

Józef HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹, Tomasz SKIBA¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Marta HUCULAK-MĄCZKA

ANALIZA LCA DLA PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH NA PRZYKŁADZIE PRODUKCJI FOSFORYTÓW CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH (PAPR)

LIFE CYCLE ASSESSMENT FOR INDUSTRIAL PROCESSES ON THE EXAMPLE OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS (PAPR)

Abstrakt: Celem niniejszej pracy była analiza cyklu życia nawozu nieorganicznego prostego typu PAPR (*Partially Acidulated Phosphate Rock* - fosforyty częściowo rozłożone). Nawozy typu PAPR definiowane są jako produkty otrzymywane w wyniku częściowego rozłożenia zmielonego fosforytu kwasem siarkowym lub fosforowym, zawierające jako składniki główne fosforan jednowapniowy, fosforan trójwapniowy oraz siarczan wapnia. Ocenę cyklu życia wykonano dla procesu produkcji preparatów nawozowych typu PAPR. Opracowany model bazował na badaniach laboratoryjnych, uwzględniających ocenę właściwości fizycznych produktu, zawartość fosforu w przeliczeniu na P₂O₅ rozpuszczalny w kwasach mineralnych oraz w wodzie, a ponadto bilans masowy i emisje z procesu. Uzyskane wyniki, uzupełnione danymi literaturowymi, posłużyły jako dane wejściowe dla programu GaBi 4, który stanowi komputerowe wspomaganie wykonywania analizy LCA.

Słowa kluczowe: fosforyty, fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), ocena cyklu życia (LCA), nawozy fosforowe

Nawozy typu PAPR otrzymywane są w odróżnieniu od konwencjonalnych nawozów superfosfatowych w wyniku częściowego rozłożenia zmielonego fosforytu kwasem siarkowym lub fosforowym [1]. Zawierają jako składniki główne fosforan jednowapniowy, fosforan trójwapniowy oraz siarczan wapnia. Wielkością, która klasyfikuje preparaty nawozowe typu PAPR, jest stopień normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) wyrażony następującą zależnością:

$$\eta_{\text{PAPR}} = \frac{\eta_{\text{kw.min.}}^r}{\eta_{\text{kw.min.}}^s}$$

gdzie: η_{PAPR} - stopień normy stechiometrycznej PAPR, $\eta_{\text{kw.min.}}^r$ - rzeczywista ilość kwasu mineralnego zastosowanego w procesie rozkładu, $\eta_{\text{kw.min.}}^s$ - ilość kwasu mineralnego wynikająca ze stechiometrii reakcji rozkładu surowca fosforowego [2]. Z reguły wartości η_{PAPR} stosowane w przemyśle mieszczą się w zakresie 0,1÷0,5. Idea produkcji nawozów PAPR wywodzi się głównie z przesłanek ekonomicznych. Niższe zużycie kwasu obniża cenę jednostkową całkowitej zawartości związków fosforu w produkcie w stosunku do nawozów wyprodukowanych poprzez pełny rozkład surowca kwasem (*superfosfat pojedynczy* - SSP lub *potrójny* - TSP). Kolejną zaletą jest tolerancja procesu produkcji na niskiej jakości surowce fosforowe, które nie nadają się do zastosowania w produkcji superfosfatów. Szereg doświadczeń przeprowadzanych na rozmaitych uprawach wykazał, że produkowane w ten sposób nawozy wykazują taką samą,

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

a w określonych warunkach wyższą efektywność niż superfosfaty, a w szczególności SSP [3, 4].

