

Jakub SKUT<sup>1</sup>, Maciej ROLEWICZ<sup>1</sup>, Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup> i Józef HOFFMANN<sup>1</sup>

## BADANIA DYNAMIKI ZAWARTOŚCI WOLNYCH KWASÓW MINERALNYCH W CZASIE CYKLU PRODUKCYJNEGO NAWOZÓW TYPU PAPR

### EXAMINATION OF DYNAMICS OF FREE MINERAL ACIDS CONTENT DURING MANUFACTURING PROCESS OF PAPR-TYPE FERTLIZERS

**Abstrakt:** Fosforyty częściowo rozłożone (*partially acidulated phosphate rock* - PAPR) stanowią odrębną grupę nawozów fosforowych. Nawozy typu PAPR powstają w wyniku reakcji fosforytów z niestechiometryczną, względem reakcji rozkładu fluoroapatytu zawartego w fosforycie, ilością kwasu mineralnego. Obecnie w obliczu zagrożenia stabilności cen surowców fosforowych oraz ograniczonych zasobów wydobywalnych fosforytów o dużej zawartości  $P_2O_5$  ich znaczenie przemysłowe znacznie wzrosło. Produkty nawozowe typu PAPR zawierają formy fosforu w postaci przyswajalnej dla roślin oraz trudno rozpuszczalne, stanowiące bufor związków fosforu uwalnianych w wyniku procesów metabolicznych mikroflory gleby. Niewątpliwą zaletą tego rodzaju nawozów jest fakt, że do ich produkcji można wykorzystać fosforyty o małej zawartości  $P_2O_5$ , co jest niemożliwe w przypadku produkcji konwencjonalnych nawozów superfosfatowych. Celem badań była analiza dynamiki zawartości wolnych kwasów w otrzymanych preparatach typu PAPR względem ich zastosowania w produktach handlowych dostępnych na polskim rynku. Parametrami produkcyjnymi, które ulegały modyfikacji, były: rodzaj stosowanego kwasu i jego stężenie, stopień normy stechiometrycznej PAPR ( $\eta_{\text{PAPR}}$ ), uziarnienie fosforytu użytego do produkcji. Badania polegały na oznaczeniu ilości wolnych kwasów w produkcie zarówno bezpośrednio po zakończeniu procesu produkcji, jak i podczas dojrzwiania nawozu odpowiednio po czasie 2, 4, 7, 10 i 14 dni. Wolne kwasy poddano ekstrakcji z zastosowaniem zmodyfikowanej metody „acetonowej”. Oznaczenie wykonano za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem NaOH.

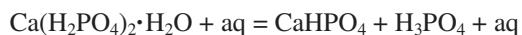
**Słowa kluczowe:** fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), wolne kwasy, nawozy fosforowe, fosforany przyswajalne

W związku ze znaczącą (sięgającą nawet 1000%) podwyżką cen surowców do produkcji nawozów fosforowych pomiędzy II połową 2007 a początkiem 2009 roku wzrosła rola nawozów zawierających częściowo rozłożone fosforyty [1]. Jest to uzasadnione choćby ze względu na fakt, że roczne zużycie nawozów fosforowych oscyluje w granicach 35 mln ton  $P_2O_5$  oraz zmniejszającą się ilością złóż wydobywanych fosforytów o odpowiedniej zawartości  $P_2O_5$ . Największe złoża fosforytów znajdują się w Maroku i Chinach, które są też ich największym producentem. Polska nie odgrywa żadnej roli w wydobywaniu, ale jest znaczącym producentem nawozów. Polska produkcja stanowi 1,5% produkcji światowej, ponadto Polska należy do 10 krajów UE, w których ogólne zużycie nawozów mineralnych (100÷150 kg/ha UR) jest największe [2]. Większość polskich producentów nawozów fosforowych deklaruje wykorzystywanie częściowo rozłożonych fosforytów do produkcji nawozów. Nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*) są interesujące z punktu widzenia ich zastosowania w przemyśle, ponieważ do ich produkcji można zastosować fosforyty o zawartości  $P_2O_5$  nawet poniżej 20% mas., podczas gdy do produkcji superfosfatów zalecane są zawartości ok. 30% mas. [3]. Aspekt ekonomiczny jest bardzo silnym atutem nawozów typu PAPR.

