

Dariusz POPLAWSKI¹, Anna HUTNA¹, Krystyna HOFFMANN¹, Maciej KANIEWSKI¹
i Ewelina KLEM-MARCINIAK¹

WPLYW DODATKU WĘGLANÓW NA STABILNOŚĆ TERMICZNĄ MIESZANEK AZOTANU AMONU Z ODPADOWĄ WEŁNĄ MINERALNĄ

THE EFFECT OF ADDITION OF CARBONATES ON THE THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

Abstrakt: Zbadano możliwość ograniczenia ryzyka rozkładu mieszanki wełny mineralnej z azotanem(V) amonu poprzez zastosowanie dodatku wypełniaczy węglanowych wykorzystywanych powszechnie w celu stabilizacji nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu. Przedstawiono wyniki oznaczeń głównych składników wybranych minerałów węglanowych: wapnia, magnezu, żelaza oraz części nieroztworzalnych w kwasie solnym. Na tej podstawie wyselekcjonowano wypełniacze, których następnie użyto w badaniach skuteczności stabilizacji mieszanek wełny mineralnej i azotanu(V) amonu z wykorzystaniem węglanów. Pomiar przeprowadzono z zastosowaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termogravimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Użyta w badaniach wełna mineralna stanowiła odpad po jednorocznym cyklu uprawy pomidora. Przed sporządzeniem mieszanek wełna została wysuszona na powietrzu i rozdrobniona do frakcji o średnicy poniżej 0,40 mm.

Słowa kluczowe: ogrodnicza wełna mineralna, azotan amonu, węglany, analiza termiczna, nawozy

Wprowadzenie

W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na żywność, przy jednoczesnym ograniczonym areale gruntów rolnych, obserwuje się rozwój bezglebowych upraw roślin. Zaletami tego typu rozwiązań jest zwiększenie wydajności plonów przy zmniejszonym zapotrzebowaniu na wodę oraz składniki odżywcze. Wełna mineralna posiada szereg korzystnych cech, zarówno fizycznych, jak i chemicznych, które czynią ją często stosowanym podłożem w hydroponice. Ze względu na zmianę właściwości fizycznych w czasie eksploatacji zazwyczaj istnieje konieczność wymiany podłoża po każdym cyklu uprawowym, co powoduje gromadzenie się znacznych ilości odpadów w postaci zużytej wełny mineralnej [1, 2]. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, iż odpad ten zawiera pewne ilości składników pokarmowych, wobec czego uzasadnione jest poszukiwanie sposobu jego efektywnego zagospodarowania w przemyśle nawozowym [3]. Jednym z proponowanych sposobów jest wytworzenie mieszanki poprawowej wełny mineralnej z azotanem(V) amonu, co pozwoliłoby na wzbogacenie wełny w niezbędny roślinom makroelement. Azot zawarty w azotanie amonu występuje zarówno w formie azotanowej, dostępnej dla roślin bezpośrednio po aplikacji, jak i amonowej, która pozostaje w glebie i może zostać wykorzystana w późniejszym czasie, gdy ulegnie procesowi nityfikacji [4].

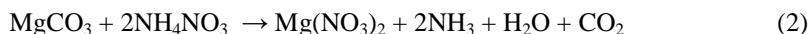
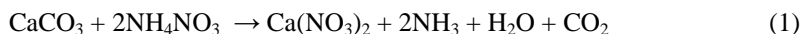
Wełna mineralna ze względu na swój skład jest termicznie stabilna. Zjawiska obserwowane podczas jej ogrzewania to kolejno: odparowanie wody w temperaturze

