

Marta HUCULAK-MĄCZKA<sup>1</sup>, Dariusz POPLAWSKI<sup>1</sup>, Maciej KANIEWSKI<sup>1</sup>  
Ewelina KLEM<sup>1</sup> i Józef HOFFMANN<sup>1</sup>

## ANALIZA TERMICZNA MIESZANEK ZAWIERAJĄCYCH AZOTAN AMONU I ODPADOWĄ WEŁNĘ MINERALNĄ

### THERMAL ANALYSIS OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

**Abstrakt:** Przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości ponownego wykorzystania odpadowej wełny mineralnej w formie mieszaniny z azotanem(V) amonu. Celem wykonanych analiz było zbadanie zachodzących w mieszkankach przemian fizykochemicznych pod kątem ryzyka egzotermicznego rozkładu azotowego dodatku nawozowego. Porównano wyniki otrzymane w trakcie analizy mieszaniny azotanu(V) amonu oraz odpadowej wełny mineralnej w różnych proporcjach, a także wyniki uzyskane dla tych składników zbadanych osobno. Zastosowana wełna mineralna pochodziła z hydroponicznych upraw pomidora. Przed badaniem próbki wełny zostały poddane wysuszeniu i rozdrobnieniu. Do przeprowadzenia analizy zachodzących w badanym układzie przemian zastosowano różnicową analizę termiczną sprzężoną z termogravimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Otrzymane wyniki wskazują, że możliwe jest wykorzystanie mieszanek wełny mineralnej z azotanem amonu w rolnictwie. Przy doborze ich składu należy jednak uwzględnić stabilność termiczną takich preparatów.

**Słowa kluczowe:** azotan amonu, ogrodnicza wełna mineralna, analiza termiczna, nawozy

Wełna mineralna otrzymywana jest poprzez stapianie skał bazaltowych oraz dolomitów. Stopiona masa jest przekształcana we włókna o niewielkiej średnicy, które są następnie rozdmuchiwane [1, 2]. W trakcie formowania dodawane są lepiszcza, takie jak żywica fenolowo-formaldehydowa, pozwalające na dogodne kształtowanie produktu. Wśród innych dodatków wyróżnić można oleje impregnujące oraz środki powlekające. Łączna zawartość związków organicznych w wełnie wynosi 2-4% mas. Wełna mineralna jest używana głównie jako materiał izolacyjny oraz hydroponiczne podłoże pod uprawy ogrodnicze. Inertne zamienniki gleby zazwyczaj wymieniane są po każdym cyklu uprawowym w związku z pogorszeniem ich właściwości fizycznych po tym czasie. Pozwala to również ograniczyć rozprzestrzenianie się chorób roślin [3, 4]. Wełna mineralna nie jest substancją łatwą do utylizacji. Wciąż poszukuje się metod jej ponownego wykorzystania, gdyż po cyklu uprawowym wełna nadal zawiera pewne ilości składników odżywczych [5]. Rozważaną możliwością jest wykorzystanie mieszanki odpadowej wełny mineralnej z odpowiednią ilością nawozu, który stosowany jest przy określonych uprawach.

Azotan amonu jest substancją chemiczną o dużym znaczeniu praktycznym. Spośród nawozów azotowych jest on wytwarzany w największych ilościach [6]. Azot występuje w nawozie w dwóch formach - azotanowej, szybko działającej, oraz amonowej, zatrzymywanej w glebie i udostępnianej roślinie po dłuższym okresie. Stosowanie saletry amonowej wpływa na poprawę wielkości i jakości plonu oraz zwiększenie masy

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, fax 71 328 04 25, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

nadziemnej części rośliny [7]. W celu zapewnienia optymalnej skuteczności nawożenia saletrę należy wymieszać z glebą. Jedną z wad azotanu amonu jest jego skłonność do wybuchowego rozkładu, która stanowi realne zagrożenie i musi być ściśle kontrolowana [8]. Przed zastosowaniem jakichkolwiek mieszanin azotanu amonu z innymi składnikami należy ze względów bezpieczeństwa zbadać wpływ tych dodatków na stabilność termiczną nawozu [9, 10].