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

Nawozy typu PAPR są to nawozy powstałe w wyniku reakcji fluoroapatytu zawartego w fosforycie z niestechiometryczną ilością kwasu mineralnego (najczęściej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [3]. Produkty otrzymane w ten sposób zawierają formy fosforu w postaci przyswajalnej dla roślin oraz trudno rozpuszczalne, stanowiące bufor związków fosforu uwalnianych w wyniku procesów metabolicznych mikroflory gleby [4]. W nawozach typu PAPR zawartość form fosforu rozpuszczalnych w wodzie powinna wynosić co najmniej 40% deklarowanej zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$ , zaś dla superfosfatów ten wskaźnik powinien wynosić co najmniej 93% [5]. Fosforyty częściowo rozłożone zawierają w zależności od stopnia normy stechiometrycznej PAPR różne zawartości łatwo przyswajalnych fosforanów. Korzystnym aspektem wytwarzania nawozów fosforowych typu PAPR jest niskie zużycie kwasów podczas procesu produkcji oraz redukcja kosztów surowców ze względu na możliwość wykorzystania złóż o małej zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Przez pojęcie wolne kwasy rozumiany jest tu kwas fosforowy, który powstaje w wyniku następującej reakcji:



Wolny kwas fosforowy jest niezbędny w trakcie procesu dojrzewania, czyli wzbogacania produktu w łatwo przyswajalne formy fosforu po zakończeniu reakcji w reaktorze. Dojrzewanie jest procesem trwającym kilka tygodni, jednak jest najbardziej dynamicznym w ciągu pierwszych kilkunastu godzin od zakończenia reakcji. Ważnym elementem procesu produkcyjnego wpływającego na zawartość wolnych kwasów w produkcie nawozowym jest odpowiedni dobór stopnia normy stechiometrycznej PAPR [3].

### Materiały i metody

Celem badań była analiza dynamiki zawartości wolnych kwasów w otrzymanych preparatach typu PAPR względem ich zastosowania w produktach handlowych dostępnych na polskim rynku. Parametrami produkcyjnymi, które ulegały modyfikacji, były:

- rodzaj stosowanego kwasu i jego stężenie (kwas siarkowy o stęż. 65 i 75% mas. oraz kwas fosforowy o stęż. 62 i 69% mas. lub w przeliczeniu na % mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  odpowiednio 45 i 50%);
- stopień normy stechiometrycznej PAPR ( $\eta_{\text{PAPR}} = 0,3; 0,5; 0,7; 1$ );
- uziarnienie fosforytu użytego do produkcji (frakcje: 125÷160 oraz 250÷500  $\mu\text{m}$ ).

Do badań zastosowano fosforyt „Tunezja” o zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  równej 28,5% mas. Badania polegały na oznaczeniu ilości wolnych kwasów w produkcie zarówno bezpośrednio po zakończeniu procesu produkcji, jak i podczas dojrzewania nawozu odpowiednio po czasie 2, 4, 7, 10 i 14 dni. Produkcję preparatów przeprowadzano w reaktorze periodycznym Atlas Syrris wyposażonym w reakcyjne naczynie teflonowe z płaszczem z aluminium, posiadającym możliwość automatycznego sterowania takimi parametrami procesu, jak temperatura, intensywność mieszania i czas reakcji, w którym mieszano 80 g fosforytu z odpowiednią, dla przyjętego stopnia normy stechiometrycznej PAPR, ilością kwasu podgrzanego uprzednio do temp. 85°C. Po 5 min praca reaktora była zatrzymywana, a otrzymany produkt poddany analizie chemicznej. Oznaczenie składu przeprowadzano zmodyfikowaną metodą „acetonową” [6]. Próbkę produktu o masie ok. 1 g była wytrząsana przez 1 h w 25  $\text{cm}^3$  mieszaniny rozpuszczalników organicznych, w której skład wchodziły aceton oraz 1,4-dioksan zmieszane w stosunku objętościowym

