

Modyfikacja procesu wytwarzania fosforanów paszowych

Józef HOFFMANN, Krystyna HOFFMANN, Jakub SKUT, Marta HUCULAK-MĄCZKA – Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska; Wrocław

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 3, 184-191

Wstęp

Wśród materiałów paszowych wytwarzanych na potrzeby intensyfikacji hodowli zwierząt gospodarskich, szczególną rolę odgrywają fosforany paszowe. Wytwarza się je i stosuje w relatywnie ogromnych ilościach, pomimo że przez szereg lat zarówno ich produkcja, jak i stosowanie, cechowały się często nieprzychylną opinią wynikającą z potencjalnie niekorzystnego oddziaływania na środowisko. Do zmiany tej opinii przyczyniło się między innymi pojawienie się choroby „wściekłych krów” BSE (*borine spongiform encephalopathy*) i choroby Creutzfelda-Jakoba, tzw. gąbczastej encefalopatii, których genetykę upatrywano również w stosowaniu głównego konkurenta fosforanów paszowych, mączek mięsno-kostnych. Produkty otrzymywane w procesach chemicznych okazały się znacznie bezpieczniejsze, co zaowocowało wprowadzonymi w ustawodawstwie europejskim ograniczeniami w stosowaniu wyrobów opartych na produktach na bazie odpadów poubojowych. Fosforany paszowe stanowią jeden z najważniejszych czynników intensyfikacji hodowli zwierząt [1 ÷ 3]. Umożliwiają wyrównywanie niedoborów fosforu i wapnia w paszach. Ogólna zdolność produkcyjna światowych instalacji oceniana jest na ok. 4,5 mln Mg/r. Zróżnicowane przez ekspertów prognozy krajowe podają minimalne potrzeby na poziomie 90 tys. Mg/r., a w perspektywie najbliższych lat nawet do 130-150 tys. Mg. Istotnym problemem wytwarzania fosforanów paszowych jest wprowadzanie do ich składu innych składników chemicznych, niezbędnych w intensywnych formach hodowli zwierząt. Do najważniejszych zalicza się preparaty zawierające wapń, sód i selen. W ilościach znacznie mniejszych stosuje się mikroelementy czy ultra dodatki paszowe. W tym zakresie, wśród materiałów paszowych wymienia się między innymi produkty zawierające miedź, cynk, żelazo, magnez, kobalt i jod.

Istotą obserwowanych w ostatnich latach kierunków rozwoju technologii otrzymywania fosforanów paszowych jest dążenie do obniżenia kosztów ich wytwarzania, przy zachowaniu podstawowych parametrów użytkowych i lepszym dostosowaniu właściwości fizykochemicznych do ich aplikacji użytkowych. Rozważane są takie zagadnienia, jak: energochłonność procesu wytwarzania, źródła pozyskiwania związków fosforu, bilans zużycia wody, optymalizacja operacji i procesów jednostkowych stosowanych w technologii, rozwój nowych aparatów i urządzeń wykorzystywanych w procesie wytwarzania. Efektem tych działań jest istotne wieloletnie obniżenie kosztów wytwarzania, uzyskiwane przez czołowych producentów światowych, co przekłada się na stabilizację, lub nawet obniżanie, cen na rynkach światowych tych wyrobów. Konsekwencją takiej sytuacji jest konieczność prowadzenia ciągłych badań podstawowych i rozwojowych procesu, i wprowadzania innowacyjnych zmian w technikach wytwarzania dodatków paszowych. Firmy, które w ostatnich latach nie modyfikowały swych technologii, narażone są na duże trudności w zakresie wzrastających kosztów produkcji, co ogranicza, a niekiedy wręcz uniemożliwia, przetrwanie wśród producentów w warunkach wolnorynkowej gospodarki europejskiej. W takiej sytuacji znalazł się również przemysł polski. W pracy skoncentrowano się na kilku wariantach technologicznych, pozwalających określić warunki, w jakich możliwe jest otrzymywanie fosforanów paszowych przy ograniczeniu ilości wody w procesie. Wiąże się to bezpośrednio z możliwością obniżenia potrzeb energetycznych procesu, a więc i kosztów jednostkowych.

