakalna odprowadzana jest do zbiorników przejściowych wody amoniakalnej.

Filtracja zawiesiny kriolitu

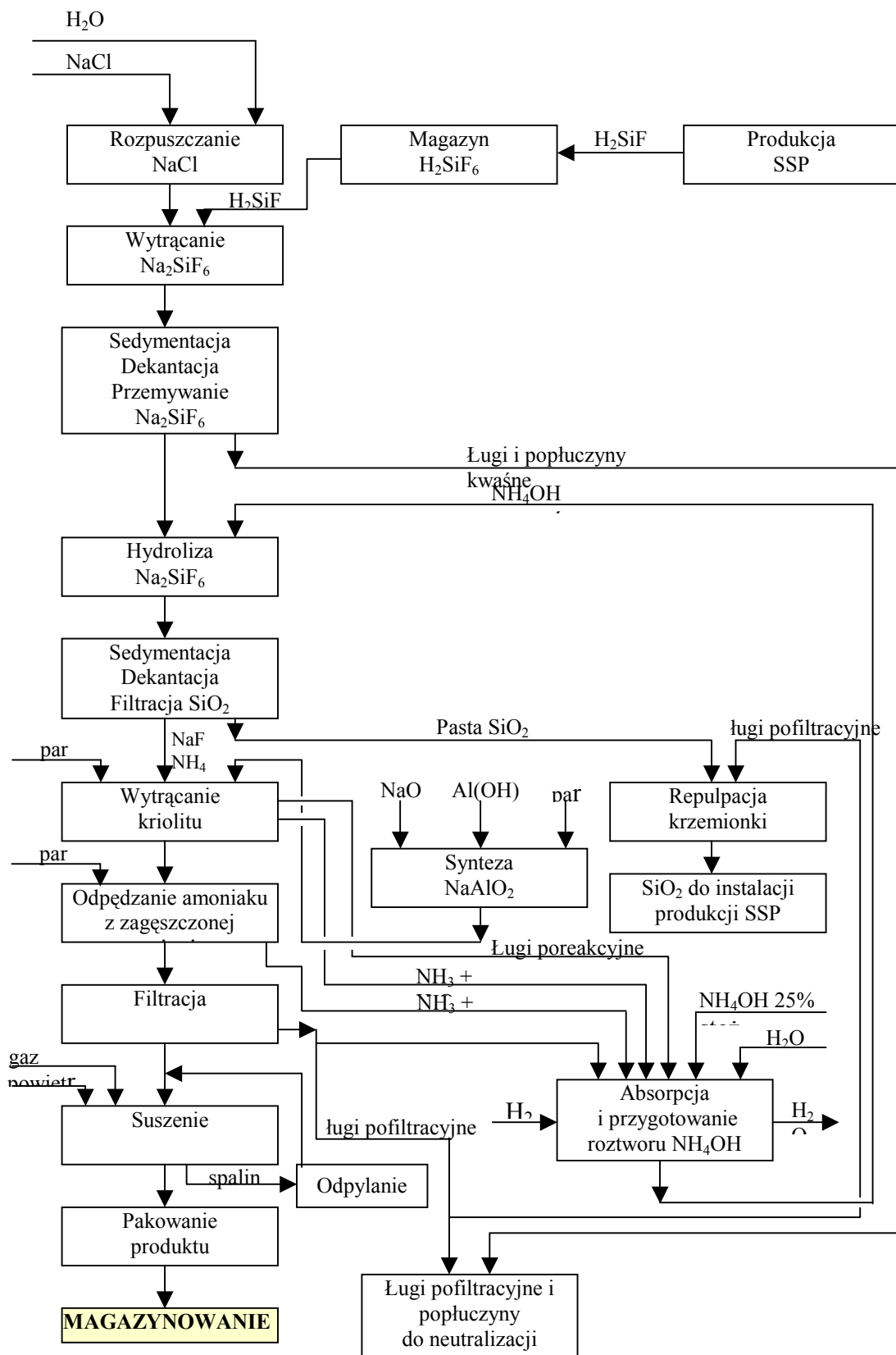
Zawiesina kriolitu zawierająca resztkowy amoniak kierowana jest do węzła filtracji na filtrze obrotowym próżniowym. Filtrat z węzła filtracji kierowany jest do instalacji neutralizacji ścieków a pasta (pulpa) kriolitu do węzła suszenia.

Suszenie kriolitu

Suszenie kriolitu prowadzone jest w suszarce obrotowej, ogrzewanej spalinami ze spalania gazu ziemnego. Wysuszony produkt po przepięnowym ochłodzeniu wodą kierowany jest do węzła magazynowania, skąd po zapakowaniu do opakowań jednostkowych jest magazynowany lub kierowany do odbiorców.

5.10.3.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

Wskaźniki produkcyjne



Rys.1. Schemat ideowy wytwarzania kriolitu w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.

Surowce [t/tonę kriolitu]:

Kwas fluorokrzemowy -	0,900
Chlorek sodu -	0,980
Wodorotlenek sodu -	0,250
Wodorotlenek glinu -	0,460
Woda amoniakalna -	0,150

Media energetyczne [*/tonę kriolitu}

energia elektryczna 450 kWh

para wodna – 25 GJ

gaz ziemny – 180 Nm³

woda przemysłowa 300 m³

powietrze sprężone 25 Nm³

Produkty uboczne i odpadowe

Wody odpadowe (ścieki)

Z instalacji produkcji kriolitu odprowadzane jest ok. ogółem 60-70 m³/tonę wód odpadowych, z czego około 30 m³/tonę to ścieki technologiczne - ścieki kwaśne z węzła syntezy fluorokrzemianu i ścieki alkaliczne – z węzła filtracji kriolitu. Ścieki technologiczne odprowadzane są do instalacji neutralizacji, przy czym neutralizacja prowadzona jest przy pomocy zawiesiny mlecza wapiennego. Zawiesina poneutralizacyjna odprowadzana jest kanalizacją ściekową na zbiorniki retencyjne ścieków.

Odpady stałe

Instalacja do produkcji kriolitu nie jest stałym źródłem odpadów technologicznych. Niewielkie ilości odpadów mogą zostać wytworzone okazjonalnie –podczas szlamowania zbiorników magazynowych oraz jako partie półproduktów czy produktu nie spełniające wymagań.

Produktem ubocznym powstającym na instalacji jest krzemionka. Powstaje ona w ilości 0,3 Mg/Mg kriolitu. Jest ona w całości wykorzystana podczas produkcji superfosfatu pylistego.

Emisja do powietrza

Źródłem zanieczyszczenia powietrza w procesie produkcji kriolitu jest suszenie produktu. Operacja ta prowadzona jest w sposób ciągły, w suszarce obrotowej, przy pomocy spalin z gazu ziemnego. Gazy spalinowe opuszczające suszarkę zawierają, oprócz zanieczyszczeń charakterystycznych dla procesu spalania, pewną ilość pyłu kriolitu. Gazy te, odciągane z

suszarki wentylatorem, oczyszczane są w cyklonach a następnie w odpylaczu bezwładnościowym i emitowane kominem do atmosfery.

Maksymalne wskaźniki emisji zanieczyszczeń :

- pył: 20 kg/tonę kriolitu ,
- tlenki azotu: 8 kg/tonę kriolitu
- tlenek węgla: 2 kg/tonę kriolitu,
- dwutlenek siarki: ślady

5.10.3.4. Proces wytwarzania kriolitu w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o. w świetle BAT

Instalacja Zakładów Chemicznych „SIARKOPOL” Sp. z o.o. produkująca kriolit, wykorzystuje surowiec odpadowy jakim jest kwas fluorokrzemowy, powstający w wyniku absorpcji związków fluoru emitowanych podczas wytwarzania nawozów zawierających fosfor. Należy podkreślić, że proces wytwarzania kriolitu realizowany w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o. ma charakter proekologiczny. Wykorzystuje surowiec odpadowy do produkcji wyrobu rynkowego przy zachowaniu wysokiego stopnia ochrony środowiska. Powstające odpady stałe są utylizowane przy bieżącej produkcji zakładów. Instalacja emituje do powietrza niewielkie ilości pyłów kriolitu oraz tlenki azotu, tlenek węgla i dwutlenek siarki, powstające podczas spalania gazu ziemnego.

5.10.4. Fluorokrzemian sodu

5.10.4.1. Informacje ogólne

Produkt

Fluorokrzemian sodowy otrzymuje się przez działanie chlorku sodowego na kwas fluorokrzemowy stanowiący produkt uboczny uzyskiwany przy produkcji kwasu fosforowego ekstrakcyjnego.

Nazwa, wzór chemiczny:

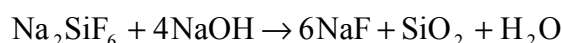
nazwa handlowa	fluorokrzemian sodu
używany synonim	heksafluorokrzemian sodu
wzór chemiczny	Na_2SiF_6

Zastosowanie w produkcji: szkła mlecznego w przemyśle szklarskim; emalii w przemyśle ceramicznym; kitów, zapraw, betonu kwasoodpornego w budownictwie; w produkcji

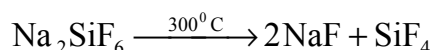
innych związków fluoru (między innymi fluorku sodowego i kriolitu oraz do fluorowania wody pitnej).

5.10.4.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie oraz ich zgodność z BAT

Instalacja do produkcji fluorokrzemianu sodowego jest zlokalizowana na terenie w ZCh "POLICE" S.A. Fluorokrzemian sodowy uzyskuje się w wyniku reakcji wodnego roztworu chlorku sodowego z kwasem fluorokrzemowym. Następnie po odwirowaniu, wysuszeniu i zapakowaniu fluorokrzemian wysyła się do odbiorców krajowych lub zagranicznych. Fluorokrzemian sodowy jest produktem sypkim o strukturze drobnokrystalicznej koloru śnieżnobiałego. Pod wpływem wysokiej temperatury lub światła słonecznego kolor produktu zmienia się z białego na żółty. Pod wpływem alkaliów ulega rozkładowi z wytworzeniem fluorku sodowego NaF i dwutlenku krzemu SiO₂ w myśl reakcji:



W temperaturze 350⁰C następuje rozkład fluorokrzemianu sodowego:



Rozpuszczalność fluorokrzemianu sodowego w ługu macierzystym (przy stosunku stechiometrycznej ilości NaCl do Na₂SiF₆) wynosi 20 g/l. Rozpuszczalność Na₂SiF₆ w wodzie rośnie ze wzrostem temperatury.

Surowcami do produkcji fluorokrzemianu sodowego są:

- a) kwas fluorokrzemowy H₂SiF₆ o stężeniu 12-18 % H₂SiF₆ i ciężarze właściwym około 1,060 t/m³ (produkt uboczny z produkcji kwasu fosforowego),
- b) chlorek sodowy (sól przemysłowa) NaCl, ciężar właściwy około 0,785 t/m³.

Materiały pomocnicze

Oprócz podstawowych surowców zużywa się następujące surowce technologiczno-energetyczne:

- a) Woda technologiczna – wolna od wszelkich zawiesin. Zużycie około 30 m³/t produktu.
- b) Olej napędowy. Zużycie oleju około 55 kg/t produktu.
- c) Zapotrzebowanie energii elektrycznej około 50 kWh/t produktu.

Przygotowanie surowców do produkcji

- a) Kwas fluorokrzemowy przesyła się z wytwórni kwasu fosforowego do zbiorników przejściowych celem odstania zawiesiny krzemionki. Kwas o stężeniu 12-18% nie wymaga żadnego przygotowania do produkcji.
- b) Chlorek sodowy rozpuszcza się w wodzie dla uzyskania roztworu o stężeniu 25 % NaCl. Uzyskany roztwór pompowany jest do zbiornika przejściowego gdzie jest przechowywany w temperaturze otoczenia .

Charakterystyka technologiczna stosowanej metody:

Produkcja fluorokrzemianu sodowego polega na działaniu 25 % roztworem NaCl na 12-18% roztwór H_2SiF_6 . Po dekantacji, krysztaly przemywa się wodą celem wymycia powstałego w wyniku reakcji kwasu solnego a następnie odwirowuje. Odwirowany osad zawierający 8-10 % wilgoci suszy się w suszarce fluidalnej w temperaturze 140°C i otrzymuje się produkt o zawartości 98 % H_2SiF_6 . Zawartość zanieczyszczeń:

max 0,2 % NaCl;

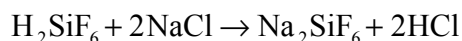
max 1,5 % NaF;

max 0,3 % H_2O .

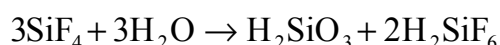
Szczegółowy opis procesu technologicznego

Podstawy fizykochemiczne wytrącania fluorokrzemianu sodowego

Wytrącanie fluorokrzemianu sodowego z 12-18 % roztworu kwasu fluorokrzemowego przeprowadza się przy pomocy 25 % roztworu chlorku sodowego zgodnie z równaniem:



Proces wytrącania odbywa się periodycznie w reaktorach zaopatrzonych w mieszadła w temperaturze otoczenia. Kwas fluorokrzemowy używany do tego procesu jest otrzymywany w następującej reakcji:



W związku z tym w roztworze H_2SiF_6 występuje około 2,7 % H_2SiO_3 który stanowi zawiesinę. Zawiesina ta po około 30 minutach wykazuje tendencję do wytrącania .

Podstawy fizykochemiczne rozdziału reagentów z wykorzystaniem operacji sedymentacji

Szybkość opadania kryształów fluorokrzemianu sodowego wynosi około 3m/godzinę, a cząstek kwasu krzemowego 0,25 – 0,30 m/godzinę. Wykorzystując tę różnicę szybkości opadania dokonuje się rozdziału kwasu krzemowego od kryształów fluorokrzemianu sodu. Odprowadzając ług pokrystaliczny o zawartości 2,2% H_2SiO_3 ; 4,2% HCl ; 0,55% NaCl i 0,14% Na_2SiF_6 z nad osadu uzyskuje się pulpę zawierającą około 33% Na_2SiF_6 ; 1,5% H_2SiO_3 ; 2,1% HCl i 0,4% NaCl .

Warunki wytrącania i sedymentacji fluorokrzemianu sodu w ZCh „POLICE” S.A.

Wytrącanie fluorokrzemianu sodu

Wytrącanie fluorokrzemianu sodu oraz sedymentację prowadzi się w reaktorach, do których wprowadza się: wodę technologiczną, kwas fluorokrzemowy i roztwór chlorku sodu.

Przepływ kwasu i solanki jest tak ustawiony, aby dozowanie trwało około 25 minut. Dozowanie rozpoczyna się od kwasu a kończy solanką. Czas dozowania nie powinien być krótszy niż 25 minut, gdyż reakcja nie przebiegnie do końca i powstanie zawiesina, której nie będzie można odfiltrować. Po zakończeniu dozowania należy mieszać zawiesinę w reaktorze jeszcze przez 3-5 minut a następnie wyłączyć mieszadło i sedymentować przez około 15 minut. Ług pokrystalizacyjny odprowadza się z nad osadu poprzez zsyfonowanie go do ścieków kwaśnych. Następnie wykonuje się drugie dozowanie surowców według tego samego schematu tylko bez wody. Ług pokrystalizacyjny po drugim dozowaniu spuszcza się do ścieków. Do pulpy wprowadza się zimną wodę technologiczną, uruchamia mieszadło na 3-5 minut oraz sedymentuje zawiesinę przez 5 minut. Wody popłuczne odprowadza się przez syfon do ścieków. Wyżej opisaną operację mycia można powtórzyć dwukrotnie o ile jest wymagana wysoka czystość produktu. Czas wykonania jednej szarży produkcyjnej nie powinien przekraczać 1,5 h. Przez otwarcie zaworu pulpę spuszcza się do kadzi służącej jako zbiornik buforowy wirówki. Pozostałość pulpy z dna reaktora spłukuje się do kadzi niewielką ilością zimnej wody. W celu utrzymania w zawieszynie fluorokrzemianu sodu zawartego w pulpie zawartość kadzi miesza się. Jednocześnie należy wprowadzić do kadzi pulpę w takiej ilości, aby cała jej zawartość mogła być wymieniona w ciągu czasu nie dłuższego niż 2 h. Po upływie tego czasu następuje bowiem pogorszenie własności filtracyjnych pulpy.

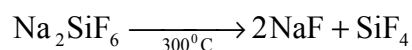
Wirowanie

Pulpę z kadzi, będącej zbiornikiem buforowym wirówki, wprowadza się do bębna wirówki w celu oddzielenia osadu fluorokrzemianu sodu od cieczy macierzystej. Podczas

odwirowywania z jednego ładunku 210 kg uzyskuje się 132 kg cieczy pokryształizacyjnej o składzie takim samym jak cieczy po dekantacji oraz 78 kg osadu, w który zawarty jest cały fluorokrzemian sodowy.

Suszenie i pakowanie

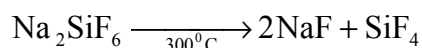
Osad fluorokrzemianu sodowego okresywnie zrzucany jest z wirówki na podajnik talerzowy, który równomiernie podaje osad na ślimak dozujący Na_2SiF_6 do suszarni fluidalnej. Obroty ślimaka są tak wyregulowane, aby temperatura gazów wylotowych z suszarni nie spadła poniżej $100\text{ }^\circ\text{C}$. W suszarce następuje odparowanie wody do zawartości poniżej 0,25%. Temperatura końcowa produktu wychodzącego z suszarni nie może przekraczać $300\text{ }^\circ\text{C}$, gdyż może nastąpić częściowy rozkład termiczny fluorokrzemianu sodowego zgodnie z reakcją:



Do suszarki fluidalnej od dołu doprowadzone są gazy spalinowe z komory spalania opalanej olejem napędowym (opałowym). Szybkość przepływu gazów spalinowych w suszarce należy tak regulować, aby utrzymać stan fluidalny bez większego porywania drobniejszych frakcji pyłu. Gazy spalinowe zasysane są wentylatorem poprzez komorę spalania, suszarnię fluidalną cyklon a następnie poprzez cyklon mokry zraszany wodą – przechodzą do komina. Woda z cyklonu mokrego spływa do kanalizacji zbiorczej ścieków kwaśnych. Fluorokrzemian sodowy z suszarni opada do przenośnika ślimakowego, który odprowadza wysuszony fluorokrzemian sodowy do przenośnika kubelkowego i dalej do zasobnika gotowego produktu. Produkt workuje się przy pomocy wagi półautomatycznej.

Wpływ dopuszczalnych i większych odchyień parametrów procesowych na dalszy przebieg procesu, jakość produktu, normy zużycia surowców, aparatury itp.

Większe odchylenia parametrów mogą wpływać na jakość gotowego produktu, większe zużycie surowców i pracę aparatury. Zanieczyszczenia mechaniczne zawarte w surowcach przechodzą do produktu gotowego. Przekroczenie stężeń kwasu fluorokrzemowego i soli kuchennej powodują wytrącanie się drobnokrystalicznego osadu fluorokrzemianu sodowego, co stwarza gorsze warunki sedymentacji, przemywania i suszenia gotowego produktu. Nadmiar roztworu soli kuchennej w reakcji strącania powoduje duże straty fluorokrzemianu spowodowane jego dużą rozpuszczalnością w roztworze macierzystym. Przekroczenie temperatury $300\text{ }^\circ\text{C}$ warstwy fluidalnej powoduje termiczny rozkład fluorokrzemianu wg reakcji:

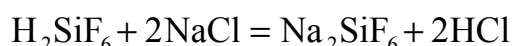


co jest przyczyną strat i zanieczyszczenia produktu.