Analiza termiczna pozwala na określenie przedziału temperaturowego, w którym w badanych materiałach zachodzą przemiany fizyczne lub chemiczne związane z efektami cieplnymi. Dzięki takim badaniom można stwierdzić, w jakiej temperaturze bezpiecznie przechowywać określone mieszaniny, aby nie stwarzać zagrożeń występowania niepożądanych przemian. Ponadto analiza termiczna pozwala ocenić, w jaki sposób badane materiały zmieniają swoje właściwości w zależności od stosunku masowego poszczególnych składników w badanych próbkach [11, 12].

### **Metodyka badań**

W przeprowadzonych badaniach zastosowano azotan(V) amonu czystości nawozowej, dostarczony przez jednego z krajowych producentów nawozów azotowych, oraz wełnę mineralną po jednorocznej uprawie pomidora, wysuszoną na powietrzu i rozdrobnioną na sicie 0,4 mm. Przeprowadzono analizę próbek o masie 100,0 mg ( $\pm 0,5$  mg) oraz składzie: 20 mg azotanu(V) amonu, 80 mg wełny mineralnej (próbka WM80AN20) oraz w odwrotnych proporcjach (próbka WM20AN80). Przed pomiarem mieszanki zostały dokładnie utarte w moździerzu w celu ujednorodnienia ich składu.

Pomiary zostały przeprowadzone przy zastosowaniu różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Użyto analizatora termicznego STA 449 F3 z termowagą oraz spektrometru masowego QMS 403 C firmy Netzsch. Zastosowano tygle pomiarowe z tlenku glinu o pojemności 0,3 cm<sup>3</sup>.

Badania składały się z kilku następujących po sobie etapów. Pierwszym było wygrzewanie pustego tygla do 800°C w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń oraz przeprowadzenie korekcji do 700°C w celu kompensacji efektów termicznych związanych z charakterystyką tygla. Następnie tygiel z próbką ogrzewano w piecu analizatora termicznego do temperatury 650°C z szybkością grzania 5°C/min w atmosferze powietrza syntetycznego o łącznym przepływie 60 cm<sup>3</sup>/min. Przed każdą korekcją oraz pomiarem właściwym następowało trzykrotne opróżnianie komory pieca z gazów i napełnianie jej powietrzem syntetycznym.

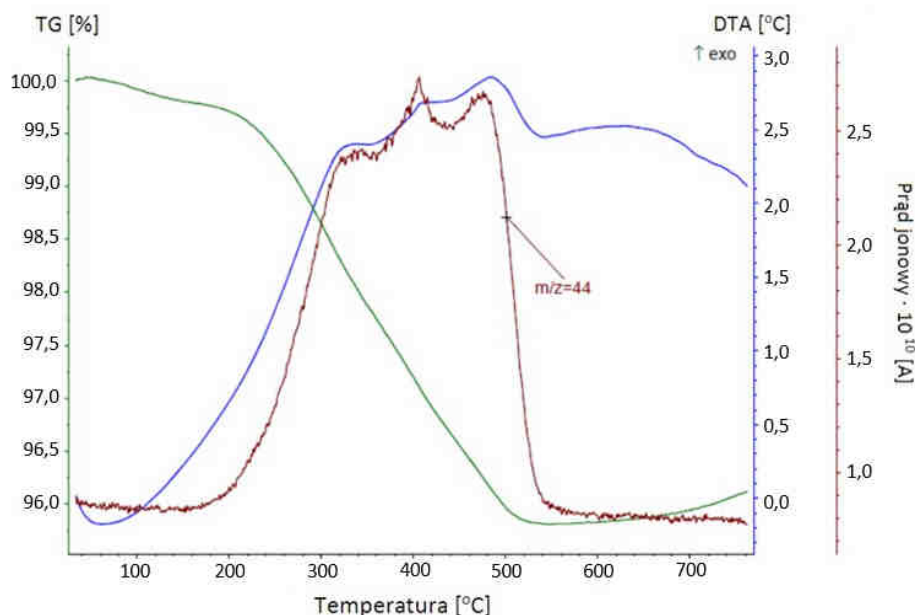
Do celów porównawczych zbadano również próbkę 100,0 mg ( $\pm 0,5$  mg) azotanu(V) amonu oraz próbkę 100,0 mg ( $\pm 0,5$  mg) odpadowej wełny mineralnej przy zastosowaniu tych samych metod pomiarowych. Wyniki przeanalizowano z użyciem profesjonalnego oprogramowania komputerowego dostarczonego przez producenta urządzeń pomiarowych.