Rozwój technologii wytwarzania fosforanów paszowych

Fosforany paszowe, to głównie wodoru- i dwuwodorofosforany wapnia, sodu, amonu lub magnezu [4, 5]. W świecie stosuje się również specyficzne produkty, takie jak addukt mocznika z kwasem fosforowym, czy płynne polifosforany amonu. Fosforany paszowe są aktualnie, po nawozach fosforowych (80%) i wyrobach chemii gospodarczej (12%), najważniejszymi wyrobami przemysłu nieorganicznych związków fosforu (5%). Ich rozwój jest bezpośrednio skorelowany z potrzebami produkcji żywności, a więc regionalną populacją ludności naszej planety. Z tego względu, w ciągu ostatnich 15, lat 60% mocy produkcyjnych nowych instalacji zlokalizowano w Chinach. Zdolność produkcyjna tylko jednej z nowych instalacji w tym kraju, należącej do firmy Xuzhou Haijiang Imp. & Exp Trade Co Ltd, to 100 tys. Mg/miesiąc. Roczna zdolność produkcyjną 4 mln Mg (ok. 85% produkcji światowej) wykazują sumarycznie instalacje zlokalizowane w 3. regionach i 4. państwach: Region USA (Astartis, Cargill, IMC, Nutra – Flo, PCS, J. R. Simplot); Region Europejski; Region Chiński oraz wytwórnie w Meksyku, Japonii, Korei Południowej i Kanadzie.

Wytwarzanie fosforanów paszowych, w zależności od użytego surowca fosforowego, można zaklasyfikować do jednej z poniższych grup:

- produkcja z kości
- produkcja z nawozów sztucznych
- produkcja z surowców fosforowych: apatytów i fosforytów
- wytwarzanie z roztworów kwasu fosforowego uzyskanego metodą „termiczną”, wykorzystującą absorpcję w wodzie produktu spalania pierwiastkowego fosforu
- wytwarzanie na bazie kwasu fosforowego, uzyskanego poprzez rozkład surowca fosforowego kwasem siarkowym.

Ze względu na dostępność surowców i kosztochłonność energetyczną aktualnie nie mają szerszego zastosowania metody oparte na produktach naturalnych, nawozach oraz wykorzystujące wysokotemperaturowe przetwarzanie surowców fosforowych aktywowanych dodatkiem sody, kwasu fosforowego oraz pary wodnej. Dotyczy to również kosztów wykorzystywania w technologii kwasu fosforowego uzyskiwanego na bazie elementarnego fosforu, co umożliwia wprawdzie spełnienie wysokich kryteriów jakościowych produktu, ale nie pozwala na uzyskiwanie niskich kosztów jednostkowych produkcji, odpowiadających obecnym poziomom cen rynkowych tych wyrobów. W produkcji dominują więc metody wykorzystujące najtańszy kwas fosforowy uzyskiwany przez rozkład surowców fosforowych kwasem siarkowym, przeznaczony głównie do produkcji nawozów fosforowych. Przed wykorzystaniem do produkcji fosforanów paszowych musi on być uzdatniony, przede wszystkim w zakresie zawartości związków fluoru, metali ciężkich (As, Cd, Pb, Hg) oraz zawartości substancji nierozpuszczalnych. Klasyczny proces wytwarzania fosforanów paszowych polega na realizacji kolejnych procesów i operacji jednostkowych:

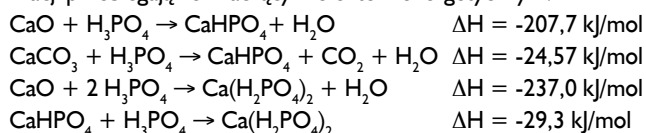
- oczyszczanie kwasu fosforowego ekstrakcyjnego z zawiesiny, związków fluoru i metali ciężkich
- odfiltrowanie szlamów zawierających zanieczyszczenia
- neutralizacja kwasu fosforowego
- krystalizacja fosforanów paszowych
- filtracja
- suszenie
- rozdrabnianie i konfekcjonowanie produktu

