

Krystyna HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹, Sławomir RYBARSKI¹ i Józef HOFFMANN¹

BADANIA NAD CZĘŚCIOWYM ROZKŁADEM FOSFORYTU (METODĄ PAPR) Z ZASTOSOWANIEM KWASU SIARKOWEGO I FOSFOROWEGO

INVESTIGATION ON THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PROCESS BY PARTIAL ACIDULATION (PAPR METHOD) USING SULFURIC AND PHOSPHORIC ACID

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań nad wpływem różnych czynników, przy częściowym rozkładzie surowca fosforowego, na zawartość fosforu w produkcie nawozowym. Uwzględniono wpływ rodzaju, stężenia i ilości kwasu mineralnego oraz uziarnienia surowca na zawartość poszczególnych form fosforanów oznaczonych zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 13.10.2003 r. w sprawie nawozów dotyczącym metod badań zawartości fosforanów w nawozach sztucznych.

Słowa kluczowe: fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), kwasy mineralne, nawozy fosforowe, fosforany przyswajalne

Do jednych z najczęściej stosowanych nawozów należą nawozy fosforowe, głównie superfosfaty - pojedynczy i potrójny zależnie od zastosowanej technologii. Tradycyjnym i głównym źródłem fosforu do produkcji nawozów fosforowych są kopaliny zawierające fosfor, różniące się między sobą zawartością tego pierwiastka, najczęściej wyrażaną w przeliczeniu na % mas. P_2O_5 . Produkcja nawozów superfosfatowych polega na rozkładzie surowca fosforowego z użyciem kwasu mineralnego - najczęściej siarkowego lub fosforowego, rzadziej - azotowego. W wyniku rozkładu surowca fosforowego z użyciem kwasu fosforowego otrzymuje się superfosfat potrójny, natomiast w wyniku traktowania fosforytu kwasem siarkowym otrzymuje się superfosfat pojedynczy. Superfosfat potrójny ma większą zawartość fosforu, ponieważ część tego pierwiastka jest wnoszona do nawozu wraz z kwasem fosforowym. W zależności od ilości kwasu rozkład może być całkowity lub częściowy. Gdy ilość kwasu jest stechiometryczna do zawartości fosforu w surowcu, otrzymuje się nawozy superfosfatowe, natomiast w wyniku reakcji surowca fosforowego z mniejszą niż stechiometryczną ilością kwasu produkowane są fosforyty częściowo rozłożone [1]. Produkcja nawozów fosforowych uzależniona jest od możliwości wydobycia oraz cen surowców fosforowych. Strategicznym dostawcą fosforytów dla Polski jest Maroko. W 2008 roku nastąpiło gwałtowne załamanie się rynkowych cen surowców fosforowych (ich cena wzrosła o około 1000%) [2]. Zmiana ta była konsekwencją ograniczenia wydobycia surowców fosforowych przez największych światowych producentów. Efektem zaistniałej sytuacji był spadek produkcji nawozów, powiązany ze wzrostem cen oraz zmniejszeniem możliwości nabywania nawozów przez rolników. Sytuacja z 2008 roku może ponownie wystąpić w gospodarce światowej, co w pełni uzasadnia konieczność poszukiwania alternatywnych, tańszych nawozów, które mogłyby być stosowane w Polsce. Obecne trendy rozwojowe w branży nawozowej

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

skupiają się nad możliwością zastosowania fosforytów częściowo rozłożonych (nawozów typu PAPR - *partially acidulated phosphate rock*) jako alternatywnego źródła fosforu w umiarkowanym klimacie Polski. Do nawozów typu PAPR zaliczane są częściowo rozłożone fosforyty oraz mieszanki superfosfatowo-fosforytowe, różniące się procesem produkcyjnym. Oba przypadki charakteryzuje niecałkowity rozkład struktury apatytowej fosforytu. Nawozy takie należą do nawozów o wydłużonym działaniu, ponieważ w swojej strukturze zawierają łatwo przyswajalne formy fosforu, które są wystarczającym źródłem fosforu w początkowym stadium wzrostu rośliny oraz formy o wydłużonym działaniu, które są rozkładane w wyniku procesów metabolicznych mikroorganizmów zachodzących w ryzosferze. Nawozy typu PAPR są w stanie przez cały okres wzrostu rośliny zapewnić jej odpowiednią, stałą dawkę fosforu. Produkty nawozowe typu PAPR są szeroko stosowane w określonych środowiskach glebowych, np. Australii, Nowej Zelandii, wykazując taką samą efektywność plonów jak superfosfaty i stanowiąc stałe, zrównoważone źródło fosforu dla gleb. Brak jest natomiast większej ilości informacji i danych naukowych na temat wytwarzania i efektywności agronomicznej nawozów typu PAPR w umiarkowanym klimacie Europy Środkowo-Wschodniej, w tym Polski [1].