LCA (*Life Cycle Assessment*) - ekologiczna ocena cyklu życia produktu jest metodą zarządzania środowiskowego, której główną, charakterystyczną cechą jest całościowe ujęcie aspektów środowiskowych produktu. Uwzględnia się wpływ na środowisko, czyli zużycie surowców, energii, odpady, ścieki i emisje, jaki wiąże się z produkcją, użytkowaniem i ostatecznie zagospodarowaniem zużytego produktu (recykling, składowanie, złomowanie). Z tego względu analizę LCA opisuje się jako proces „od kołyski po grób”. Oprócz przepływów materiałów i energii często zbierane są informacje o przepływach finansowych. Proces ten jest określany jako LCC (*Life Cycle Cost*) - koszt cyklu życia [5, 6]. LCA ma swój początek w normach ISO serii 14000 - Zarządzanie Środowiskiem. Ścisłe ocena cyklu życia jest przedstawiona w normach od 14040 do 14043. Zawarte w nich zostały zarówno definicje charakterystyczne dla przedmiotu jak i omówienie poszczególnych etapów przeprowadzania ekologicznej oceny cyklu życia.

Materiały i metody

Badane preparaty nawozowe typu PAPR otrzymano w skali laboratoryjnej według procedury US Department of Agriculture (1964), stosując do obliczenia ilości kwasu siarkowego wynikającej ze stechiometrii reakcji rozkładu surowca fosforowego ($\eta_{kw.min}^s$) następujące równanie:

$$\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\%}{100 \text{ kg fosforytu}} = 1,749(\% \text{ CaO}) + 0,962(\% \text{ Al}_2\text{O}_3) + 0,614(\% \text{ Fe}_2\text{O}_3) + 2,433(\% \text{ MgO}) + 1,582(\% \text{ Na}_2\text{O}) + 1,041(\% \text{ K}_2\text{O}) - 0,691(\% \text{ P}_2\text{O}_5) - 1,225(\% \text{ SO}_3)$$

Do badań zastosowano stopnie normy stechiometrycznej PAPR o wartościach: 0,3; 0,4; 0,5 oraz 1,0 - jako kontrolną partię superfosfatu pojedynczego (SSP). W doświadczeniach wykorzystano fosforyt Maroko 68 BPL o deklarowanej zawartości P_2O_5 min. 31% mas. oraz kwas siarkowy 96% mas. dostarczony przez POCh. Produkty nawozowe o zadanym stopniu normy stechiometrycznej PAPR wytwarzano w modelowej aparaturze typu Atlas firmy Syrris Ltd wyposażonej w automatyczne sterowanie parametrów procesu, jak: temperatura, intensywność mieszania, czas. Zastosowana aparatura umożliwiała wytwarzanie nawozów w procesie periodycznym, natomiast warunki jego przeprowadzenia zostały dobrane w ten sposób, by jak najbardziej zbliżyć się do warunków procesu ciągłego wytwarzania nawozów PAPR i SSP.

Pierwszym z nich jest krótki czas kontaktu reagentów (2÷3 min). W warunkach procesu osiągnięto to poprzez intensywne mieszanie ze sobą reagentów - prędkość mieszania wynosiła 600 obrotów/min. W związku z niewielką objętością mieszaniny reakcyjnej stosowano wstępne ogrzewanie reaktora przed dodaniem reagentów do około 90÷100°C. Do reaktora wprowadzano kwas siarkowy rozcieńczony o stężeniu 70% mas. o temp. około 70°C, natomiast temperatura prowadzenia procesu, zmierzona wewnątrz reaktora, wynosiła 110°C±5°C. Gazy poprocesowe absorbowano w wodzie destylowanej w płuczce, którą następnie analizowano pod kątem zawartości jonów fluorkowych z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej Orion. Ekstrakcję fosforanów w postaci P_2O_5 całkowitego (rozpuszczalnego w kwasach mineralnych) oraz P_2O_5 rozpuszczalnego

w wodzie wykonano zgodnie z procedurami zawartymi w rozporządzeniu (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 13.10.2003 r. w sprawie nawozów w czasie 0, 4, 7, 14 i 28 dni od wyprodukowania [1]. Wyekstrahowane formy fosforu oznaczono, stosując metodę spektrofotometryczną zgodnie z zaleceniami PN-88/C-87015, opartą na tworzeniu żółtych kompleksów soli metawanadomolibdenianu z jonem ortofosforanowym [7].

