

Jakub SKUT<sup>1</sup>, Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Józef HOFFMANN<sup>1</sup>, Jakub ZMUDA<sup>1</sup>  
i Aleksandra PIETRZAK<sup>1</sup>

## BADANIE DOSTĘPNOŚCI WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH Z PRODUKTÓW ROZKŁADU SUROWCÓW FOSFOROWYCH TECHNIKĄ PAPR

### ASSESSMENT OF AVAILABILITY OF SELECTED HEAVY METALS IN THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PRODUCTS USING PAPR TECHNIQUE

**Abstrakt:** Celem pracy była ocena wpływu stopnia normy stechiometrycznej PAPR ( $\eta_{PAPR}$ ) na zawartość wybranych metali ciężkich: kadmu (Cd) oraz cynku (Zn) w produktach nawozowych otrzymywanych techniką PAPR. Dokonano także oceny zależności pomiędzy rodzajem zastosowanego kwasu mineralnego w reakcji rozkładu surowca fosforowego a zawartością wybranych zanieczyszczeń w produktach nawozowych typu PAPR. Testy przeprowadzono dla produktów nawozowych otrzymanych w modułowym reaktorze laboratoryjnym typu Atlas (Syrris Ltd.) poprzez rozkład fosforytów: Zin (lokalizacja: Izrael) i Maroko II (lokalizacja: Maroko) z zastosowaniem kwasów fosforowego ( $H_3PO_4$ ) lub siarkowego ( $H_2SO_4$ ). Na potrzeby zaplanowanych badań wykorzystano procedurę oceny zawartości w produktach nawozowych PAPR przyswajalnych dla roślin form metali ciężkich w oparciu o ekstrakcję w 1 M HCl. Otrzymane wyniki odniesiono do całkowitej zawartości danego pierwiastka w surowcu fosforowym. Oznaczenia metali ciężkich dokonano metodą woltamperometryczną. Aparaturę pomiarową stanowiła elektroda rtęciowa Metrohm 663 VA Stand (wyposażona w elektrodę odniesienia Ag/AgCl oraz elektrodę pomocniczą z węgla szklanego), sprzężona z potencjostatem Autolab PGSTAT12. Zawartość metali ciężkich wchodzących w skład nawozów fosforowych otrzymywanych techniką PAPR jest ściśle uzależniona od zastosowanej wartości  $\eta_{PAPR}$ , a rodzaj zastosowanego w reakcji rozkładu kwasu bezpośrednio wpływa na skład pierwiastkowy produktu nawozowego.

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, kadm, cynk, fosforyty częściowo rozłożone

Stosowanie nawozów, w tym fosforowych, jest jedynym czynnikiem uzupełniającym deficyty związków odżywczych występujących w glebie, wynikających z prowadzonych działań rolniczych. Jednak ich długotrwałe stosowanie może wpływać znacznie na akumulację metali ciężkich w glebie. Związane jest to z ich występowaniem w złożach fosforytu - podstawowego surowca mineralnego używanego do wytwarzania nawozów fosforowych. W zależności od zastosowanego procesu technologicznego stężenie metali ciężkich różni się w końcowym preparacie. W przypadku produkcji superfosfatu prostego (SSP), gdzie do rozkładu struktury apatytowej stosowana jest stechiometryczna ilość kwasu siarkowego, potencjalnie całość metali ciężkich zawartych w surowcu fosforowym będzie występowała w nawozie [1]. Metale ciężkie zakumulowane w biomasie roślin po przedostaniu się do łańcucha pokarmowego zwierząt już w niewielkich stężeniach mogą powodować wiele schorzeń, np. kadm powoduje odwapnienie i deformację kości oraz zanik mięśni [2, 3]. W tym względzie alternatywą dla konwencjonalnego SSP, posiadającą korzystniejszy profil ekologiczny i ekonomiczny, wydają się być fosforyty częściowo rozłożone (PAPR - *partially acidulated phosphate rocks*). Celem pracy była ocena wpływu

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel./fax 71 320 29 94/328 29 40, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

stopnia normy stechiometrycznej PAPR ( $\eta_{PAPR}$ ) na zawartość wybranych metali ciężkich: kadmu (Cd) oraz cynku (Zn) w produktach nawozowych otrzymanych techniką PAPR.