Wzrost cen surowców fosforowych, wysokie koszty działań technicznych ukierunkowanych na ochronę środowiska, a przede wszystkim dążenie do obniżenia kosztów wytwarzania sprawiły, że w najnowszych rozwiązaniach technologicznych, istotny nacisk kładzie się na takie zagadnienia, jak:

- dominacja stosowania, jako surowca fosforowego w technologii ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, o niekorzystnym składzie chemicznym ale atrakcyjnym cenowo
- lokalizacja operacji uzdatniania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego u producentów kwasu, co wpływa korzystnie na sprawność fosforanową procesu otrzymywania fosforanów paszowych, eliminuje znacząco ilość stałych odpadów i poprawia wskaźniki ekonomiczne produkcji
- rezygnacja z operacji krystalizacyjnych i strąceniowych otrzymywania związków fosforanowych w technologii, co pozwala ograniczyć ilość wody w metodzie, a więc także zapotrzebowanie energii na procesy związane z jej usuwaniem z instalacji
- realizacja procesu w warunkach wyższych stężeń reagentów, jako konsekwencja zmienionego bilansu wodnego technologii
- eliminacja procesów rozdzielania faz, głównie filtracji, generujących duże ilości trudnych do bezpośredniego wykorzystania w technologii strumieni cieczy macierzystych, myjących i ścieków, a także wpływających na wysoki poziom wody fizycznej w produkcji
- wzrost stężenia reagentów w technologii, pogarszający warunki dyfuzyjne reakcji, a także wzrost lepkości i obecność fazy stałej, wymusza zastosowanie innowacyjnych reaktorów umożliwiających w tych warunkach uzyskiwanie homogenicznego składu reagującej mieszaniny (miksery, mieszalniki wstępowe).

Koncepcja wytwarzania fosforanów paszowych w warunkach umożliwiających ograniczenie potrzeb energetycznych procesu

W dominujących w świecie technologiach przemysłowego wytwarzania paszowych fosforanów wapniowych (wodorofosforanu wapnia lub dwuwodorofosforanu wapnia), ze względów energetycznych dominują dwa procesy: neutralizacji kwasu fosforowego związkami wapnia oraz usuwanie wody fizycznej występującej w produkcie po jego oddzieleniu od cieczy macierzystej i przemyciu wodą. Reakcje neutralizacji przebiegają ze znaczącym efektem energetycznym:



Reakcje są szczególnie egzotermiczne, gdy do neutralizacji kwasu fosforowego używany jest tlenek wapnia. Natomiast usuwanie wody fizycznej wiąże się z kosztowną operacją suszenia. Poziom wilgotności strąconych fosforanów wapnia może bowiem osiągać do 30% mas. H₂O, a sytuację komplikuje dodatkowo fakt, że nie można tego procesu prowadzić w zbyt wysokiej temperaturze. Jest tak dlatego, że nawet poniżej 200°C mogą być zainicjowane reakcje polikondensacji fosforanów. Ze względów energetycznych korzystne byłoby więc prowadzenie procesu w warunkach pozwalających na wykorzystanie ciepła reakcji neutralizacji do zmniejszenia zawartości wody fizycznej w produkcie. Proces powinien być realizowany poprzez neutralizację kwasu fosforowego (ewentualnie wodorofosforanu wapnia w przypadku otrzymywania fosforanu jednowapniowego MCP), stechiometryczną w stosunku do mającego powstać w reakcji wodorofosforanu wapnia lub dwuwodorofosforanu wapnia, ilością tlenu wapnia, lub mieszaniną tlenu wapnia i węglanu wapnia. Stosowanie mieszaniny związków wapnia pozwala na wpływanie na efekt cieplny procesu, a tym samym na poziom wody fizycznej w otrzymywanym fosforanie paszowym. Reakcję neutralizacji w pierwszym etapie prowadzi się przy intensywnym mieszaniu, zapewniającym uzyskanie jednorodności składu chemicznego w całej objętości mieszaniny, przy czym maksymalna temperatura nie powinna przekraczać 160°C, z uwagi na możliwość kondensacji

