

Dariusz POPLAWSKI<sup>1</sup>, Dawid GRZESIAK<sup>1</sup>, Józef HOFFMANN<sup>1</sup>  
Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup> i Piotr FALEWICZ<sup>1</sup>

## OCENA PRZYDATNOŚCI WYBRANYCH DOLOMITÓW DO ZASTOSOWANIA JAKO WYPEŁNIACZ W NAWOZACH AZOTOWYCH

### EVALUATION OF SELECTED DOLOMITES SUITABILITY FOR USE AS A FILLER IN NITROGEN FERTILIZERS

**Abstrakt:** Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rodzaju zastosowanego wypełniacza na procesy zachodzące podczas ogrzewania mieszanek nawozowych na bazie azotanu(V) amonu. Analizowane próbki sporządzone były poprzez dokładne utarcie azotanu(V) amonu z wybranym surowcem węglanowym o uziarnieniu < 125 µm. Skład mieszanek dobrano tak, aby uzyskać w nich typową dla saletrzaków zawartość azotu całkowitego na poziomie 27,5% mas. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termogravimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że poszczególne wypełniacze w różnym stopniu stabilizują azotan(V) amonu, podwyższając temperaturę, w której następuje jego rozkład i tym samym wpływając na bezpieczeństwo otrzymanych nawozów. Reaktywność wybranych wypełniaczy w głównej mierze zdaje się zależeć od stosunku zawartości węglanu wapnia do węglanu magnezu w surowcu.

**Słowa kluczowe:** azotan amonu, saletrzak, analiza termiczna

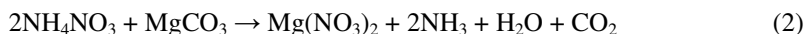
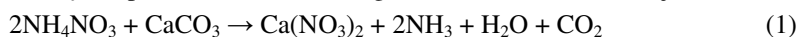
Azot jest jednym z najważniejszych makroelementów koniecznych do rozwoju roślin. W związku z tym nawozy zawierające ten składnik odżywczy stanowią niezbędny element współczesnego zrównoważonego rolnictwa. Wśród obecnie stosowanych preparatów wyróżnić można m.in. saletrę amonową, saletrzaki, mocznik oraz roztwory saletrzano-mocznikowe (RSM). Azot w tych nawozach występuje w różnych formach, z których najbardziej przyswajalną jest azotanowa  $\text{NO}_3^-$ . Forma amonowa  $\text{NH}_4^+$  musi ulec nitryfikacji, zanim zawarty w niej azot zostanie efektywnie wykorzystany przez rośliny. Dlatego też preparaty zawierające azotan amonu stanowią najlepsze źródło tego makroelementu. Połowa azotu dostarczana w postaci tej soli jest dostępna dla roślin praktycznie bezpośrednio po aplikacji, druga część charakteryzuje się zaś opóźnionym działaniem. Dzięki temu pobór makroelementu jest równomiernie rozłożony w czasie [1]. Saletra amonowa, której dominującym składnikiem jest azotan amonu, może jednak nadmiernie zakwaszać glebę [2]. Znacznie lepszymi nawozami, o mniejszej uciążliwości względem środowiska, są saletrzaki o zawartości azotu ogólnego do 28% mas., które oprócz azotanu amonu zawierają odpowiednio dobrany wypełniacz [3]. Do tych celów stosuje się różnego rodzaju minerały węglanowe, głównie dolomity, ale także wapnienie czy anhydryt. Zakwaszenie gleby po aplikacji takiego nawozu jest mniejsze, a dodatkowo wzbogacona jest ona w takie pierwiastki, jak wapń i magnez [4].