## Materiały i metody

Nawozy fosforowe otrzymane techniką PAPR z użyciem kwasu siarkowego oraz ortofosforowego, na bazie fosforytów „Maroko II” z Afryki Północnej (MAR) oraz „Zin” z Izraela (ZIN), otrzymywane były w ramach projektu badawczego nr NN209213138 realizowanego w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych zgodnie z procedurą opisaną we wcześniejszych źródłach literaturowych [4-6]. W tabeli 1 przedstawiono dokładną charakterystykę preparatów nawozowych typu PAPR.

Tabela 1  
Charakterystyka produktów nawozowych otrzymanych techniką PAPR

Table 1  
Properties of fertilizer products obtained by PAPR technique

Typ	A		B		C		D			
Numer	1		2		3		4		5	
$\eta_{PAPR}$	0,1		0,3		0,5		0,7		1,0	
Fosforyt	MAR		ZIN		MAR		ZIN			
Uziarnienie fosforytu	125-630 $\mu\text{m}$									
Rodzaj kwasu mineralnego	$\text{H}_2\text{SO}_4$					$\text{H}_3\text{PO}_4$				
Stężenie kwasu mineralnego $C_p$ [% mas.]	70					75				
Temperatura kwasu [°C]	50									

Tabela 2  
Parametry aparatury pomiarowej

Table 2  
Parameters of measuring instrument

Zastosowana aparatura		Potencjostat AUTOLAB PGSTAT12 firmy Eco Chemie	
		Kroplowa elektroda rtęciowa 663 VA Stand firmy Metrohm	
Metoda		DPV - różnicowa pulsowa voltamperometria	
Jon oznaczanego metalu ciężkiego		$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Elektrolit		HCl 5% mas. (dla Zn dodatkowo $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1M) do pH ok. 4)	
Stężenie elektrolitu [M]		0,1	0,1
Rozmiar kropli rtęci		1 (najmniejsza - o powierzchni w przybliżeniu 0,25 $\text{mm}^2$ )	
Przygotowanie	Dozowanie azotu [s]	240	240
	Mieszanie: kondycjonowanie	Wyłączone	Wyłączone
	Potencjał depozycji [V]	-0,9	-1,25
	Czas depozycji [s]	120	120
	Mieszadło: depozycja	Wyłączone	Wyłączone
	Czas uzyskania równowagi [s]	5	5
Pomiar	Elektroda po pomiarze	Wyłączona	Wyłączona
	Czas modulacji [s]	0,04	0,04
	Czas interwału [s]	0,54	0,54
Potencjały	Potencjał początkowy [V]	-0,9	-1,25
	Potencjał końcowy [V]	-0,25	-0,85
	Potencjał krokowy [V]	0,00405	0,00405
	Amplituda modulacji [V]	0,04995	0,04995

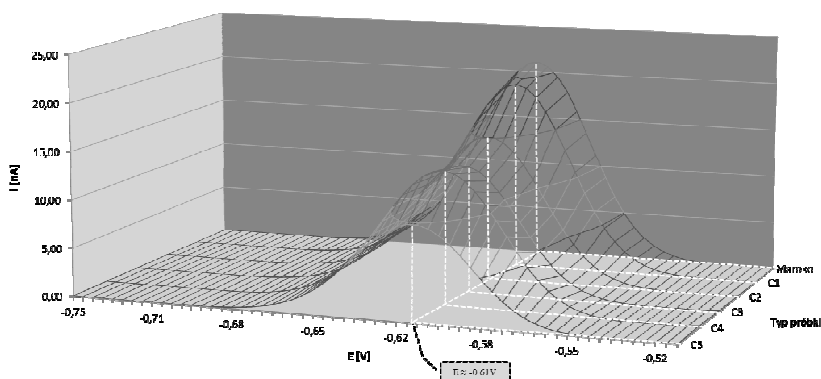
Parametry aparatury pomiarowej zastosowanej do woltamperometrycznego oznaczania zawartości wybranych metali ciężkich: Cd oraz Zn w produktach nawozowych otrzymanych techniką PAPR przedstawiono w tabeli 2.