¹ Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 34 42, fax 71 328 04 25, email: dariusz.poplawski@pwr.edu.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

poniżej 200°C, utlenianie organicznego lepiszcza rozpoczynające się w temperaturze 230°C oraz utlenianie grup krzemowych powyżej 650°C. Rolę lepiszcza pełnią związki organiczne, takie jak odpowiednio dobrane żywice fenolowo-formaldehadowe i dodawane są one na etapie wytwarzania wełny w ilościach 2-4% mas. [5, 6]. Gwałtowny rozkład azotanu amonu obserwuje się w temperaturze powyżej 200°C. W określonych warunkach może mieć on charakter wybuchowy. Dodatkowo dekompozycję azotanu amonu mogą katalizować takie zanieczyszczenia, jak kwasy nieorganiczne, jony chlorkowe i jony metali lub niektóre substancje organiczne [7, 8]. W związku z tym obecność różnego rodzaju zanieczyszczeń stanowi potencjalne źródło zagrożenia niekontrolowanym rozkładem azotanu amonu. Jak zostało stwierdzone, połączenie azotanu amonu z wełną mineralną, w zależności od zastosowanych proporcji, może wpływać na zmniejszenie stabilności termicznej mieszanki w stosunku do pojedynczych substratów. Prawdopodobnie jest to skutek utleniania przez azotan amonu organicznego lepiszcza zawartego w wełnie [9].

W przemyśle nawozowym w celu stabilizacji azotanu amonu stosuje się minerały węglanowe, co dodatkowo zapobiega nadmiernemu zakwaszeniu gleby oraz wzbogaca ją w wapń i magnez [10, 11]. Wybór minerału o odpowiedniej zawartości węglanów oraz korzystnym stosunku CaO/MgO jest kwestią kluczową, ponieważ zasadniczo wpływa na stabilność termiczną mieszanek nawozowych [10]. Działanie węglanów polega na reakcji z azotanem amonu w warunkach jego rozkładu. Uproszczony przebieg tych reakcji przedstawiają równania (1) i (2):



Wydzielający się amoniak skutecznie inhibituje proces dalszego rozkładu azotanu amonu w zakresie niższych temperatur [12]. Powyższe działanie surowców węglanowych daje podstawę do zbadania ich wpływu na stabilność termiczną mieszanek azotanu amonu i odpadowej wełny mineralnej.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano wełnę mineralną będącą odpadem po jednorocznym cyklu uprawy pomidora, wysuszoną na powietrzu i rozdrobnioną do frakcji poniżej 0,40 mm. W celu doboru minerału węglanowego o odpowiednich właściwościach przeprowadzono oznaczenia zawartości wapnia i magnezu dla pięciu wybranych surowców.

Roztworzenie przeprowadzono w mineralizatorze Kjeldatherm KB8S-BS firmy Gerhardt. Do kolb Kjeldahla odważano po około 5 g surowca węglanowego, zwilżano go wodą, dodawano niewielkiej ilości stężonego kwasu azotowego(V) i chwilę ogrzewano. Następnie dodawano 25 cm³ roztworu HCl 1:1 i kontynuowano ogrzewanie do odparowania wody i nadmiaru kwasu, po czym studzono zawartość kolb. Kolejnym etapem roztwarzania było dodawanie po 10 cm³ stężonego HCl, a po 10 min po 50 cm³ gorącej wody i ogrzewanie jeszcze przez 30 min. Po tym czasie osad z kolb odsączano na sączkach twardych. Do przemywania użyto gorącej wody z dodatkiem roztworu HCl.

Do każdego przesączu dodawano 10 cm³ roztworu HCl 1:1 i ogrzewano do wrzenia w celu oddzielenia żelaza i glinu w postaci wodorotlenków. Na gorąco dodawano małymi porcjami roztwór amoniaku aż do pojawienia się trwałego zmętnienia, po czym jeszcze około 15 cm³ tego roztworu nadmiarowo. Następnie ogrzewano zawartość kolb

w temperaturze poniżej 70°C aż do opadnięcia osadu wodorotlenków i sączono na gorąco na sączkach średniej twardości. Do przemywania stosowano wodę o temperaturze około 50°C z niewielką ilością amoniaku. Przesącz odbierano w kolbach miarowych, dopełniano do 500 cm³ i w tych roztworach oznaczono zawartość wapnia i magnezu.