Dodatek wypełniacza ma również na celu stabilizację zawartego w nawozie azotanu amonu. Związek ten w podwyższonej temperaturze lub pod naciskiem może ulec

<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, Jarnottówek, 15-17.10.2014

gwałtownemu egzotermicznemu rozkładowi, a w skrajnym przypadku nawet detonacji [5]. Dodatkowo stabilność azotanu amonu mogą obniżyć różne zanieczyszczenia, spośród których najgroźniejsze są chlorki, kwasy oraz wiele związków organicznych [6-8]. Ta właściwość azotanu amonu była przyczyną licznych katastrof, zarówno przypadkowych, jak i zamierzonych [5, 9]. Minerale węglanowy w warunkach rozkładu azotanu amonu reaguje z nim, prowadząc do powstania amoniaku, zgodnie z równaniami reakcji:



Amoniak silnie inhibuje zachodzące w nawozie procesy, niepożądane z punktu widzenia bezpieczeństwa. Ponadto, odpowiedni wypełniacz może korzystnie wpływać na właściwości fizykomechaniczne nawozu, takie jak twardość granul, ich porowatość czy gęstość nasypowa produktu. Skuteczny wypełniacz powinien więc być reaktywny względem azotanu amonu w sytuacji zagrożenia. Na etapie produkcji powinien on jednak przereagować w jak najmniejszym stopniu, jednocześnie zachowując odpowiedni skład nawozu i nadając mu pożądane właściwości fizyczne [10, 11]. Z tego względu nie każdy węglan nadaje się do tych celów, a dobór odpowiedniego wypełniacza wymaga wiedzy, doświadczenia oraz badań wstępnych.

## Metodyka badań

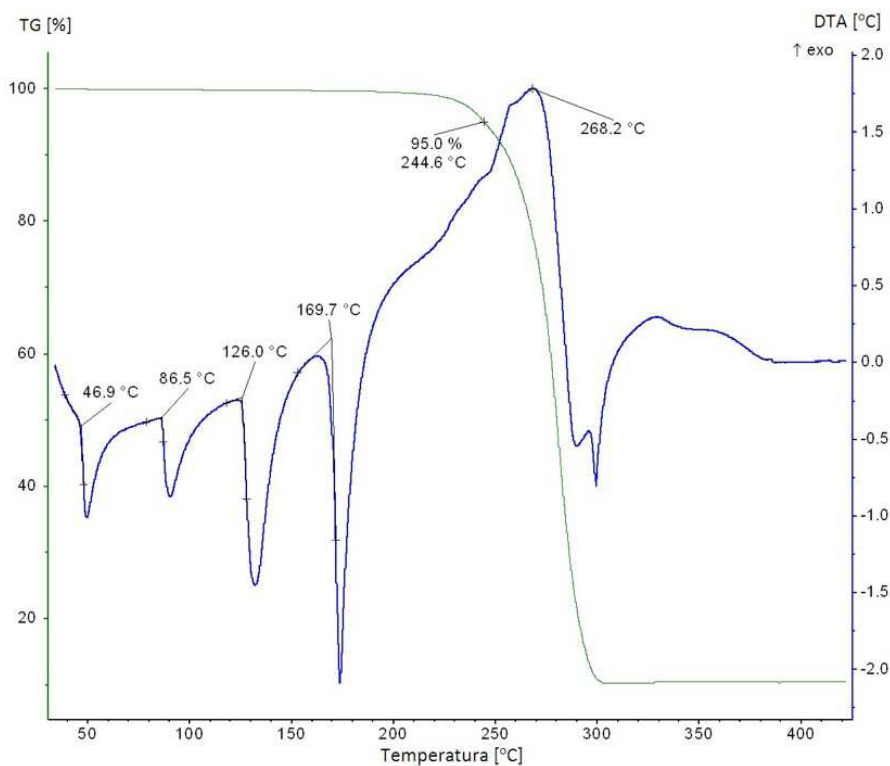
Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rodzaju surowca węglanowego na jego przydatność do zastosowania jako wypełniacz w nawozach azotowych typu saletrzak. W badaniach zastosowano azotan(V) amonu czystości nawozowej, pobrany bezpośrednio za węzłem neutralizacji, dostarczony przez jednego z krajowych producentów nawozów azotowych. Zastosowanymi wypełniaczami były trzy surowce węglanowe o zróżnicowanym składzie podanym w tabeli 1 i uziarnieniu < 125 µm, pochodzące z wybranych złóż krajowych i zagranicznych. Typ wypełniacza określono zgodnie z klasyfikacją wg Frolovej [12]. Skład mieszanek nawozowych dobierano tak, aby za każdym razem uzyskać w nich zawartość azotu całkowitego typową dla saletrzaków, tj. 27,5% mas. Mieszanki przed pomiarem ucierano dokładnie w młynku w celu ich homogenizacji. Badania wykonano z wykorzystaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Zastosowano analizator termiczny STA 449 F3 z termowagą oraz spektrometr masowy QMS 403 C firmy Netzsch. Z przygotowanych mieszanek pobierano próbki o masie 127±0,5 mg, tak aby zawierały one zawsze 100 mg azotanu(V) amonu. Następnie próbki umieszczano w tyglu z tlenku glinu o pojemności 0,3 cm<sup>3</sup> i ogrzewano każdorazowo do temperatury 450°C z szybkością grzania 5°C/min w atmosferze powietrza syntetycznego o łącznym przepływie 60 cm<sup>3</sup>/min. Każdy pomiar poprzedzony był wygrzaniem tygla do 600°C w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń fabrycznych oraz korekcją do 500°C w celu kompensacji efektów termicznych związków z charakterystyką tygla. Przed każdą korekcją i pomiarem właściwym komora pieca była trzykrotnie opróżniana z gazów i napełniana powietrzem syntetycznym. W ten sam sposób, do celów porównawczych, zbadano również próbkę azotanu amonu o masie 100 mg bez dodatku wypełniacza. Wyniki analizowano z wykorzystaniem profesjonalnego oprogramowania dostarczonego przez producenta urządzeń pomiarowych.