fosforanów. Zaletą metody jest wytwarzanie fosforowych dodatków paszowych z wysoko zatężonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, bez konieczności rozcieńczania kwasu fosforowego wodą, pozwalające realizować proces produkcyjny bez konieczności stosowania dodatkowych metod wstępnego oczyszczania tego kwasu, co związane jest z powstawaniem trudnych do zagospodarowania odpadów ciekłych, stałych oraz w postaci szlamów.

Badania laboratoryjne, oraz prowadzone w warunkach przemysłowych, procesu otrzymywania fosforanów paszowych ze stężonego kwasu fosforowego

Według przedstawionej koncepcji otrzymywania fosforanów paszowych, podjęto badania laboratoryjne oraz zrealizowane w warunkach przemysłowych, w których badano stosowanie roztworów kwasu fosforowego o stężeniu odpowiadającym 52 – 65% mas. P₂O₅ [6, 7]. Reakcję w warunkach laboratoryjnych prowadzono w parownicy ceramicznej, do której wprowadzono stechiometryczne ilości reagentów, wyliczone dla 100 g kwasu fosforowego, otrzymanego z kwasu fosforowego cz. d. a. (POCH Gliwice). Stosowano również i tej samej czystości odczynnikowe tlenek i węglan wapnia (POCH Gliwice). Reagującą mieszaninę intensywnie mieszano przy użyciu homogenizatora typu IKA Ultra-Turrax. Temperaturę reagującej mieszaniny określano za pomocą pirometru typu ST643. Po 1 h oceniono parametry produkty [8, 9], w tym oznaczano zawartość całkowitą fosforu (P_{całk.}), zawartość fosforu rozpuszczalnego w 0,4% mas. HCl (P_{0,4% HCl}), zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie (P_{H₂O}), zawartość fosforu niewystępującego w postaci ortofosforanów (P_{nioorto}), zawartość wody fizycznej, CO₂, odczyn pH. Zawartość P₂O₅ oznaczano kolorymetrycznie, wykorzystując powstawanie żółto zabarwionego kompleksu fosforo-wanado-molibdenowego i pomiarze absorbancji przy długości fali 420 nm. Zawartość fosforu całkowitego (P_{całk.}) określono na podstawie formy rozpuszczalnej w mieszaninie kwasu solnego i azotowego (1:3). Oznaczanie fosforanów rozpuszczalnych określono na podstawie ekstrakcji fosforanów 0,4% mas. HCl lub w wodzie. CO₂ określono na podstawie analizy TG, wykorzystując ubytek masy reakcji rozkładu węglanu wapnia w temperaturze ok. 890°C, a odczyn pH poprzez bezpośredni pomiar pehametrem 10% roztworu. Fosforany niewystępujące w postaci ortofosforanów obliczono na podstawie różnicy pomiędzy całkowitą zawartością związków fosforu, a rozpuszczalną w 0,4% HCl. Zawartość wody fizycznej określono wagowo na podstawie różnic masy początkowej i po suszeniu w temperaturze 105°C (W_{H₂O}).

W badaniach laboratoryjnych, interesujący ze względów technologicznych poziom wody fizycznej w produkcie, uzyskano dla stężenia P₂O₅ w stosowanym roztworze kwasu fosforowego, na poziomie 58,2% mas. W tabelicy I przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, w których do neutralizacji tego kwasu użyto tlenu wapnia oraz jego mieszanin, w których zastąpiono część CaO stechiometryczną zawartością CaCO₃. Reakcja takiego kwasu fosforowego z tlenkiem wapnia przebiega w wyższej temperaturze, niż ma to miejsce w rozwiązaniach klasycznych; umożliwia jednak uzyskiwanie praktycznie bezpośrednio produktu pozbawionego zawartości wody fizycznej. Również bezwzględna zawartość związków fosforu jest wyższa niż w rozwiązaniach dotychczasowych. Częściowe zastąpienie tlenu wapnia węglanem wapnia, powoduje obniżenie temperatury procesu.