Osad pozostały na sączkach roztwarzano za pomocą 30 cm³ gorącego roztworu HCl 1:5 i przemywano gorącą wodą. Przesącz przenoszono do kolb miarowych, dopełniano do 250 cm³ i pozostawiono do dalszych oznaczeń.

Zawartość sumy wapnia i magnezu oraz samego wapnia oznaczano metodą kompleksometryczną. Próbkę miareczkowano roztworem wersenianu disodowego przy pH = 10 w obecności czerni eriochromowej T w celu oznaczenia sumy wapnia i magnezu oraz przy pH = 2 w obecności kalcesu w celu oznaczenia zawartości samego wapnia. Uzyskane wyniki wyrażono w procentach wagowych tlenków poszczególnych pierwiastków, tj. CaO i MgO [13].

Na podstawie przeprowadzonych wcześniej badań dotyczących wpływu składu wypełniaczy węglanowych na stabilność termiczną azotanu amonu do dalszych doświadczeń wybrano dwa minerały zawierające 30-40% CaO [10]. Sporządzono mieszanki o składzie: 70% mas. odpadowej wełny mineralnej, 20% mas. azotanu amonu i 10% mas. odpowiedniego surowca węglanowego, a następnie roz tarto je w m ołdziejru.

Badania stabilności termicznej sporządzonych mieszanek wykonano z wykorzystaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Zastosowano analizator termiczny STA 449 F3 z termowagą oraz spektrometr masowy QMS 403 C firmy Netzsch. Próbkę o masie 100 ±0,5 mg umieszczano w tyglu o pojemności 0,3 cm³, wykonanym z tlenku glinu, i ogrzewano z szybkością 5°C/min do temperatury 650°C w atmosferze powietrza syntetycznego, podawanego w ilości 60 cm³/min. Każdorazowo przed umieszczeniem próbki w urządzeniu pusty tygiel wygrzewano w piecu analizatora z szybkością 20°C/min do temperatury 800°C. Wyniki analizowano z wykorzystaniem profesjonalnego oprogramowania dostarczonego przez producenta urządzeń pomiarowych.

Omówienie wyników badań

Wyniki oznaczeń głównych składników zbadanych wypełniaczy węglanowych wraz z ich klasyfikacją wg Frolowej [14] przedstawiono w tabeli 1. Uzyskane wartości są zgodne z zakresami deklarowanymi przez dostawców poszczególnych minerałów, co potwierdza, iż zastosowana metodyka analityczna jest odpowiednia do oznaczeń wapnia i magnezu w tego typu surowcach.