Tabela 1  
Rodzaj i skład wypełniaczy zastosowanych do sporządzenia badanych mieszanek nawozowych typu saletrzakTable 1  
The type and composition of fillers used for preparation of tested CAN type fertilizer mixtures

Wypełniacz	Typ	CaO [% mas.]	MgO [% mas.]
W1	Dolomit	30,65	21,80
W2	Dolomit wapienny	39,61	13,38
W3	Wapień dolomityczny	54,01	1,11

### Omówienie wyników badań

Wynik analizy termicznej azotanu(V) amonu bez dodatku wypełniacza przedstawiono na rysunku 1.

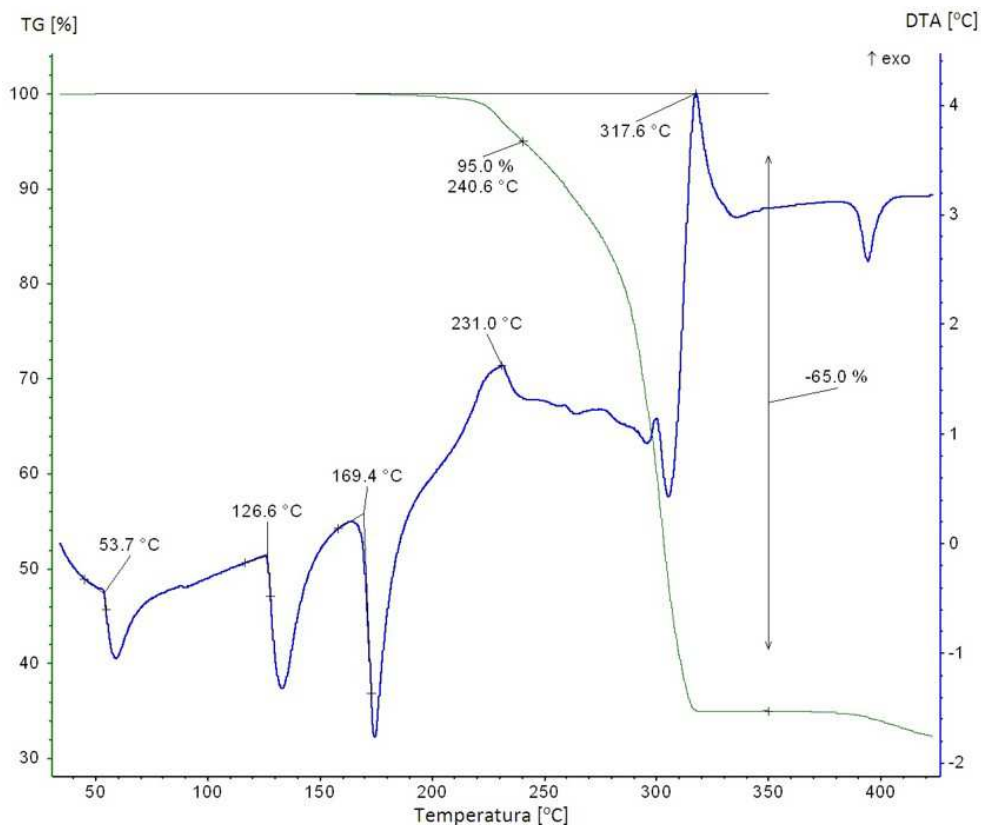


Rys. 1. Wynik pomiaru DTA-TG próbki azotanu(V) amonu czystości nawozowej

Fig. 1. The result of DTA-TG measurement of fertilizer grade ammonium nitrate sample

W miarę ogrzewania azotan amonu ulegał charakterystycznym dla tego związku endotermicznym przemianom fazowym w temperaturze: 46,9, 86,5, 126,0 oraz 169,7°C z jednoczesnym topnieniem. W zakresie 220-300°C nastąpił natomiast egzotermiczny

rozkład azotanu amonu, któremu towarzyszył wyraźny ubytek masy próbki. Reakcja osiągnęła maksimum szybkości w temperaturze bliskiej 268°C. Kształt krzywej DTA może sugerować autokatalityczność zaobserwowanego procesu, przyspieszanego przez powstające w reakcji produkty rozkładu azotanu amonu. Analiza wyników spektrometrii mas potwierdziła obecność w fazie gazowej H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>O.

