

Józef HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹ i Jakub ZMUDA¹

BADANIE ZAWARTOŚCI WYBRANYCH FORM FOSFORU W CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH FOSFORYTACH WZBOGACONYCH W SIARKE

CONTENT OF SELECTED PHOSPHORUS FORMS IN PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCK FERTILIZERS ENRICHED WITH SULFUR

Abstrakt: Ograniczanie poziomu zasobności gleby w przyswajalne związki siarki na terytorium Polski skutkuje potrzebą dodawania siarki do produktów nawozowych. Interesującym rozwiązaniem w tej dziedzinie jest wzbogacanie nawozów fosforowych typu PAPR (ang. Partially Acidulated Phosphate Rock) w ten makroelement. Specyficzna technologia produkcji nawozów PAPR, polegająca na rozkładzie surowców fosforowych (głównie fosforytów) niestechiometryczną, względem reakcji wytwarzania superfosfatów, ilością kwasów mineralnych (głównie siarkowym lub fosforowym) pozwala na wykorzystanie dodatkowej funkcji siarki po aplikacji nawozu do gleby. Siarka w tak przygotowanym układzie nawozowym może po uprzednim procesie mineralizacji (warunki optymalne: pH ~6,0-7,0; wilgotność ~60%, temp. 20-30°C) zostać wykorzystana przez rośliny jako składnik odżywczy w postaci jonu siarczanowego SO_4^{2-} , a dodatkowo działać jako czynnik intensyfikujący przyswajalność fosforu z nawozu PAPR. W optymalnych warunkach (pH ~6,0-6,8) jony SO_4^{2-} mogą aktywować konwersję nierozłożonej frakcji fluoropatytu ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$), zawartego w surowcu fosforowym, do przyswajalnych jonów fosforanowych w formie H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} . Celem niniejszych badań była ocena zawartości poszczególnych form fosforu nawozów PAPR wzbogaconych w siarkę, uwzględniając różne metody wzbogacania. Analizy zawartości poszczególnych form P przeprowadzono metodyką analityczną, zgodną z dyrektywą Wspólnoty Europejskiej w sprawie nawozów oraz z procedurami zawartymi w polskich normach. Otrzymane preparaty charakteryzujące się stałym stosunkiem S: P_2O_5 (1:1 m/m), wartością stopnia normy stechiometrycznej PAPR ($\eta_{\text{PAPR}} = 0,5$) oraz zmienną wilgotnością, co osiągnięto poprzez zmienne ilości wody wprowadzanej do układu (0, 15, 35% m/m), uzyskiwały najwyższe zawartości przyswajalnych form P (P rozpuszczalny w wodzie: 8,13% P_2O_5 m/m, P rozpuszczalny w obojętnym cytrynianie amonu: 10,15% P_2O_5 m/m) dla metody dodawania siarki w postaci zawiesiny wodnej bez dodatku surfaktantu (H_2O -35% m/m). Do dalszych badań laboratoryjnych wybrano metodę produkcji, gdzie dodatek H_2O jest niższy (~15% m/m), a surfaktant wprowadzony do zawiesiny wodnej S. W toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda stapiania S może być najlepsza do produkcji przemysłowej, gdzie stosowanie stopionej S lub temperatury rzędu 140°C zostało opanowane w stopniu znacznie ułatwiającym produkcję bez dodawania zbędnej zawartości wody, posiadającej niekorzystny wpływ na proces granulacji.

Słowa kluczowe: nawozy fosforowe, fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), siarka elementarna, P przyswajalny

Polska po wstąpieniu do UE zobowiązała się do spełniania wymogów standardów w zakresie ochrony środowiska. Od roku bazowego, tj. 1988, ograniczono całkowitą emisję ditlenku siarki (SO_2) do atmosfery do poziomu 861 tys. ton w roku 2009, przy czym w latach 2000-2009 zanotowano obniżenie tej wartości o 43% [1]. Zmniejszanie dopływu SO_2 z głównych źródeł zanieczyszczeń, tj. stacjonarnych, energetyki zawodowej, a także energetyki przemysłowej (udziały odpowiednio 39,3; 37,5; 20,7%), przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia nawozów zawierających ten pierwiastek, przyczyniło się w rezultacie

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

²Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

pod koniec lat 90. ubiegłego stulecia do pogorszenia zaopatrzenia gleby, a przez to również roślin w przyswajalne formy tego składnika pokarmowego [2].