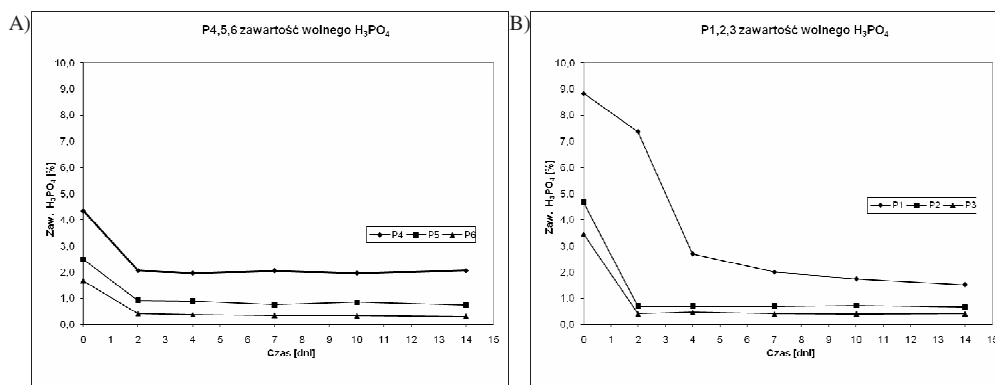
wynoszącym 1:1. Następnie próbka została przesączona i przemyta na sączku acetonem. Przesącz miareczkowano 0,1 N roztworem mianowanym NaOH. Miareczkowanie odbywało się dwustopniowo, pierwszy etap wobec czerwieni metylowej w celu oznaczenia kwasu siarkowego i pierwszego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego. Drugi etap miareczkowania odbywał się względem fenoloftaleiny, w tym etapie wykrywano jony hydroniowe pochodzące z drugiego i trzeciego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego. Jako punkt odniesienia dla obiektów badawczych zostały przyjęte próbki wyprodukowane z zastosowaniem stopnia normy stechiometrycznej PAPR równej 1.

Otrzymane preparaty oceniono pod kątem przydatności w produkcji już istniejących nawozów. Jako produkty handlowe wykorzystano produkty jednego z polskich producentów. Analizowane preparaty charakteryzowały się następującymi zawartościami poszczególnych form fosforanów deklarowanymi przez producenta:

- produkt handlowy 1 (PH1) - 13% mas.  $P_2O_5$  rozpuszczalne w kwasach mineralnych, 8% mas.  $P_2O_5$  rozpuszczalne w wodzie;
- PH2 - 10% mas.  $P_2O_5$  rozpuszczalne w kwasach mineralnych, 8% mas.  $P_2O_5$  rozpuszczalne w wodzie;
- PH3 i PH4 - 10% mas.  $P_2O_5$  rozpuszczalne w kwasach mineralnych, 2,5% mas.  $P_2O_5$  rozpuszczalne w wodzie.

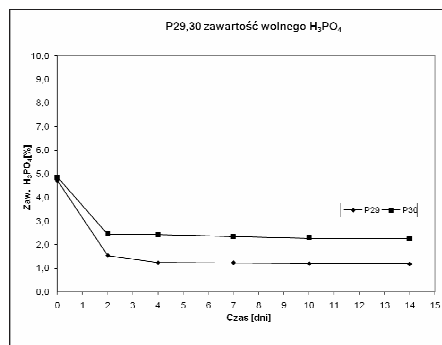
## Wyniki

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zmianę zawartości wolnego kwasu fosforowego (% mas.) w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR otrzymanych w reakcji z  $H_2SO_4$  dla uziarnienia 125÷160  $\mu m$ .