Tabela 1

Główne składniki zbadanych wypełniaczy węglanowych wraz z ich klasyfikacją

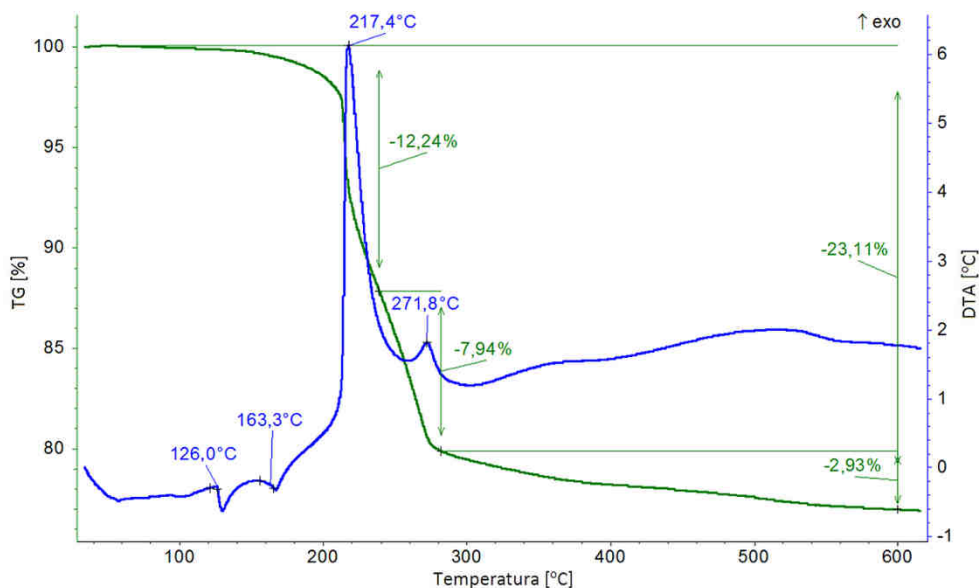
Table 1

Composition of tested carbonate fillers with their classification

Wypełniacz	CaO [% mas.]	MgO [% mas.]	CaO/MgO	Typ surowca
W1	31,93	18,14	1,76	Dolomit wapnisty
W2	32,67	18,02	1,81	Dolomit wapnisty
W3	37,78	14,55	2,60	Dolomit wapienny
W4	39,05	12,84	3,04	Dolomit wapienny
W5	52,41	0,55	95,29	Wapień

Zgodnie z wynikami wcześniej przeprowadzonych badań, najodpowiedniejszymi wypełniaczami do zastosowania w produkcji nawozów azotowych wydają się być minerały węglanowe o zawartości CaO w przedziale 30-40% mas. [10]. W związku z tym do sporządzenia mieszanek odpadowej wełny mineralnej z azotanem amonu oraz węglanami wybrano wypełniacz W2 o zawartości CaO równej 32,67% mas. oraz bardziej reaktywny wypełniacz W4, zawierający 39,05% mas. CaO.

Rysunki 1 oraz 2 przedstawiają odpowiednio wyniki pomiaru DTA-TG oraz sygnały MS dla mieszanki zawierającej 70% mas. odpadowej wełny mineralnej, 20% mas. azotanu amonu oraz 10% mas. wypełniacza W2.



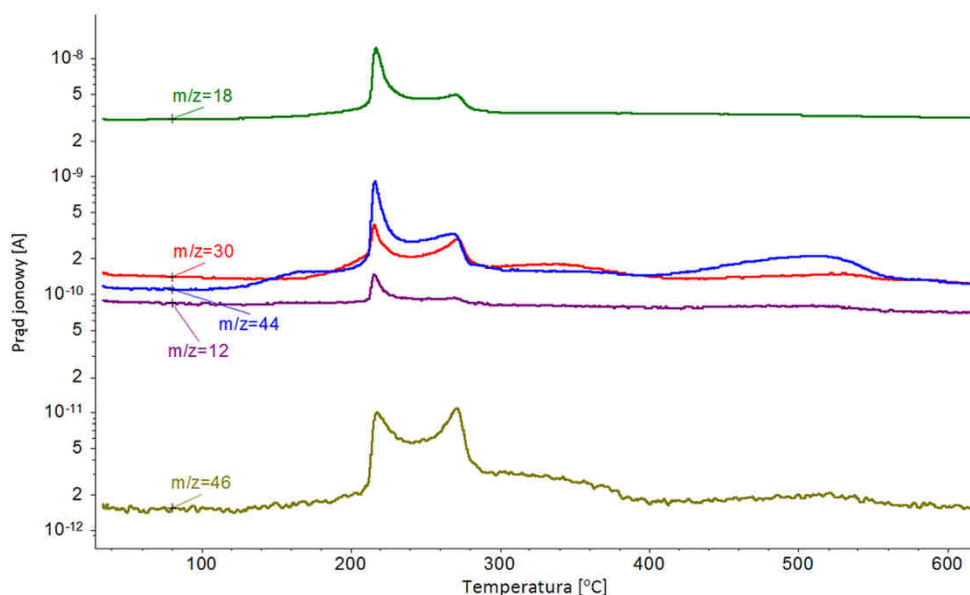
Rys. 1. Wynik analizy DTA-TG mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W2

Fig. 1. The result of DTA-TG measurement of mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W2 filler