### **Omówienie wyników badań**

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie możliwości ponownego wykorzystania w nawożeniu odpadowej wełny mineralnej pochodzącej z uprawy pomidorów. Zbadano właściwości termiczne wełny mineralnej w mieszance z azotanem amonu. Azotan amonu, jako związek stosowany w nawożeniu do zaopatrywania roślin w niezbędny dla nich azot,

może ulegać gwałtownemu rozkładowi w kontakcie z różnymi związkami organicznymi [13]. W celu uniknięcia niepożądanych egzotermicznych reakcji niezbędne było zbadanie wpływu zawartych w wełnie mineralnej lepiszczy na rozkład azotanu amonu.

Na rysunku 1 zaprezentowano wynik analizy termicznej odpadowej wełny mineralnej, natomiast rysunek 2 przedstawia wynik pomiaru przeprowadzonego dla azotanu(V) amonu. Obie analizy wykonane były w celu ustalenia optymalnego przedziału temperaturowego badań dla wybranych mieszanin (WM80AN20 oraz WM20AN80).

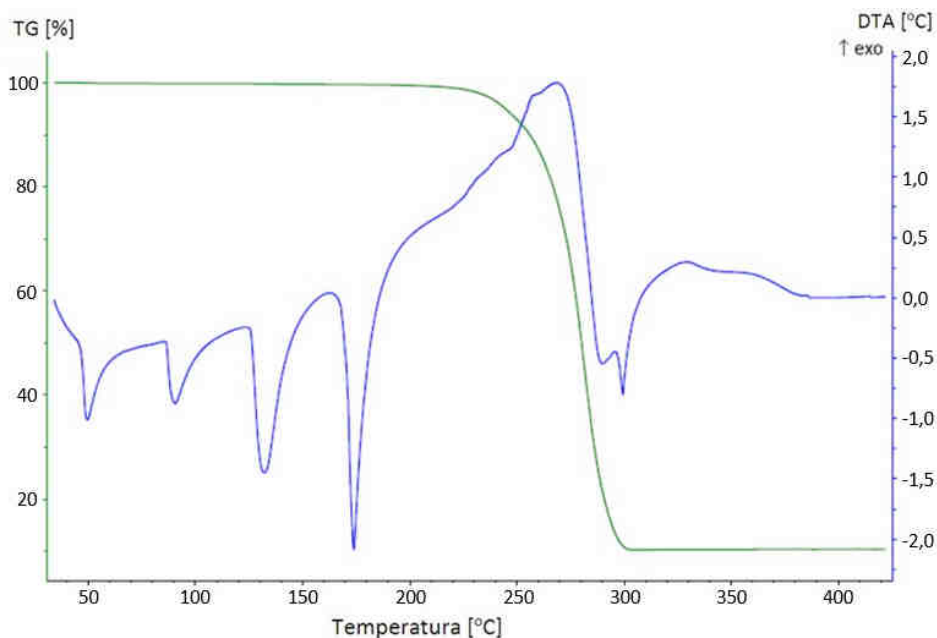


Rys. 1. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg wełny mineralnej oraz sygnał MS dla ditlenku węgla  
 Fig. 1. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of rock wool and MS signal for carbon dioxide

Pierwszy ubytek masy dla próbki wełny mineralnej obserwowany w przedziale 50-200°C związany jest z odparowującą wodą i nie przekracza 0,2% całkowitej masy próbki. Zaobserwowany spadek masy po przekroczeniu 230°C, któremu towarzyszy efekt egzotermiczny, pochodzi od reakcji utleniania organicznego lepiszcza. Zaobserwowany ubytek masy jest zgodny z typową zawartością związków organicznych w wełnie mineralnej i wynosi około 4%. Wykres MS dla ditlenku węgla ( $m/z = 44$ ) oraz sygnał DTA jednoznacznie wskazują na spalanie lepiszcza z wydzielaniem ciepła. Rozkład dobiega końca w temperaturze nieco powyżej 500°C. Wzrost masy po przekroczeniu 650°C związany jest z utlenianiem grup krzemowych w wełnie. Powyżej tej temperatury nie obserwuje się żadnych istotnych przemian [14, 15].