Metodyka badań

Produkty nawozowe typu PAPR otrzymywane były przy użyciu stanowiska doświadczalnego wzorowanego na aparacie Atlas Syrris, wyposażonego w płytę grzejną, naczynie teflonowe z płaszczem z aluminium oraz oprogramowanie pozwalające regulować temperaturę, czas procesu oraz intensywność mieszania. Produkty nawozowe otrzymywane były przy użyciu fosforytu Tunezja o zawartości P_2O_5 około 28,5% mas. Zawartość związków fosforu w poszczególnych produktach badana była w dniu wyprodukowania oraz po 2, 4, 7, 10, 14 dniach od daty produkcji. Do zbadania wpływu uziarnienia surowca na zawartość fosforu zastosowano frakcje $125\div 160\ \mu\text{m}$ oraz $250\div 500\ \mu\text{m}$. Wpływ rodzaju kwasu na poziom związków fosforu w produkcie nawozowym badany był z użyciem kwasu siarkowego oraz fosforowego. Założono stosowanie w rozkładzie stopnie normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) równe 0,3; 0,5 oraz 0,7. Do zbadania wpływu stężenia kwasu stosowano kwas o stężeniu 65 i 75% mas. dla kwasu siarkowego oraz 62% mas. (45% P_2O_5) i 69% mas. (50% P_2O_5) dla kwasu fosforowego. Otrzymane produkty nawozowe porównywane były z preparatami odniesienia o stopniu normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) równym 1,0. Badania zawartości fosforu w produktach nawozowych prowadzone były zgodnie z dyrektywą Unii Europejskiej dotyczącą metod badań zawartości fosforanów w nawozach przy wykorzystaniu spektrofotometru Jasco V-670 i długości fali $\lambda = 430\ \text{nm}$ [3].

Wyniki badań, ich omówienie i analiza

W tabeli 1 przedstawiono parametry procesu produkcji preparatów nawozowych, a w tabeli 2 wyniki analizy fosforanów rozpuszczalnych w wodzie oraz w 2% mas. roztworze kwasu cytrynowego w odniesieniu do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych w produkcie nawozowym. Zamieszczono wykresy zależności fosforanów rozpuszczalnych w wodzie oraz 2% mas. roztworze kwasu cytrynowego dla wybranych produktów nawozowych typu PAPR oraz preparatów odniesienia otrzymanych

w procesie realizowanym przy użyciu kwasu siarkowego. Wyniki dla wybranych produktów nawozowych typu PAPR otrzymanych z użyciem kwasu fosforowego przedstawione zostały na rysunkach 1-4.

Parametry procesu produkcji preparatów nawozowych

Tabela 1

Parameters of the fertilizer formulations production process

Table 1

Uziarnienie surowca	Stężenie kwasu [% mas.]	Rodzaj kwasu	Numer produktu oraz norma stechiometryczna kwasu mineralnego
125÷160	75	siarkowy	P1($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P2($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P3($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	65	siarkowy	P4($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P5($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P6($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	75	siarkowy	P7($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P8($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P9($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	65	siarkowy	P10($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P11($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P12($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	69	fosforowy	P13($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P14($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P15($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	62	fosforowy	P16($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P17($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P18($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	69	fosforowy	P19($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P20($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P21($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	62	fosforowy	P22($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P23($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P24($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	75	siarkowy	P29($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
125÷160	65	siarkowy	P30($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	75	siarkowy	P31($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	65	siarkowy	P32($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
125÷160	69	fosforowy	P25($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
125÷160	62	fosforowy	P26($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	69	fosforowy	P27($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	62	fosforowy	P28($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)

Tabela 2

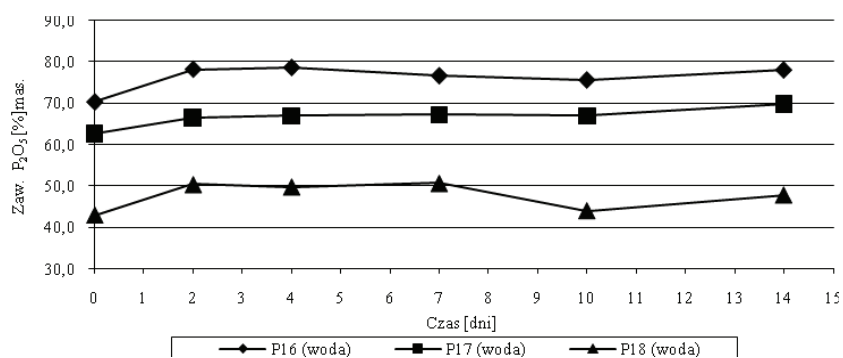
Wyniki przeprowadzonych analiz fosforanów rozpuszczalnych w wodzie oraz w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm³) względem fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych dla preparatów otrzymanych z użyciem kwasu siarkowego