Tabela I

Wyniki badań laboratoryjnych otrzymywania paszowego wodorofosforanu wapnia ze stężonego kwasu fosforowego

| CaO/ ΣCaO+CaCO ₃ | P _{całk.} % mas. | P _{0,4HCl} % mas. | P _{H₂O} % mas. | P _{nioorto} % mas. | W _{H₂O} % mas. | CO ₂ , % mas. | pH | T, °C |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------|----------|
| 1,00 | 20,14 | 19,50 | 7,86 | 0,64 | 1,61 | 0,51 | 5,30 | 177 |
| 0,95 | 19,16 | 18,75 | 6,75 | 0,41 | 2,60 | 1,57 | 5,52 | 164 |
| 0,90 | 18,77 | 18,45 | 5,66 | 0,32 | 2,95 | 2,12 | 5,69 | 158 |

Wymiana na poziomie 10% pozwala na osiągnięcie temperatury nieprzekraczającej 160°C, co uznawane jest za granicę temperaturową możliwości bezpieczeństwa procesu pod względem eliminacji reakcji polikondensacji fosforanów. Zmiany w zakresie różnicy w poziomie zawartości fosforanów przyswajalnych, w stosunku do całkowitej ich ilości w produkcie, są minimalne, co dowodzi niewystąpienia takich reakcji. Również w zakresie wzrostu wilgotności produktu nie stwierdzono jej istotnej zmiany w stosunku do wymagań przemysłu paszowego. Bazując na rezultatach badań laboratoryjnych, przeprowadzono próbę wytwarzania paszowego wodorofosforanu wapnia w warunkach przemysłowych. Wykorzystano instalację doświadczalną otrzymywania fosforanów paszowych zlokalizowaną na terenie GZNF FOSFORY w Gdańsku. Instalacja składa się z węzła dozowania surowców, neutralizatora dwuwałowego oraz trzech kaskadowo połączonych przenośników śrubowych, umożliwiających doreagowanie oraz schłodzenie produktu, a także kruszarkę młotkową z sitem umożliwiającym klasyfikację uziarnienia produktu końcowego. Ze względu na skalę przewidywanego testu przemysłowego (kilkaset kg fosforanu paszowego), zamiast reaktora dwuwałowego, użyto specjalnie skonstruowanego mieszalnika wyposażonego w mieszadło ramowe o pojemności roboczej ok. 0,5 m³. Zawartość reaktora mieszano przy 18. obrotach na godzinę przez 2 h. Jako substratów użyto kwasu fosforowego, z litewskiej firmy AB LIFOSA, oraz tlenku wapnia i węgla wapnia z ZW KUJAWY (tab. 2 i 3).

Tablica 2

Charakterystyka kwasu fosforowego z AB LIFOSA stosowanego do otrzymywania fosforanów paszowych w warunkach przemysłowych

| Oznaczenie | Jednostka | Zawartość |
|-------------------------------|-----------|-----------|
| P ₂ O ₅ | % mas. | 56,9000 |
| F | % mas. | 0,2400 |
| SO ₃ | % mas. | 0,3300 |
| Cd | mg/kg | 1,2800 |
| As | mg/kg | 1,5500 |
| Pb | mg/kg | 0,4200 |
| Hg | mg/kg | 0,0051 |

Tablica 3

Charakterystyka tlenku i węgla wapnia z ZW KUJAWY stosowanego do otrzymywania fosforanów paszowych w warunkach przemysłowych

| Oznaczenie | Jednostka | Tlenek wapnia | Węgiel wapnia |
|------------|-----------|---------------|---------------|
| CaO | % mas. | 89,200 | 50,9000 |
| F | % mas. | 0,0039 | 0,0330 |
| Cd | mg/kg | 0,3040 | 0,4030 |
| Hg | mg/kg | 0,0020 | 0,0021 |
| Pb | mg/kg | 1,1630 | 1,1440 |
| As | mg/kg | 0,1440 | 0,2240 |