Ocenę ekologicznego oddziaływania przemysłowego procesu produkcji PAPR wykonano w programie GaBi 4 firmy PE International GmbH wspomagającym LCA. Proces przemysłowego wytwarzania tego typu produktu obejmuje następujące operacje jednostkowe: wyładunek fosforytu, rozcieńczanie i chłodzenie kwasu siarkowego, zarabianie nawozu (reakcja z kwasem siarkowym), kruszenie produktu, absorpcja gazów i pyłów, magazynowanie produktu. Za granicę systemu przyjęto wyładunek surowców, magazynowanie produktu i wyjścia z procesu absorpcji. Jako jednostkę funkcyjną systemu wyrobu przyjęto jedną tonę produktu finalnego, a strumieniem odniesienia jest mieszanina surowca fosforowego i kwasu.

Wyniki badań

Otrzymane produkty PAPR w porównaniu z konwencjonalnymi nawozami superfosfatowymi cechowały się krótszym czasem zastygania. W połączeniu z zaobserwowanym brakiem znaczących zmian w zawartościach poszczególnych form fosforanów w czasie dojrzewania możliwe jest dalsze przetwarzanie preparatów nawozowych typu PAPR z wyeliminowaniem tego procesu, który w przypadku SSP czy TSP jest niezbędny do osiągnięcia produktu o odpowiednich własnościach fizycznych i zawartości przyswajalnych form fosforanów.

Do oceny cyklu życia wybrano nawóz PAPR ($\eta_{\text{PAPR}} = 0,5$), ponieważ jako jedyny z wytworzonych nawozów spełniał wymagania narzucone fosforytom częściowo rozłożonym przez ustawodawstwo unijne dotyczące procentowego udziału fosforu (20% P_2O_5 w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 40% deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie) [1].

LCI

Wartości strumieni obliczone na podstawie założeń wynikających z części doświadczalnej lub cytowane z danych literaturowych zamieszczono w tabeli 1.

Zebrane w etapie LCI dane zostały wprowadzone do programu i na ich podstawie sporządzony został plan systemu wyrobu - produkcji nawozu PAPR 0.5. Na rysunku 1 przedstawiono zrzut ekranu z programu GaBi.

Zapotrzebowanie na energię wynosi 396,3 MJ.