5.10.4.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

Wydajność teoretyczna i rzeczywiste zużycie surowców

Proces otrzymywania fluorokrzemianu sodowego można przedstawić zgodnie z następującym równaniem stechiometrycznym:



Teoretycznie na wyprodukowanie 1 tony Na_2SiF_6 należy zużyć 767 kg 100 % H_2SiF_6 i 662 kg NaCl . W rzeczywistości na 1 tonę fluorokrzemianu należy zużyć około 775 kg 100 % H_2SiF_6 i około 790 kg 100 % NaCl . Główne straty kwasu fluorokrzemowego, fluorokrzemianu sodowego i roztworu soli kuchennej odprowadzane są z roztworem macierzystym do kanalizacji ścieków kwaśnych.

Normy zużycia surowców i materiałów pomocniczych na jednostkę produktu.

- kwas fluorokrzemowy w/p na 100 % H_2SiF_6 1,1 t/t Na_2SiF_6 ;
- chlorek sodowy w/p na 100 % NaCl 1,2 t/t Na_2SiF_6 ;
- woda technologiczna 30 t/t Na_2SiF_6 ;
- olej opałowy 48200 kJ/kg (10000 kcal/kg) 55 kg/t Na_2SiF_6 ;
- energia elektryczna 55,0 kWh/t Na_2SiF_6 ;

Produkty uboczne i odpadowe

Produktów ubocznych przy produkcji fluorokrzemianu sodowego nie ma. Produktem odpadowym przy produkcji fluorokrzemianu sodowego jest ciecz pokryształizacyjna z reaktorów i wirówek.

Ciecz pokryształizacyjna jest zawiesiną o następującym składzie:

H_2SiO_3	-	2,20 %
HCl	-	4,20 %
NaCl	-	0,55 %
Na_2SiF_6	-	0,14 %
Zanieczyszczenia	-	0,50 %
H_2O	-	92,41 %
Razem	-	100,00 %

Charakterystyka jakościowa

Ciecz pokryształizacyjna jest zawiesiną koloru białego. Biały kolor zawiesiny pochodzi od kwasu krzemowego. Zawiesina ta ma własności silnie korodujące ze względu na wysoką zawartość chlorowodoru. Na jedną tonę fluorokrzemianu sodowego powstaje około 16000 kg cieczy pokryształizacyjnej.

Sposób i miejsce wykorzystania

Ciecz pokryształizacyjna jest kierowana do oczyszczalni przemysłowej (zakładowej).

5.10.5. Uwagi końcowe

Procesy absorpcji związków fluoru z gazów odlotowych wydzielających się z różnych węzłów ciągów technologicznych wytwarzania EKF i nawozów zawierających fosfor służą ochronie środowiska. W ich wyniku uzyskuje się duże ilości roztworu kwasu fluorokrzemowego, na który nie ma aż tak dużego zapotrzebowania. W części zakładów kwas ten jest wykorzystywany do produkcji związków fluoru o wartości użytkowej. Są to produkty: kwas fluorowodorowy (ZCh „LUBOŃ” Sp. z o.o.), kriolit (ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o.) i fluorokrzemian sodu (ZCh „POLICE” S.A.). Należy podkreślić, że tego typu rozwiązania są godne naśladowania. Przyczyniają się one do poprawy jakości produkowanych nawozów, obniżają ładunki odpadów kierowanych na składowiska oraz dają użyteczne produkty.

5.10.6. Źródła informacji

1. M. Szkolnik, Mikroelementy w życiu roślin, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1980.
2. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.

5.11. SOLE WAPNIA, MAGNEZU, SODU I POTASU ROZPUSZCZALNE W WODZIE O PRZEZNACZENIU NAWOZOWYM

5.11.1. Informacje ogólne

W tym podrozdziale przedstawiono zagadnienia dotyczące wytwarzania azotanu i azotynu sodu azotanów potasu, wapnia i magnezu oraz siarczanu magnezu wytwarzanych w naszym kraju. Azotan i azotyn sodu są wytwarzane ubocznie przy produkcji kwasu azotowego w Zakładach Azotowych „KĘDZIERZYN” S.A. Ponadto w Zakładach Azotowych „TARNÓW” S.A. powstaje odpadowy roztwór azotanu sodu przy produkcji katalizatorów. W Zakładach Chemicznych „SARZYNA” S.A. wytwarza się rocznie kilkaset ton azotanu wapnia, częściowo przy użyciu odpadowego kwasu azotowego. Tego typu produkcję zamierza się uruchomić w Zakładach Chemicznych „ALWERNIA” S.A. przy użyciu kwasu azotowego odzyskiwanego z kwasu użytego do procesów estryfikacji. Jak widać wszystkie wymienione procesy mają na celu zagospodarowanie odpadów z produkcji zasadniczej i wytworzenie przy jego użyciu wartościowego produktu. W naszym kraju wytwarzane są także azotan wapnia (ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. i ADIPOL Sp. z o.o.) i azotan magnezu (ZCh „ZŁOTNIKI” S.A.) przy użyciu pełnowartościowych surowców. Przy użyciu pełnowartościowych surowców a także o obniżonej jakości w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A., ZCh „ALWERNIA” S.A., Przedsiębiorstwie „INTERMAG” Sp. z o.o. i ARKOP Sp. z o.o. wytwarza się siarczan magnezu. Dodatkowo w firmie ADIPOL Sp. z o.o. wytwarza się azotan potasu przy wykorzystaniu azotanu sodu pochodzącego z ZA „KĘDZIERZYN” S.A.

5.11.2. Azotyn (azotan III) i azotan (azotan V) sodu

5.11.2.1. Informacje ogólne

Proces wytwarzania azotanu i azotynu sodowego jest procesem ściśle związanym z produkcją kwasu azotowego. W procesie tym wykorzystywane są tak zwane gazy nitrozowe (mieszanina tlenków azotu NO_x) dostarczane z instalacji wytwórczej kwasu azotowego. Proces polega na absorbowaniu gazów nitrozowych w wodnym roztworze sody (Na_2CO_3). Produktami wytwarzanymi w tym procesie są :

- azotyn sodowy krystaliczny techniczny
- azotan sodowy krystaliczny techniczny

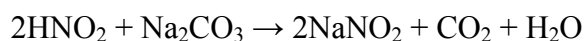
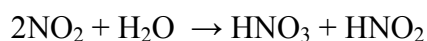
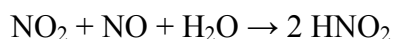
- azotan sodowy w roztworze wodnym.

5.11.2.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania azotynu (azotanu III) i azotanu (azotanu V) sodu w ZA „KĘDZIERZYN” S.A.

Proces wytwarzania azotynu i azotanu sodu składa się z następujących procesów jednostkowych:

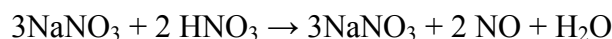
- Absorpcja alkaliczna tlenków azotu.

Tlenki azotu wytwarzane są w instalacji kwasu azotowego w wyniku spalania amoniaku w powietrzu. Mieszanina wytworzonych w ten sposób tlenków azotu (NO + NO₂) jest absorbowana w wodzie, w wyniku czego tworzy się kwas azotowy. Niezaabsorbowane tlenki azotu (gazy nitrozowe) kierowane są do wież tak zwanej absorpcji alkalicznej, gdzie reagują z wodą i rozpuszczonym w niej węglanem sodowym według następującego schematu:



Otrzymany roztwór poabsorpcyjny zawiera 250-360 g/dm³ NaNO₂, 50-80 g/dm³ NaNO₃ i około 5-8 g/dm³ Na₂CO₃.

- Filtracja roztworu poabsorpcyjnego. Razem z sodą do procesu są wprowadzane pewne zanieczyszczenia, które usuwane są przez filtrowanie roztworu na tkaninie filtracyjnej i okresowo usuwane.
- Krystalizacja i wirowanie azotynu (azotanu III) sodowego. Roztwór po absorpcji alkalicznej jest zateżniony na wyparce i krystalizowany próżniowo (pod ciśnieniem około 100 hPa) a następnie pod ciśnieniem atmosferycznym. Parametry technologiczne są tak dobrane, aby azotan (azotan V) sodu pozostał w roztworze. Wydzielone kryształy azotynu sodowego są odwirowywane i po przemyciu wodą suszone w suszarce bębnowej.
- Inwersja azotynu (azotanu III) sodu i bielenie roztworu azotanu (azotanu V) sodu. Ług macierzysty zawierający azotyn i azotan sodowy jest reakcji z kwasem azotowym, w wyniku czego następuje tak zwana inwersja azotynu sodu. Reakcja inwersji przebiega według równania:



Wydzielone w wyniku reakcji inwersji tlenki azotu są wydmuchiwane z roztworu za pomocą strumienia powietrza.

- Neutralizacja roztworu poinwersyjnego i wydzielanie azotanu (azotanu V) sodu. Po przeprowadzeniu inwersji i bieleniu roztworu poinwersyjnego w roztworze pozostaje pewien nadmiar kwasu azotowego. Nadmiar ten jest neutralizowany roztworem sody do odczynu obojętnego. Zobojętniony roztwór jest odparowywany, wirowany i suszony podobnie jak w przypadku azotynu (azotanu III) sodu.

5.11.2.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

Zużycie surowców

Gazy nitrozowe użyte do produkcji azotynu i azotanu sodu są gazami resztkowymi po absorpcji kwaśnej z instalacji kwasu azotowego, zawierające około 0,7% tlenków azotu. Ilość pobieranych gazów nitrozowych nie jest mierzona. Stężenie tlenków azotu w gazach wylotowych po absorpcji alkalicznej wynosi 0,06 – 0,25% objętościowych, średnio 0,15%. Zużycie sody wynosi 768,1 kg na 1 Mg azotynu (azotanu III) sodu, 623,5 kg na 1 Mg azotanu (azotanu V) sodu i 685 kg na 1 Mg azotanu sodu w roztworze.

Zużycie mediów energetycznych

Zużycie mediów energetycznych nie jest rozliczane oddzielnie dla procesu wytwarzania azotynu i azotanu sodowego. Proces ten jest stosowany jako proces utylizacji tlenków azotu w gazach resztkowych po absorpcji kwaśnej w instalacji kwasu azotowego i wskaźniki zużycia mediów energetycznych SA rozliczane łącznie z produkcją kwasu azotowego.

Wytwarzane produkty – azotyn (azotan III) oraz azotan (azotan V) sodu są rozliczane jako uznania przy produkcji kwasu azotowego.

Emisje i odpady

Gazy poabsorpcyjne kierowane są wspólnego emitora instalacji kwasu azotowego. Tlenki azotu wytworzone w procesie inwersji kierowane są do absorpcji kwaśnej w instalacji kwasu azotowego. Resztkowe tlenki azotu z procesu bielenia wprowadzane są do atmosfery. Odpadami stałymi są zużyte materiały filtracyjne służące do filtracji roztworu poabsorpcyjnego. Są one kierowane na składowisko odpadów. Odpadami ciekłymi są oleje pochodzące z przekładni wirówek. Podlegają one regeneracji. Ścieki pochodzą głównie z pompy próżniowej i kompresora powietrza z pierścieniami wodnymi i jest w praktyce woda

przemysłowa. Okresowo, po przeprowadzeniu mycia filtrów do kanalizacji odprowadzane są zawiesiny węglanu wapniowego i magnezowego oraz krzemionki zawierające dodatkowo niewielkie ilości azotu azotanowego. Ścieki są odprowadzane do oczyszczalni ścieków.

5.11.2.4. Uwagi końcowe (ZAK)

Proces wytwarzania azotynu i azotanu sodu w Zakładach Azotowych „KĘDZIERZYN” S.A. jest integralną częścią procesu wytwarzania kwasu azotowego w instalacji bezcisnieniowej. W wyniku tego procesu (wytwarzania NaNO_2 i NaNO_3) następuje zmniejszenie zawartości tlenków azotu w gazach odlotowych z instalacji kwasu azotowego. Niestety poziom zawartości NO_x w gazach odlotowych jest zdecydowanie za wysoki i instalacja bezcisnieniowa kwasu azotowego ZAK musi być wyłączona w najbliższych latach. W wyniku procesu wytwarzania azotynu i azotanu sodu powstają użyteczne produkty: stałe sole NaNO_2 i NaNO_3 oraz roztwór azotanu sodu. Produkty te są sprzedawane, a w przypadku trudności z ich zbytem, wytworzony azotan sodu może zostać wykorzystany do produkcji nawozu stałego Salmagu z sodem. Podczas pracy węzła absorpcji alkalicznej tlenków azotu następuje kumulacja zanieczyszczeń w roztworze uniemożliwiającym wykorzystanie roztworu do produkcji nawozów saletrzanych stałych (względny bezpieczeństwa procesowego). Okresowo roztwór z absorpcji odprowadzany do oczyszczalni ścieków. Obecnie ZAK dysponuje innym rozwiązaniem. Roztwory odpadowe z węzła absorpcji mogą być wykorzystywane przy produkcji nawozów płynnych typu RSM.

5.11.2.5. Roztwór odpadowy azotanu sodu z Zakładów Azotowych „TARNÓW” S.A. – sposoby utylizacji

Roztwór odpadowy azotanu sodu powstaje w Zakładach Azotowych „TARNÓW” S.A. przy produkcji katalizatorów. Roztwór ten jest sprzedawany (między innymi do ADIPOL-u), jest wykorzystywany do produkcji nawozu płynnego o nazwie Tarnosol (podrozdział 5.11.4), a także przy trudnościach ze sprzedażą, może być wykorzystywany do produkcji saletrzaku z sodem lub saletrzaku z sodem i borem. Każdy z wymienionych sposobów utylizacji azotanu sodu wpływa pozytywnie na stan środowiska naturalnego.

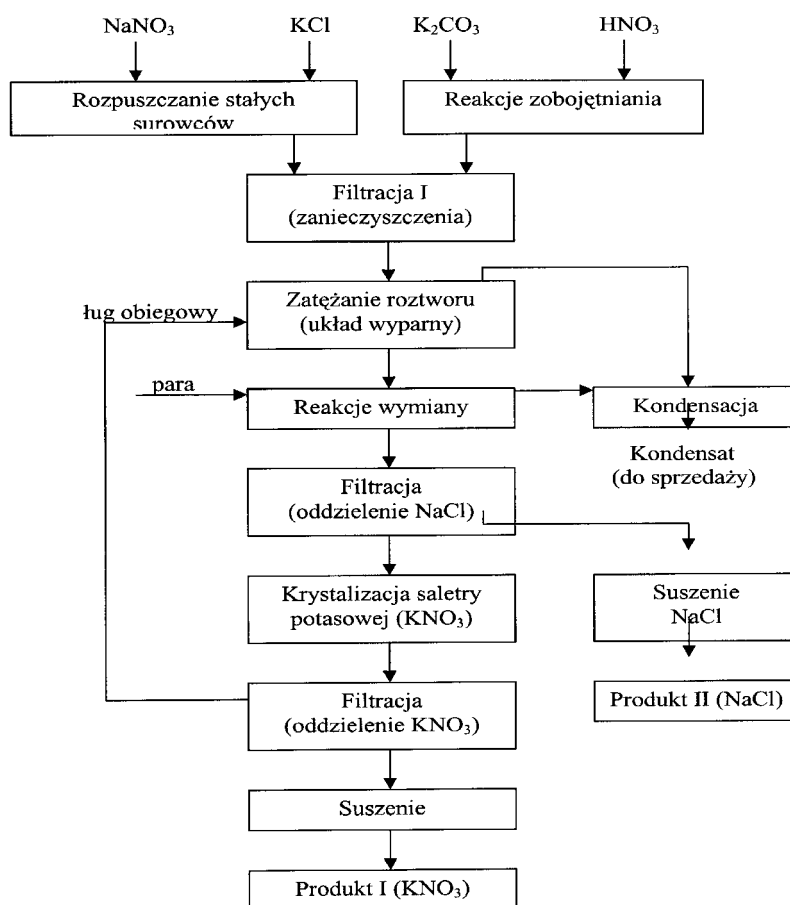
5.11.3. Azotan potasu

5.11.3.1. Informacje ogólne

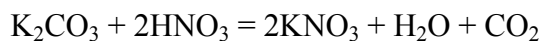
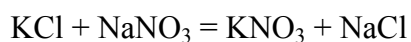
Azotan potasu jest w niewielkich ilościach stosowany jako nawóz specjalny (np. do fertygacji). Pewne ilości azotanu potasu są zużywane do produkcji materiałów wybuchowych. Ponadto azotan potasu służy do konserwowania żywności oraz jako surowiec w przemyśle szklarskim. Prawie wyłącznie jest wytwarzany w wyniku reakcji podwójnej wymiany chlorku potasowego i azotanu sodu.

5.11.3.2. Proces wytwarzania azotanu potasu w firmie ADIPOL Sp. z o.o.

Przy użyciu stałego azotanu sodu a także przy użyciu odpadowych roztworów azotanu sodu pochodzących z ZA „TARNÓW” S.A. w spółce ADIPOL wchodzącej w skład holdingu ZA „CHORZÓW” S.A. wytwarza się azotan potasu (salerę potasową) techniczny oraz rolniczy. Dodatkowymi surowcami zużywanymi w procesie są chlorek potasu, węglan potasu i kwas azotowy (m.in. odpadowy z produkcji estrów). Schemat ideowy procesu przedstawia rys. 1, a reakcje tworzenia produktu opisują równania:



Rys.1. Schemat ideowy procesu otrzymywania saletry potasowej.



Dodatkowym produktem jest chlorek sodu, a cały proces charakteryzuje się niewielkim oddziaływaniem na środowisko. Niewielka ilość generowanych odpadów wynika ze specyficznych własności układu soli: $\text{NaNO}_3 - \text{KCl}$. Cechą charakterystyczną tego układu jest silna zależność rozpuszczalności KNO_3 od temperatury, przy stosunkowo słabej zależności rozpuszczalności NaCl od temperatury. Parametry procesu dobiera się w ten sposób, aby w I etapie z roztworu wydzielili się chlorek sodu. Wydzielony chlorek sodu jest oferowany jako produkt, a z roztworu, po obniżeniu temperatury, wydziela się produkt główny, czyli azotan potasu.

5.11.3.3. Utylizacja odpadowego roztworu węglanu potasu w ZAK z wytworzeniem azotanu potasu

W Zakładach Azotowych „KĘDZIERZYN” S.A. w procesie wytwarzania gazów syntezowych powstają odpadowe roztwory soli potasowych (węglan, mrówczan, sole innych kwasów organicznych). Roztwory tych soli muszą być okresowo wyprowadzane z układu. ZA „KĘDZIERZYN” S.A. dysponują sposobem utylizacji tych roztworów. Sposób ten polega na przemianie węglanu potasu w azotan, usunięciu zanieczyszczeń organicznych organicznych wykorzystaniu otrzymanego roztworu do produkcji nawozów płynnych typu RSM.