Stosowano stechiometryczną, w stosunku do otrzymywania wodorofosforanu wapnia, ilość mieszaniny tlenku i węgla wapnia, przy czym węgiel stanowił 10% tej mieszaniny w stosunku molowym. W warunkach realizacji procesu temperatura reakcji osiągnęła 175°C. Efektem realizacji procesu było ok. 350 kg paszowego fosforanu wapnia (tab. 4). Poza oznaczeniami opisanymi w badaniach laboratoryjnych, w badaniach przemysłowych określano zawartość fluoru, stosując elektrodę jonoselektywną podłączoną do potencjometru ORION. Oznaczanie fosforanów rozpuszczalnych w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonu, określono na podstawie ekstrakcji fosforanów roztworami zawierającymi 2% mas. tych substancji i oznaczeniu kolorymetrycznym wyekstrahowanych fosforanów. Zawartość siarczanów określano metodą strąceniową (strącano BaSO₄). Metale ciężkie (ołów, kadm, arsen) oznaczano metodą ICP, natomiast rtęć metodą ASA przy użyciu aparatu AMA (Czechy).

Tablica 4

Skład chemiczny paszowego fosforanu dwuwałowego uzyskanego w warunkach przemysłowych

| Oznaczenie | Jednostka | Zawartość |
|------------------------------|-----------|-----------|
| P _{calc.} | % mas. | 20,0500 |
| P _{0,4HCl} | % mas. | 19,8500 |
| P _{H₂O} | % mas. | 3,4000 |
| P _{kwas cytrynowy} | % mas. | 19,8000 |
| P _{cytrynian amonu} | % mas. | 18,9500 |
| P _{nieorto} | % mas. | 0,2000 |
| W _{H₂O} | % mas. | 1,8500 |
| CO ₂ | % mas. | 1,6500 |
| F | % mas. | 0,1500 |
| W _{H₂O} | % mas. | 1,9000 |
| Cd | mg/kg | 1,6500 |
| As | mg/kg | 1,3000 |
| Pb | mg/kg | 1,5800 |
| Hg | mg/kg | 0,0095 |

Produkt końcowy charakteryzował się zawartością poniżej 2% mas. wody fizycznej, pomimo stosowania w mieszaninie maksymalnej zawartości związków wapnia węgla wapnia, uznanej w badaniach laboratoryjnych, jako pozwalającej na otrzymywanie produktu bez konieczności jego dosuszania. Wynika to głównie z wpływu skali procesu. Badania w warunkach przemysłowych realizowano niewątpliwie przy mniejszych stratach cieplnych do otoczenia. Realizacja procesu w znacznie większym reaktorze dwuwałowym i z dużo większymi natężeniami dozowania reagentów, pozwoli na jeszcze większe wykorzystanie ciepła reakcji do usuwania z układu wody fizycznej. Powinno to umożliwić stosowanie w procesie roztworów kwasu fosforowego o niższej zawartości H₃PO₄, a więc zbliżonych do typowych w handlu kwasów, zawierających ok. 54% mas. P₂O₅. Różnica pomiędzy zawartością całkowitą, a rozpuszczalną w 0,4% HCl związków fosforu w produkcie uzyskanym w badaniach przemysłowych, okazała się niższa od określonej w badaniach laboratoryjnych. Świadczy to o niepowstaniu w tych warunkach fosforanów skondensowanych, co mogłoby pogarszać wartości użytkowe fosforanów paszowych. Odpowiedzialna za takie procesy temperatura reakcji, okazała się jednak stosunkowo wysoka i w procesie realizowanym w większej skali może stanowić zagrożenie wystąpienia takich przemian ortofosforanów. W potencjalnie realizowanym procesie produkcyjnym, czynnik ten będzie wymagał wnikliwej kontroli laboratoryjnej i ze względu na jakość wyrobu, prawdopodobne jest otrzymywanie fosforanu paszowego o nieco wyższej zawartości wilgoci, co determinuje uwzględnienie w linii technologicznej urządzenia do suszania. Uzyskany w badaniach w warunkach przemysłowych paszowy wodorofosforan wapnia charakteryzował się nieco wyższym, w stosunku do produktów rynkowych, stężeniem związków fosforu. Udział przyswajalnych form fosforu był jednak również wysoki i nie ustępował tymi parametrami fosforanom paszowym występującym w obrocie.