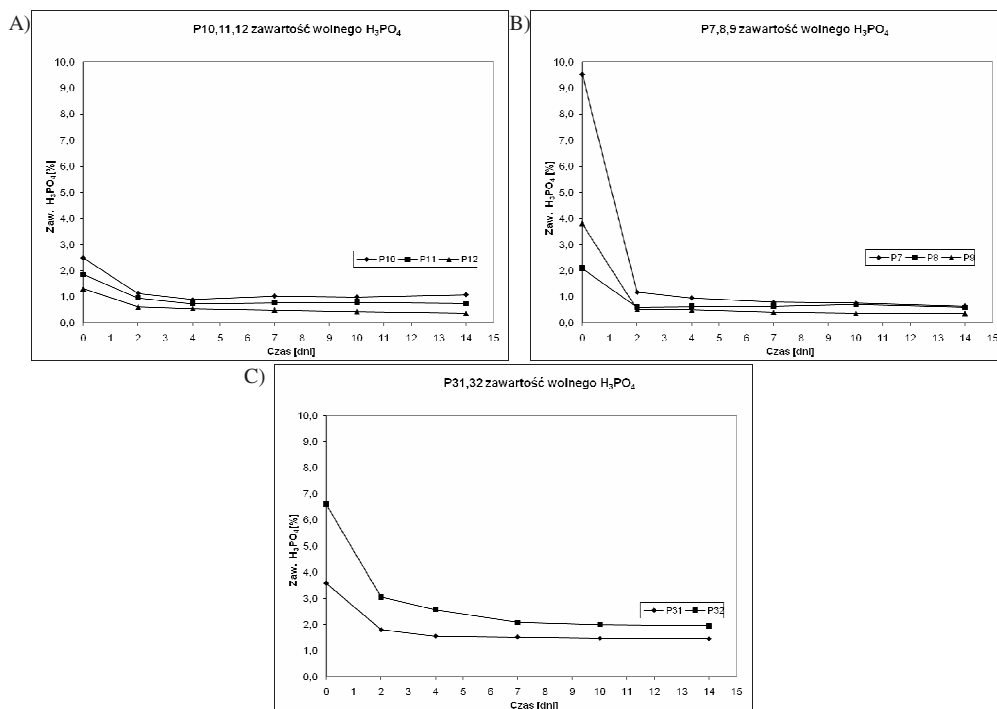
Rys. 1. Zawartość wolnego  $H_3PO_4$  w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR (125÷160  $\mu m$ ): A) P1( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P2( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P3( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); st.  $H_2SO_4 = 75\%$ ; B) P4( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P5( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P6( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); st.  $H_2SO_4 = 65\%$

Fig. 1. The content of free  $H_3PO_4$  during the curing process of PAPR-type fertilizer products (125÷160  $\mu m$ ): A) P1( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P2( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P3( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); conc.  $H_2SO_4 = 75\%$ ; B) P4( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P5( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P6( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); conc.  $H_2SO_4 = 65\%$



Rys. 2. Zawartość wolnego  $H_3PO_4$  w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR ( $125 \div 160 \mu m$ ): P29( $\eta_{PAPR} = 1$ ); st.  $H_2SO_4 = 75\%$ ; P30( $\eta_{PAPR} = 1$ ); st.  $H_2SO_4 = 65\%$

Fig. 2. The content of free  $H_3PO_4$  during the curing process of PAPR-type fertilizer products ( $125 \div 160 \mu m$ ): P29( $\eta_{PAPR} = 1$ ); conc.  $H_2SO_4 = 75\%$ ; P30( $\eta_{PAPR} = 1$ ); conc.  $H_2SO_4 = 65\%$