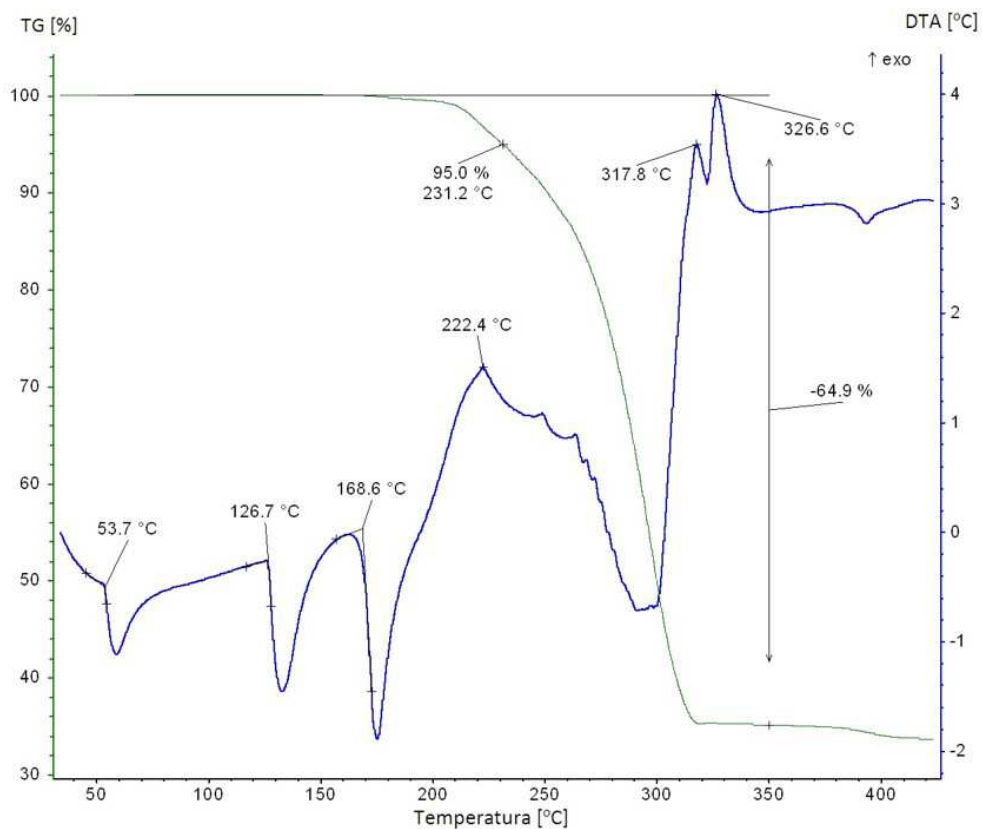


Rys. 2. Wynik pomiaru DTA-TG próbki saletrzaku zawierającego wypełniacz W1

Fig. 2. The result of DTA-TG measurement of CAN sample containing W1 filler

Zawartość wybranych wypełniaczy w nawozie wyraźnie wpłynęła na charakter i przebieg poszczególnych przemian zachodzących w azotanie amonu. Dodatek wypełniacza W1 (rys. 2) oraz wypełniacza W2 (rys. 3) wywołał podobny efekt. W obu przypadkach temperatura pierwszej z obserwowanych przemian fazowych, tj. ze struktury IV w III, uległa podwyższeniu o niecałe 7°C. Ze względu na to, że przemianę tę towarzyszy zmiana objętości struktury krystalicznej, oscylowanie wokół temperatury tej przemiany może powodować pękanie granул oraz generowanie porowatości zwiększającej podatność nawozu na detonację. Przesunięcie tej przemiany poza zakres temperatury typowy dla transportu i magazynowania nawozu jest pożądanym zarówno z punktu widzenia

bezpieczeństwa, jak i jakości produktu. Druga z przemian fazowych, występująca w okolicy 86°C, uległa zanikowi w zbadanych saetrzakach. Brak tej przemiany jest charakterystyczny dla saetry o niskiej wilgotności. Prawdopodobnie dodane wypełniacze pochłonęły część wody z azotanu amonu, wywołując wyżej opisany efekt. Temperatura przemiany fazowej II → I oraz temperatura topnienia praktycznie nie uległy zmianie w przypadku dwóch pierwszych saetrzaków.