Zbadana próbka azotanu amonu czystości nawozowej nie wykazała znaczących odstępstw od podawanych w literaturze właściwości termicznych tego związku. Na krzywej

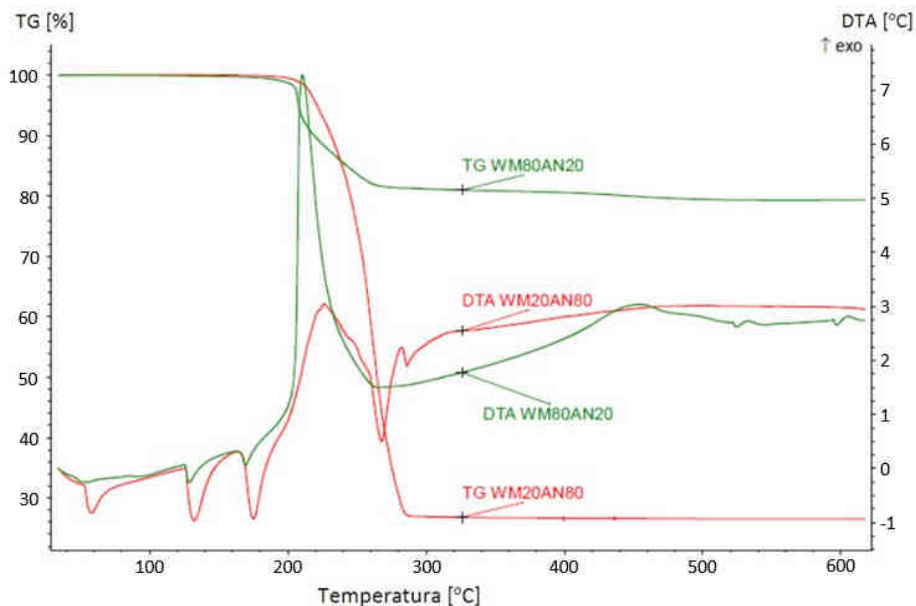
DTA przedstawionej na rysunku 2 można zaobserwować endotermiczne przemiany fazowe występujące kolejno w 46,8, 86,5, 126,0 oraz 169,8°C, a następnie egzotermiczny rozkład badanej próbki w zakresie temperatury od 230 do 300°C.



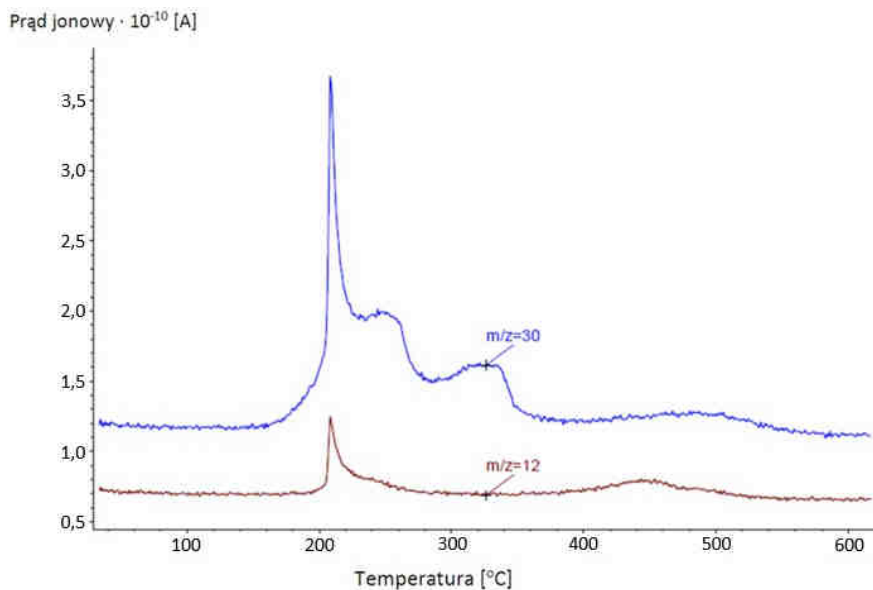
Rys. 2. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg nawozowego azotanu amonu

Fig. 2. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of a fertilizer grade ammonium nitrate