Table 2

Results of water soluble phosphorus and phosphorus soluble in 2% citric acid (20 g per dm³) in comparison with phosphorus soluble in mineral acids for the products obtained using sulphuric acid

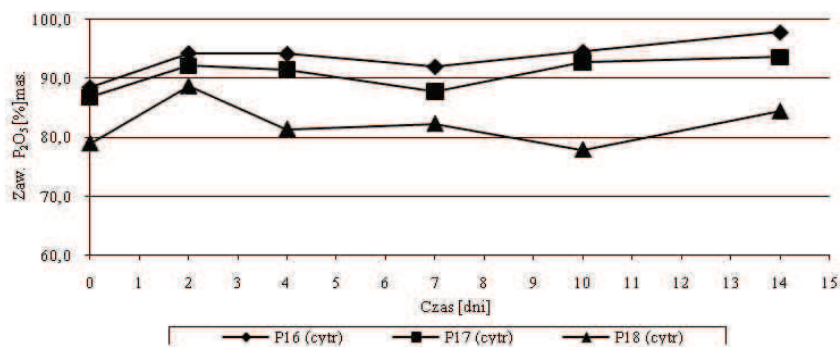
Czas [dni]	0	2	4	7	10	14	0	2	4	7	10	14
Produkt	Zawartość P ₂ O ₅ rozp. w wodzie w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]						Zawartość P ₂ O ₅ rozp. w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm ³) w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]					
P1	60,95	60,61	59,60	46,51	46,26	48,46	83,16	77,73	91,39	80,96	80,87	82,52
P2	64,26	28,65	30,60	32,00	32,95	33,49	74,50	72,83	75,30	77,44	76,97	78,76
P3	17,52	14,50	17,65	14,94	15,11	17,00	67,65	73,68	73,06	78,07	69,29	78,57
P4	20,15	16,71	18,08	16,10	18,81	17,32	79,49	79,38	78,49	78,37	76,34	71,59
P5	30,75	39,06	31,31	32,01	33,38	31,81	74,77	83,17	82,08	75,15	75,79	74,03
P6	9,13	16,36	15,25	14,26	14,55	13,77	72,29	74,09	79,12	73,50	68,78	71,15
P7	46,56	47,26	48,82	47,47	46,46	49,61	79,49	79,38	79,69	78,71	73,89	81,89
P8	30,75	39,06	37,85	34,73	34,94	34,30	74,77	83,17	75,49	78,94	77,92	77,21

Czas [dni]	0	2	4	7	10	14	0	2	4	7	10	14
Produkt	Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]						Zawartość P_2O_5 rozp. w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm^3) w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]					
	P9	9,13	16,36	19,24	19,93	18,78	18,86	72,29	74,09	70,71	72,58	65,35
P10	41,16	47,98	46,80	44,59	47,47	48,45	80,63	84,25	77,90	75,67	81,63	84,98
P11	30,89	32,08	33,10	31,84	31,53	34,39	75,50	73,53	73,17	73,23	74,58	76,98
P12	10,47	17,82	17,70	16,13	20,45	16,02	71,07	70,46	70,49	69,56	70,91	69,15
P29	74,23	70,24	69,75	75,16	73,68	74,59	96,41	93,33	90,70	96,74	94,66	93,79
P30	75,77	74,28	73,53	75,37	74,57	75,93	96,78	99,70	96,51	98,21	97,46	98,35
P31	73,15	69,63	69,62	70,37	71,50	70,51	97,71	96,22	93,65	94,16	94,68	95,68
P32	76,39	72,21	72,93	71,11	72,06	71,58	98,24	94,08	94,49	92,82	94,57	94,58



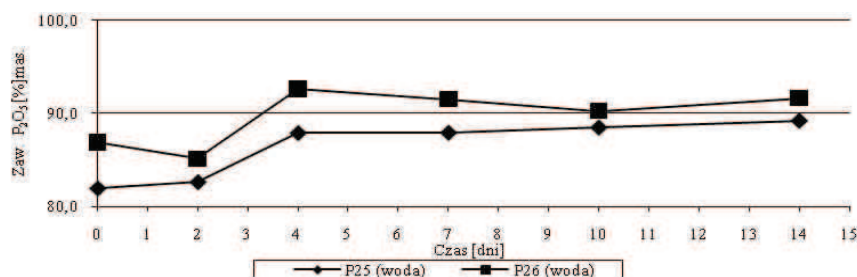
Rys. 1. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w produktach P16, P17, P18 w zależności od czasu odniesiona do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 1. Water soluble phosphorus content in P16, P17, P18 products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids