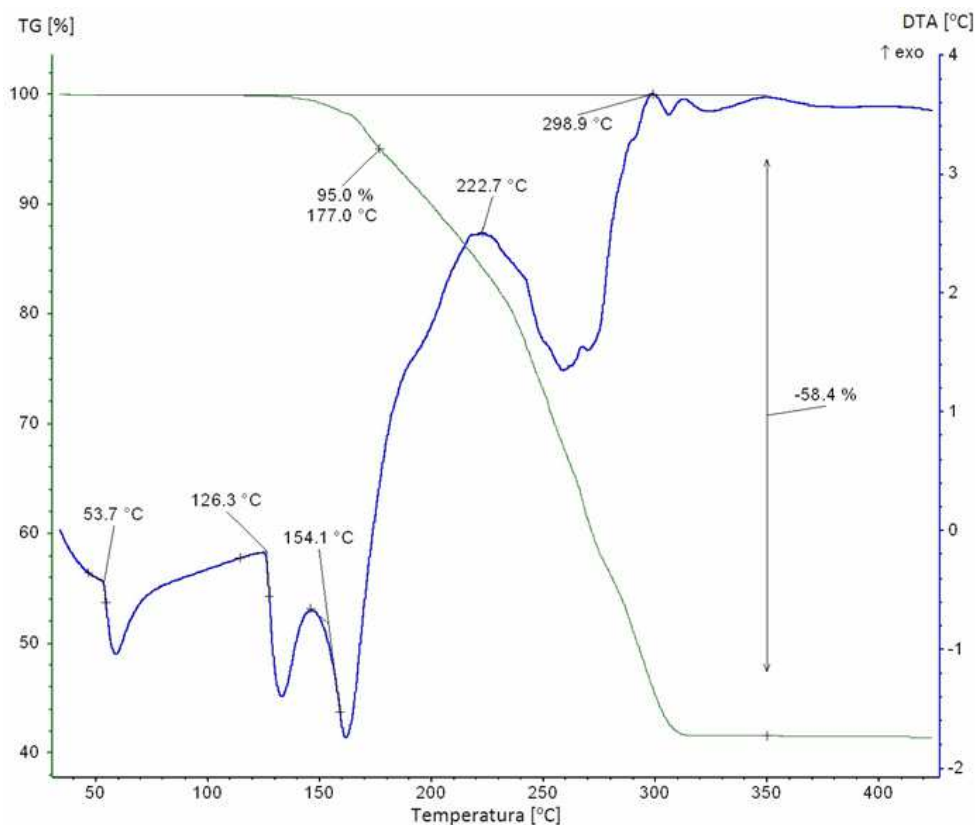


Rys. 3. Wynik pomiaru DTA-TG próbki saetrzaku zawierającego wypełniacz W2

Fig. 3. The result of DTA-TG measurement of CAN sample containing W2 filler

Powyżej 200°C można zaobserwować, jak to pokazano na rysunkach 2 i 3, stopniowy wzrost na krzywej DTA aż do temperatury 231°C w przypadku saetrzaku z wypełniaczem W1 oraz 222°C dla nawozu zawierającego dolomit W2. Następnie widoczny jest początek gwałtownej przemiany endotermicznej związanej z reakcjami wypełniacza z azotanem amonu, zgodnie z równaniami reakcji (1) i (2). Wydzielający się w tych reakcjach amoniak powoduje spowolnienie rozkładu azotanu amonu, w związku z czym silny efekt egzotermiczny widoczny jest dopiero powyżej 300°C. Ubytek masy do temperatury 350°C w przypadku dwóch pierwszych próbek jest taki sam i wynosi 65%.

Trzeci saletrzak, zawierający dodatek wapienia W3 (rys. 4), do temperatury 140°C zachowuje się podobnie jak dwie wcześniejsze próbki. Efekt endotermiczny związany z topnieniem azotanu amonu zaczyna się jednak w tym przypadku w temperaturze niższej o ponad 15°C. Towarzyszy temu widoczny ubytek masy. Taki przebieg krzywych DTA oraz TG związany jest prawdopodobnie z jednoczesnym topnieniem azotanu amonu oraz jego endotermicznymi reakcjami z wypełniaczem. Analiza produktów gazowych sugeruje, że jednocześnie powyżej 150°C rozpoczyna się powolny rozkład części azotanu amonu. Całkowity ubytek masy do 350°C jest w przypadku tego saletrzaku mniejszy o 7% w porównaniu z próbkami z wypełniaczami W1 oraz W2.



Rys. 4. Wynik pomiaru DTA-TG próbki saletrzaku zawierającego wypełniacz W3