Na rysunku 1 na krzywej DTA widoczna jest tylko jedna przemiana fazowa charakterystyczna dla azotanu amonu występująca w 126,0°C, a następnie jego topnienie w 163,3°C. Powyżej 200°C rozpoczęły się natomiast silnie egzotermiczne reakcje rozkładu azotanu amonu sprzężone z utlenianiem organicznego lepiszcza w wełnie mineralnej. Przebieg krzywej DTA wskazuje, iż proces ten nastąpił dwuetapowo, z maksimum szybkości pierwszego etapu w temperaturze 217,4°C oraz drugiego w 271,8°C. Reakcjom tym odpowiadał ubytek masy wynoszący kolejno 12,24% mas. oraz 7,94% mas. W temperaturze powyżej 300°C widoczny był jedynie łagodny ubytek masy próbki, który mógł być skutkiem wypalania się reszty lepiszcza organicznego zawartego w wełnie lub pozostałości roślin.

Sygnały widoczne na rysunku 2 na krzywej MS potwierdzają dwuetapowy przebieg rozkładu mieszanki. W pierwszym etapie wyraźnie widoczny jest sygnał $m/z = 12$, który

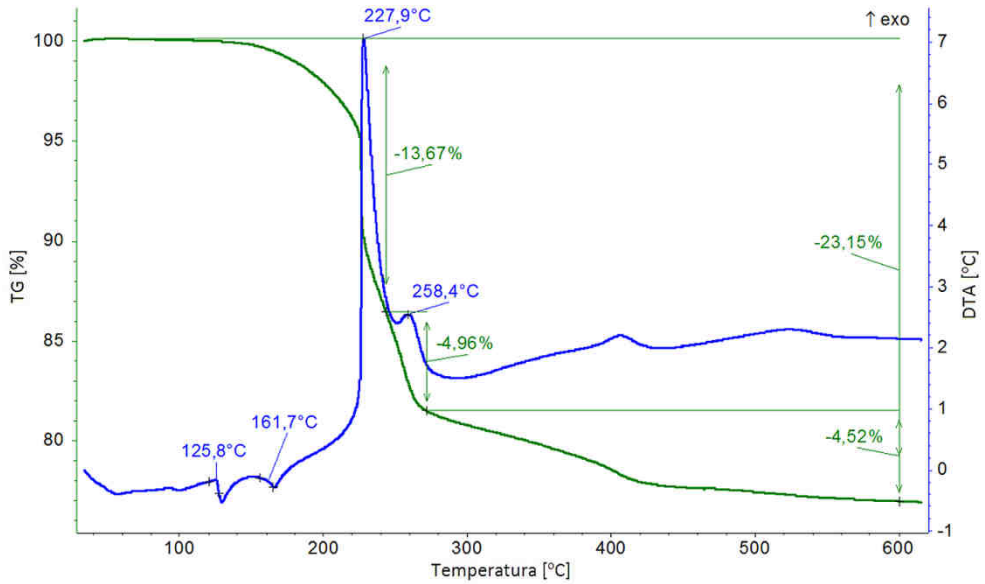
świadczy o obecności węgla zawartego w ditlenku węgla, pochodzącego z utleniania organicznego lepiszcza lub będącego produktem reakcji węglanów wapnia i magnezu z azotanem amonu. Dla temperatury 217,4°C odpowiadającej maksimum tego sygnału zaobserwowano silnie egzotermiczny przebieg reakcji, co wskazuje na przewagę utleniania lepiszcza nad reakcją węglanów. Sygnał $m/z = 46$ pochodzi od NO_2 , a $m/z = 30$ od tlenków NO , NO_2 oraz N_2O , które są produktami rozkładu azotanu amonu. Przebieg tych krzywych także wskazuje, że rozkład azotanu amonu podzielony był na dwa etapy, co potwierdza wcześniejszą interpretację krzywych DTA-TG. W pierwszym etapie doszło do gwałtownej i silnie egzotermicznej reakcji z udziałem części azotanu amonu i lepiszcza, natomiast przy dalszym wzroście temperatury dostrzegalny był efekt stabilizującego działania dodatku węglanów, które opóźniły w czasie rozkład pozostałej części azotanu amonu.