W glebie S występuje głównie w postaci organicznej (np. aminokwasy: cysteina i metionina, decydujące o zawartości i wartości biologicznej białka), natomiast bezpośrednim źródłem S przyswajalnej są wyłącznie siarczany nieorganiczne [3, 4]. W celu uzupełnienia niedoboru jonów SO_4^{2-} w glebie stosuje się preferencyjnie nawozy mineralne wzbogacone w S. Są to głównie nawozy siarczanowe, będące bezpośrednim źródłem tego składnika pokarmowego dla roślin, takie jak siarczan amonu, superfosfat pojedynczy, siarczan potasu czy też gips [5]. Interesującym rozwiązaniem w tej grupie produktów są nawozy typu PAPR (ang. Partially Acidulated Phosphate Rock) wzbogacone w S. Specyficzna technologia produkcji nawozów PAPR, polegająca na rozkładzie surowców fosforowych (głównie fosforytów) niestechiometryczną, względem reakcji wytwarzania superfosfatów, ilością kwasów mineralnych (głównie siarkowym, ortofosforowym lub ich mieszaniną), pozwala na wykorzystanie dodatkowej funkcji siarki po aplikacji nawozu do gleby [6]. W technologii PAPR, oprócz rozpuszczalnego w wodzie $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, powstaje także siarczan wapnia (źródło SO_4^{2-}) - ważne źródło S, którego uzupełnieniem jest S elementarna [7, 8]. S elementarna w tak przygotowanym układzie nawozowym może po uprzednim procesie mineralizacji (warunki optymalne: pH ~6,0-7,0; wilgotność ~60%, temp. 20-30°C) zostać wykorzystana przez rośliny jako składnik odżywczy w postaci jonu siarczanowego SO_4^{2-} , a dodatkowo działać jako czynnik intensyfikujący przyswajalność fosforu z nawozu PAPR. W optymalnych warunkach (pH ~6,0-6,8) jony SO_4^{2-} mogą aktywować konwersję nierozłożonej frakcji fluoroapatytu ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$) zawartego w surowcu fosforowym do przyswajalnych jonów ortofosforanowych w formie H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} [9-11].

W technologicznych metodach wzbogacania nawozów PAPR w S istotnym czynnikiem jest optymalizacja parametrów procesu dodawania siarki do półproduktu ze względów ekonomicznych oraz ekologicznych. Ważnym problemem wprowadzania siarki jest emisja łatwopalnych pyłów, która wynika z mocnego rozdrobnienia. Kolejnym czynnikiem jest ilość wody stosowana w zawiesinie z siarką elementarną, rzutuująca na koszty procesu granulacji w związku ze zwiększoną wilgotnością. Ponadto procesy mineralizacji siarki zachodzące w środowisku glebowym wiążą się z obniżeniem pH. Obniżenie odczynu gleby nawożonej wytworzonym preparatem nawozowym do lekko kwaśnego i kwaśnego powoduje wzrost stężenia w roztworze glebowym, dostępnych dla roślin, ruchomych form metali ciężkich, a tym samym podwyższenie wskaźnika ich akumulacji w roślinach. Spowodowane jest to wzrostem rozpuszczalności chemicznych połączeń tych pierwiastków, jak również zmniejszeniem ich absorpcji na koloidach glebowych przy niskim pH gleby [4].

Materiały i metody

Celem badań było określenie wpływu metod dodawania siarki do produktów nawozowych na zawartość poszczególnych form P w produkcie nawozowym typu PAPR

otrzymanym w skali laboratoryjnej. Parametrami produkcyjnymi podlegającymi modyfikacji były:

- metoda dozowania siarki elementarnej: siarka w zawieszynie wodnej; siarka stopiona;
 - procentowy udział wody dozowanej do układu (0 - brak, 15, 35% m/m);
 - procentowy udział surfaktantu dozowanego do układu (0 - brak, 15, 35% m/m).
- Matrycę eksperymentu będącego przedmiotem niniejszych badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Matryca eksperymentu