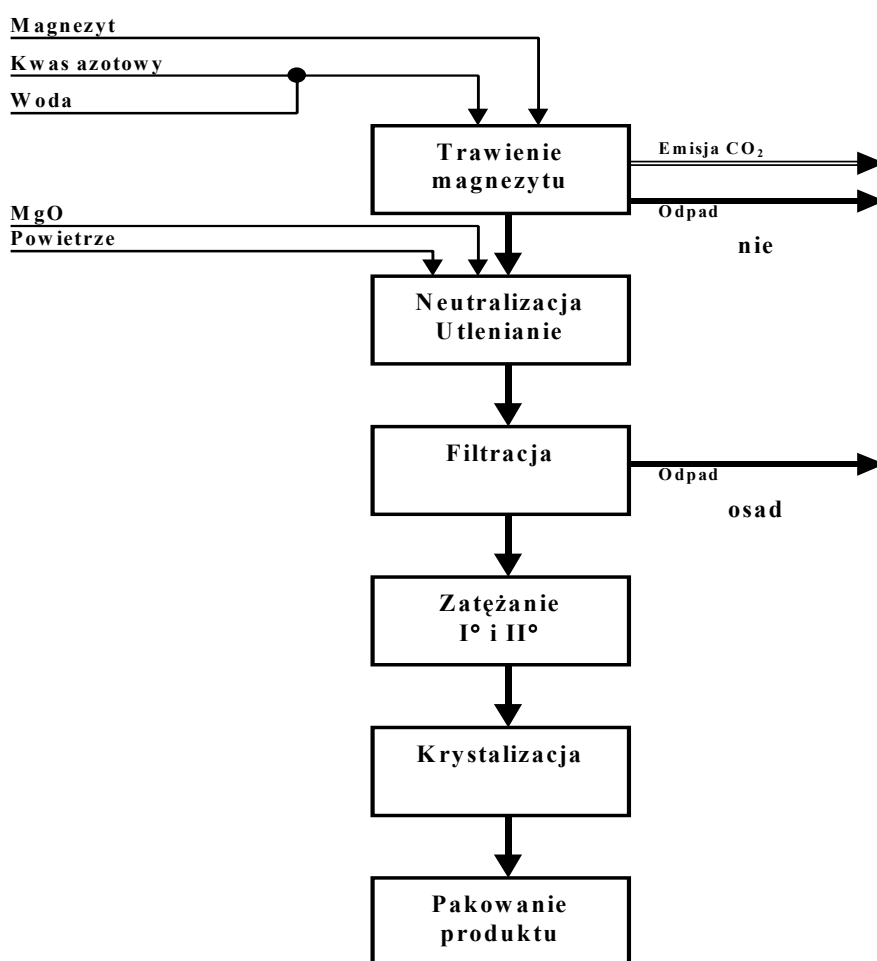
5.11.4. Procesy wytwarzania azotanu magnezu i azotanu wapnia

5.11.4.1. Azotan magnezu

Do wytwarzania azotanu magnezu w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. jest wykorzystywana instalacja schematycznie przedstawiona na rys.2. Surowcami stosowanymi do produkcji są kwas azotowy i magnezyt w postaci kawałków. Proces produkcji odbywa się następująco:

Do bezcisnieniowych reaktorów przepływowych od góry wprowadzany jest magnezyt, od dołu podawany jest kwas azotowy. Proces jest prowadzony w temperaturze około 90°C . W wyniku zachodzącej reakcji magnezytu (węglan magnezu) z kwasem azotowym powstaje roztwór azotanu magnezu i dwutlenek węgla. Roztwór azotanu magnezu jest odbierany z reaktorów i przesyłany do neutralizatora. Powstający dwutlenek węgla jest natomiast usuwany za pomocą wentylatora wyciągowego i wyrzucany poprzez emitor. Oprócz dwutlenku węgla emitowana jest niewielka ilość kwasu azotowego i tlenków azotu. Do reaktorów wprowadzany jest razem z kwasem azotowym roztwór mocznika w celu

zmniejszenia emisji tlenków azotu. Tlenki azotu na skutek reakcji z mocznikiem są redukowane do nieszkodliwego azotu gazowego.



Rys.2. Schemat ideowy procesu wytwarzania azotanu magnezu. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
W ZCh „ZŁOTNIKI” S.A.

W neutralizatorze za pomocą tlenku magnezu korygowany jest odczyn pH roztworu. Po korekcie odczynu roztwór jest filtrowany za pomocą prasy filtracyjnej i kierowany do wyparek pierwszego stopnia, w których następuje wstępne zateżenie roztworu azotanu magnezu. Wstępnie zateżony roztwór azotanu magnezu jest przetłaczany do dalszego zateżenia w wyparkach drugiego stopnia. Kolejnym etapem jest przetłaczanie stopu azotanu magnezu za pomocą pompy na krystalizator taśmowy wyposażony w układ formujący (stop wypływa na taśmę krystalizatora kroplami, które zestalając się przybierają postać pastylek). Zestalone pastylki azotanu magnezu są przesyłane do urządzenia pakującego. Produkcja azotanu magnezu w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. jest niskoodpadowa, gdyż pozostałość po roztwarzaniu magnezytu jest wykorzystywana jako wolnodziałający nawóz magnezowy a

odpadem produkcyjnym jest osad pofiltracyjny z roztworu przed jego zateżaniem w wyparkach. Osad ten, zawierający głównie związki żelaza, glinu i krzemu jest kierowany na składowisko odpadów. Azotan magnezu z ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. jest stosowany jako dodatek do saletry amonowej w „ANWILU” S.A.. ponadto jest stosowany jako nawóz, samodzielnie lub w postaci mieszanin z innymi nawozami.

W ZA „PUŁAWY” S.A. również wytwarza się azotan magnezu. Surowcami w procesie są tlenek magnezu (z importu) oraz kwas azotowy. Uzyskany produkt jest wykorzystywany jako dodatek do saletry amonowej, dla zapewnienia jej odporności na przenoszenie detonacji.

Ponadto azotan magnezu jest wytwarzany razem z azotanem wapnia w ZA „TARNÓW” S.A. w wyniku rozkładu dolomitu kwasem azotowym i oferowany jako roztwór saletry wapniowo-magnezowej lub też służy do wytwarzania nawozu płynnego o nazwie TARNOSOL.

5.11.4.2 Azotan wapnia

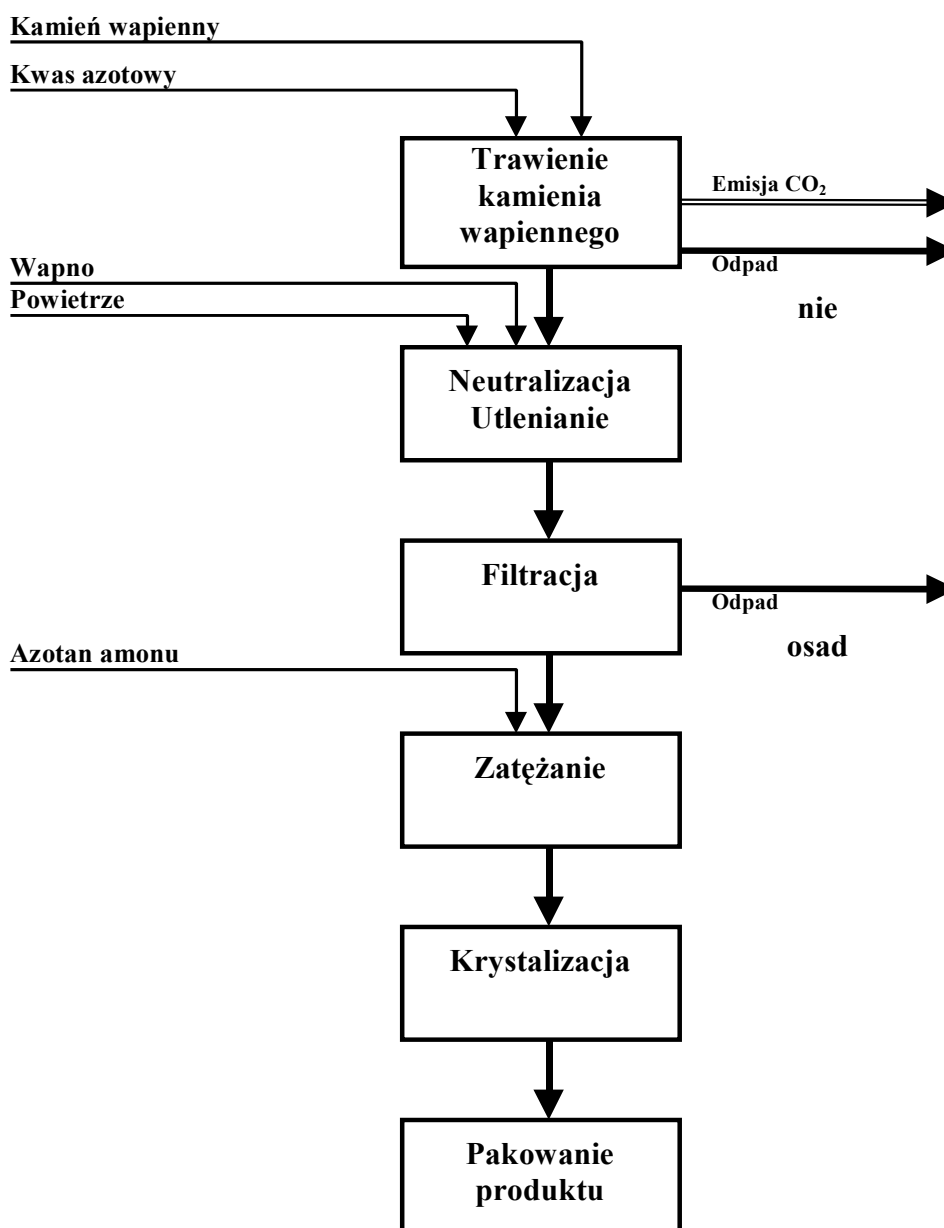
Azotan wapnia jest wysoko cenionym nawozem azotowym, ale jego znaczenie przy prowadzeniu upraw wielkotowarowych jest niewielkie. Wynika to z niskiej zawartości azotu w nawozie, a także z jego bardzo wysokiej higroskopijności. Jest wytwarzany w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A., w ZCh „SARZYNA” S.A., w Spółce „ADIPOL” i w ZA „TARNÓW” S.A. (w postaci roztworu saletry wapniowo-magnezowej). Ponadto przewiduje się uruchomienie produkcji tego nawozu w ZCh „ALWERNIA” S.A.

Do wytwarzania azotanu wapnia w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. jest wykorzystywana instalacja schematycznie przedstawiona na rys.3. Surowcami stosowanymi do produkcji są kwas azotowy i kamień wapienny w postaci kawałków. Do becznieniowych reaktorów przepływowych od góry wprowadzany jest kamień wapienny, od dołu podawany jest kwas azotowy. Proces jest prowadzony w temperaturze około 70°C. W wyniku zachodzącej reakcji kamienia wapiennego (węglan wapnia) z kwasem azotowym powstaje roztwór azotanu wapnia i dwutlenek węgla. Roztwór azotanu wapnia jest odbierany z reaktorów i przesyłany do neutralizatora. Natomiast powstający dwutlenek węgla jest usuwany za pomocą wentylatora wyciągowego i wyrzucany poprzez emitor. Oprócz dwutlenku węgla emitowana jest niewielka ilość tlenków azotu i kwasu azotowego.

W neutralizatorze za pomocą wapna hydratyzowanego korygowany jest odczyn pH roztworu. Po korekcie odczynu mieszanina jest filtrowana za pomocą prasy filtracyjnej a roztwór przepompowywany do wyparek. W celu przyspieszenia zestalania się stopu azotanu wapnia, przed zateżaniem dodawany jest w niewielkiej ilości (około 5%) azotan amonu.

Kolejnym etapem jest przetłaczanie zatężonego roztworu azotanu wapnia na krystalizator taśmowy wyposażony w układ formujący (stop wypływa na taśmę krystalizatora kroplami, które zestalając się przybierają postać pastylek). Zestalone pastylki azotanu wapnia są przesyłane do urządzenia pakującego.

Podobnie jak w przypadku azotanu magnezu produkcja azotanu wapnia jest niskoodpadowa. Pozostałość po roztwarzaniu kamienia wapiennego wraz z osadem zanieczyszczeń wytrąconym w etapie neutralizacji stanowi zaledwie 2 – 3% masy produktu. Ponadto wysoka czystość surowca (kamienia wapiennego) zapewnia niską emisję NO_x więc nie jest konieczne użycie dodatku mocznika w węźle roztwarzania kamienia.



Rys.3. Schemat ideowy procesu wytwarzania azotanu wapnia. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$

Kilkaset ton rocznie azotanu wapnia (w postaci roztworu) wytwarzają Zakłady Chemiczne „SARZYNA” S.A. Do procesu wykorzystują kwas azotowy niepełnowartościowy oraz wapno hydratyzowane, a produktem jest roztwór około 50%-owy azotanu wapnia. Gazy odlotowe z roztwarzania surowca wapiennego są absorbowane w wodzie, a roztwory poabsorpcyjne kierowane do ścieków. Instalacja emituje do 0,5 kg/h tlenków azotu oraz 2 m³/dobę ścieków.

W postaci roztworów (saletry wapniowej kwaśnej oraz saletry wapniowej obojętnej) azotan wapnia oferuje firma ADIPOL. W tej Spółce również surowcami są kwas azotowy i wapno palone. Wydzielające się ciepło reakcji jest wykorzystywane do ogrzewania pomieszczeń.

Zakłady Azotowe „TARNÓW” S.A. wytwarzają trzy rodzaje nawozów płynnych klarownych. Są to: RSM (28 i 30), TARNOSOL (7,5 % N; 3,2 % CaO; 2,0 % MgO; 5,0 % Na₂O) oraz roztwór saletry wapniowo-magnezowej (7,0 % N; 6,5 % CaO; 3,5 % MgO). Nawozy typu RSM są wytwarzane przy użyciu stałego mocznika (sprowadzanego spoza Zakładów), około 80 % gorącego roztworu azotanu amonu oraz koncentratu roztworu azotanu amonu z instalacji odwróconej osmozy. pH tych nawozów wynosi powyżej 7,0 i nie zawierają one inhibitora korozji.

Roztwór saletry wapniowo-magnezowej jest wytwarzany z mączki dolomitowej i kwasu azotowego. W wyniku reakcji między tymi surowcami powstają azotany wapnia i magnezu a zanieczyszczenia pochodzące z dolomitu tworzą trudno rozpuszczalne związki takie jak: SiO₂, wodorotlenki żelaza i glinu oraz inne. Roztworzenie dolomitu prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym a otrzymany roztwór zobojętnia amoniakiem. Wytrącone osady oddziela się przez sedymentację i filtrację. Otrzymany roztwór jest produktem końcowym (roztwór saletry wapniowo-magnezowej-solanka). Służy także do wytworzenia kolejnego produktu – TARNOSOLU. W tym celu miesza się roztwór saletry wapniowo-magnezowej z odpadowym roztworem azotanu sodu, pochodzącym z wytwórni katalizatorów.

Odpady

W wyniku procesu wytwarzania saletry wapniowo-magnezowej powstaje osad zawierający krzemionkę, uwodnione tlenki żelaza i glinu oraz nierozpuszczalne składniki dolomitu. Osad ten wywozi się na zakładowe składowisko odpadów.

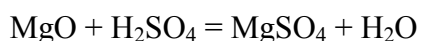
Gazy odlotowe

Podczas roztwarzania mączki dolomitowej w kwasie azotowym wydzielają się duże ilości dwutlenku węgla. Ze względu na to, że proces roztwarzania mączki prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym nie wydzielają się inne produkty gazowe. Gazy odlotowe nie

zawierają także pyłów gdyż mączka jest wprowadzana do reaktora transportem pneumatycznym.

5.11.5. Procesy wytwarzania siarczanu magnezu

Proces produkcji siedmiowodnego siarczanu magnezu w ZCh „ALWERNIA” S.A. polega na przeprowadzeniu tlenku magnezu zawartego w magnezycie kalcynowanym w siarczan magnezu za pomocą kwasu siarkowego. Proces ten ilustruje sumaryczne równanie reakcji chemicznej:



Uzyskany roztwór siarczanu magnezu oddzielany jest od zanieczyszczeń i osadów metodą filtracji, a czysty roztwór siarczanu magnezu poddawany jest operacji zateżenia. Zateżone roztwory siarczanu magnezu poddawane są chłodzeniu, a wydzielony w procesie krystalizacji siedmiowodny siarczan magnezu oddzielany jest od ługów macierzystych w operacji wirowania. Uzyskany kryształ siedmiowodnego siarczanu magnezu suszony jest w suszarce obrotowej, a następnie pakowany do opakowań jednostkowych zgodnych z wymaganiami odbiorców. Instalacja produkcyjna wykorzystywana jest również do produkcji siarczanu magnezu pięciowodnego. Proces technologiczny otrzymywania tego produktu różni się od zasadniczego jedynie parametrami suszenia. W określonych warunkach pracy suszarki (obciążenie i temperatura gazów) oddzielone na wirówce kryształy tracą w suszarce również część wody krystalizacyjnej związanej w cząsteczce siedmiohydratu. Uzyskiwany w tych warunkach produkt zawiera przeciętnie 5 cząsteczek wody krystalizacyjnej.