Wyniki analizy termicznej zbadanych mieszanin azotanu amonu z wełną mineralną przedstawiono na rysunku 3. Program temperaturowy dla tych badań został dobrany na podstawie wcześniejszych analiz. Po przeprowadzeniu analizy termicznej badanych próbek stwierdzono, że egzotermiczny rozkład zachodzi w nich gwałtowniej oraz w niższej temperaturze niż w przypadku czystych składników. Dla próbki WM80AN20 egzotermiczny rozkład rozpoczął się w 205,7°C i trwał aż do około 500°C. Można wyodrębnić dwa etapy egzotermicznego rozkładu badanej mieszaniny. Pierwszym etapem był rozkład azotanu amonu wraz z częścią organicznego lepiszcza, trwający do około 270°C, a następnie spalanie pozostałości związków organicznych z wełny po przekroczeniu 400°C. Próbką wykazała więc obniżoną stabilność termiczną względem czystych składników, co świadczy o interakcji pomiędzy azotanem amonu a związkami organicznymi w wełnie mineralnej. W próbce WM20AN80 zaobserwowane przemiany występowały w zbliżonych przedziałach temperatury, początek rozkładu nastąpił w 204,3°C. Można było jednak zauważyć dominację rozkładu azotanu amonu nad rozkładem lepiszcza oraz mniejszą gwałtowność reakcji egzotermicznej.



Rys. 3. Wyniki pomiaru DTA-TG próbek badanych mieszanin azotanu amonu z wełną mineralną  
 Fig. 3. DTA-TG measurement results for a samples of ammonium nitrate and rock wool mixtures



Rys. 4. Sygnały MS dla węgla oraz tlenków azotu w produktach rozkładu próbki WM80AN20  
 Fig. 4. MS signals for carbon and nitrogen oxides in products of decomposition of WM80AN20 sample

Efekt ten prawdopodobnie związany był z mniejszą ilością organicznego lepiszcza w próbce, która była niewystarczająca, aby w reakcji z azotanem amonu wywołać tak silny efekt egzotermiczny jak w przypadku próbki WM80AN20.

W celu dokładniejszej interpretacji uzyskanych wyników sporządzono wykresy MS z sygnałami dla węgla ( $m/z = 12$ ), pochodzącego z ditlenku węgla powstającego w trakcie rozkładu organicznego lepiszcza, oraz dla tlenków azotu ( $m/z = 30$ ), powstających podczas rozkładu azotanu amonu (rys. 4). W przypadku obu zbadanych mieszanin sygnały MS były jakościowo podobne i występowały w zbliżonym zakresie temperatury. W związku z tym, dla przykładu, przedstawiono jedynie sygnały z jednego pomiaru dla próbki WM80AN20. Można zauważyć, że powyżej 200°C w produktach obserwowanej reakcji egzotermicznej obecne są zarówno tlenki azotu, jak i ditlenek węgla. Potwierdza to jednoczesny rozkład azotanu amonu i lepiszcza zawartego w wełnie mineralnej.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wzajemne oddziaływanie azotanu amonu oraz lepiszcza z inertnej wełny mineralnej powoduje wzrost gwałtowności oraz obniżenie temperatury początku egzotermicznego rozkładu azotanu amonu. Zaobserwowane przemiany egzotermiczne w zbadanych mieszkankach występują w niższej temperaturze niż rozkład każdego ze składników osobno, co świadczy o wyraźnym efekcie synergetycznym. Prawdopodobnie azotan amonu jako silny utleniacz powoduje spalanie organicznego lepiszcza w temperaturze powyżej 200°C. Fakt ten może powodować zagrożenie bezpieczeństwa przy niewłaściwym użytkowaniu oraz magazynowaniu tego typu mieszanin. Nie można jednak wykluczyć możliwości bezpiecznego wykorzystania mieszanin o innych proporcjach masowych, co stanowi podstawę do dalszych badań. Oznacza to, że, dobierając odpowiednie proporcje w takich mieszkankach, nie można kierować się jedynie zapotrzebowaniem pokarmowym roślin na składniki zawarte w nawozie. Należy również wziąć pod uwagę kwestie bezpieczeństwa związane z destabilizującym wpływem lepiszcza z wełny mineralnej na azotan amonu.