Fig. 4. The result of DTA-TG measurement of CAN sample containing W3 filler

Z analizy DTA-TG-MS przygotowanych próbek wynika, że w każdym z trzech przypadków zaszły reakcje pomiędzy zawartym w mieszaninie azotanem amonu a dodanym wypełniaczem węglanowym. Temperatura początku tych przemian oraz ich intensywność były jednak zróżnicowane. W wyniku zachodzących reakcji wydzielają się znaczne ilości produktów małowcząsteczkowych, co powodowało obniżenie temperatury początku ubytku

masy próbki w porównaniu z azotanem amonu bez dodatków. Jako wskaźnik reaktywności wybranych wypełniaczy przyjęto więc temperaturę, w której obserwuje się wyraźny ubytek masy. Przyjęto wartość 95% dla krzywej TG. Dla czystego azotanu amonu temperatura ta wynosi 244,6°C, dla mieszanki z wypełniaczem W1 240,6°C, dla saletrzaku z dolomitami W2 231,2°C, natomiast dla próbki z wypełniaczem W3 177,0°C. Widoczne jest, że wypełniacze o wyższym stosunku zawartości CaO/MgO są bardziej reaktywne. Oddziaływanie wypełniacza z azotanem amonu w sytuacji zagrożenia jest pożądane, zatem jego reaktywność powinna być znacząca. Nie może on jednak reagować na etapie produkcji nawozu, tj. poniżej 180-190°C. Wynika z tego, że wypełniacz W3 może być zbyt reaktywny, aby mógł być wykorzystany do produkcji saletrzaku. Gazy powstające w wyniku jego oddziaływania z azotanem amonu na etapie mieszania mogą doprowadzić do powstawania porowatych granul o niekorzystnych właściwości fizycznych i zmienionym składzie. Dolomity W1 oraz W2 wykazują korzystny wpływ na azotan amonu i powinny nadawać się do zastosowania jako wypełniacze w nawozach azotowych.

## Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że wybrane wypełniacze węglanowe wpływają na stabilność termiczną azotanu amonu w zróżnicowanym stopniu. Ich dodatek pozwala na podwyższenie temperatury przemiany fazowej, która może stanowić problem podczas magazynowania i transportu saletrzaku. Przede wszystkim jednak wypełniacze w podwyższonej temperaturze reagują endotermicznie z azotanem amonu, ograniczając generowany strumień ciepła oraz prowadząc do powstania amoniaku, który opóźnia rozkład nawozu. Reaktywność danego wypełniacza zdaje się zależeć od stosunku zawartości CaO/MgO w mineralu. Zbyt mała reaktywność może nie być wystarczająca, aby uchronić azotan amonu przed rozkładem. Za duża reaktywność może zaś powodować problemy podczas produkcji nawozu. Z tego względu najlepszym spośród zbadanych wypełniaczy wydaje się być dolomit W2. Wypełniacz W1 również wywiera korzystny wpływ na azotan amonu. Wapień W3 jest natomiast zbyt reaktywny, aby można go było stosować w produkcji saletrzaków.

## Literatura

- [1] Recous S, Machet JM, Mary B. *Plant Soil*. 1992;144:101-111. DOI: 10.1007/BF00018850.
- [2] Juo ASR, Dabiri A, Franzluebbers K. *Plant Soil*. 1995;171:245-253. DOI: 10.1007/BF00010278.
- [3] Brentrup F, Küsters J, Kuhlmann H, Lammel J. *Europ J Agronomy*. 2001;14:221-233. DOI: 10.1016/S1161-0301(00)00098-8.
- [4] Higgins S, Morrison S, Watson CJ. *Soil Use Manage*. 2012;28:62-69. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2011.00380.x.
- [5] Oxley JC, Smith JL, Rogers E, Yu M. *Thermochim Acta*. 2002;384:23-45. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00775-4.
- [6] Li XR, Koseki H. *Process Saf Environ Prot*. 2005;83(B1):31-37. DOI: 10.1205/psep.04060.
- [7] Sun J, Sun Z, Wang Q, Ding H, Wang T, Jiang C. *J Hazard Mater*. 2005;B127:204-210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.028.
- [8] Popławski D, Hoffmann J, Grzesiak D, Kędzior R, Hałat A, Falewicz P. *Przem Chem*. 2013;92(12):2158-2161.
- [9] Dechy N, Bourdeaux T, Ayrault N, Kordek MA, Le Coze JC. *J Hazard Mater*. 2004;111:131-138. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.039.
- [10] Kaljuvee T, Edro E, Kuusik R. *J Therm Anal Cal*. 2008;92:215-221. DOI: 10.1007/s10973-007-8769-1.

- [11] Biskupski A, Myka A, Borowik M, Malinowski P. *Przem Chem.* 2013;92(7):1341-1345.
- [12] Bissell HJ, Chilingar GV. *Classification of Sedimentary Carbonate Rocks* (chapter 4). In: Chilingar GV, Bissell HJ, Fairbridge RW, editors. *Carbonate Rocks, Origin, Occurrence and Classification*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company; 1967.

## EVALUATION OF SELECTED DOLOMITES SUITABILITY FOR USE AS A FILLER IN NITROGEN FERTILIZERS

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

**Abstract:** The aim of the study was to determine the effect of used filler type on the processes taking place during the heating of fertilizer mixtures based on ammonium nitrate. The analyzed samples were prepared by thorough grinding of ammonium nitrate with selected carbonate material with a grain size  $< 125 \mu\text{m}$ . Mixtures composition was adjusted to obtain typical for CAN type fertilizers nitrogen content, *ie* 27.5% by mass. The tests were conducted using a differential thermal analysis coupled with thermogravimetry and mass spectrometry (DTA-TG-MS). Based on the results it can be concluded that different fillers in various degrees stabilize ammonium nitrate, increasing the temperature at which the decomposition occurs and thus affecting the safety of obtained fertilizers. Reactivity of selected fillers seems to depend mainly on the ratio of calcium carbonate to magnesium carbonate content in the mineral.

**Keywords:** ammonium nitrate, CAN, thermal analysis