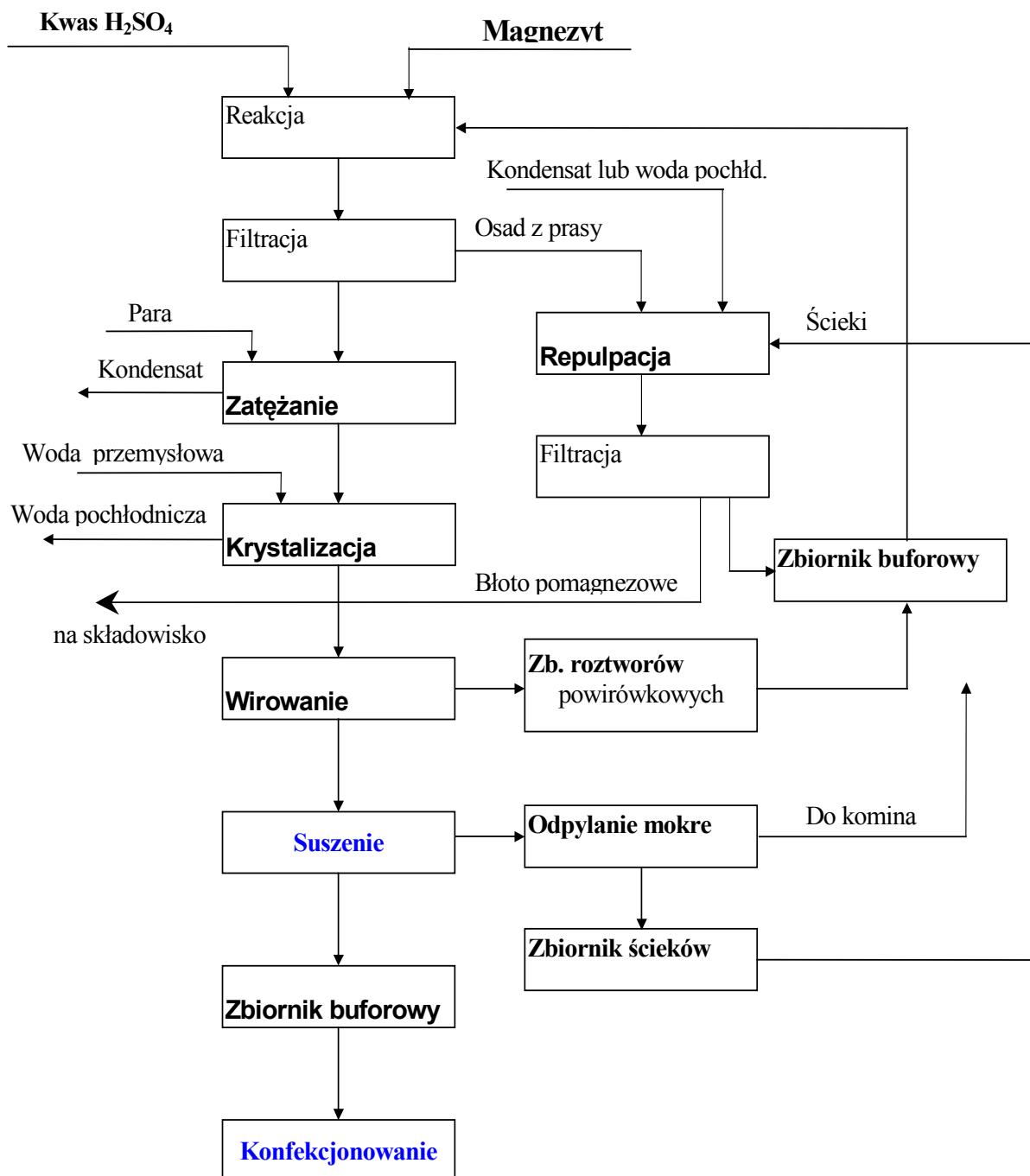
W procesie produkcyjnym nie powstają ścieki technologiczne. Do kanalizacji trafia jedynie woda pochodząca z chłodzenia w krystalizatorach, która nie została wykorzystana w układzie reakcyjnym.

W instalacji wytwarzany jest odpad stanowiący pozostałość nieprzereagowanych surowców. Ilość odpadu wynosi około 250 kg na jedną tonę siedmiowodnego siarczanu magnezu. Odpad jest w całości magazynowany na składowisku i będzie przetwarzany na nawozy zawierające magnez (zakłady dysponują technologią przetwarzania odpadu i rozpoczynają prace nad jej wdrożeniem).

Emisja do atmosfery występuje podczas następujących operacji technologicznych:

- rozładunek pneumatyczny magnezytu – zabezpieczenie w postaci filtra tkaninowego, dopuszczalna emisja: 0,384 kg/h pyłów,

- reakcja magnezytu z kwasem siarkowym (opary), dopuszczalna emisja 2 x 1,66 kg/h pyłów i 2 x 0,1 kg/h kwasu siarkowego
- odparowanie roztworów (opary), dopuszczalna emisja: 2 x 0,038 kg/h pyłów,
- suszenie kryształu – zabezpieczenie poprzez zraszanie oparów w skruberze, dopuszczalna emisja: 1,25 kg/h NO₂ i 0,0918 kg/h pyłów.



Rys. 4. Schemat procesu wytwarzania siarczanu magnezu w ZCh „ALWERNIA” S.A.

Zdolności produkcyjne instalacji siarczanu magnezu wynoszą 10 000 ton/rok.

W procesie zużywane są surowce i czynniki energetyczne w ilościach:

- magnezyt - 280 kg/t produktu
- kwas siarkowy - 420 kg/t
- woda - 7 m³/t
- gaz ziemny - 10 m³/t
- energia elektryczna - 80 kWh/t
- para technologiczna - 3 GJ/t
- sprężone powietrze - 30 Nm³/t

Instalacja do produkcji siarczanu magnezu jednowodnego w przedsiębiorstwie ARKOP Sp. z o.o. składa się z dwóch podstawowych węzłów produkcyjnych:

1. produkcja roztworu siarczanu magnezu;
2. proces suszenia powstałego roztworu.

Roztwór siarczanu magnezu otrzymuje się w wyniku reakcji magnezytu kalcynowanego ze stężonym kwasem siarkowym. Otrzymujemy w ten sposób roztwór siarczanu magnezu oraz zanieczyszczenia w postaci zawiesiny. Zawiesina ta jest następnie filtrowana, zawiera ona związki chemiczne takich pierwiastków jak krzem, żelazo, magnez, wapń oraz inne (w znacznie mniejszych ilościach). Ilość tych zanieczyszczeń wynosi do 200 kg/tonę produktu (wilgotność otrzymanego osadu wynosi około 30 %). Uzyskany filtrat kierowany jest do suszarni rozpyłowej. Suszarnia ogrzewana jest palnikiem na gaz ziemny, palnik ten pracuje w trybie automatycznym dobierając optymalny skład i ilość mieszanki. Odpowiednio dobrane warunki to znaczy odpowiednio dobrana ilość doprowadzanego roztworu oraz ciepła pozwalają na stabilną pracę urządzenia. Drobnoziarnisty produkt jakim jest jednowodny siarczan magnezu uzyskuje się w wyniku odparowania wody z rozpylonego działaniem atomizera strumienia roztworu przy utrzymaniu w komorze suszarni niewielkiego podciśnienia. Wytworzony produkt jest separowany w cyklonach i gromadzony w zbiorniku zasypowym. Powietrze wraz z parą wodną przechodząc przez płuczkę wodną, w której absorbowane są frakcje nie wyłapanie w cyklonach, usuwane jest przy pomocy wentylatora do komina wylotowego.

Pozostałość po roztwarzaniu magnezytu kalcynowanego (około 200 kg/tonę produktu) jest kierowana na składowisko odpadów.

Produkcję siarczanu magnezu jednowodnego prowadzi się także w przedsiębiorstwie INTERMAG Sp. z o.o. Surowcem do tej produkcji jest roztwór siarczanu magnezu otrzymywany z Zakładów Górniczo-Hutniczych „BOLESŁAW”. Wykorzystując ten roztwór

w suszarni rozpyłowej uzyskuje się jednowodny siarczan magnezu. Wskaźniki zużycia gazu i emisji zanieczyszczeń dla tej wytwórni są następujące:

Zużycie gazu wynosi do 400 m³/t produktu.

Ilości zanieczyszczeń:

Pył do 15 kg/t produktu;

NO₂ do 1,5 kg/t produktu;

CO do 10 kg/t produktu;

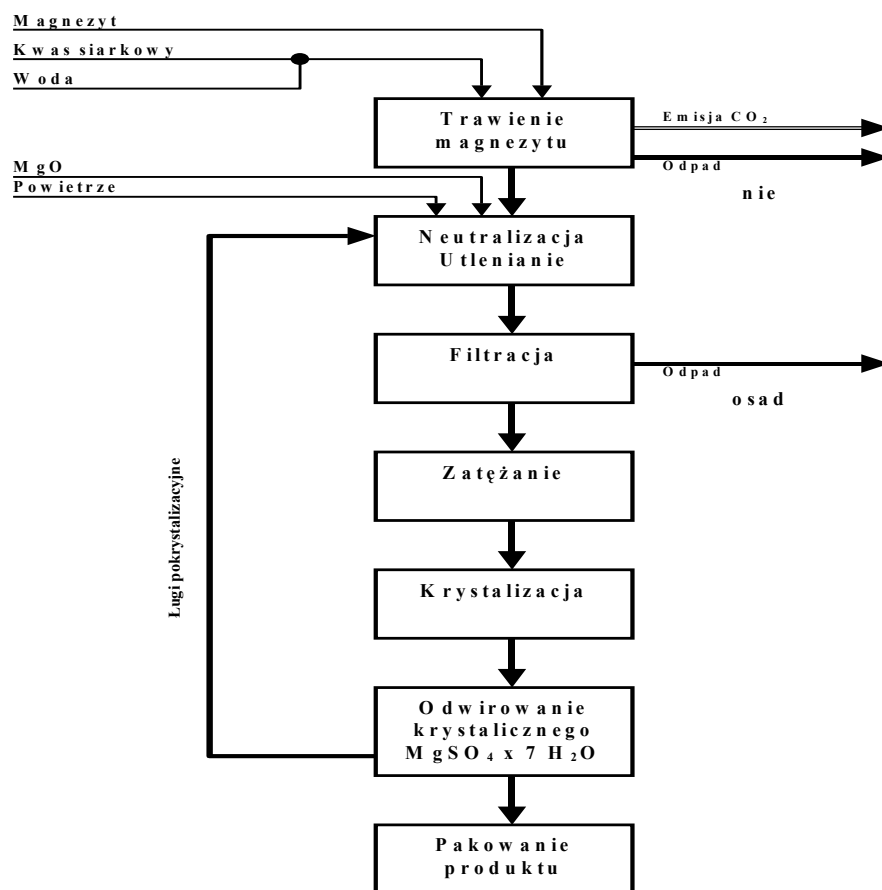
SO₂ do 0,5 kg/t produktu;

Do wytwarzania siarczanu magnezu w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. jest wykorzystywana instalacja schematycznie przedstawiona na rys. 5. Surowcami stosowanymi do produkcji są kwas siarkowy techniczny i magnezyt w postaci kawałków. Proces produkcji odbywa się następująco.

Do beziśnieniowych reaktorów przepływowych od góry wprowadzany jest magnezyt, od dołu podawany jest kwas siarkowy. Proces jest prowadzony w temperaturze około 80°C. W wyniku zachodzącej reakcji magnezytu (węglan magnezu) z kwasem siarkowym powstaje roztwór siarczanu magnezu i dwutlenek węgla. Roztwór siarczanu magnezu jest odbierany z reaktorów i przesyłany do neutralizatora. Natomiast powstający dwutlenek węgla jest usuwany za pomocą wentylatora wyciągowego i wyrzucany poprzez emitor. Oprócz dwutlenku węgla emitowana jest niewielka ilość kwasu siarkowego.

Z reaktorów, w których przebiega trawienie magnezytu, roztwór siarczanu magnezu jest przepompowywany do neutralizatorów, w których za pomocą tlenku magnezu korygowany jest odczyn roztworu. Po korekcie odczynu roztwór jest filtrowany za pomocą prasy filtracyjnej i przetłaczany do wyparek, w których jest zateżany. Po doprowadzeniu roztworu siarczanu magnezu do odpowiedniego stężenia jest on chłodzony w krystalizatorach w wyniku czego tworzą się kryształki siedmiowodnego siarczanu magnezu. Zawiesina kryształków jest doprowadzana do wirówki, w której następuje oddzielenie frakcji stałej (siedmiowodny siarczan magnezu) od ciekłej (ługi pokryształacyjne – roztwór siarczanu magnezu). Kryształ jest przesyłany za pomocą przenośnika taśmowego do urządzenia workującego i układany na paletach.

Pozostałość po roztwarzaniu magnezytu nie stanowi odpadu, gdyż jest wykorzystywana jako wolnodziałający nawóz magnezowy. Odpadem jest jedynie osad pofiltracyjny.



Rys.5. Schemat ideowy wytwarzania siarczanu magnezu. $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A.

5.11.6. Uciążliwość dla środowiska procesów wytwarzania azotanu i azotynu sodu, azotanów potasu, magnezu i wapnia oraz siarczanu magnezu

Proces wytwarzania azotanu i azotynu sodu w Zakładach Azotowych „KĘDZIERZYN” S.A. jest integralną częścią technologii wytwarzania kwasu azotowego w tych Zakładach. Stanowi tak zwany węzeł absorpcji alkalicznej, dzięki któremu następuje obniżenie emisji tlenków azotu (NO_x) do atmosfery. Nie można zatem oceniać tego węzła wyłącznie jako węzła produkcyjnego lecz jako węzeł oczyszczająco-produkcyjny. Produkty uzyskiwane w ZA „KĘDZIERZYN” S.A. (azotan i azotyn sodu) mają wartość rynkową i są wykorzystywane gospodarczo. Proces wytwarzania azotanu i azotynu sodu w ZAK przyczynia się zatem do poprawy stanu środowiska i dostarcza na rynek użyteczne produkty.

Azotan sodu powstający w ZA „KĘDZIERZYN” S.A. i ZA „TARNÓW” S.A. (ubocznie przy produkcji katalizatorów) jest przetwarzany w części w azotan potasu. Proces ten jest realizowany w firmie ADIPOL. W charakterze surowców są stosowane dodatkowo chlorek

potasowy a także węglan potasu i kwas azotowy (na ogół, produkt uboczny z produkcji organicznej). Proces wytwarzania azotanu potasu, a także chlorku sodu (drugi produkt) należy do procesów o niewielkiej uciążliwości dla środowiska. Do czynników uciążliwych dla środowiska należy zaliczyć: spaliny używane do suszenia produktów, niewielkie ilości ścieków oraz odpadów stałych pochodzących z surowców.

Procesy otrzymywania azotanów wapnia i magnezu są realizowane w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A., ZCh „SARZYNA” S.A. oraz w firmie „ADIPOL”. Ponadto w ZCh „ALWERNIA” S.A. przewiduje się uruchomienie produkcji azotanu wapnia. W części tych procesów używa się niepełnowartościowego kwasu azotowego. Tego typu rozwiązanie ma wpływ na stan środowiska. Daje bowiem możliwości wytworzenia pełnowartościowych wyrobów przy użyciu surowca niepełnowartościowego, który należałoby oczyszczać lub unieszkodliwiać. W przypadku ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. należy natomiast zauważyć szczególnie korzystne rozwiązania. Pozostałości po roztwarzaniu surowców przy produkcji azotanu magnezu nie mają bowiem charakteru odpadów, lecz są wykorzystywane gospodarczo. Ponadto w węźle roztwarzania surowca mineralnego zastosowano dodatek mocznika, co wyraźnie ograniczyło emisję NO_x.

W trzech krajowych zakładach jest wytwarzany siarczan magnezu. Procesy wytwarzania tego związku chemicznego należy zaliczyć do procesów o niskiej uciążliwości dla środowiska. Do tego stwierdzenia upoważniają małe ilości odpadów stałych (w dwóch zakładach pozostałości po roztwarzaniu surowca mineralnego są wykorzystywane gospodarczo) i małe ilości ścieków. We wszystkich omawianych procesach produkt jest poddawany suszeniu. Z tą operacją technologiczną jest związana emisja pyłów i zanieczyszczeń energetycznych. Jednak ze względu na stosunkowo małe zdolności przerobowe również te zagrożenia nie są duże.

5.11.7. Źródła informacji

1. W. Bobrownicki, T. Pieniążek, Technologia soli potasowych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1969.
2. Praca zbiorowa, Technologia Związków Azotowych, t. II, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1956.
3. W. Bobrownicki, S. Pawlikowski, Technologia Związków Azotowych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.

5.12. CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONE MINERAŁY WĘGLANOWE WAPNIA I MAGNEZU DO CELÓW NAWOZOWYCH

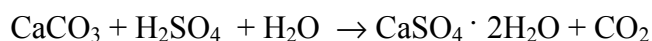
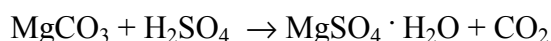
5.12.1. Informacje ogólne

Wapń i magnez są składnikami pokarmowymi dla roślin o dużym znaczeniu. Istnieje zapotrzebowanie na nawozy mineralne o zróżnicowanej przyswajalności tych składników. Zróżnicowaną przyswajalność tych składników można uzyskać przez częściową kalcynację węglanów, a także przez częściowy rozkład silnymi kwasami mineralnymi. W ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o. SA wytwarzane nawozy wapniowo-magnezowe tego typu. Są to nawozy uzyskiwane w wyniku częściowego rozkładu surowców węglanowych przy użyciu kwasu siarkowego.

5.12.2. Dolomit częściowo rozłożony

5.12.2.1. Informacje ogólne

Mieszanka pylista wapniowo-magnezowa używana jest do wytwarzania granulowanych nawozów wapniowo-magnezowych. Otrzymywana jest w wyniku częściowego rozkładu dolomitu kwasem siarkowym. Głównymi jej składnikami są węglany wapnia, magnezu oraz siarczan wapnia i magnezu. Wytwarzanie mieszanki pylistej wapniowo – magnezowej polega na częściowej rozkładzie węglanów wapnia i magnezu zawartych w surowcach dolomitowych rozcieńczonym kwasem siarkowym z wytworzeniem siarczanów wapnia i magnezu. Rozkład dolomitu przebiega wg poniższych równań:

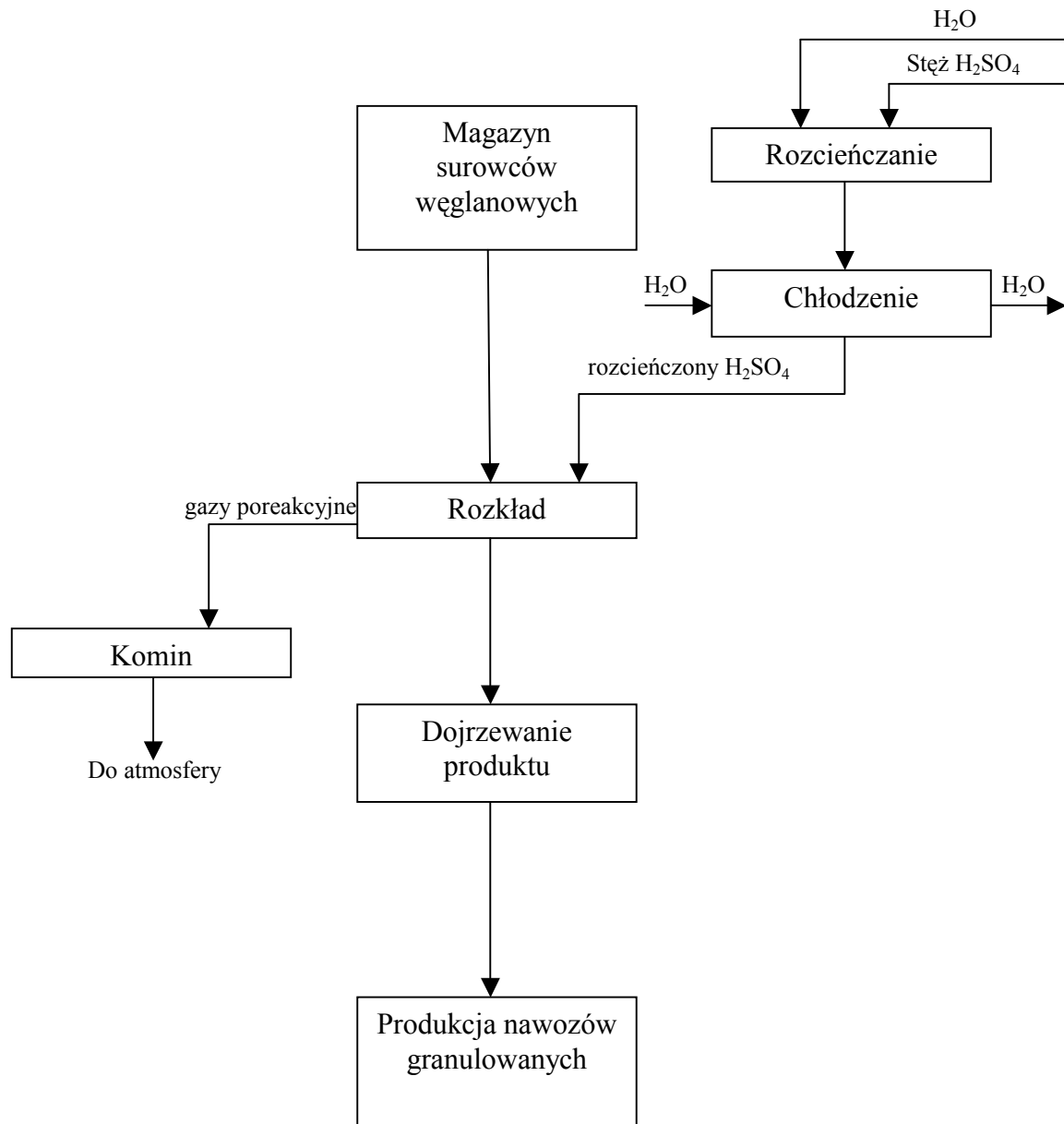


Wydzielający się w czasie tych reakcji dwutlenek węgla powoduje lepsze wymieszanie masy, a wzrost temperatury na skutek reakcji egzotermicznej powoduje obniżenie zawartości wilgoci w mieszance. Otrzymywany w procesie siarczan magnezu pełni rolę lepiszcza w trakcie granulacji.