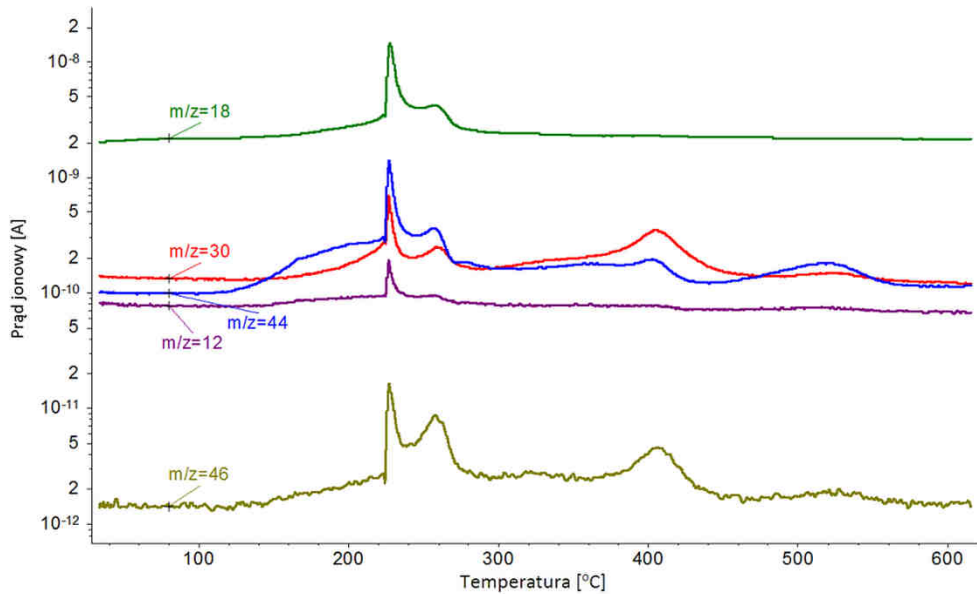
Rys. 2. Wybrane sygnały MS dla mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W2

Fig. 2. Selected MS signals for mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W2 filler

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki analizy termicznej mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu, w której zastosowano bardziej reaktywny wypełniacz W4. Przebieg krzywych DTA oraz TG dla tej mieszanki jest zbliżony do przebiegu tych krzywych w przypadku próbki z wypełniaczem W2. Na podstawie rysunku 3 można zaobserwować, że początkowo podczas ogrzewania próbki występują przemiany fazowe azotanu amonu w 125,8 oraz 161,7°C, a następnie rozpoczyna się dwuetapowy rozkład azotanu amonu z organicznym lepiszczem. Różnicę pomiędzy zbadanymi mieszankami można jednak dostrzec w wartościach temperatury, dla których zaobserwowano maksima szybkości obu etapów rozkładu.



Rys. 3. Wynik analizy DTA-TG mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W4
 Fig. 3. The result of DTA-TG measurement of mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W4 filler



Rys. 4. Wybrane sygnały MS dla mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W4
 Fig. 4. Selected MS signals for mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W4 filler

W przypadku mieszanki z wypełniaczem W4 pierwsze maksimum wystąpiło w 227,9°C, drugie natomiast w 258,4°C. Podczas rozkładu pierwszej porcji azotanu amonu z lepiszczem zaobserwowano także nieco większą ilość wydzielonego ciepła oraz większy ubytek masy w porównaniu do obserwowanego zachowania się mieszanki z wypełniaczem W2 podczas ogrzewania.