Table 1

Matrix of the experiment

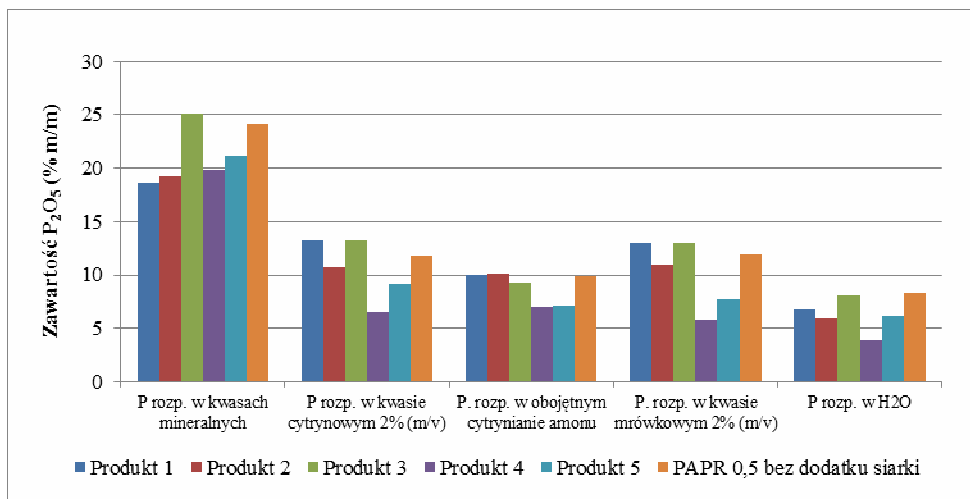
Produkt nawozowy PAPR	Naważka fosforytu ZIN [g]	Stosunek $P_2O_5:S$ [m/m]	Udział H_2O dozowanej do układu [% m/m]	Udział surfaktantu dozowanego do układu [% m/m]	Metoda dozowania S oraz surfaktantu do układu
1	100	1 : 1	35	2,3 (5 cm ³)	Wodna zawiesina S Surfaktant dodany do pulpy
2			15	3,0 (5 cm ³)	Wodna zawiesina S Surfaktant dodany do zawiesiny S
3			35	0	Wodna zawiesina S
4			0	0	Siarka stopiona
5			0	3,5 (5 cm ³)	Siarka stopiona Surfaktant dodany do pulpy
6			0	0	Próba kontrolna PAPR 0,5 bez dodatku siarki

Do badań zastosowano fosforyt ZIN, dla którego przyjęto stałą wartość stopnia normy stechiometrycznej PAPR: $\eta_{PAPR} = 0,5$. Założono stosunek $P_2O_5:S$ wynoszący 1 : 1. Badania polegały na analizie poszczególnych form P zgodnie z procedurami zawartymi w Rozporządzeniu (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów oraz Polskiej Normie PN-88 C-87015 [8, 12]. Badania procesu otrzymywania preparatów nawozowych typu PAPR w skali laboratoryjnej prowadzono w aparaturze modelowej zbudowanej z jednostkowych elementów modułowych typu Atlas (Syrris Ltd.), zaopatrzonej w naczynie reakcyjne o objętości roboczej, wykonane z teflonu w płaszczu o grubości 1 cm z aluminium, zbudowane na podstawie własnego projektu. Jako głowicę mieszającą zastosowano mieszadło mechaniczne RW 28 basic (IKA®-Werke GmbH & Co. KG). Zastosowana aparatura umożliwiała prowadzenie procesu o charakterze periodycznym. W badaniach zastosowano surfaktant „Superplastyfikator CA40”, będący wodnym roztworem soli wapniowych polikondensatów formaldehydowych kwasów naftalenosulfonowych, otrzymany do testów od producenta PCC Rokita S.A., który dozowano do pulpy lub zawiesiny siarki w wodzie i mieszano z uzyskanym produktem nawozowym PAPR. W drugim wariantcie dozowano siarkę do reaktora i ogrzewano do temperatury ok. 140°C, do stopienia S, poddając

mieszaniu o intensywności 50 rpm. Po zakończeniu procesu szarża produktu poddawana była suszeniu na powietrzu i analizie.

Wyniki

Na rysunku 1 przedstawione zostały wyniki analizy poszczególnych form P w badanych produktach nawozowych PAPR wzbogaconych w S.



Rys. 1. Wyniki analiz poszczególnych form P w badanych produktach wyrażonych w % P₂O₅ (m/m)

Fig. 1. Results of various forms of P analysis in the investigated products expressed as % P₂O₅ (w/w)

Najwyższą zawartością przyswajalnych form fosforu (P rozp. w H₂O: 8,13% m/m) charakteryzował się produkt 3, jednak zastosowana w tym przypadku metoda nie zapewnia dobrego wymieszania siarki z nawozem, a także wymaga dodania dużej ilości wody, która ma niekorzystny wpływ na granulację. Metody polegające na stopieniu siarki w celu wymieszania zawierają najmniej rozpuszczalnych form fosforu (odpowiednio 3,87% i 6,13% m/m dla P rozp. w H₂O). Może być to związane z wysoką temperaturą procesu, która rozkłada te formy do nierozpuszczalnych. W celach badań laboratoryjnych wybrano metodę produkcji wg produktu 2, gdzie wilgotność jest niższa, a wymieszanie siarki z nawozem dostateczne. Trzeba jednak zaznaczyć, że metoda ze stapianiem siarki może być najlepsza do produkcji przemysłowej, gdzie obchodzenie się ze stopioną siarką lub temperaturą rzędu 140°C zostało opanowane w stopniu znacznie ułatwiającym produkcję bez dodawania zbędnej wody.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszą metodą dodawania siarki do nawozów jest metoda, za pomocą której otrzymano produkt 2. Charakteryzuje się mniejszą ilością wprowadzanej wody (15% zamiast 35% m/m) i dobrym wymieszaniem (poprzez użycie surfaktantu). Niższa zawartość wody ma mniejszy wpływ na proces granulacji

i suszenia produktu nawozowego, a stosowanie siarki w zawiesinie wodnej znacznie redukuje niebezpieczeństwa jej stosowania i ułatwia przenoszenie. Z punktu widzenia przemysłu najlepszą metodą wydaje się użycie stopionej siarki z dodatkiem surfaktantu (produkt 5), ponieważ zawartość przyswajalnych form fosforu jest na podobnym poziomie co w metodzie produkcji produktu 2. Zarówno przesyłanie i transport stopionej siarki, jak i temperatura rzędu 140°C zostały opanowane w stopniu pozwalającym na znaczne uproszczenie produkcji.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S40647.