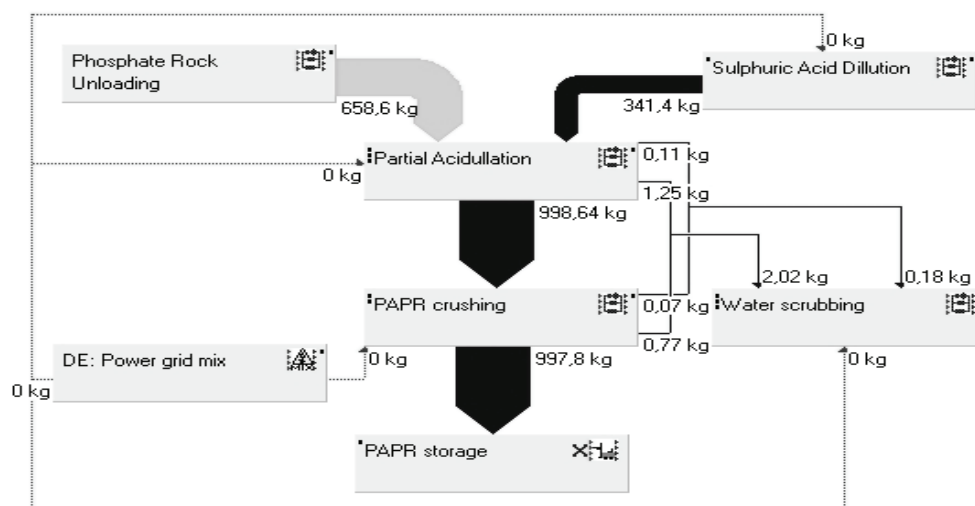
Tabela 1

Zestawienie obliczonych wartości strumieni

Table 1

Comparison of calculated values of streams

Nazwa operacji jednostkowej	Wejścia		Wyjścia	
	Nazwa strumienia	Wartość	Nazwa strumienia	Wartość
Wyladunek surowca fosforowego	Surowiec fosforowy (32% mas. P ₂ O ₅)	658,66 kg	Surowiec fosforowy (32% mas. P ₂ O ₅)	658,6 kg
			Pyły fosforowe	0,06 kg
Rozcieńczanie i chłodzenie kwasu siarkowego	Kwas siarkowy(VI) 96%	227,6 kg	Kwas siarkowy(VI) 64%	455,2 kg
	Woda	113,80 kg	Woda chłodząca	373,9 kg
	Woda chłodząca	373,9 kg	Ciepło odpadowe	78,3 MJ
	Energia elektryczna	0,21 kWh		
Rozkład surowca fosforowego	Kwas siarkowy(VI) 64%	341,4 kg	PAPR 0.5	998,64 kg
	Surowiec fosforowy (32% mas. P ₂ O ₅)	658,6 kg	Fluorki	0,11 kg
	Energia elektryczna	9,14 kWh	Pyły fosforowe	1,25 kg
Kruszenie PAPR	PAPR 0.5	998,64 kg	PAPR 0.5	997,8 kg
	Energia elektryczna	2,35 kWh	Fluorki	0,07 kg
			Pyły fosforowe	0,77 kg
Absorpcja	Fluorki	0,18 kg	Woda po absorpcji	100 kg
	Pyły fosforowe	2,02 kg	Fluorki	0,0018 kg
	Woda do absorpcji	100 kg	Pyły fosforowe	0,0202 kg
	Energia elektryczna	20 kWh	Fluorki (ścieki)	0,1782 kg
			Pyły fosforowe (ścieki)	1,9998 kg
Magazynowanie	PAPR 0.5	997,8 kg	PAPR 0.5	997,8 kg
	Powierzchnia ziemi	1500 m ²		



Rys. 1. Plan systemu wyrobu PAPR 0.5 wykonany w programie GaBi 4

Fig. 1. Scheme of PAPR 0.5 manufacturing system created in GaBi 4 software

LCIA

Po skonstruowaniu planu systemu wyrobu na podstawie danych zgromadzonych na etapie LCI i połączeniu odpowiednich strumieni między procesami przystąpiono do wykonania bilansu. Powyższe operacje umożliwiły obliczenie oddziaływania procesu produkcji PAPR na środowisko. Wszystkie przepływy w ramach systemu wyrobu były przyporządkowane do odpowiednich kategorii zasobów i surowców energetycznych (odnawialnych, nieodnawialnych), emisji (organicznych, nieorganicznych, do wody, gleby, powietrza). Klasyfikacja i wybór wskaźnika kategorii wykonywane zostały automatycznie po wybraniu modelu kategorii wpływu, a pośrednio poprzez zdefiniowanie strumieni na etapie LCI. Dla opisanego przypadku spośród wielu modeli kategorii wpływu zawartych w programie GaBi 4 wybrano następujące kategorie:

- Bilans masowy
- Bilans energetyczny
- CML 2001, Eutrophication Potential (EP)
- CML 2001, Global Warming Potential (GWP100 Years)
- EDIP 1997, Human toxicity air
- EDIP 1997, Human toxicity soil
- EDIP 1997, Human toxicity water
- EI 99, EA, Ecosystem quality, Land conversion

Normalizację przeprowadzono według metod przyporządkowanych wymienionym modelom.

Wnioski

Proces produkcji nawozu PAPR 0.5, zdefiniowany w powyższy sposób, wpływa na środowisko przede wszystkim poprzez zużycie energii elektrycznej oraz operacje wykonywane z wykorzystaniem surowca fosforowego. Dzięki wynikom analizy możliwe jest określenie elementów procesu, które mają najbardziej niekorzystne oddziaływanie na środowisko naturalne.

