

Krystyna HOFFMANN¹, Maciej ROLEWICZ¹, Jakub SKUT¹ i Józef HOFFMANN¹

BADANIE WPŁYWU CZYNNIKA GRANULUJĄCEGO PRZY ZMIENNEJ WILGOTNOŚCI NA PROCES GRANULACJI NAWOZÓW FOSFOROWYCH TYPU PAPR

EXAMINATION OF INFLUENCE GRANULATING FACTOR AT VARIABLE HUMIDITY ON GRANULATION PROCESS OF PAPR - TYPE PHOSPHATE FERTILIZERS

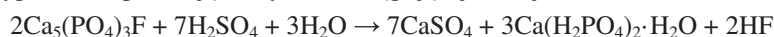
Abstrakt: Niestabilna sytuacja na rynku surowców nawozowych stwarza konieczność znalezienia substytutu dla nawozów superfosfatowych. Najważniejszą alternatywą wydają się być nawozy fosforowe typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*). Nawozy typu PAPR powstają w wyniku reakcji fosforytów z niestechiometryczną, względem reakcji produkcji superfosfatów, ilością kwasu. Tak powstały produkt zawiera formy fosforu zarówno łatwo przyswajalne (rozpuszczalne w wodzie i/lub w obojętnym cytrynianie amonu), jak i nieprzyswajalne (rozpuszczalne tylko w kwasach mineralnych) przez rośliny. Zaletą tego rodzaju nawozów jest fakt, że do ich produkcji można wykorzystać fosforyty o znacznie mniejszej zawartości P_2O_5 , niż jest to wymagane dla procesu produkcji nawozów superfosfatowych. Proces granulacji jest niezbędnym elementem procesu otrzymywania nawozów typu PAPR, ponieważ znacznie zmniejsza emisję pyłów w czasie stosowania nawozów. Dodatkowo granulacja nawozów fosforowych znacznie ogranicza uwstecznianie się nawozów do form nieprzyswajalnych (tzw. procesy starzenia się nawozów) w glebie. Optymalizacja parametrów procesu granulacji jest bardzo ważna ze względów ekonomicznych oraz ekologicznych, ponieważ proces ten jest jednym z najbardziej energochłonnych w całym cyklu produkcji nawozów. Do badań wykorzystano preparaty nawozów fosforowych typu PAPR otrzymane w laboratorium. Otrzymane preparaty charakteryzowały się zmienną wilgotnością, co osiągnięto poprzez zmianę stężenia kwasu użytego do reakcji. Drugim zmiennym czynnikiem był rodzaj cieczy użytej do procesu granulacji nawozów typu PAPR. W celu klasyfikacji otrzymanych granulatów przeprowadzono analizę sitową oraz oznaczono wytrzymałość otrzymanych preparatów.

Słowa kluczowe: nawozy, granulacja, częściowo rozłożone fosforyty

Nawozy fosforowe są powszechnie stosowane w rolnictwie, a ich zużycie w sezonie 2009/2010 wyniosło ok. 35 mln Mg [1]. Surowcem wykorzystywanym do produkcji superfosfatu są fosforyty. Sytuacja na rynku surowców fosforowych jest w ostatnich latach niestabilna. Obecnie cena fosforytów jest dwukrotnie wyższa niż ok. 5 lat temu i wynosi ok. 180 dol. za Mg [2]. Dodatkowo sytuację komplikuje fakt, że do produkcji superfosfatu potrzebny jest fosforyt o zawartości P_2O_5 sięgającej 30% mas. [3, 4]. Złóża fosforytów o tak dużej zawartości P_2O_5 znajdują się tylko w kilku krajach na świecie, największe zasoby posiadają: Maroko, Chiny, USA, Rosja [1]. Polska ma tylko kilka niewielkich złóż o niskiej zawartości P_2O_5 , dlatego polski przemysł nawozów fosforowych korzysta z surowców importowanych [5]. Polska, która należy do 10 krajów UE o największym zużyciu nawozów mineralnych (100÷150 kg/ha), jest też ich znaczącym producentem (ok. 1,5% produkcji światowej) [1]. Jest to kolejny powód, dla którego problem substytutu dla superfosfatu nabiera w Polsce szczególnego znaczenia.