## Literatura

- [1] Brown RC. *Indoor Built Environ.* 1994;3:237-247. DOI: 10.1177/1420326X9400300410.
- [2] Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Justyniarski A, Kaniewski M. *Proc ECOpole.* 2013;7(2):587-591. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)077.
- [3] Acuna RA, Bonachela S, Magan JJ, Marfa O, Hernandez JH, Caceres R. *Scientia Horticulturae.* 2013;160:139-147. DOI: 10.1016/j.scienta.2013.05.031.
- [4] Torrellas M, Anton A, Lopez JC, Baeza EJ, Parra JP, Munoz P, et al. *Int J Life Cycle Assess.* 2012;17:863-875. DOI: 10.1007/s11367-012-0409-8.
- [5] Hoffmann K, Huculack-Mączka M, Justyniarski A, Kaniewski M. *Ecol Chem Eng A.* 2013;20(7-8):827-832. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(07)076.
- [6] Gorlach E, Mazur T. *Chemia rolna.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [7] Bobrownicki W, Pawlikowski S. *Technologia związków azotowych.* Warszawa: WNT; 1974.
- [8] PN-C-87054:2000 Nawozy sztuczne. Prosty nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu zawierający azotan amonu. Saletra amonowa. <http://sklep.pkn.pl/pn-c-87054-2000p.html>.
- [9] Kiiski H. *Properties of ammonium nitrate based fertilisers [PhD Thesis].* Helsinki: University of Helsinki; 2009. <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/21085/properti.pdf?sequence=1>.
- [10] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) - Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, Przemysł Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniaku, Kwasów i Nawozów Sztucznych, 13-75, 98-111, Warszawa: Ministerstwo Środowiska; 2005. [https://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/nawozy\\_II\(1\).pdf](https://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/nawozy_II(1).pdf).

- [11] Kaljuvee T, Rudjak I, Edro E, Trikkel A. *J Therm Anal Calorim.* 2009;97:215-221. DOI: 10.1007/s10973-009-0263-5.
- [12] Kissinger HE. *Analytical Chemistry* vol. 37. Washington: National Bureau of Standards; 1957.
- [13] Popławski D, Hoffmann J, Grzesiak D, Kędzior R, Hałat A, Falewicz P. *Przem Chem.* 2013;92(12):2158-2161.
- [14] Sjöström J, Jansson R. 15th International Conference on Experimental Mechanics. Paper 2846. Portugal 22-27 July 2012. [https://www.researchgate.net/publication/259357652\\_MEASURING\\_THERMAL\\_MATERIAL\\_PROPERTIES\\_FOR\\_STRUCTURAL\\_FIRE\\_ENGINEERING](https://www.researchgate.net/publication/259357652_MEASURING_THERMAL_MATERIAL_PROPERTIES_FOR_STRUCTURAL_FIRE_ENGINEERING).
- [15] Moesgaard M, Pedersen HD, Yue YZ, Nielsen ER. *J Non-cryst Sol.* 2007;353:1101-1108. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.12.026.

## THERMAL ANALYSIS OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

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

**Abstract:** Rockwool, properly formed into blocks or slabs, is often used as a base for plant cultivation. Garden rockwool has good anti-pathogen properties and its advantages are: possibility of controlling pH, moisture and temperature of the ground. Recycling of a waste garden rockwool is currently difficult and there is no good method to deal with it after a completed crop cycle. Physical and chemical properties of wool change during subsequent cycles of cultivation, so before its re-use regeneration or enrichment is recommended. The results of studies on the re-use of waste mineral wool in the form of a mixture with ammonium nitrate are presented. The main objective of the research was to study how properties of the analyzed mixture change with temperature. It is important due to the possibility of unwanted, hazardous decomposition of nitrogen fertilizer additive. Results acquired from thermal analysis of ammonium nitrate, waste rockwool and the mixture of two were compared. Waste rockwool was assembled after a completed crop cycle of tomato plant. Before examination, every sample was dried and ground. Analysis was carried out using differential thermal analysis coupled with thermogravimetry and mass spectrometry (DTA-TG-MS). Obtained results confirm that it should be possible to utilize the examined enriched mixtures in agriculture. However, attention must be paid to the mixtures' thermal stability resulting from their composition.

**Keywords:** ammonium nitrate, garden rockwool, thermal analysis, fertilizers