Podsumowanie

Istotnym problemem technologicznym w technologii otrzymywania fosforanów paszowych jest konieczność usuwania wody fizycznej z końcowego produktu, które cechuje duże zapotrzebowanie jednostkowe energii cieplnej. Przeprowadzono badania w warunkach laboratoryjnych oraz przemysłowych stosując modyfikację tej technologii w zakresie zwiększonej zawartości H₃PO₄ w stosowanym roztworze kwasu fosforowego, podwyższonego udziału tlenku wapnia w mieszaninie związków wapnia stosowanych do neutralizacji kwasu oraz modyfikując węzeł reakcji w zakresie homogeniczności reagującej miesz-

niny. W takich warunkach proces przebiega w wyższej temperaturze, a efekt cieplny egzotermicznej reakcji wykorzystywany jest do bezpośredniego otrzymywania fosforanu paszowego o niskiej zawartości wilgoci. Produkt końcowy charakteryzuje się ogólną zawartością około 20% mas. P, z czego ponad 95% występuje jako fosforany przyswajalne dla zwierząt. W warunkach podwyższonej temperatury nie zaobserwowano występowania w produkcji fosforanów skondensowanych.

Literatura

- Hoffmann J.: *New low-temperature technology of producing calcium feed phosphate with microelements*. American Journal of Agricultural and Biological Sciences 2007, **2**, 4, 248-253.
- Jamroz D., Podkówa W., Chachulowa J.: *Żywność zwierząt i paszoznawstwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN 2004, **3**, 28-32.
- Wierny A.: *Dodatki mineralne w żywieniu zwierząt*. Pasze Przemysłowe 2002, **4**, 9-16.
- Sinden J.: *Calcium phosphates: new markets and new processes*. Feed Phosphates, Phosphorus & Potassium 1997, **211**, 33-37.
- Hoffmann J., Hoffmann K.: *Badanie procesu wytwarzania paszowych fosforanów wapnia z użyciem stężonego kwasu fosforowego*. Przemysł Chemiczny 2009, **88**, 5, 450-453.
- Hoffmann K., Hoffmann J.: *Badanie kinetyki usuwania wody z produktów reakcji kwasu fosforowego i związków wapnia*. Przemysł Chemiczny 2010, **89**, 4, 392-395.
- Hoffmann J., Hoffmann K., Borowiec M.: *Badanie procesu neutralizacji kwasu fosforowego w technologii wytwarzania fosforanów paszowych*. Przemysł Chemiczny 2009, **88**, 4, 380-384.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie metodyki postępowania analitycznego w zakresie składników pokarmowych i dodatków paszowych w materiałach paszowych, premiksach, mieszankach paszowych i paszach leczniczych z dnia 27.06.2007, Dz. U.07.154.1086 z dnia 27.08.2007.
- Norma PN-R-64803 „Pasze – Fosforany paszowe” z września 1997 r.

Dr hab. inż. Józef HOFFMANN, prof. Politechniki Wrocławskiej, absolwent Wydziału Chemicznego tej uczelni (1978). Aktualnie pracuje na stanowisku dyrektora Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych. Zainteresowania naukowe: technologia chemiczna nieorganiczna, agrochemikalia. Jest autorem i współautorem 45 prac w krajowych i zagranicznych materiałach zwartych, 77. artykułów w prasie naukowo technicznej, 32. patentów, 82. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr inż. Krystyna HOFFMANN jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (1977). Doktorat w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej (1994). Obecnie pracuje w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych PWR. Zainteresowania naukowe: technologia związków fosforowych, nawozy mineralno-organiczne, zagadnienie z zakresu ochrony środowiska, zarządzanie jakością w przedsiębiorstwie. Jest autorem lub współautorem 49. artykułów w prasie naukowo technicznej, 21. rozdziałów w książkach, 38. referatów konferencyjnych, 6. patentów oraz 49. opracowań niepublikowanych.