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

Jedną z alternatyw dla produkcji superfosfatów są nawozy na bazie częściowego rozkładu fosforytów, tzw. nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*). Podstawową zaletą nawozów typu PAPR jest aspekt ekonomiczny, ponieważ do ich produkcji możliwe jest zastosowanie fosforytów o zawartości P_2O_5 poniżej 20% mas. [4]. Nawozy typu PAPR powstają w wyniku następującej reakcji:



Według tej reakcji zachodzi również proces produkcji superfosfatu, jednak podczas produkcji nawozów typu PAPR zastosowana jest niższa, niż wynika to ze stechiometrii, ilość kwasu siarkowego(VI). Produkty otrzymane w wyniku technologii PAPR zawierają zarówno formy fosforu rozpuszczalne w wodzie i obojętym cytrynianie amonu (formy łatwo przyswajalne przez rośliny), jak również formy fosforu rozpuszczalne w kwasach mineralnych (formy trudno przyswajalne przez rośliny). Formy trudno przyswajalne stanowią zapas fosforu, który zostaje zmieniony w formy łatwo przyswajalne w wyniku procesów mikrobiologicznych zachodzących w glebie [6].

Granulacja jest operacją jednostkową mającą na celu zmianę postaci produktu oraz poprawę jego właściwości mechanicznych. Postać granulowana ułatwia przechowywanie, transport, aplikację nawozów oraz ogranicza straty podczas tych procesów [7, 8]. Granulowanie nawozów fosforowych znacznie zmniejsza pylenie podczas stosowania nawozów oraz ogranicza procesy uwsteczniania się form fosforu do form nieprzyswajanych dla roślin (tzw. starzenie się nawozów) [9]. Kolejną zaletą nawozów granulowanych jest ich jednorodny skład pozwalający na równomierne dostarczenie makro- i mikroelementów do gleby [8]. Największą wadą granulacji jest znaczne podniesienie kosztów produkcji nawozów, może ono sięgać nawet ok. 30% [7, 8]. Granulację można przeprowadzić na wiele sposobów, jednak w przemyśle nawozów fosforowych najczęściej wykorzystuje się granulatory łopatkowe, bębnowe oraz talerzowe [8]. Wymagany rozmiar granul dla nawozów fosforowych wynosi 1÷6 mm [7, 10].

Materiały i metody

Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie wpływu czynnika granulującego oraz wilgotności preparatu nawozowego na jakość otrzymanego granulatu. Parametrami produkcyjnymi, które ulegały modyfikacji, były:

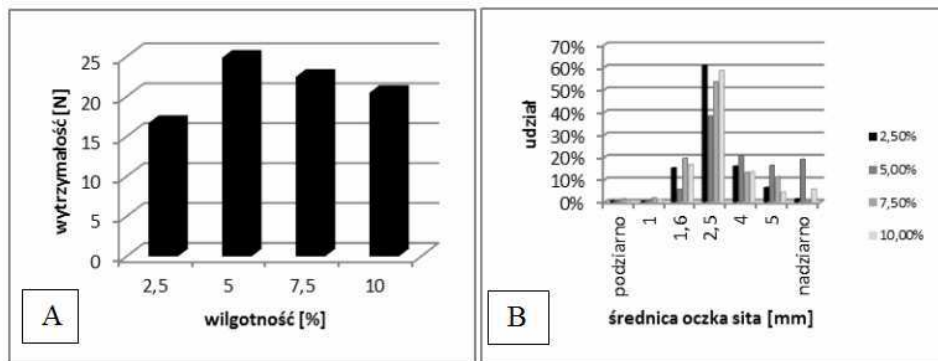
- rodzaj użytego czynnika granulującego (woda i 5% mas. roztwór kwasu siarkowego),
- wilgotność preparatu nawozowego (2,5, 5,0, 7,5 oraz 10% mas.),
- stopień normy stechiometrycznej PAPR ($\eta_{PAPR} = 0,3, 0,5, 0,7$).