Literatura

- [1] GUS. Ochrona Środowiska 2011. Warszawa: 2011.
- [2] Kaczor A, Zuzańska J. Chem Dydakt Ekol Metrol. 2009;14:69-78. http://tchie.uni.opole.pl/freeCDEM/CDEM09/KaczorZuzanska_CDEM09%281-2%29.pdf.
- [3] Haneklaus S, Bloem E, Schnug E. Folia Univ Agricult Stetin. 2000;204:17-32.
- [4] Pedersen CA, Knudsen L, Schnug EW. Sulphur in agroecosystems. Dordrecht: E. Schnug; 1998;115-133.
- [5] Riley NG, Zhao FJ, McGrath SP. Plant Soil. 2000;222:139-147.
- [6] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2010;89:534-539.
- [7] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2011;90:792-797.
- [8] Skut J, Rolewicz M, Hoffmann K, Hoffmann J. Proc ECOpole. 2011;5:293-299.
- [9] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2012;91:1000-1006.
- [10] Hoffmann K, Hoffmann J, Donigiewicz F. Proc ECOpole. 2011;5:223-226.
- [11] Rozporządzenie (WE) No 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 X 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 21 XI 2003r., L 304.
- [12] Strona autorska dra Bogdana Z. Jarocińskiego, Dostęp: lipiec 2012. <http://www.raportrolny.pl/index.php/home/zalecenia-nawozowe/92-zalecenia-nawozowe/2578-znaczenie-siarki-w-uprawach-rolniczych.html>
- [13] Kopeć M, Gondek K. Nawozy i Nawożenie. 2004;1:62-74.
- [14] Hoffmann J, Korzeniowska J, Stanisławska-Głubiak E, Hoffmann K. Przem Chem. 2012;91:745-748.
- [15] PN-88/C-87015 - Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów.

THE CONTENT OF SELECTED PHOSPHORUS FORMS IN PAPR-TYPE FERTILIZERS ENRICHED WITH SULFUR

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: A decrease in levels of available sulfur compounds in Polish soil results in a requirement for adding sulfur to fertilizer products. Interesting solution in this case might be enrichment of PAPR-type phosphorus fertilizers with this element. Specific technology of PAPR-type fertilizer production consisting of phosphate rock acidulation with non-stoichiometric, in relation to production of superphosphates, amount of mineral acid (mainly orthophosphoric or sulfuric acids). It allows to utilize an additional function of S after applying fertilizer to soil. S in product made that way can be, after the process of mineralization (optimal conditions: pH ~6.0-7.0; humidity ~60%, temp. 20-30°C), used by plants as a nutrient in form of sulfate ion SO_4^{2-} , additionally it can act as an increasing factor in the phosphorus availability from PAPR-type fertilizer. In an optimal conditions (pH ~6.0-6.8) SO_4^{2-} ions can activate conversion of unacidulated part of fluorapatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$), contained in phosphate rock, to available phosphate ions in form of H_2PO_4^- and HPO_4^{2-} . The aim of this research was the evaluation of contents of selected phosphorus forms in PAPR-type fertilizer enriched with S taking into account a various

methods of enrichment. Contents of selected forms of P were analyzed using methods included in the regulation of European Parliament relating to fertilizers and procedures in polish standards. The obtained products were characterized by constant ratio of S:P₂O₅ (1:1 w/w), value of degree of PAPR stoichiometric norm ($\eta_{\text{PAPR}} = 0.5$) and variable humidity, which was achieved by different amounts of water introduced into the system (0, 15, 35% w/w) gained the highest results of available forms of P (water-soluble P: 8.13% P₂O₅ w/w, P soluble in neutral ammonium citrate: 10.15% P₂O₅ w/w respectively) for method of adding sulfur in water slurry without addition of surfactant (H₂O~35% w/w). Method with less additional H₂O (~15% m/m) and surfactant added to slurry was selected for further studies. As revealed by the research progress the method with melted S might be the best solution for industrial manufacturing, where using melted S and temperatures of 140°C are easily achievable and facilitates production without adding dispensable water, which has a negative influence on granulation process.

Keywords: phosphate fertilizers, partially acidulated phosphate rocks (PAPR), elemental sulfur, available P