Produkty nawozowe typu PAPR poddano w pierwszym etapie ekstrakcji przyswajalnych dla roślin form metali ciężkich w 1 M roztworze HCl wg Rinkisa [7]. Następnie analizowaną próbkę o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, zawierającą roztwór elektrolitu, odtleniono strumieniem azotu i po określonym czasie uruchamiano pomiar, zgodnie z ustawieniami programu GPES ver. 4.9. Optymalne parametry oznaczenia woltamperometrycznego ustawiono wg metody opracowanej przez Kjuusa [8]. Z otrzymanych krzywych woltamperometrycznych odczytano potencjał redukcji jonów metali [V] oraz wysokość pików [A] (wysokości odczytywano po korekcji linii bazowej). Na podstawie wysokości pików wyznaczono stężenie metali, które następnie odniesiono do całkowitej zawartości danego pierwiastka w surowcu fosforowym. Dla każdego z jonów: Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> sporządzono krzywe kalibracyjne, stosując roztwory wzorcowe. W celu łatwej konwersji odczytów woltamperometrycznych na stężenie wybranego jonu mikroelementu stosowano regresję liniową lub wykres logarytmu stężenia w funkcji potencjału.

## Wyniki

W tabeli 3 przedstawiono zawartość Cd, Zn w produktach nawozowych typu PAPR oraz ich poziom aplikacji do gleby.

Zawartość przyswajalnych form kadmu Cd dla wszystkich serii preparatów PAPR maleje wraz ze wzrostem wartości  $\eta_{PAPR}$ , przy czym różnice wartości (pomiędzy  $\eta_{PAPR} = 0,1-1,0$ ) koncentracji metali ciężkich w analizowanych próbkach, jak również ich poziomu aplikacji w glebie na jednostkę fosforu [mg/kg P] były wyższe w przypadku nawozów PAPR wytworzonych z zastosowaniem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Dla Zn tylko w przypadku preparatów PAPR pochodzących z rozkładu kwasem siarkowym zaobserwowano tendencję przeciwną.



Rys. 1. Krzywe woltamperometryczne otrzymane w oznaczeniach Cd

Fig. 1. Voltammetric curves obtained in Cd analyses

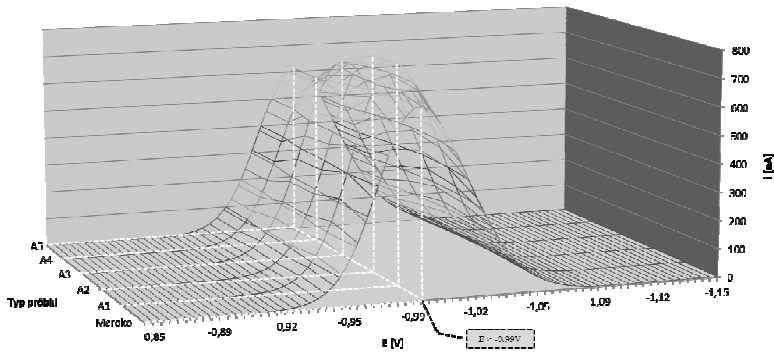
Tabela 3

Zawartość Cd, Zn w produktach nawozowych typu PAPR oraz poziom ich aplikacji do gleby

Table 3

Concentration of Cd, Zn in PAPR-type fertilizer products and their levels of application into the soil

Typ próbki	$\eta_{PAPR}$	Zawartość metali ciężkich [µg/g]		Aplikacja metali ciężkich do gleby [mg/kg P]	
		Cd	Zn	Cd	Zn
A1	0,1	29,7	725,7	222,0	5423,4
A2	0,3	26,2	858,2	235,2	7705,0
A3	0,5	29,5	848,1	274,6	7893,2
A4	0,7	21,5	783,3	214,4	7810,3
A5	1	26,1	667,2	289,4	7396,9
B1	0,1	12,9	322,3	100,2	2504,0
B2	0,3	< 1	402,2	< 1	3231,7
B3	0,5	< 1	416,1	< 1	3951,9
B4	0,7	< 1	351,1	< 1	3237,4
B5	1	8,8	344,9	100,0	3920,6
C1	0,1	27,6	745,1	168,6	4550,8
C2	0,3	21,2	783,6	119,4	4412,5
C3	0,5	18,6	716,1	94,6	3641,4
C4	0,7	19,7	770,8	105,7	4134,1
C5	1	13,8	657,7	64,4	3070,5
D1	0,1	16,6	449,6	107,7	2916,2
D2	0,3	15,3	266,3	89,7	1561,9
D3	0,5	8,9	264,8	42,1	1251,3
D4	0,7	7,8	264,8	32,4	1100,1
D5	1	6,4	343,7	25,4	1366,6
MAR - surowy	-	29,7	725,7	-	-
ZIN - surowy	-	12,7	333,4	-	-
MAR - całkowity	-	31,9	1165,7	-	-
ZIN - całkowity	-	21,7	1016,8	-	-



Rys. 2. Krzywe voltamperometryczne otrzymane w oznaczeniach Zn

Fig. 2. Voltammetric curves obtained in Zn analyses

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wykresy przebiegu zmian natężenia [A] w funkcji potencjału [V] dla przykładowych serii produktów PAPR wraz z próbką referencyjną, którą

stanowił surowy fosforyt Maroko ekstrahowany w tym samym układzie co pozostałe próbki nawozowe. Zaprezentowane krzywe dotyczą pierwiastków Cd oraz Zn.