Do badań zastosowano fosforyt ZIN. Badania polegały na przeprowadzeniu analizy sitowej otrzymanego granulatu oraz sprawdzenie wytrzymałości mechanicznej granul. Produkcję preparatów przeprowadzano w reaktorze periodycznym Atlas Syrris wyposażonym w reakcyjne naczynie teflonowe z płaszczem z aluminium, mającym możliwość automatycznego sterowania takimi parametrami procesu, jak temperatura, intensywność mieszania i czas reakcji, w którym mieszano 50 g fosforytu z odpowiednią, dla przyjętego stopnia normy stechiometrycznej PAPR oraz założoną wilgotnością próbki, ilością kwasu. Po zakończeniu reakcji w reaktorze 15 g produktu zostało poddane procesowi granulacji. Granulację przeprowadzono w granulatorze wykorzystującym elementy granulatorów bębnowego oraz talerzowego. Granulator zbudowany jest z rury

zawierającej przeszkody ułatwiającej aglomerację drobin nawozu, jednak w przeciwieństwie do typowych granulatorów bębnowych jest otwarty tylko z jednej strony, co powoduje dalszą aglomerację cząstek na dnie granulatora. Po zakończeniu granulacji granulat poddawany był suszeniu w temp. 105°C przez 6 h, a następnie analizie sitowej mającej na celu wydzielenie frakcji pożądanej (1÷6 mm). Wytrzymałość granul na zgniatanie badano na urządzeniu do pomiaru wytrzymałości mechanicznej ERWEKA. Tak otrzymany granulat porównano z granulami otrzymanymi z superfosfatu pylistego pochodzącego od jednego z głównych producentów nawozów fosforowych oraz nawozów granulowanych dostępnych na polskim rynku.

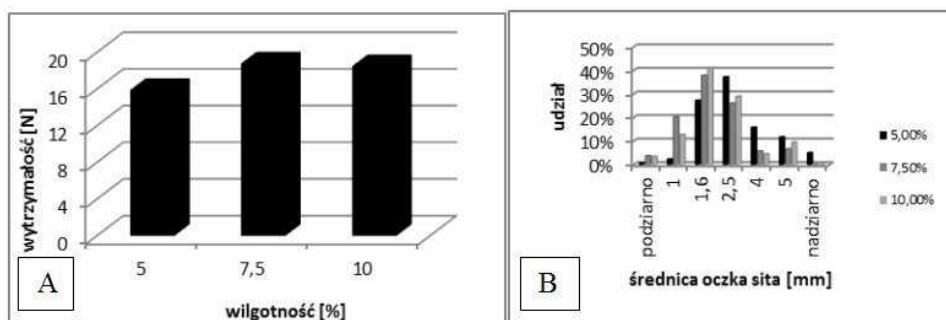
Wyniki

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej granul dla produktu o $\eta_{PAPR} = 0,5$ granulowanego wodą.



Rys. 1. Wyniki analiz dla granulatu otrzymanego z preparatu o $\eta_{PAPR} = 0,5$ granulowanego wodą: A) wyniki badania wytrzymałości mechanicznej; B) wyniki analizy sitowej

Fig. 1. The summarized results of the analyzes for the granules obtained from the $\eta_{PAPR} = 0.5$ fertilizer granulated with water: A) the results of strength test; B) the results of sieve analysis



Rys. 2. Wyniki analiz dla granulatu otrzymanego z preparatu o $\eta_{PAPR} = 0,3$ granulowanego 5% roztworem kwasu siarkowego: A) wyniki badania wytrzymałości mechanicznej; B) wyniki analizy sitowej.

Fig. 2. The summarized results of the analyzes for the granules obtained from the $\eta_{PAPR} = 0.3$ fertilizer granulated with 5% w/w sulfuric acid solution: A) the results of strength test; B) the results of sieve analysis

Najwyższa wytrzymałość została osiągnięta dla wilgotności równej 5,0%, natomiast rozkład wielkości granul jest dla wszystkich wilgotności bliski rozkładowi normalnemu.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej granul dla produktu o $\eta_{PAPR} = 0,3$ granulowanego 5% roztworem kwasu siarkowego. Najwyższa wytrzymałość została osiągnięta dla wilgotności równej 7,5%, natomiast rozkład rozmiarów granul jest zbliżony do rozkładu lewo skośnego. Dla większości stopni normy stechiometrycznej PAPR największą wytrzymałość zanotowano dla wilgotności 7,5% mas.