System wyrobu wpływa na środowisko na następujących płaszczyznach:

- ocieplenie klimatu - wyprodukowanie jednostki funkcyjnej wiąże się ze zużyciem energii elektrycznej skutkującej emisją 22,976 kg równoważnika CO₂;
- eutrofizacja - wytworzenie jednostki funkcyjnej wiąże się z emisją 2,0844 kg równoważnika fosforanów, głównie z instalacji absorpcji, rozładunku surowca fosforowego i zużycia energii elektrycznej;
- toksyczne zanieczyszczenie wody - 82,545 m³ wody, głównie poprzez zużycie energii elektrycznej;
- toksyczne zanieczyszczenie powietrza - 9,74·10⁵ m³ powietrza, głównie poprzez zużycie energii elektrycznej;
- toksyczne zanieczyszczenie gleby - 1,9436 m³ gleby, głównie przez proces absorpcji lotnych związków fluoru i pyłów fosforowych;
- przekształcenie powierzchni ziemi - zużycie powierzchni magazynowej wiąże się z 37740 PDF·m².

Wyniki analizy LCA wykazały szereg aspektów środowiskowych, na które należy zwrócić uwagę, projektując lub optymalizując proces wytwarzania PAPR. Przede wszystkim konieczne jest wyeliminowanie „słabych punktów” systemu wyrobu. Do kluczowych zaliczono redukcję emisji pyłów fosforowych, najlepiej przez ich recyrkulację, wykorzystanie powstających związków fluoru i krzemu (produkcja kwasu fluorokrzemowego) i zwracanie wody w procesie absorpcji.

Literatura

- [1] Rozporządzenie (WE) 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów. Dz. Urz. Unii Europejskiej, 21 listopada 2003, L 304, 122.
- [2] Skut J., Hoffmann J. i Hoffmann K.: *Perspektywy zastosowania częściowego rozkładu surowców fosforowych metodą PAPR w przemysłowych instalacjach nawozowych*. Przem. Chem., 2010, **89**(4), 534-539.
- [3] Hagin J. i Katz J.: *Effectiveness of partially acidulated phosphate rock as a source to plants in calcareous soils*. Fertilizer Res., 1985, **8**(2), 117-127.
- [4] Grzebisz W. i Potarzycki J.: *Partially acidulated phosphate rocks (PAPRs) as an alternative source of phosphorus in agriculture of Poland*. New agrochemicals and their safe use for health and environment, Czech-Pol Trade 2004, 86-90.
- [5] Kowalski Z., Kulczycka J. i Góralczyk M.: *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA)*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007.
- [6] Kulczycka J.: *Ekologiczna ocena cyklu życia (LCA) nową techniką zarządzania środowiskowego*. J. Kulczycka (red.). Wyd. Sigma PAN, Kraków 2001,
- [7] PN-88/C-87015, *Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów*. 1989.

LIFE CYCLE ASSESSMENT FOR INDUSTRIAL PROCESSES ON THE EXAMPLE OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS (PAPR)

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

Abstract: The aim of work was *life cycle assessment* (LCA) of simple inorganic PAPR (*partially acidulated phosphate rock*) type fertilizer. PAPR type fertilizers are specified as products of partial dissolution of grinded phosphate rock with usage of sulfuric or phosphoric acid, containing as a main components monocalcium phosphate, tricalcium phosphate and calcium sulfate. LCA was made by using the model of PAPR type fertilizer production process produced under the laboratory conditions. Model was based on the research provided for assessment of product physical properties, phosphorus content expressed as a P_2O_5 soluble in mineral acids and water, mass balance and emissions from the process. Results, supplemented with reference data were used as an input data for GaBi 4 software which constitutes the computer support to perform LCA.

Keywords: partially acidulated phosphate rocks (PAPR), Life Cycle Assessment (LCA), phosphate fertilizers