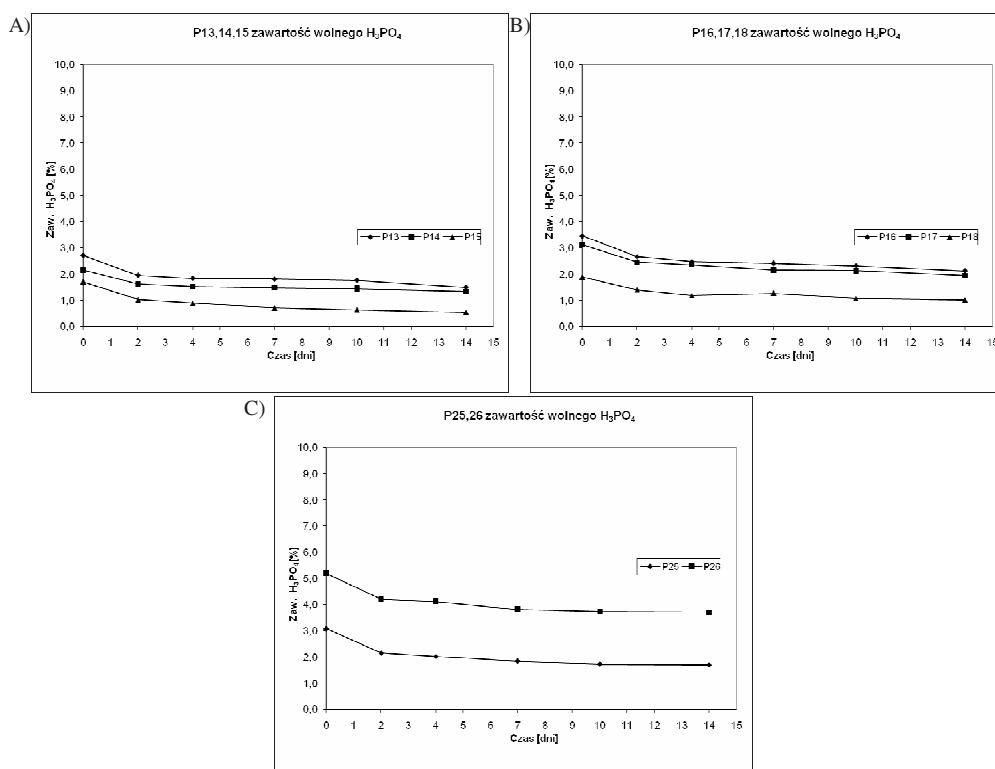


Rys. 3. Zawartość wolnego  $H_3PO_4$  w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR ( $250 \div 500 \mu m$ ): A) P7( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P8( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P9( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); st.  $H_2SO_4 = 75\%$ ; B) P10( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P11( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P12( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); st.  $H_2SO_4 = 65\%$ ; C) P31( $\eta_{PAPR} = 1$ ); st.  $H_2SO_4 = 75\%$ , P32( $\eta_{PAPR} = 1$ ); st.  $H_2SO_4 = 65\%$

Fig. 3. The content of free  $H_3PO_4$  during the curing process of PAPR-type fertilizer products ( $250 \div 500 \mu m$ ): A) P7( $\eta_{PAPR} = 0.7$ ), P8( $\eta_{PAPR} = 0.5$ ), P9( $\eta_{PAPR} = 0.3$ ); conc.  $H_2SO_4 = 75\%$ ; B) P10( $\eta_{PAPR} = 0.7$ ), P11( $\eta_{PAPR} = 0.5$ ), P12( $\eta_{PAPR} = 0.3$ ); conc.  $H_2SO_4 = 65\%$ ; C) P31( $\eta_{PAPR} = 1$ ); conc.  $H_2SO_4 = 75\%$ , P32( $\eta_{PAPR} = 1$ ); conc.  $H_2SO_4 = 65\%$

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zmianę zawartości wolnego kwasu fosforowego [% mas.] w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR otrzymanych w reakcji z  $H_2SO_4$  dla uziarnienia  $250\div 500\ \mu m$ .

Na rysunku 4 zaprezentowano zmianę zawartości wolnego kwasu fosforowego [% mas.] w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR otrzymanych w reakcji z  $H_3PO_4$  dla uziarnienia  $125\div 160\ \mu m$ .



Rys. 4. Zawartość wolnego  $H_3PO_4$  w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR ( $125\div 160\ \mu m$ ): A) P13( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P14( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P15( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); st.  $H_3PO_4 = 69\%$ ; B) P16( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P17( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P18( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); st.  $H_3PO_4 = 65\%$ ; C) P25( $\eta_{PAPR} = 1$ ); st.  $H_3PO_4 = 69\%$ ; P26( $\eta_{PAPR} = 1$ ); st.  $H_3PO_4 = 62\%$

Fig. 4. The content of free  $H_3PO_4$  during the curing process of PAPR- type fertilizer products ( $125\div 160\ \mu m$ ): A) P13( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P14( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P15( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); conc.  $H_3PO_4 = 69\%$ ; B) P16( $\eta_{PAPR} = 0,7$ ), P17( $\eta_{PAPR} = 0,5$ ), P18( $\eta_{PAPR} = 0,3$ ); conc.  $H_3PO_4 = 65\%$ ; C) P25( $\eta_{PAPR} = 1$ ); conc.  $H_3PO_4 = 69\%$ ; P26( $\eta_{PAPR} = 1$ ); conc.  $H_3PO_4 = 62\%$

Nawozowe preparaty handlowe charakteryzowały się następującą zawartością wolnego kwasu fosforowego: PH1 = 0,18% mas.; PH2 = 0,16% mas.; PH3 = 0,22% mas.; PH4 = 0,17% mas. Dla produktów otrzymanych w reakcji z  $H_2SO_4$  zaobserwowano, że dla wyższego stężenia kwasu użytego do produkcji początkowa zawartość wolnego  $H_3PO_4$  jest znacznie wyższa niż dla niższego stężenia kwasu w procesie produkcji. Z upływem czasu ilość wolnego  $H_3PO_4$  stabilizuje się na podobnym poziomie niezależnie od stężenia kwasu

w procesie produkcji. Prawidłowość ta nie zachodzi dla  $\eta_{\text{PAPR}} = 1$  oraz dla produktów powstałych przy użyciu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  w procesie produkcji. Zawartość wolnych kwasów w przebadanych produktach handlowych jest znacznie niższa niż w otrzymanych preparatach.