5.12.2.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania

Mieszanka pylista wapniowo – magnezowa produkowana jest w instalacji do wytwarzania superfosfatu prostego pylistego składającej się z następujących węzłów produkcyjnych (rys.1) :

- rozładunku i magazynowania dolomitów
- magazynowania i rozcieńczania kwasu siarkowego
- zakwaszania dolomitu
- magazynowania produktu



Rys.1. Schemat ideowy otrzymywania pylistych nawozów wapniowo-magnezowych i magnezowych na bazie częściowo rozłożonych minerałów węglanowych

Surowce z magazynu dostarczane są suwnicami czerpakowymi do zbiorników zasypowych. Ze zbiorników tych przy pomocy przenośników taśmowych surowiec podawany

jest do zbiorników przejściowych na zarabialni. Rozkład dolomitu rozcieńczonym kwasem siarkowym prowadzony jest w obrotowych komorach Moritz-Standart w sposób ciągły. Do mieszalnika wprowadzane są w ściśle określonych ilościach reagenty: dolomit i rozcieńczony kwas siarkowy. Zarobiony w mieszalniku dolomit w postaci półpłynnej spływa do komory. Zapoczątkowana w mieszalniku reakcja przebiega w komorze. W wyniku tego następuje prawie całkowite przereagowanie kwasu siarkowego a masa w komorze ulega zestaleniu. Z mieszalnika i komory ciągłej odsysane są wentylatorami gazy zawierające dwutlenek węgla, parę wodną, pyły dolomitu i kierowane poprzez absorpcję do komina. Zestalona w komorze mieszanka wapniowo magnezowa podlega wycinaniu przy użyciu wycinacza obrotowego i transportowana układem przenośników do magazynu. Produkt składowany jest na hałdach w magazynie. W czasie składowania obniża się zawartość wilgoci i temperatura. Mieszanka pylista wapniowo – magnezowa spełniająca założone wymagania jakościowe może być użyta do produkcji granulowanych nawozów wapniowo – magnezowych.

5.12.2.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

Mieszanka pylista wapniowo magnezowa:

- dolomit - 700- 1000 kg/t
- kwas siarkowy (100 % H_2SO_4) - 50-400 kg/t

Media energetyczne:

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

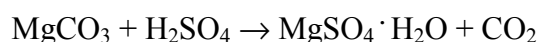
5.12.3. Magnezyt częściowo rozłożony

5.12.3.1. Informacje ogólne

Magnezyt zakwaszony (częściowo rozłożony) jest używany do wytwarzania granulowanych nawozów mineralnych. Otrzymywany jest w wyniku częściowego rozkładu magnezytu kwasem siarkowym. Głównym składnikiem jest siarczan magnezu, w niewielkich ilościach siarczan wapnia oraz węglany magnezu i wapnia. Magnezyt zakwaszony produkowany jest w sposób ciągły w instalacji do wytwarzania SSP składającej się z następujących węzłów produkcyjnych (rys.1):

- rozładunku i magazynowania magnezytu,
- magazynowania kwasu siarkowego,
- zakwaszania magnezytu,
- magazynowania produktu.

Wytwarzanie magnezytu zakwaszonego polega na rozkładzie węglanu magnezu stężonym kwasem siarkowym z wytworzeniem siarczanu magnezu wg reakcji



5.12.3.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania

Surowiec z magazynu dostarczany jest układem przenośników do zbiorników przejściowych na zarabialni. Rozkład magnezytu kwasem siarkowym prowadzony jest w obrotowych komorach Moritz-Standaert w sposób ciągły. Do mieszalnika wprowadzane są w ściśle określonych ilościach reagenty: magnezyt i kwas. Zarobiony magnezyt w postaci półpłynnej spływa do komory. Zapoczątkowana reakcja przebiega dalej w komorze. W wyniku tego następuje przereagowanie kwasu siarkowego, a masa w komorze ulega zestaleniu. Z mieszalnika i komory ciągłej odsysane są wentylatorami gazy zawierające dwutlenek węgla, parę wodną, pyły nawozu i kierowane poprzez absorpcję do komina.

Zestalona w komorze masa podlega wycinaniu przy użyciu wycinacza obrotowego i transportowana jest układem przenośników do magazynu. Produkt składowany jest na hałdach w magazynie. W czasie składowania obniża się zawartość wilgoci i temperatura. Magnezyt częściowo rozłożony spełniający wymagania jakościowe może być użyty do produkcji nawozów granulowanych.

5.12.3.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń

Magnezyt częściowo rozłożony(zakwaszony):

- | | | |
|--|---|--------------|
| - magnezyt | - | 600-900kg/t |
| - kwas siarkowy (100 % H ₂ SO ₄) | - | 100-700 kg/t |

Media energetyczne:

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

5.12.4. Uwagi końcowe

Proces wytwarzania nawozów typu częściowo rozłożonych surowców węglanowych jest prowadzony w Zakładach Chemicznych „SIARKOPOL” Sp.z p.o.. W wyniku tego procesu otrzymuje się nawozy pyliste i granulowane. Do tego procesu wykorzystuje się urządzenia używane do produkcji nawozów typu superfosfatu pojedynczego. Oceniając uciążliwość dla środowiska tej technologii należy wyraźnie stwierdzić, że jest mniejsza niż uciążliwość innych procesów realizowanych w tych Zakładach. Wszelkie odpady stałe powstające podczas procesu są utylizowane przy produkcji bieżącej, a wydzielające się gazy praktycznie nie zawierają związków chemicznych szkodliwych dla środowiska.

5.12.5. Źródła informacji

1. Praca pod redakcją R. Czuby, Nawożenie mineralne roślin uprawnych, Police 1996,
2. R. Slinskiene, A.M. Sviklas, Sulphurization of dolomite. Production and properties, Nawozy i Nawożenie, Nr 4 (17), s. 44-48, 2003.

5.13. SIARCZAN AMONU

5.13.1. Informacje ogólne

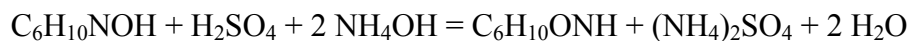
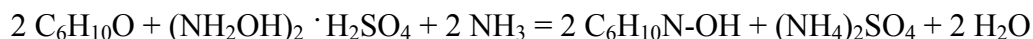
Siarczan amonu jest wytwarzany w Polsce jako produkt uboczny w procesach wytwarzania kaprolaktamu (ZAT, ZAP) oraz koksu. W przeszłości rozróżniano trzy rodzaje siarczanu amonu: syntetyczny (otrzymywany z H_2SO_4 i NH_3 w bezpośredniej reakcji zobojętniania), towarzyszący (z produkcji kaprolaktamu) oraz odpadowy (z produkcji koksu). Niewielkie ilości siarczanu amonu wytwarzano także przy produkcji cyjanowodoru, który także kwalifikowano jako odpadowy. Obecnie, siarczan amonu zyskuje na wartości ze względu na występujący powszechnie deficyt siarki w glebie.

5.13.2. Opis procesu produkcji siarczanu amonu w ZA „TARNÓW” S.A.

Surowcem do produkcji siarczanu amonu są tzw. ługi siarczanowe, tworzące się w procesie produkcji kaprolaktamu w trzech węzłach produkcyjnych:

- w węźle syntezy siarczanu hydroksyloaminy,
- w węźle oksymacji cykloheksanonu - przy użyciu siarczanu hydroksyloaminy i neutralizacji amoniakiem powstającego kwasu siarkowego - powstają tzw. ługi siarczanowe pooksymowe (1),
- w węźle neutralizacji produktu przegrupowania Beckmanna oksymu cykloheksanonu do kaprolaktamu - przy pomocy wody amoniakalnej - powstają tzw. ługi siarczanowe polaktamowe (2),

wg odpowiednich reakcji sumarycznych:



Ługi siarczanowe to ok. 40 %-owy wodny roztwór siarczanu amonowego, zawierający ponadto zanieczyszczenia organiczne (głównie oksym cykloheksanonu, kaprolaktam, kwas ϵ -aminokapronowy) oraz związki nieorganiczne (głównie azotan amonu i siarczan hydroksyloaminy). Oba strumienie ługów siarczanowych gromadzone są w zbiornikach stokażowych, skąd kierowane są do przerobu na siarczan amonowy nawozowy krystaliczny.

Ługi siarczanowe świeże ze zbiorników stokażowych podawane są pompą do instalacji, gdzie po zmieszaniu z ługami obiegowymi, kierowane są na zasilanie krystalizatorów. W obiekcie pracuje bateria 3 krystalizatorów fluidalnych zasilanych równolegle surowcem.

Każdy krystalizator posiada przegrzewacz obiegowy oraz pompę cyrkulacyjną utrzymującą kryształy siarczanu amonu w zawieszynie.

Czynnikiem grzewczym jest para wodna 0.9 MPa zredukowana do ciśnienia ok. 0.15 MPa, ogrzewająca przegrzewacz krystalizatora nr 1. Czysty kondensat parowy z przegrzewacza zawracany jest do sieci kondensatu wytwórni.

Opary z krystalizatora nr 1 kierowane są do ogrzewania przegrzewacza krystalizatora nr 2, a opary z krystalizatora nr 2 ogrzewają przegrzewacz krystalizatora nr 3. Opary z krystalizatora nr 3 kondensowane są w skraplaczu chłodzonym wodą obiegową. Kondensaty technologiczne, powstające z odparowania roztworu w krystalizatorach nr 2 i 3 poprzez kolektor ścieków technologicznych odprowadzane są do Biologicznej Oczyszczalni Ścieków. Inerty z węzła krystalizatorów zasysane są przez pompę próżniową.

Breja krystaliczna z wszystkich trzech krystalizatorów odbierana jest do zbiornika brei zaopatrzonego w mieszadło. W zbiorniku następuje uśrednienie mieszaniny kryształów oraz neutralizacja wolnego kwasu siarkowego poprzez dodatek 25 %-owej wody amoniakalnej. Ilość dodanej wody amoniakalnej uzależniona jest od pH ługów siarczanowych kierowanych do krystalizatorów oraz kwasowości ługów obiegowych.

Breja krystaliczna ze zbiornika brei podawana jest pompą do zagęszczaczy, w których następuje sedymentacja kryształu. Roztwór pozbawiony kryształu wraca do obiegu instalacji, natomiast zagęszczona zawieszina kryształów o zawartości ok. 60 % obj. kryształów podawana jest na zasilanie wirówek. W wytwórni pracują trzy wirówki pulsacyjne 2-stopniowe firmy Sulzer Escher-Wyss oraz jedna wirówka 1-stopniowa firmy Kraus-Maffei. Oddzielony w wirówkach kryształ siarczanu amonu o zawartości ok. 0.8 % wag. wilgoci przesyłany jest do węzła suszenia, natomiast roztwór wodny z wirówek zawracany jest do zbiornika brei.

W węźle suszenia pracują 2 suszarko-chłodziarki wibrofluidalne: jedna - firmy ŚFUP Świdnica i druga – firmy Vibra (Niemcy). W komorze suszącej suszarki, zasilanej ciepłym powietrzem ogrzanym do temperatury ok. 70°C w nagrzewnicy przy pomocy pary wodnej o ciśnieniu 0.25 MPa, następuje usunięcie wilgoci z kryształów siarczanu amonu do zawartości ok. 0.3 % wag. W drugiej komorze, zasilanej powietrzem z otoczenia, następuje schłodzenie siarczanu amonu. Produkt po wysuszeniu systemem transporterów kierowany jest do magazynu.

Powietrze suszące i chłodzące po opuszczeniu suszarki odpływa do płuczki zraszanej roztworem siarczanu amonu z procesu, której zadaniem jest wyłapanie pyłu siarczanu amonu

z powietrza. Zamontowany na wylocie z płuczki demister służy do zatrzymania porwanych przez powietrze kropeł roztworu.

Istotnym zagadnieniem bezpieczeństwa pracy instalacji jest kontrola stężeń zanieczyszczeń kumulujących się w obiegu instalacji. Z ługami siarczanowymi świeżymi wprowadzane są związki organiczne i nieorganiczne, których stężenie wzrasta w wyniku wielokrotnej cyrkulacji ługów. Określone są maksymalne stężenia tych zanieczyszczeń: związków organicznych jako ChZT max. 40 000 mg O₂/dm³, azotanu amonu – max. 100 g/dm³. W przypadku przekroczenia tych stężeń odprowadza się część roztworu tzw. ługów obiegowych, a po odzyskaniu z niego amoniaku pozostałość zrzuca się do ścieków.

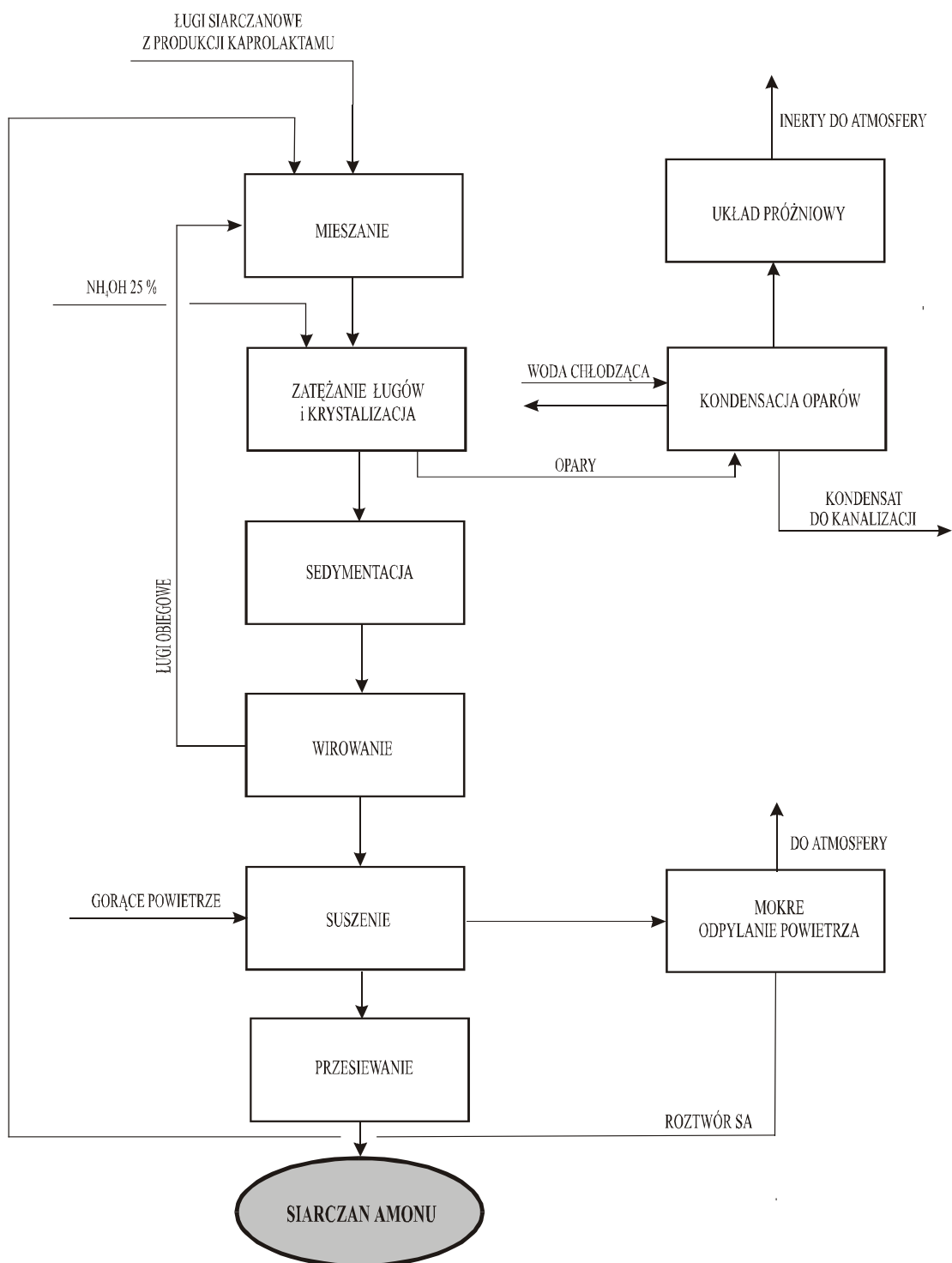
Produkowany siarczan amonu krystaliczny przeznaczony jest jako nawóz dla rolnictwa. Zastosowane rozwiązania konstrukcyjne aparatów oraz parametry pracy instalacji pozwalają na uzyskanie dużych kryształów siarczanu amonu, z których ok. 80 % ma wymiar powyżej 1.0 mm. Wysuszony produkt jest dodatkowo segregowany na frakcje o określonym uziarnieniu na przesiewaczu dwupokładowym. Rozmiar stosowanych sit uzależniony jest wymagań i oczekiwań głównych odbiorców siarczanu amonu, przy czym część odbiorców odbiera gotowy produkt bez przesiewania. Z węzła przesiewania uzyskuje się trzy zasadnicze rodzaje siarczanu amonu o granulacji przedstawionej w tabeli:

Tabela 1. Uziarnienie siarczanu amonu produkowanego w ZA „TARNÓW” S.A.