Mgr inż. Jakub SKUT jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (2008). Obecnie jest doktorantem w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych. Zainteresowania naukowe: technologia nieorganiczna, nawozy fosforowe. Jest współautorem 2. rozdziałów w monografiach, 6. artykułów w prasie naukowo technicznej i współautorem 4. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Mgr inż. Marta HUCULAK-MĄCZKA jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej kierunku Biotechnologia (2008). Obecnie jest doktorantką w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej na kierunku Technologia Chemiczna. Główne zainteresowania naukowe: technologia chemiczna nieorganiczna, nawozy mineralno-organiczne, ze szczególnym uwzględnieniem substancji humusowych.

Nowe Akta Prawne UE

UE New Law Acts

Już obowiązują

Od 10 lutego 2011 r. WYROBY BUDOWLANE

- rozporządzenie Ministra Infrastruktury z 25 stycznia w sprawie próbek wyrobów budowlanych wprowadzonych do obrotu (DzU nr 23, poz. 122)

(<http://www.rp.pl> -Obowiązują-od-10-lutego-2011)

Od 11 lutego 2011 r. OBRONNOŚĆ/BADANIA NAUKOWE

- rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z 4 stycznia w sprawie sposobu zarządzania przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju realizacją badań naukowych lub prac rozwojowych na rzecz obronności i bezpieczeństwa państwa (DzU nr 18, poz. 91)

FINANSOWANIE NAUKI

- rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z 11 stycznia w sprawie warunków i trybu przyznawania pomocy publicznej na finansowanie współpracy naukowej z zagranicą (DzU nr 18, poz. 92) - czytaj więcej w artykule „Firmy badawcze z szansą na wsparcie”

LEKI

- rozporządzenie Ministra Zdrowia z 12 stycznia w sprawie wykazu produktów leczniczych, które mogą być doraźnie dostarczane w związku z udzielanym świadczeniem zdrowotnym, oraz wykazu produktów leczniczych wchodzących w skład zestawów przeciwwstrząsowych, oraz wykazu produktów leczniczych wchodzących w skład zestawów przeciwwstrząsowych, ratujących życie (DzU nr 18, poz. 94)

INSPEKCYJA SANITARNA

- rozporządzenie Ministra Zdrowia z 12 stycznia w sprawie opłat za czynności wykonywane przez organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej w ramach urzędowych kontroli żywności (zmiana) (DzU nr 18, poz. 95)

PRAWO FARMACEUTYCZNE

- rozporządzenie Ministra Zdrowia z 23 grudnia zmieniające rozporządzenie w sprawie wymagań Dobrej Praktyki Wytwarzania (DzU nr 19, poz. 99)

(<http://www.rp.pl> -Obowiązują-od-11-lutego-2011)

Od 13 lutego 2011

RECEPTY

- w dwóch rozporządzeniach Ministra Zdrowia, z których pierwsze dotyczy środków odurzających, substancji psychotropowych, prekursorów kategorii I i preparatów zawierających te środki lub substancje, a drugie produktów leczniczych lub leków recepturowych przeznaczonych dla ludzi, które będą stosowane u zwierząt, zmieniły się przepisy regulujące wystawianie recept (DzU nr 10, poz. 55 – 56)

(<http://www.rp.pl> -Obowiązują-od-13-lutego-2011)

Od 18 lutego 2011 r. WYROBY MEDYCZNE

- rozporządzenie Ministra Zdrowia na temat kryteriów raportowania zdarzeń z wyrobami, sposobu zgłaszania incydentów medycznych i działań z zakresu bezpieczeństwa wyrobów; weszło w życie z dniem ogłoszenia, tj. 16 lutego (DzU nr 33, poz. 167)

(<http://www.rp.pl> -Obowiązują-od-18-lutego-2011)

Wybrała db