Zaobserwowano również znikome ilości wolnego kwasu siarkowego znajdujące się w produktach otrzymanych za pomocą  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , co można wytłumaczyć prawdopodobnie niecałkowitym przereagowaniem substratów w procesie produkcji.

### Wnioski

Z przeprowadzonych testów wynika, że proces dojrzewania w przypadku produkcji z użyciem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  efektywniej zachodzi przy zastosowaniu większego stężenia kwasu. Przy zastosowaniu niskiego stopnia normy stechiometrycznej PAPR tworzą się lokalne ogniska zakwaszenia, przez co produkt jest niejednorodny, możliwym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie odpowiednio wydajnego mieszania podczas produkcji. W otrzymanych preparatach zawartość wolnego kwasu fosforowego jest większa niż w badanych produktach handlowych, co może skutkować pogorszeniem właściwości fizycznych decydujących o przydatności do siewu. Przyszłe badania dotyczące tego zagadnienia powinny uwzględniać korelację pomiędzy wynikami zawartości poszczególnych form fosforanów i zawartością wolnych kwasów w otrzymanych preparatach nawozowych typu PAPR.

### Literatura

- [1] The World Bank, Data, Data Catalog: GEM Commodities. <http://data.worldbank.org/data-catalog/commodity-price-data> (accessed June 15, 2010).
- [2] Zalewski A. i Zalewski A.: Rynek nawozów mineralnych w Polsce. Kancelaria Senatu, Warszawa 2010.
- [3] Schroeder J.: Technologia związków fosforowych. Wyd. Nauk. PWN, Wrocław 1955.
- [4] Vassileva M., Serrano M., Bravo V., Jurado E., Nikolaeva I., Martos V. i Vassilev N.: *Multifunctional properties of phosphate-solubilizing microorganisms grown on agro-industrial wastes in fermentation and soil conditions*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2010, **85**, 1287-1299.
- [5] Rozporządzenie (WE) No 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 X 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 21 XI 2003 r., L 304.
- [6] Shuey P. McG.: *Free acid in acid phosphate - its determination and value*. J. Ind. Eng. Chem., 1925, **17**(3), 269-270.

## EXAMINATION OF DYNAMICS OF FREE MINERAL ACIDS CONTENT DURING MANUFACTURING PROCESS OF PAPR-TYPE FERTILIZERS

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

**Abstract:** Partially acidulated phosphate rock (PAPR) constitute the separate group of phosphate fertilizers. Fertilizers of the PAPR type are produced as a result of the reaction of phosphate rocks with non-stoichiometric, in account of the reaction of the decomposition of fluorapatite contained in phosphate rock, amount of mineral acids. Nowadays the PAPR type fertilizers are of growing industrial importance in the face of risk of the phosphate raw materials price stability and their limited accessible deposits of the high  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents. PAPR products contain available for plants as well as insoluble forms of phosphorus which constitute the buffer of phosphorus compounds released as a result of metabolic processes carried out by the soil microflora. The advantage of that kind of fertilizers is the fact that it is possible to use low-grade phosphate rocks containing low  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents for their production, what is not possible in case of the conventional superphosphatic fertilizers manufacturing. The aim of the investigations was the examination of dynamics of free mineral acids content in preparations of the PAPR type

produced under laboratory scale, in respect of their application in commercial products available on the Polish market. The variable production parameters being under investigations were: the type of mineral acid and its concentration, the degree of the PAPR stoichiometric norm ( $\eta_{\text{PAPR}}$ ), fineness of the phosphate rock applied for the production. Examinations were consisted in determination of the amount of free mineral acids in the product both directly after the acidulation process and during curing of fertilizer after time 2, 4, 7, 10 and 14 days, respectively. Free mineral acids were extracted using modified "acetone" method. The determination was carried out by titration with 0.1N NaOH solution as the titrant.

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