Wielkość	Rodzaj		
	Selekcjonowany	Makro	Drobny
1	2	3	4
Zawartość kryształu poniżej 1.25 mm, % (m/m), nie więcej niż	-	15	-
Zawartość kryształu 1.25-3.15 mm, % (m/m), nie mniej niż	-	75	-
Zawartość kryształu powyżej 3.15 mm, % (m/m), nie mniej niż	70	-	-
Zawartość kryształu poniżej 1.25 mm, % (m/m), nie mniej niż	-	-	80

Zdolność produkcyjna wytwórni siarczanu amonu – planowana na rok 2005 – wynosi 1114 t/d, planowany wskaźnik zużycia energii cieplnej w parze wodnej: 1.81 GJ / 1 t SA, energii elektrycznej: 22.0 kWh / 1 t SA.

SCHEMAT IDEOWY PROCESU PRODUKCJI SIARCZANU AMONU



Rys. 1. Schemat produkcji krystalicznego siarczanu amonu w ZAT.

5.13.3. Opis procesu produkcji siarczanu amonu w ZA „PUŁAWY” S.A.

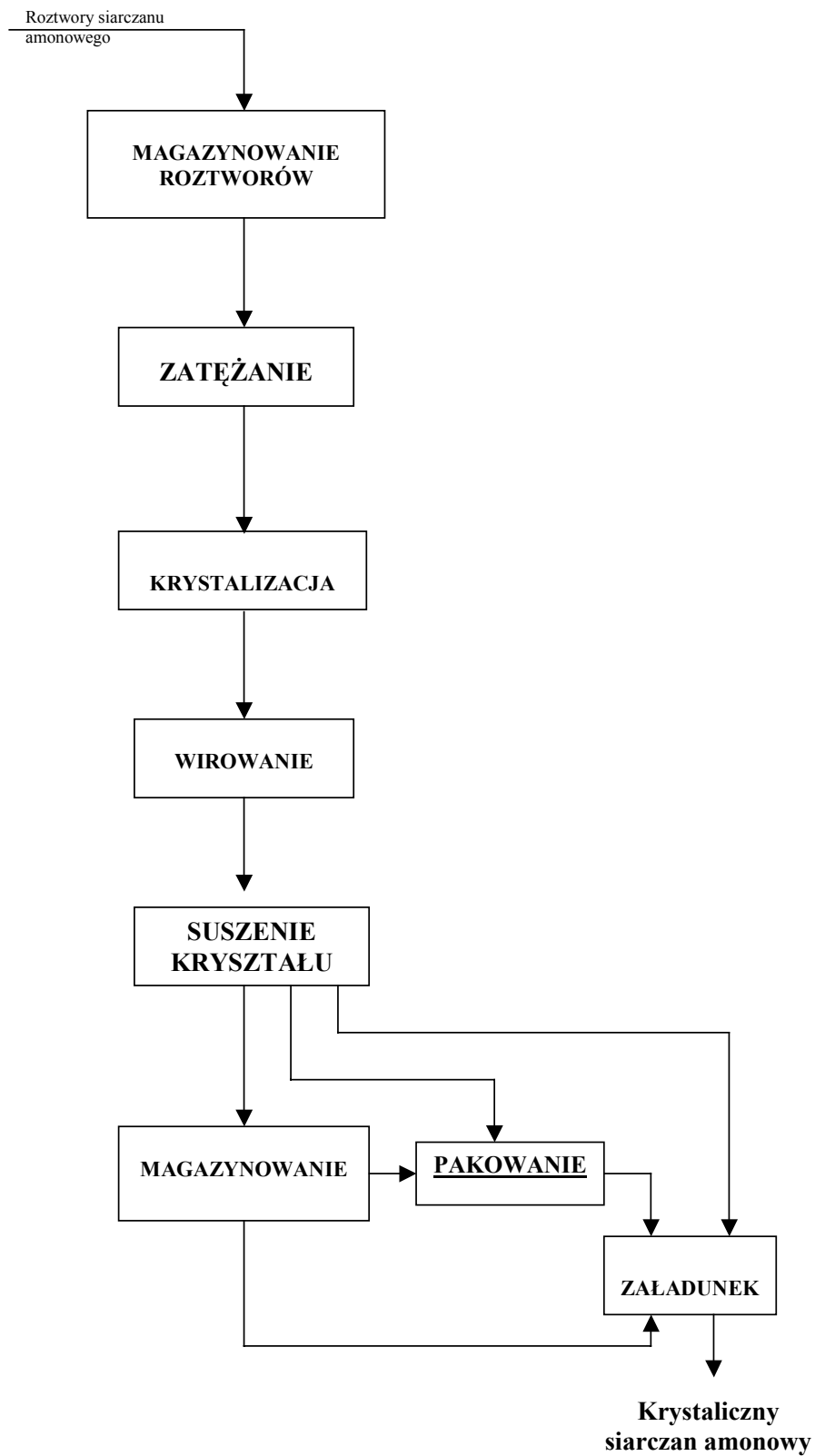
Siarczan amonu jest produktem ubocznym otrzymywanym przy produkcji kaprolaktamu w ilości 2,64 tony siarczanu na 1 tonę kaprolaktamu. Podstawowymi surowcami do wytwarzania w Zakładach Azotowych „PUŁAWY” S.A. siarczanu amonowego są kwas siarkowy, oleum i amoniak wprowadzane do układu technologicznego kaprolaktamu w różnych węzłach. Schemat ideowy procesu wytwarzania krystalicznego siarczanu amonu z roztworów powstających przy produkcji kaprolaktamu w ZAP przedstawia rys. 2. Kwas siarkowy jest używany do produkcji siarczanu hydroksyloaminy - półproduktu w produkcji kaprolaktamu. Oleum używane jest bezpośrednio do produkcji kaprolaktamu w procesie przegrupowania Beckmanna. W procesie otrzymywania kaprolaktamu zarówno kwas siarkowy jak i oleum są zobojętniane za pomocą amoniaku. Otrzymane wodne roztwory siarczanu amonowego są oddzielane od strumieni kaprolaktamu i odsyłane do zateżnienia a następnie do układu krystalizatorów gdzie otrzymywany jest krystaliczny siarczan amonu. Roczna zdolność produkcyjna wynosi 170.000 ton krystalicznego siarczanu amonu. Instalacja kaprolaktamu z ZA „PUŁAWY” S.A. wytwarza mniej siarczanu amonu niż instalacja ZA „TARNÓW” S.A. w przeliczeniu na tonę wytworzonego produktu głównego – kaprolaktamu. Wynika to z innej metody otrzymywania siarczanu hydroksyloaminy. Z instalacji siarczanu amonu odprowadzane jest powietrze zawierające pyły siarczanu amonu w ilości 0.034 kg/t siarczanu amonu. Dopuszczalne stężenia w ściekach technologicznych to: ChZT - 1500 mg O₂/dm³ N amonowy - 250 mg/dm³.

Zanieczyszczenia organiczne: smółki o ChZT - min. 850 000 mg O₂/dm³

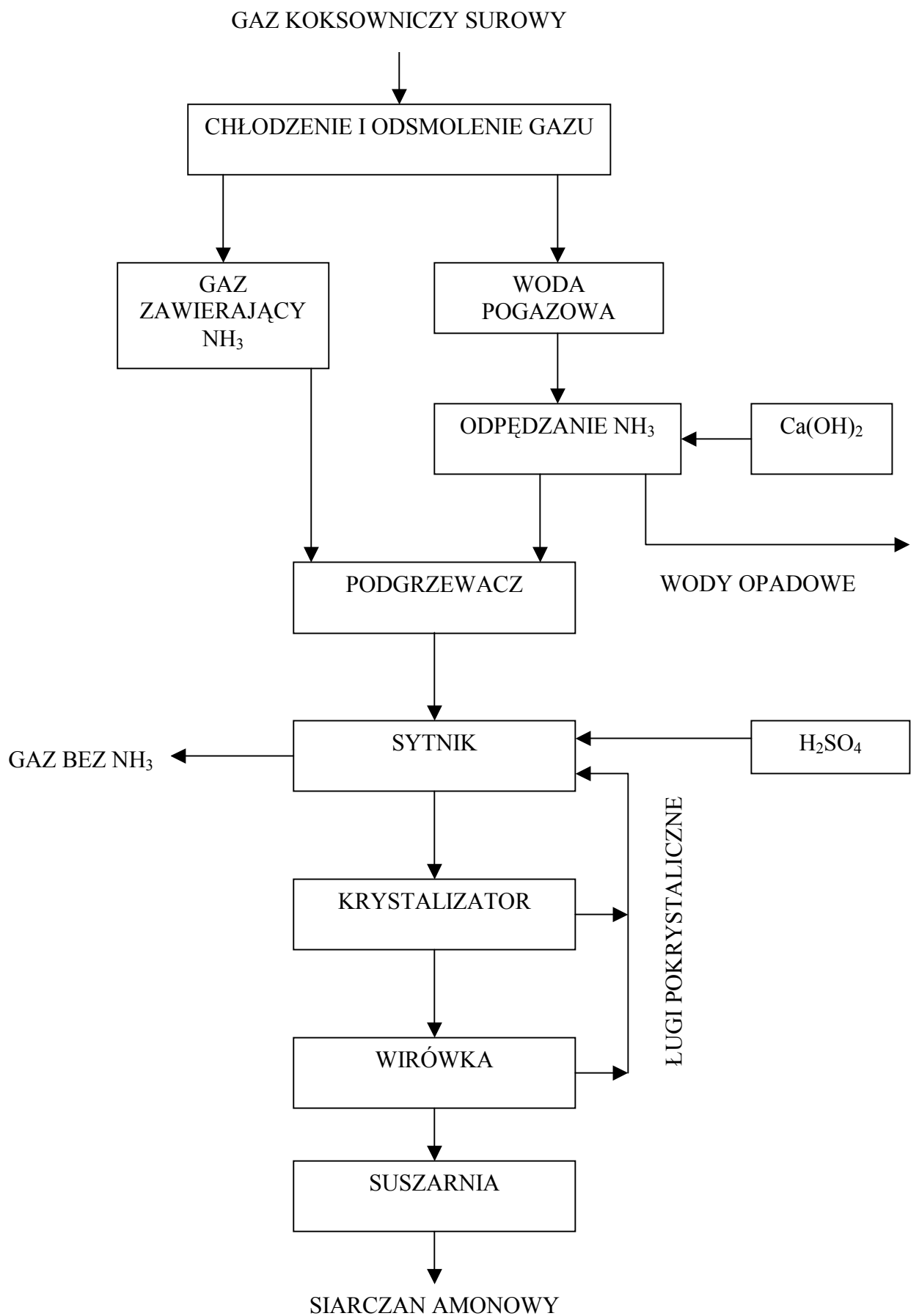
5.13.4. Proces wytwarzania siarczanu amonu w Zakładach Koksowniczych

Wskutek rozkładu termicznego części związków azotu zawartych w węglu powstaje amoniak. Podczas koksowania około 2/3 azotu zawartego w węglu pozostaje w koksie, a około 1/3 ulega przemianom w amoniak, HCN i inne związki organiczne azotu oraz w wolny azot. Powstające gazy surowe ochładza się w wyniku czego otrzymuje się wodę pogazową i wstępnie oczyszczone gazy koksownicze. Z wody pogazowej oddestylowuje się amoniak (po dodaniu wapna). Oddestylowany amoniak oraz gazy wstępnie oczyszczone kieruje się do sytnika, który jest zasilany kwasem siarkowym. W sytniku wydzielają się kryształy (NH₄)₂SO₄. otrzymaną zawiesinę kryształów kieruje się do krystalizatora, następnie do

wirówki. Oddzielone kryształy suszy się. Schemat ideowy wytwarzania krystalicznego siarczanu amonowego koksowniczego przedstawia rys. 3.



Rys. 2. Schemat produkcji krystalicznego siarczanu amonu w ZAP.



Rys. 3. Schemat ideowy procesu wytwarzania siarczanu amonu pokoksowniczego.

Obecnie w Polsce pracuje 7 koksowni, które wytworzyły w roku 2004 około 10 mln ton koksu i około 90 tys. ton siarczanu amonu jako produktu ubocznego. Całość wytworzonego siarczanu amonu jest wykorzystywana jako nawóz mineralny, stosowany pojedynczo lub w postaci nawozów wieloskładnikowych. Jakość siarczanu amonu wytwarzanego ubocznie przy produkcji koksu jest gorsza niż jakość siarczanu amonu pokaprolaktamowego. W przeszłości były duże kłopoty z jego zbytem w związku z tym ograniczono jego produkcję rozkładając katalitycznie amoniak z gazów koksowniczych. Takie rozwiązania zastosowano w Koksowni „RADLIN” (w całości) i w Koksowni „ZDZIESZOWICE” (częściowo), wskutek czego zmniejszeniu uległa ilość wytwarzanego siarczanu amonu koksowniczego.

5.13.5. Uciążliwość dla środowiska procesu wytwarzania siarczanu amonu

Siarczan amonu jest wytwarzany ubocznie przy produkcji kaprolaktamu (ZA „PUŁAWY” S.A. i ZA „TARNÓW” S.A.) oraz przy produkcji koksu. Przy produkcji kaprolaktamu powstaje z kwasu siarkowego, oleum i amoniaku, używanych jako surowce pomocnicze w różnych etapach procesu produkcyjnego (wytwarzania siarczanu hydroksyloaminy, oksymacji i przegrupowania BECKMANA). Opracowanie dotyczy tylko etapu przeróbki roztworów siarczanu amonu na produkt krystaliczny. Roztwory te, oprócz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zawierają także zanieczyszczenia (związki organiczne w przypadku ZAP oraz związki organiczne i azotan amonu w przypadku ZAT). Podczas wytwarzania krystalicznego siarczanu amonu następuje kumulacja tych zanieczyszczeń w roztworach obiegowych, co narzuca konieczność ich odprowadzania z układu. Odprowadzane roztwory mogłyby być przyczyną skażenia środowiska, gdyby nie były utylizowane. W przypadku ZAP ich utylizacja polega na spalaniu razem z innymi strumieniami odpadowymi. W przypadku ZAT z roztworów odzyskuje się amoniak w wyniku działania wodorotlenkiem sodu. Pozostałe składniki tych roztworów (Na_2SO_4 , NaNO_3 , substancje organiczne) są kierowane do oczyszczalni ścieków. Tak więc główne strumienie odpadowe z tych instalacji są przynajmniej częściowo unieszkodliwiane. W przypadku ZAP odbywa się to wraz z odzyskiem energii, w przypadku ZAT odzyskuje się część azotu. Podczas produkcji krystalicznego kaprolaktamowego siarczanu amonu powstają także ścieki o niższej zawartości siarczanu amonu i innych składników. Ścieki te są oczyszczane w oczyszczalni ścieków.

Wytwarzanie siarczanu amonu przy produkcji koksu jest typowym procesem służącym ochronie środowiska. W jego wyniku gazy odlotowe z koksowania są oczyszczane z

gazowego amoniaku. Po usunięciu amoniaku gazy te mogą być, między innymi, wykorzystane do celów energetycznych przy wydatnie zmniejszonym oddziaływaniu uzyskiwanych spalin na środowisko.

5.13.6. Uwagi końcowe

Siarczan amonu do niedawna był postrzegany wyłącznie jako nawóz azotowy. W związku z nasilającym się zjawiskiem niedoboru siarki w glebie jego znaczenie wyraźnie wzrasta, mimo niekorzystnych właściwości agrochemicznych tego związku chemicznego, stosowanego pojedynczo (silne zakwaszanie gleb oraz zbyt wysoka zawartość siarki w stosunku do azotu). Zalety siarczanu amonu jako nawozu są wyraźnie widoczne przy jego stosowaniu w postaci nawozów wieloskładnikowych. Obecnie wszystkie wytwórnie nawozów fosforowych i wieloskładnikowych wykorzystują siarczan amonu do wytwarzania nawozów wieloskładnikowych. Siarczan amonu selekcionowany z ZAT posiada uziarnienie umożliwiające sporządzanie mieszanek nawozowych o dobrych własnościach. Ponadto w ZAT planuje się uruchomienie produkcji nawozów typu saletrosiarczanu (nawóz którego głównymi składnikami są siarczan i azotan amonu). Wydaje się, że w najbliższej przyszłości nie powinny wystąpić trudności ze zbytem siarczanu amonu gdyż nadwyżki jego produkcji są eksportowane.

Istnieją potencjalne możliwości zarówno zmniejszenia jak i zwiększenia produkcji siarczanu amonu w Polsce. Możliwości zmniejszenia jego produkcji polegają, przede wszystkim, na zmianie technologii wytwarzania kaprolaktamu głównie w ZAT oraz na szerszym stosowaniu rozkładu amoniaku w zakładach koksowniczych. Możliwości zwiększenia jego produkcji polegają natomiast na wykorzystaniu kwasu pohydrolitycznego (z produkcji bieli tytanowej) do produkcji siarczanu amonu, na uruchomieniu produkcji siarczanu amonu na bazie wód posiarczkowych (zawierających H_2S i NH_3) pochodzących z procesów przerobu ropy naftowej, a także na szerszym stosowaniu procesów odsiarczania spalin, w których produktem jest siarczan amonu. Należy przy tym podkreślić, że warto byłoby rozpatrzyć także możliwości ubocznego wytwarzania tiosiarczanów (najkorzystniej amonowego) które można by wykorzystać do celów nawozowych.

5.13.7. Źródła informacji

1. A. Biskupski, A. Winiarski, P. Malinowski, Stan produkcji krajowej nawozów zawierających siarkę oraz tendencje światowe ich wytwarzania i stosowania, Nawozy i Nawożenie, Nr 4 (17), s. 9-30, 2003.
2. P. Tobała, M. Jakubus, Ocena wartości nawozowej gipsu oraz siarczanu amonu jako źródeł siarki dla rzepaku, Nawozy i Nawożenie, Nr 4 (17), s.56-63, 2003.
3. J. Galeckiene, V. Galeckas, A.M.Sviklas, Sulphur containing fertilizers from urna and sulphuric amid, Nawozy i Nawożenie, Nr 4 (17), s.40-43, 2003.
4. M. Srebro, J. Łabno, B. Cubernat, Technologia wytwarzania siarczanu amonu grubokrystalicznego, Materiały II Kongresu technologii Chemicznej (Wrocław 15-18.09.1997), t.IV, s. 1429-31, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 1998.
5. H. Górecki i współautorzy, Nowe możliwości wykorzystania odpadowego siarczanu amonu w przemyśle nawozów i rolnictwie, Przem. Chem., t.71, Nr 7, s.251-254, 1992.

6. SYNTEZA PRACY – PODSUMOWANIE

Przedmiotem opracowania była technologia wytwarzania grupy wielkotonażowych wyrobów przemysłu chemicznego, obejmującej amoniak, kwasy azotowy, siarkowy i fosforowy oraz nawozy mineralne wytwarzane na bazie wymienionych półproduktów. Ponadto opracowanie zawiera informacje na temat wytwarzania soli magnezu i wapnia stosowanych jako nawozy mineralne (azotan i siarczan magnezu oraz azotan wapnia) oraz związków chemicznych wytwarzanych ubocznie przy produkcji wyżej wymienionych produktów. Są to związki chemiczne, które mogą być stosowane jako nawozy (np. azotan sodu) lub też nie mają zastosowania nawozowego (np. związki chemiczne fluoru) a ich wytwarzanie służy przede wszystkim ochronie środowiska.