## Wnioski

Zawartość metali ciężkich wchodzących w skład nawozów fosforowych otrzymywanych techniką PAPR jest ściśle uzależniona od zastosowanej wartości  $\eta_{PAPR}$ , a rodzaj zastosowanego w reakcji rozkładu kwasu bezpośrednio wpływa na skład pierwiastkowy produktu nawozowego. W przypadku nawozów PAPR na bazie  $H_3PO_4$  wprowadzenie do matrycy produktu dodatkowej puli  $P_2O_5$  wraz z  $H_3PO_4$  powoduje występowanie w produkcie końcowym mniejszego udziału frakcji zanieczyszczającej, pochodzącej bezpośrednio z fosforytu, który jest kluczowym czynnikiem wpływającym na skażenie nawozów fosforowych, w tym również typu PAPR, metalami ciężkimi.

Na podstawie zaobserwowanych trendów można wnioskować, że zastosowanie mieszaniny kwasów  $H_2SO_4 + H_3PO_4$  byłoby zabiegiem najbardziej uzasadnionym w procesie produkcji nawozów techniką PAPR, ponieważ gwarantowałoby zachowanie równowagi pomiędzy odpowiednią zawartością przyswajalnych form fosforanów oraz ilością metali ciężkich wnoszonych do gleby na jednostkę P.

## Podziękowania

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

## Literatura

- [1] Mortvedl J. J Fert Res. 1996;43:55-61. DOI: 10.1007/BF00747683.
- [2] Järup L. Br Med Bull. 2003;68:167-182. DOI: 10.1093/bmb/ldg032.
- [3] López Carnelo LG, Ratto de Miguez S, Marbán L. Sci Total Environ. 1997;204:245-250. DOI: 10.1016/S0048-9697(97)00187-3.
- [4] Skut J, Hoffmann K, Hoffmann J. Pol J Chem Tech. 2012;14:77-82. DOI: 10.2478/v10026-012-0088-z.
- [5] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2011;90:792-797.
- [6] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2012;91:1000-1006.
- [7] Zawartka L, Huszcza-Ciołkowska G, Szumska E. Comm Soil Sci Plant Anal. 1999;30:635-643. DOI: 10.1080/00103629909370233.
- [8] Kjus BE. Fresenius' Zeitschrift anal Chem. 1985;322:577-580. DOI: 10.1007/BF00464591.

## ASSESSMENT OF AVAILABILITY OF SELECTED HEAVY METALS IN THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PRODUCTS USING PAPR TECHNIQUE

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

**Abstract:** The aim of this study was to assess the impact of the degree of the PAPR stoichiometric norm ( $\eta_{PAPR}$ ) on the content of heavy metals: cadmium (Cd) and zinc (Zn) in the fertilizer products produced by PAPR technique. Moreover, the correlation between the type of mineral acid used in the phosphate rock dissolution reaction, and the content of impurities in the selected type of PAPR-type fertilizer products was investigated. The tests were conducted for fertilizers obtained in the Atlas modular laboratory reactor (Syrris Ltd.) by phosphate rock acidulation: Zin (location: Israel) and Morocco II (Location: Morocco) using phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) or sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ). For the purposes of the planned studies the procedure for analysis of available form of

heavy metals was applied on the basis of extraction in 1M HCl. The results were compared to the total content of the particular element in the phosphate rock. Determination of heavy metals was carried out using voltammetric method. Measuring apparatus was consisted of a mercury electrode Metrohm 663 VA Stand (equipped with a reference electrode Ag/AgCl and the glassy carbon counter electrode) coupled with a potentiostat Autolab PGSTAT12. The content of heavy metals contained in the phosphate fertilizers produced by PAPR technique strongly depends on the applied  $\eta_{\text{PAPR}}$  values, and the type of acid used in the dissolution reaction directly affects the elemental composition of the fertilizer product.

**Keywords:** heavy metals, cadmium, zinc, partially acidulated phosphate rocks