Preparaty handlowe charakteryzowały się większą wytrzymałością mechaniczną, należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że granulatory przemysłowe mają znacznie większą średnicę, dzięki czemu większe siły działają na drobiny podczas granulacji. Potwierdzeniem tego jest wynik granulacji superfosfatu pojedynczego badaną metodą, wytrzymałość mechaniczna tak otrzymanego superfosfatu jest zbliżona do wytrzymałości pozostałych otrzymanych granulatów.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że można przeprowadzić proces granulacji nawozów typu PAPR bez konieczności dojrzewania nawozów, co pozwala na znaczne skrócenie czasu produkcji oraz zmniejsza koszt wytworzenia nawozów. Badania wykazały również, że najlepsze rezultaty otrzymuje się dla wilgotności nawozu równej 7,5% mas., co oznacza, że dalsze badania w tej dziedzinie powinny dotyczyć próbek o wilgotności równej bądź zbliżonej do tej wartości. W otrzymanych wynikach nie zaobserwowano znaczących różnic dla właściwości granulatu w zależności od czynnika granulującego, dzięki czemu nie zachodzi potrzeba przygotowywania specjalnego czynnika granulującego, co mogłoby podnieść koszty produkcji.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr NN209213138.

Literatura

- [1] Zalewski A, Zalewski A. Rynek nawozów mineralnych w Polsce. Warszawa: Kancelaria Senatu; 2010.
- [2] Phosphate rock price chart, Dostęp: 10.08.2012, Z: http://www.mongabay.com/images/commodities/charts/phosphate_rock.html.
- [3] Schroeder J. Technologia związków fosforowych. Wrocław: PWN; 1955.
- [4] Skut J., Hoffmann J., Hoffmann K. Przem. Chem. 2010;89:534-539.
- [5] Państwowy Instytut Geologiczny, Zakład Informacji o Złożach i Obszarach Górniczych, Fosforyty, Dostęp: 10.08.2012, <http://surowce-mineralne.pgi.gov.pl/fosforyty.htm>.
- [6] Vassileva M., Serrano M., Bravo V., Jurado E., Nikolaeva I., Martos V., et al. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010;85:1287-1299. DOI: 10.1007/s00253-009-2366-0.
- [7] Najlepsze dostępne techniki (BAT) Wytoczne dla Branży Chemicznej w Polsce. Przemysł Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych, Dostęp: 10.08.2012, <http://www.pipc.org.pl/plik.php?id=60>.
- [8] Dittmar H. Fertilizers, chapter 5, Fertilizers granulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
- [9] Mercik S. Chemia rolna. Podstawy teoretyczne i praktyczne. Warszawa: Wyd SGGW; 2004.

- [10] 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.

EXAMINATION OF INFLUENCE GRANULATING FACTOR AT VARIABLE HUMIDITY ON GRANULATION PROCESS OF PAPR - TYPE PHOSPHATE FERTILIZERS

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

Abstract: Unstable situation on fertilizer raw material market emerges the need to find substitute for superphosphate fertilizers. PAPR - type phosphate fertilizers (*partially acidulated phosphate rock*) constitute the most relevant alternative. PAPR - type fertilizers formed by reaction of phosphate rock with non stoichiometric, in comparison with reaction during superphosphate production, amount of acid. The resulting product contains an available (soluble in water and/or in neutral ammonium citrate) and unavailable (soluble in mineral acids) forms of phosphorus. Possibility of using lower grade phosphate rock than is required for production of superphosphate is a great advantage of this type of fertilizers. Granulation process is an essential stage of PAPR - type fertilizers production. Granulation significantly reduces the dust emissions during the fertilizers application furthermore limits the regression of fertilizers in soil to unavailable forms (so-called the aging processes of fertilizers). Optimization of process parameters is very important for economic and ecological reasons because this process is one of the most energy consuming in whole cycle of PAPR - type fertilizers production. PAPR - type fertilizer preparations obtained under laboratory conditions were subjected to examinations. Obtained products were characterized by a variable humidity, which was achieved by changing the concentration of acid used for investigations. The second variable factor was the type of liquid used for granulation. Both, the sieve analysis and determination of resistance were carried out for classification of obtained granules.

Keywords: fertilizers, granulation, partially acidulated phosphate rock