Podczas opracowywania niniejszego dokumentu wykorzystano serię opracowań sygnowanych przez European Fertilizer Manufacturer's Association (EFTA), opracowania sygnowane przez Biuro Unii Europejskiej ds. BAT, materiały konferencji krajowych poświęcone zagadnieniom wdrażania nowego Prawa Ochrony Środowiska, w tym w szczególności wdrażaniu Dyrektywy IPPC. Wykorzystywano także najważniejsze krajowe wydawnictwa zwarte poświęcone tym zagadnieniom oraz najistotniejsze informacje z Ustawy o nawozach i nawożeniu. Do oceny stanu technologii wytwarzania nawozów i półproduktów do ich wytwarzania wykorzystano także dane uzyskane z poszczególnych zakładów wytwarzających te produkty oraz Ustawę Prawo Ochrony Środowiska.

Omawiając technologie poszczególnych produktów wytwarzanych przez przemysł nawozowy podano także uzupełniające źródła informacji, na ogół dostępne w kraju.

Założeniem dokumentu dotyczącego szeroko rozumianego przemysłu nawozowego było przedstawienie stanu technologii wytwarzania nawozów i półproduktów do ich wytwarzania w naszym kraju, na tle stanu technologii wytwarzania tych produktów, do którego powinniśmy dążyć, przedstawionego w kolejnych dokumentach sygnowanych przez EFME i agendy KOMISJI EUROPEJSKIEJ (propozycje BAT i BREFS). Przedstawione opracowanie powinno być przydatne zarówno dla wnioskujących o pozwolenie zintegrowane jak również dla organów, które są odpowiedzialne za wydawanie tych zezwoleń. Powinno przyczynić się do staranniejszego przygotowania wniosków, powinno także przyczynić się do trafniejszych decyzji co do możliwości osiągnięcia w przyszłości stanu określonego w dokumentach referencyjnych BAT. Niniejsze opracowanie zawiera kryteria, którymi powinni kierować się

zarówno wnioskujący o uzyskanie pozwolenia zintegrowanego jak i władze odpowiedniego szczebla administracji, odpowiedzialne za wydanie pozwolenia zintegrowanego. Mimo iż głównym celem Dyrektywy IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) jest troska o stan środowiska naturalnego, celem niniejszego dokumentu jest także utrzymanie niezbędnego potencjału produkcyjnego naszego przemysłu nawozowego przez wskazanie dystansu jaki dzieli nasz przemysł nawozowy od standardów które powinny być zachowane przy tego typu produkcji a także przez wskazanie sposobów poprawy stanu technologii.

Wytwarzaniem nawozów mineralnych i półproduktów do ich wytwarzania na skalę wielkoprzemysłową zajmuje się w Polsce 10 zakładów. Są to: ANWIL S.A. (amoniak, kwas azotowy, saletra amonowa i inne stałe nawozy zawierające azotan amonu), Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” S.A. (amoniak, kwas azotowy, mocznik, nawozy stałe zawierające azotan amonu, nawozy płynne - roztwory saletrzano-mocznikowe), Zakłady Azotowe „PUŁAWY” S.A. (amoniak, kwas azotowy, kwas siarkowy, mocznik, saletra amonowa, nawozy typu RSM), Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach (amoniak, kwas azotowy, kwas siarkowy, nawozy stałe zawierające azotan amonu, RSM, nawozy płynne zawierające azotany sodu, wapnia i magnezu), Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A. (amoniak, kwas siarkowy, kwas fosforowy, mocznik, nawozy azotowo-fosforowe na bazie fosforanów amonu, nawozy fosforowo-potasowe na bazie fosforanów wapnia i soli potasowej, nawozy azotowo-fosforowo-potasowe z ewentualną zawartością innych składników pokarmowych na bazie fosforanów amonu, fosforanów wapnia, siarczanu amonu, mocznika, soli potasowej, siarczanu potasu, magnezu i związków chemicznych mikroelementów), Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFORY” Sp. z o.o. (kwas siarkowy, kwas fosforowy, superfosfat potrójny, superfosfat wzbogacony, nawozy wieloskładnikowe mieszane, nawozy wieloskładnikowe kompleksowe na bazie częściowo rozłożonych fosforytów), Zakłady Chemiczne „LUBOŃ” Sp. z o.o. (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy wieloskładnikowe na bazie częściowo rozłożonych fosforytów, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy mieszane), Zakłady Chemiczne „SIARKOPOL” Tarnobrzeg Sp. z o.o. (kwas siarkowy, superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, siarczanu amonu i soli potasowej, nawozy wieloskładnikowe na bazie częściowo rozłożonego fosforytu, nawozy mieszane, siarkę granulowaną, nawozy na bazie mocznikowanego superfosfatu - USP – urea superphosphate, nawozy na bazie częściowo rozłożonych surowców węglanowych), Fabryka Nawozów Fosforowych „UBOCZ” (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego soli potasowej i

siarczanu amonu, nawozy mieszane) oraz FOSFAN S.A. (dawniej Szczecińskie Zakłady Nawozów Fosforowych „SUPERFOSFAT” S.A.) (superfosfat pojedynczy, nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatu pojedynczego, nawozy wieloskładnikowe na bazie fosforytu częściowo rozłożonego, nawozy wieloskładnikowe na bazie mączek fosforytowych, wieloskładnikowe nawozy ogrodnicze bezchlorkowe). Półprodukt do wytwarzania nawozów mineralnych czyli kwas siarkowy, wytwarzają także huty metali nieżelaznych (Huty „GŁOGÓW” I i II, Huta „LEGNICA” oraz Zakłady Górniczo-Hutnicze „BOLESŁAW”). W naszym kraju wytwarza się duże ilości siarczanu amonu, którego znaczenie jako nawozu wzrasta ze względu na deficyt siarki w glebie. Przeważająca część siarczanu amonu jest wytwarzana ubocznie przy produkcji kaprolaktamu. (Zakłady Azotowe „PUŁAWY”, Zakłady Azotowe w Tarnowie –Mościcach.S.A.) pozostała część jest produktem ubocznym wytwarzanym w koksowniach (Zakłady Koksochemiczne „ZDZIESZOWICE”, inne koksownie). Zagadnienia związane z produkcją tego nawozu również zostały omówione również niniejszym opracowaniu. Oprócz wymienionych 10 zakładów przemysłu nawozowego, zdolnych do wytwarzania powyżej kilkuset tysięcy ton nawozów na rok kilka innych zakładów wytwarza nawozy specjalistyczne w mniejszych ilościach. Są to: Zakłady Chemiczne „ZŁOTNIKI” S.A. (siarczan i azotan magnezu, azotan wapnia), Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A. (siarczan magnezu, azotan wapnia), INTERMAG Sp. z o.o. z Osieka koło Olkusza (siarczan magnezu, specjalistyczne nawozy płynne), Zakłady Chemiczne „SARZYNA” S.A. (azotan wapnia, ADIPOL Sp. z o.o.(azotan potasu i azotan wapnia) oraz ARKOP Sp. z o.o. (siarczan magnezu).

Do grupy zakładów, które wytwarzają nawozy specjalistyczne należy zaliczyć INCO VERITAS (nawozy stałe wieloskładnikowe i płynne nawozy specjalistyczne), Instytut Nawozów Sztucznych (nawóz wieloskładnikowy ogrodniczy „AZOFOSKA”, płynne nawozy specjalistyczne – INSOL, INSOMIX, itp., wieloskładnikowe nawozy zawiesinowe do upraw rolniczych) oraz szereg innych zakładów.

W niniejszym poradniku omówiono także zagadnienia dotyczące produktów wytwarzanych ubocznie w przemyśle nawozowym. Są to zagadnienia dotyczące wytwarzania azotanu i azotynu sodu, kwasu fluorowodorowego oraz innych związków fluoru.

W opracowaniu przedstawiono dane ogólne, dotyczące przemysłu nawozowego oraz dane dotyczące technologii wytwarzania poszczególnych nawozów mineralnych, półproduktów do ich wytwarzania a także wybranych produktów wytwarzanych ubocznie przy wymienionych rodzajach produkcji. Całość przedstawionych informacji podzielono na części w następujący sposób:

1. Amoniak
2. Kwas azotowy,
3. Kwas siarkowy,
4. Kwas fosforowy,
5. Nawozy stałe zawierające azotan amonu,
6. Mocznik,
7. Nawozy płynne wytwarzane w skali wielkotonażowej,
8. Nawozy wieloskładnikowe wytwarzane na bazie kwasu fosforowego,
9. Superfosfaty i nawozy wieloskładnikowe na bazie superfosfatów, nawozy na bazie częściowo rozłożonych fosforytów i mączek fosforytowych, nawozy na bazie mocznikowanego superfosfatu (USP),
10. Kwas fluorowodorowy i inne związki fluoru otrzymywane ubocznie przy produkcji kwasu fosforowego oraz nawozów fosforowych i wieloskładnikowych,
11. Sole wapnia, magnezu, sodu i potasu rozpuszczalne w wodzie o przeznaczeniu nawozowym,
12. Częściowo rozłożone minerały węglanowe wapnia i magnezu do celów nawozowych,
13. Siarczan amonu.

W naszym kraju produkuje się duże ilości nawozów mineralnych i półproduktów do ich wytwarzania. Zdolności wytwórcze poszczególnych zakładów przemysłu nawozowego znacznie przekraczają możliwości zużycia nawozów w kraju. Dodatkowo na rynku krajowym obecne są nawozy z wytwórni zagranicznych, często po cenach dumpingowych, co dodatkowo zmusza naszych producentów do poszukiwania rynków zbytu. Zaistniała sytuacja sprzyja poprawie jakości wytwarzanych nawozów, a także zmianom w technologii mającym na celu poprawę opłacalności wytwarzania nawozów. Należy wyraźnie stwierdzić, że reakcja zakładów wytwarzających nawozy mineralne na zaistniałą sytuację była zgodna z oczekiwaniem. Nastąpiło bowiem wyraźne wzbogacenie oferty produkowanych nawozów jak również poprawa ich jakości. Nastąpiły również zmiany na lepsze w zakresie uciążliwości prowadzonych procesów wytwórczych dla środowiska.

Analizując stan wypełniania wymagań standardów BAT przez krajowe zakłady sektora nawozowego należy stwierdzić, że wymogi te obecnie nie są jeszcze znane ogółowi kadry poszczególnych zakładów. Stan instalacji w poszczególnych zakładach jest bardzo zróżnicowany. Spośród instalacji produkujących amoniak, instalacja ZAK prezentuje poziom światowy. Instalacja ta w zasadzie spełnia wymogi BAT pod warunkiem, że pracuje przy optymalnym obciążeniu. Odstępstwem od wymogów BAT w tym przypadku (naszym

zdaniem niesłusznie) jest metoda wytwarzania gazu syntezowego, gdyż półspalanie gazu ziemnego jako metody uzysku gazów syntezowych w standardach BAT nie wymienia się. Z przedstawionych danych wynika, że pozostałe instalacje amoniaku w Polsce prezentują średni poziom europejski. Do najlepszych w Polsce należy zaliczyć (oprócz instalacji ZAK) jeden z ciągów amoniaku „ANWILU” S.A. oraz obydwie ciągi ZCh „POLICE” S.A.

Spośród instalacji kwasu azotowego pracujących w Polsce dwie prezentują najwyższy poziom i nie powinno być trudności z osiągnięciem wszystkich wymogów BAT przez te instalacje. Są to instalacje ZAT i ZAK (kwas azotowy IV). Wymogi dotyczące emisji NO_x spełniają także instalacje kwasu azotowego ZAP dzięki zastosowaniu metody SCR do ich redukcji oraz metody KNT (kropla nasycona tlenem). Najniższy poziom prezentuje jedna z wytwórni kwasu azotowego z ZAK (kwas azotowy I). Instalacja ta będzie musiała prawdopodobnie zostać wyłączona z eksploatacji w najbliższych dwóch latach.

Instalacje kwasu siarkowego pracują w ośmiu zakładach przemysłu chemicznego i metalurgicznego. W zasadzie, instalacje te prezentują zbliżony, dość wysoki poziom techniczny w zakresie wymogów dotyczących emisji dwutlenku siarki. W przypadku dwóch pracujących instalacji mamy do czynienia z układami PK/PA ale w jednym z przypadków pracuje wydajny układ odzysku SO₂ z gazów poabsorpcyjnych i wykorzystania ich w procesie głównym. W drugim zaś (GZNF „FOSFOR” Sp.z o.o.) dwutlenek siarki zawarty w gazach odlotowych wykorzystuje się do opłacalnej produkcji siarczynów sodu, co zapewnia w wystarczającym stopniu ochronę środowiska.

Instalacje kwasu fosforowego ekstrakcyjnego pracujące w naszym kraju należy zaliczyć do instalacji o wysokim i średnim poziomie technicznym. Największymi zdolnościami wytwórczymi dysponują Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.. Zakłady te są zaliczane do najnowocześniejszych w Europie. Zakłady Chemiczne „Wizów” S.A. produkują EKF do celów technicznych. Jest to kwas o wyższych kosztach wytwarzania niż kwas z innych wytwórni, ale równocześnie o wyższej jakości. W przypadku obydwu tych zakładów nie występują większe zagrożenia dla utrzymania produkcji kwasu fosforowego. W przypadku trzeciej z wytwórni (GZNF „FOSFOR” Sp. z o.o.) podstawowym zagrożeniem dla utrzymania produkcji jest przede wszystkim ograniczona pojemność składowiska fosfogipsu.

W przypadku nawozów azotowych granulowanych wieżowo o przejściowym wzbogaceniu oferty produkowanych nawozów można mówić w przypadku ANWILU i ZAT-M (nawozy saletrzane z mikroelementami). Stosowane dodatki mikroelementów w tych obydwu zakładach nie przyniosły poprawy efektywności ekonomicznej produkcji nawozów.

O poprawie jakości nawozów granulowanych wieżowo można natomiast mówić w przypadku wszystkich wytwórni nawozów saletrzanych (ZAP, ANWILU i ZAT). W tych zakładach bowiem zastosowano dodatek azotanu magnezu do saletry amonowej w celu nadania temu nawozowi odporności na przenoszenie detonacji, wymaganej przy dopuszczeniu nawozowej saletry amonowej do obrotu w UE. Problemem pozostaje nadmierna emisja związków azotu z wież granulacyjnych. Problem ten szczególnie dotyczy instalacji ZAT.

Spośród wytwórni nawozów saletrzanych pracujących w kraju, najwyższy poziom techniczny prezentują: wytwórnia CANWILU (ANWIL) i dwa ciągi SALMAGU (ZAK). Są to instalacje z mechanicznym sposobem granulacji. Najniższy poziom prezentują instalacje ZAT. W przypadku instalacji CANWILU i SALMAGU mamy do czynienia z instalacjami o najwyższym poziomie technicznym w świecie, a w przypadku SALMAGU także z najwyższą jakością produktu. W przypadku CANWILU jakość produktów jest wysoka i można oczekiwać dalszej poprawy jakości produktów. W przypadku wszystkich tych trzech ciągów granulacji mechanicznej można także mówić o najmniejszym zagrożeniu bezpieczeństwa procesowego. Analizując sytuację pod kątem emisji zanieczyszczeń do atmosfery należy podkreślić, że instalacja CANWILU zawiera rozwiązania, które zapewniają najmniejsze skażenie atmosfery a instalacje ZAK są niewiele gorsze pod tym względem. Duży postęp osiągnięto w zakresie zrzutów ścieków. Instalacje ZAK, ZAT i ZAP posiadają nowoczesne rozwiązania (wymiana jonowa i odwrócona osmoza), gorsze rozwiązanie (tylko przemywanie oparów) posiada instalacja ANWILU.

Produkty z wytwórni nawozów saletrzanych granulowane wieżowo mają gorsze własności użytkowe niż produkty granulowane mechanicznie. Należy jednak podkreślić, że produkty z krajowych wytwórni (ANWIL, ZAP i ZAT) nie odbiegają jakością od produktów tego typu wytwarzanych w świecie. Należy dodać, że w ZAT przewiduje się budowę instalacji granulacji mechanicznej nawozów saletrzanych, w tym nowego typu nawozu – saletrosiarczanu.

W kraju pracują trzy wytwórnie mocznika (ZAP, ZAK, ZCh „Police”) oraz dwie wielkotonażowe wytwórnie nawozów typu RSM. Spośród wytwórni mocznika najwyższy poziom prezentuje instalacja IDR ZAP a najniższy instalacja ZAK. W przypadku instalacji ZAP instalacja ta w pełni spełnia wymogi BAT a największe trudności z ich spełnieniem będzie miała instalacja ZAK. Nie można natomiast mieć większych zastrzeżeń, co do jakości nawozów typu RSM oraz spełniania wymogów BAT przez wytwórnie RSM.

Do przedsięwzięć służących, przede wszystkim poprawie jakości stałych nawozów azotowych należy zaliczyć cztery inwestycje, a mianowicie: budowa instalacji

SALETRZAKU IV w ZAK, budowa instalacji CANWILU, budowa węzła krystalizacji siarczanu amonowego w ZAT-M, oraz gruntowna modernizacja instalacji mocznika z ZAP. W przypadku trzech pierwszych inwestycji można wyraźnie stwierdzić, że budowa nowych instalacji przyniosła wyraźną poprawę jakości produktów. W ZAK w instalacji SALETRZAK IV produkuje się całą grupę nawozów saletrzanych o większych granulach i większej wytrzymałości zamiast nawozów saletrzanych granulowanych wieżowo. W przypadku SALETRY AMONOWEJ MAGNEZOWO-WAPNIOWEJ uzyskano także odporność na przenoszenie detonacji bez konieczności stosowania azotanu magnezu jako dodatku. W instalacji CANWILU natomiast produkuje się nawóz typu saletraku, którego jakość jest lepsza niż produkowanej dotychczas saletry amonowej (obecność dodatku odkwaszającego w nawozie oraz lepsze własności granul). W przypadku instalacji siarczanu amonowego w ZAT-M uzyskano poprawę czystości i wielkości kryształów. W przypadku instalacji mocznika ZAP wyraźnie widoczne są efekty w zakresie ochrony środowiska i ekonomiki produkcji. Stosunkowo nieduże efekty nastąpiły w zakresie jakości granulatu.

Dużą poprawę jakości należy także odnotować w zakresie produkcji nawozów fosforowych i wieloskładnikowych. Przejawia się to wyraźnym wzbogaceniem ich składu chemicznego, zmianą ich postaci fizycznej (granule zamiast formy pylistej) oraz wzrostem twardości granul i trwałości ich struktury podczas długotrwałego przechowywania. Tylko niektóre produkty wykazują wytrzymałość na ściskanie poniżej 3 kG, ale również te zachowują swój kształt i wytrzymałość podczas długotrwałego przechowywania.

Należy także zwrócić uwagę na duże zmiany w zakresie możliwości wytwarzania i stosowania nawozów mieszanych. W wyniku budowy dwóch nowych instalacji granulacji mechanicznej pojawiła się duża grupa nowych nawozów saletrzanych, które można stosować jako komponenty nawozów mieszanych. Według przeprowadzonej analizy możliwości sporządzania takich mieszanin nie są jeszcze duże, ale należy podkreślić, że można je znacznie zwiększyć w wyniku działań natury organizacyjnej, praktycznie bez dalszych inwestycji.