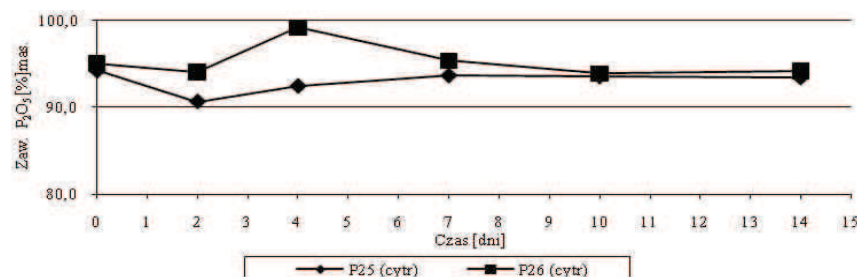
Rys. 2. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm^3) w produktach P16, P17, P18 w zależności od czasu odniesione do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 2. The content of phosphorus soluble in 2% citric acid (20 g per dm^3) in P16, P17, P18 products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids



Rys. 3. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w produktach odniesienia P25, P26 w zależności od czasu odniesione do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 3. Water soluble phosphorus content in P25, P26 reference products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids



Rys. 4. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w 2% roztworze kwasu cytrynowego w produktach odniesienia P25, P26 w zależności od czasu odniesione do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 4. The content of phosphorus soluble in 2% citric acid (20 g per dm³) in P25, P26 reference products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz dokonanego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że:

1. Produkty nawozowe typu PAPR otrzymane z zastosowaniem kwasu fosforowego przy rozkładzie fosforytu cechują się wyższą zawartością fosforu (około 40%) niż te otrzymane przy użyciu kwasu siarkowego.
2. Zmniejszenie ilości kwasu zastosowanego do rozkładu surowca fosforowego powoduje obniżenie zawartości form rozpuszczalnych w 2% roztworze kwasu cytrynowego oraz w wodzie, przy czym spadek zawartości form rozpuszczalnych w wodzie jest większy zarówno w przypadku preparatów nawozowych otrzymanych na bazie kwasu fosforowego, jak i siarkowego.
3. Brak jest znaczącego wpływu uziarnienia na zawartość fosforanów w otrzymanych próbkach.
4. Zarówno w przypadku preparatów nawozowych otrzymanych z użyciem kwasu fosforowego, jak i siarkowego niewielka zmiana stężenia kwasu (w zakresie stężeń

stosowanych w instalacjach przemysłowych, tj. około 10%) nie powoduje większych zmian zawartości poszczególnych form fosforanów.

5. Produkty nawozowe o stopniu normy stechiometrycznej PAPR równym 0,3; 0,5 i 0,7 mają mniejszą zawartość wilgoci niżeli preparaty odniesienia ($\eta_{\text{PAPR}} = 1$), ponieważ przy rozkładzie stosowane są mniejsze ilości kwasów mineralnych, a przez to także wody.
6. Preparaty otrzymane z użyciem kwasu siarkowego cechowały się wyższą zawartością fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych w porównaniu do preparatów odniesienia.
7. Technologia produkcji fosforytów częściowo rozłożonych jest korzystna z punktu widzenia ekonomiki procesu, ponieważ pozwala zredukować koszty surowców oraz koszty rozwiązań technologicznych. Jest to szczególnie ważne w produkcji nawozów opartych na rozkładzie z użyciem kwasu fosforowego, gdyż stanowi on znaczną część kosztów surowców (nawet około 80%). Parametr ten nie jest tak ważny w przypadku preparatów otrzymywanych z użyciem kwasu siarkowego.

Literatura

- [1] Grzebisz W. i Potarzycki J.: Partially acidulated phosphate rocks (PAPRs) as an alternative source of phosphorus in agriculture of Poland. [In:] New Agrochemicals and their Safe Use for Health and Environment, ed. by H. Górecki i in. Czech-Pol Trade, Prague, Brussels 2004, 86-90.
- [2] World Bank, Development Prospects Group, Development Economics Vice Presidency http://siteresources.worldbank.org/INTDAILYPROSPECTS/Resources/Pnk_0908.pdf (dostęp 15. 05. 2010 r.).
- [3] Rozporządzenie (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 21 listopada 2003, L 304, 122-134.

INVESTIGATION ON THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PROCESS BY PARTIAL ACIDULATION (PAPR METHOD) USING SULFURIC AND PHOSPHORIC ACID

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

Abstract: The results of few factors on the each form of phosphates content in the PAPR-type fertilizer preparations were presented. Type of mineral acid, its concentration, amount and fineness were taken into account. Investigation was carried out with the recommendations enclosed in Regulation (EC) No. 2003/2003 of the European Parliament and the Council on 13.10.2003 related to fertilizers, test methods for the phosphate content evaluation in fertilizers.

Keywords: partially acidulated phosphate rocks (PAPR), mineral acids, phosphate fertilizers, available phosphorus