Przemysł otrzymywania nawozów NPK należy do działów działalności gospodarczej charakteryzującej się znaczącym oddziaływaniem na środowisko. Wśród potencjalnych oddziaływań można wyróżnić:

- ✓ Skazanie atmosfery: SO_x , NO_x , NH_3 , CO, CO_2 , pyły, odory, związki fluoru;
- ✓ Ścieki: związki chemiczne azotu (NH_4^+ , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), związki chemiczne fosforu, siarki, chloru, sodu, potasu, fluoru;
- ✓ Odpady stałe: fosfogips, stałe odpady z procesów oczyszczania.

Jest również jednak znaczącym miejscem, półproduktów w którym realizuje się procesy utylizacji półproduktów i niepełnowartościowych produktów z innych przemysłów, wpływając na zmniejszenie uciążliwości oddziaływania tych branż na środowisko. Są to procesy utylizacji:

- kwasu siarkowego z produkcji miedzi, cynku, ołowiu,
- kwasu siarkowego z produkcji pigmentów – TiO_2 ,
- kwasu siarkowego z przemysłu petrochemicznego.

Produkcja nawozów jest jedną z dziedzin, dla której w pierwszej kolejności opracowano propozycje BAT i wartości emisji zanieczyszczeń. Uprzednio Europejska Federacja Producentów Nawozów (EFMA) wyróżniła 2 grupy najlepszych dostępnych technik, w których jedna bazuje na klasycznej metodzie nitrofosfatowej (proces Odda) a następna uwzględnia możliwość wykorzystania w procesach różnych kwasów mineralnych, w tym również azotowego (kwas siarkowy, kwas fosforowy, kwas azotowy). Ostatnia propozycja BREF-su nawozowego wyróżnia także dwie grupy technik:

- pierwszą opartą o metodę nitrofosfatową oraz o mieszaniny kwasów,
- drugą opartą o produkcję superfosfatu.

Polskie fabryki i kombinaty nawozowe nie stosują metody nitrofosfatowej, więc wskaźniki emisji zanieczyszczeń należy przyjąć dla pozostałych technik wytwarzania nawozów.

W ostatnim okresie działalności gospodarczej do najważniejszych działań proekologicznych przeprowadzonych przez polski przemysł wytwarzający nawozy fosforowe i wieloskładnikowe, należy zaliczyć:

ZCh „POLICE” S.A.

- ✓ modernizacja oczyszczalni ścieków (ochrona wód powierzchniowych i podziemnych)
 - zmniejszenie ładunków zanieczyszczeń odprowadzanych do odbiornika,
- ✓ system rowów opaskowych wokół składowisk fosfogipsu i siarczanu żelaza,
- ✓ modernizacja wytwórni pod kątem zmniejszenia ilości emitowanych zanieczyszczeń do powietrza,
- ✓ neutralizacja związków odorotwórczych,
- ✓ prace rekultywacyjne hałd fosfogipsu i siarczanu żelaza pod kątem eliminacji pyłów,
- ✓ systematyczny monitoring środowiska (badanie wód powierzchniowych, wód podziemnych, jakości powietrza, ilości odprowadzonych do środowiska zanieczyszczeń,
- ✓ uruchomienie produkcji nawozów na bazie pulp superfosfatowych, co powoduje zmniejszenie ilości wytwarzanego fosfogipsu.

GZNF „FOSFORNY” Sp. z o.o.

- ✓ nowa technologia wytwarzania EKF eliminująca ścieki zakładowe oraz wykorzystująca w procesie produkcyjnym ścieki z innych procesów technologicznych, w tym również ścieków bytowych,
- ✓ modernizacja wytwarzania nawozów NPK poprzez ograniczenie metod charakteryzujących się dużym pyleniem,
- ✓ uruchomienie produkcji nawozów na bazie częściowo rozłożonych fosforytów.

ZCh „LUBOŃ” S.A.

- ✓ uruchomienie produkcji nawozów NPK wykorzystujących technikę granulacji kompaktorowej – mniejsze pylenie oraz ograniczenie emisji fluoru,
- ✓ udoskonalenie procesów odzysku i zagospodarowania związków fluoru.

ZCh „SIARKOPOL” S.A.

- ✓ uruchomienie produkcji nawozów typu USP,
- ✓ uruchomienie produkcji nawozów na bazie częściowo rozłożonych fosforytów,
- ✓ udoskonalenie metod odzysku i zagospodarowania związków fluoru do produkcji kriolitu,

FOSFAN S.A.

- ✓ uruchomienie produkcji nawozów na bazie częściowo rozłożonych fosforytów i mączek fosforowych.

Również w zakładach produkujących nawozy na mniejszą skalę przeprowadzono szereg przedsięwzięć, które miały na celu wzbogacenie asortymentu produktów i ich jakości a także poprawę stanu środowiska. Do najważniejszych należy zaliczyć: uruchomienie niskoodpadowej produkcji azotanu wapnia w ZCh „ZŁOTNIKI” S.A. oraz uruchomienie produkcji nawozów zawieszonych na bazie odpadów fosforanowych Stacji Nawozów Płynnych INS w Łagiewnikach Średzkich.

Podsumowując, należy stwierdzić, że w ostatnich latach w krajowym przemyśle nawozowym przeprowadzono szereg ważnych inwestycji i modernizacji instalacji dzięki którym instalacje te będą mogły spełnić wymogi najlepszych dostępnych technik i norm emisyjnych. Do takich przedsięwzięć należy zaliczyć budowę instalacji mocznika w ZAP, budowę instalacji kwasu azotowego w ZAT i ZAK, budowę instalacji amoniaku w ZAK, budowę instalacji granulacji mechanicznej w ANWILU i ZAK, modernizację ciągów amoniaku w ANWILU, ZCh „POLICE” S.A. i ZA „PUŁAWY” S.A., budowę układów granulacji w innych zakładach wytwarzających nawozy fosforowe i wieloskładnikowe. Ponadto przeprowadzono także szereg inwestycji mających na celu ochronę środowiska. Do

najważniejszych należy zaliczyć budowę instalacji odwróconej osmozy do oczyszczania ścieków z produkcji nawozów saletrzanych czy też hydrolizy ścieków mocznikowych. Nie można być w pełni zadowolonym z tempa wprowadzanych zmian, gdyż równocześnie pracuje jeszcze kilka instalacji o takim stanie technicznym, że nie jest możliwe spełnienie przez nie wymogów BAT. Większość instalacji wytwórczych sektora prezentuje średni europejski poziom techniczny i doprowadzenie ich do stanu, w którym będą one w pełni spełniały wymogi definiowane w propozycjach BREF-su wymaga podjęcia energicznych działań mających na celu modernizację głównej części procesu czy też udoskonalenia stosowanych technologii oczyszczających.

SPIS TREŚCI

	str.
1. PRZEDMIOT OPRACOWANIA	3
2. ŹRÓDŁA INFORMACJI	5
3. CEL I ZAKRES STOSOWANIA DOKUMENTU	7
4. INFORMACJE OGÓLNE DOTYCZĄCE PRZEMYSŁU NAWOZOWEGO W POLSCE	8
5. INFORMACJE SZCZEGÓŁOWE DOTYCZĄCE PRZEMYSŁU NAWOZOWEGO I JEGO ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO NATURALNE	10
5.1. AMONIAK	15
5.1.1. Informacje ogólne	15
5.1.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie	16
5.1.2.1. Wytwarzanie amoniaku w oparciu o parowy reforming gazu ziemnego i lekkich węglowodorów	17
5.1.2.2. Wytwarzanie amoniaku w oparciu o półspalanie węglowodorów	24
5.1.2.3. Magazynowanie i transport	26
5.1.3. Najlepsze dostępne techniki (BAT)	27
5.1.4. Wskaźniki zużycia materiałów i surowców oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	35
5.1.4.1. Produkty	35
5.1.4.2. Wskaźniki zużycia surowców i energii	36
5.1.4.3. Emisje zanieczyszczeń	39
5.1.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie	44
5.1.6. Wymagania w zakresie monitoringu	45
5.1.7. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania amoniaku	46
5.1.8. Źródła informacji (dodatkowe)	48
5.2. KWAS AZOTOWY	50
5.2.1. Informacje ogólne	50
5.2.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie	50
5.2.2.1. Zakłady Azotowe „PUŁAWY” S.A.	51

5.2.2.2. ANWIL S.A.	52
5.2.2.3. Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” S.A.	53
5.2.2.4. Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.	55
5.2.3. Najlepsze dostępne techniki	56
5.2.4. Bieżące emisje i wskaźniki zużycia	57
5.2.5. Rozważane techniki przy określeniu BAT.	
Sposób identyfikacji BAT	57
5.2.6. Zestaw minimalnych wymagań w zakresie monitoringu	59
5.2.7. Uwagi końcowe	60
5.2.8. Źródła informacji (dodatkowe)	61
5.3. KWAS SIARKOWY	62
5.3.1. Informacje ogólne	62
5.3.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie	62
5.3.3. Najlepsze dostępne techniki	65
5.3.4. Wskaźniki emisji	67
5.3.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie	69
5.3.6. Wymagania w zakresie monitoringu	71
5.3.7. Nowe trendy w rozwoju najlepszych dostępnych technik	71
5.3.8. Uwagi końcowe	73
5.3.9. Źródła informacji (dodatkowe)	75
5.4. KWAS FOSFOROWY	76
5.4.1. Informacje ogólne	76
5.4.2. Procesy i techniki wytwarzania kwasu fosforowego w Polsce i na świecie	77
5.4.2.1. Metody termiczne wytwarzania kwasu fosforowego	77
5.4.2.2. Metody mokre produkcji kwasu fosforowego	78
5.4.2.2.1. Otrzymywanie kwasu fosforowego przez roztwarzanie fosforatów kwasem solnym	79
5.4.2.2.2. Otrzymywanie kwasu fosforowego przez roztwarzanie fosforatów kwasem azotowym	79
5.4.2.2.3. Otrzymywanie kwasu fosforowego przez roztwarzanie fosforatów kwasem siarkowym	80
5.4.3. Procesy i techniki wytwarzania kwasu fosforowego stosowane	

w Polsce	84
5.4.3.1. Charakterystyka technologii stosowanej w ZCh „POLICE” S.A.	84
5.4.3.2. Charakterystyka technologii stosowanej w GZNF „FOSFORNY” Sp. z o.o.	89
5.4.4. Najlepsze dostępne techniki	89
5.4.5. Wskaźniki zużycia materiałów i surowców oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	91
5.4.6. Wymagania dotyczące monitoringu	95
5.4.7. Nowe trendy w technologii kwasu fosforowego	96
5.4.8. Dodatkowe źródła informacji	97
5.5. NAWOZY STAŁE ZAWIERAJĄCE AZOTAN AMONU.....	98
5.5.1. Informacje ogólne	98
5.5.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie oraz ich zgodność z BAT	100
5.5.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	108
5.5.4. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie	109
5.5.5. Wymagania dotyczące monitoringu	109
5.5.6. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania stałych nawozów zawierających azotan amonu	109
5.5.7. Źródła informacji	111
5.6. MOCZNIK	112
5.6.1. Informacje ogólne	112
5.6.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie	112
5.6.3. Najlepsze dostępne techniki	117
5.6.3.1. Proces strippingu dwutlenkiem węgla	117
5.6.3.2. Proces strippingu amoniakiem	118
5.6.3.3. Proces ACES	118
5.6.3.4. Proces IDR	119
5.6.3.5. Granulacja	122
5.6.3.6. Oczyszczanie i zagospodarowanie ścieków	123
5.6.4. Wskaźniki emisji	124

5.6.4.1. Osiągalne poziomy emisji dla istniejących instalacji	124
5.6.4.2. Osiągalne poziomy emisji dla nowych instalacji	125
5.6.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie	125
5.6.6. Wymagania w zakresie monitoringu	126
5.6.7. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania mocznika ..	127
5.6.8. Źródła informacji	127
5.7. NAWOZY PŁYNNE WYTWARZANE W SKALI WIELKOPRZEMYSŁOWEJ	128
5.7.1. Informacje ogólne	128
5.7.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie	129
5.7.3. Najlepsze dostępne techniki	133
5.7.4. Wpływ procesów wytwarzania nawozów płynnych na środowisko	134
5.7.5. Wymagania w zakresie monitoringu	135
5.7.6. Nowe trendy rozwojowe w technologii nawozów płynnych	135
5.7.7. Źródła informacji	136
5.8. NAWOZY WIELOSKŁADNIKOWE WYTWARZANE NA BAZIE KWASU FOSFOROWEGO	137
5.8.1. Informacje ogólne	137
5.8.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie	138
5.8.2.1. Przegląd stosowanych w świecie technologii produkcji fosforanów amonu	138
5.8.2.2. Charakterystyka technologii wytwarzania nawozów typu NP w ZCh „POLICE” S.A.	142
5.8.2.3. Przegląd stosowanych w świecie technologii produkcji kompleksowych nawozów wieloskładnikowych typu NPK	148
5.8.2.4. Charakterystyka technologii wytwarzania nawozów typu NPK w ZCh „POLICE” S.A.	153
5.8.2.4.1. Wytwórnia NPK. Technologia oparta o pulpę MAP	153
5.8.2.4.2. Wytwórnia NPK I. Technologia oparta o pulpy superfosfatowe MSP lub TSP	158
5.8.2.4.3. Wytwórnia NPK II	167
5.8.3. Najlepsze dostępne techniki (BAT)	173
5.8.4. Bieżące emisje	174

5.8.5. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie oraz wymagania dotyczące monitoringu	176
5.8.6. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania nawozów wieloskładnikowych w oparciu o kwas fosforowy.....	177
5.8.7. Źródła informacji	177
5.9. SUPERFOSFATY I NAWOZY WIELOSŁADNIKOWE NA BAZIE SUPERFOSFATÓW, NAWOZY NA BAZIE CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH FOSFORYTÓW I MACZEK FOSFORYTOWYCH ORAZ NA BAZIE MOCZNIKOWANEGO SUPERFOSFATU (USP)...	179
5.9.1. Informacje ogólne	179
5.9.2. Przegląd stosowanych w świecie technologii produkcji superfosfatów	180
5.9.3. Procesy stosowane w Polsce	183
5.9.4. Najlepsze dostępne techniki (BAT)	197
5.9.5. Bieżące emisje	197
5.9.6. Sposób identyfikacji BAT i rozwiązania pozwalające na ich osiągnięcie oraz wymagania dotyczące monitoringu	199
5.9.7. Nowe trendy rozwojowe w technologii wytwarzania superfosfatów i nawozów wieloskładnikowych na ich bazie	200
5.9.8. Źródła informacji	200
5.10. KWAS FLUOROWODOROWY I INNE ZWIĄZKI FLUORU OTRZYMYWANE UBOCZNIE PRZY PRODUKCJI KWASU FOSFOROWEGO ORAZ NAWOZÓW FOSFOROWYCH I WIELOSŁADNIKOWYCH.....	202
5.10.1. Informacje ogólne	202
5.10.2. Kwas fluorowodorowy	205
5.10.2.1. Informacje ogólne	205
5.10.2.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania kwasu fluorowodorowego w ZCh „LUBOŃ” Sp.z o.o.....	205
5.10.2.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	208
5.10.2.4. Proces wytwarzania kwasu fluorowodorowego w ZCh „LUBOŃ” Sp. z o.o. w świetle BAT	209
5.10.2.5. Uwagi końcowe	212

5.10.3. Kriolit	213
5.10.3.1. Informacje ogólne	213
5.10.3.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie oraz ich zgodność z BAT	215
5.10.3.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	218
5.10.3.4. Proces wytwarzania kriolitu w ZCh „SIARKOPOL” Sp. z o.o. w świetle BAT	221
5.10.4. Fluorokrzemian sodu	221
5.10.4.1. Informacje ogólne	221
5.10.4.2. Procesy i techniki stosowane w Polsce i na świecie oraz ich zgodność z BAT	222
5.10.4.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	226
5.10.5 Uwagi końcowe	227
5.10.6. Źródła informacji	227
5.11. SOLE WAPNIA, MAGNEZU, SODU I POTASU ROZPUSZCZALNE W WODZIE O PRZEZNACZENIU NAWOZOWYM	228
5.11.1. Informacje ogólne	228
5.11.2. Azotyn (azotan III) i azotan (azotan V) sodu	228
5.11.2.1. Informacje ogólne	228
5.11.2.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania azotynu (azotanu III) i azotanu (azotanu V) sodu w ZA „KĘDZIERZYN” S.A.	229
5.11.2.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	230
5.11.2.4. Uwagi końcowe (ZAK)	231
5.11.2.5. Roztwór odpadowy azotanu sodu z Zakładów Azotowych „TARNÓW” S.A – sposoby utylizacji	231
5.11.3. Azotan potasu	231
5.11.3.1. Informacje ogólne	231
5.11.3.2. Proces wytwarzania azotanu potasu w firmie ADIPOL Sp. z o.o.	232
5.11.3.3. Utylizacja odpadowego roztworu węglanu potasu w ZAK z wytworzeniem azotanu potasu	233

5.11.4. Procesy wytwarzania azotanu magnezu i azotanu wapnia	233
5.11.4.1. Azotan magnezu	233
5.11.4.2. Azotan wapnia	235
5.11.5. Procesy wytwarzania siarczanu magnezu	238
5.11.6. Uciążliwość dla środowiska procesów wytwarzania azotanu i azotynu sodu, azotanów potasu, magnezu i wapnia oraz siarczanu magnezu	242
5.11.7. Źródła informacji	243
5.12. CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONE MINERAŁY WĘGLANOWE WAPNIA I MAGNEZU DO CELÓW NAWOZOWYCH	244
5.12.1. Informacje ogólne	244
5.12.2. Dolomit częściowo rozłożony	244
5.12.2.1. Informacje ogólne	244
5.12.2.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania	244
5.12.2.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	246
5.12.3. Magnezyt częściowo rozłożony	246
5.12.3.1. Informacje ogólne	246
5.12.3.2. Ogólna charakterystyka procesu wytwarzania	247
5.12.3.3. Wskaźniki zużycia surowców i energii oraz wskaźniki emisji zanieczyszczeń	247
5.12.4. Uwagi końcowe	248
5.12.5. Źródła informacji	248
5.13. SIARCZAN AMONU	249
5.13.1. Informacje ogólne	249
5.13.2. Opis procesu produkcji siarczanu amonu w ZA „TARNÓW” S.A. ...	249
5.13.3. Opis procesu produkcji siarczanu amonu w ZA „PUŁAWY” S.A. ...	253
5.13.4. Proces wytwarzania siarczanu amonu w Zakładach Koksowniczych .	253
5.13.5. Uciążliwość dla środowiska procesu wytwarzania siarczanu amonu ..	256
5.13.6. Uwagi końcowe	257
5.13.7. Źródła informacji	257
6. SYNTEZA PRACY – PODSUMOWANIE	259