Przebieg krzywej $m/z = 12$ na rysunku 4 potwierdza, że rozkład organicznego lepiszcza nastąpił w tym samym czasie co azotanu amonu, w przedziale 200-300°C. Sygnał $m/z = 46$ wskazuje na najsilniejsze wydzielanie się tlenków azotu właśnie w tym przedziale temperaturowym. Ponadto, zaobserwowano ich pojawienie się również w okolicach temperatury 400°C, prawdopodobnie spowodowane rozkładem związków powstałych w wyniku reakcji azotanu amonu z surowcem węglanowym. Wskazuje to na jeszcze większe opóźnienie rozkładu części azotanu amonu przez wypełniacz W4 w stosunku do wypełniacza W2. W drugiej mieszance sygnał DTA na rysunku 3 wskazuje dodatkowo na opóźnienie reakcji rozkładu pierwszej części azotanu amonu, które zaszły dopiero w temperaturze 227,9°C. Dla pierwszej mieszanki rozkład nastąpił w temperaturze niższej o ponad 10°C.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek zastosowanych surowców węglanowych w niewielkim stopniu ogranicza egzotermiczność reakcji rozkładu azotanu amonu w mieszance z poprawową wełną mineralną zawierającą lepiszcza organiczne. Działanie węglanów pozwala jednak na podwyższenie temperatury, w której następuje rozkład mieszanki do 217°C w przypadku zastosowania wypełniacza W2 oraz do 228°C pod wpływem bardziej reaktywnego wypełniacza W4. Ponadto, w przypadku obu mieszanek rozkład ma charakter dwuetapowy, dzięki czemu znaczna część azotanu amonu ulega rozkładowi w jeszcze wyższej temperaturze, przekraczającej 250°C. Zgodnie z wynikami wcześniej przeprowadzonych badań, mieszanka azotanu amonu z odpadową wełną mineralną w stosunku 1:4, bez dodatku węglanów rozkłada się jednoetapowo z maksimum szybkości procesu w 210,6°C [9]. Wynika z tego, że dodatek obu surowców węglanowych pozytywnie wpływa na podwyższenie stabilności termicznej tego typu mieszanek. Występowanie silnego efektu egzotermicznego w przypadku obu zbadanych mieszanek wymaga jednak dalszych badań nad możliwością jego ograniczenia lub całkowitego wyeliminowania.

Literatura

- [1] Bussel WT, McKennie S. *New Zeal J Crop Hort.* 2004;32:29-37. DOI: 10.1080/01140671.2004.9514277.
- [2] Dyśko J, Kaniszewski S, Kowalczyk W, Dziedziczak K, Kowalski B, Moraczewski A, et al. *Problemy Eksploatacji.* 2012;2:37-56. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR0-0067-0003>.
- [3] Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Justyniarski A, Kaniewski M. *Ecol Chem Eng A.* 2013;20(7-8):827-832. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(07)076.
- [4] Recous S, Machet JM, Mary B. *Plant Soil.* 1992;144:101-111. DOI: 10.1007/BF00018850.
- [5] Sjöström J, Jansson R. 15th International Conference on Experimental Mechanics. Paper 2846. Portugal 22-27 July 2012. www.researchgate.net/publication/259357652_MEASURING_THERMAL_MATERIAL_PROPERTIES_FOR_STRUCTURAL_FIRE_ENGINEERING.

- [6] Moesgaard M, Pedersen HD, Yue YZ, Nielsen ER. *J Non-Crystalline Sol.* 2007;353:1101-1108. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.026.
- [7] Li XR, Koseki H. *Process Saf Environ Prot.* 2005;83(B1):31-37. DOI: 10.1205/psep.04060.
- [8] Sun J, Sun Z, Wang Q, Ding H, Wang T, Jiang C. *J Hazard Mater.* 2005;B127:204-210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.028.
- [9] Huculak-Mączka M, Popławski D, Kaniewski M, Klem E, Hoffmann J. *Ecol Chem Eng A.* 2015;22(3):343-350. DOI: 10.2428/ecea.2015.22(3)28.
- [10] Popławski D, Grzesiak D, Hoffmann J, Hoffmann K, Falewicz P. *Proc ECOpole.* 2014;8(2):563-570. DOI: 10.2429/proc.2014.8(2)080.
- [11] Higgins S, Morrison S, Watson CJ. *Soil Use Manage.* 2012;28(1):62-69. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2011.00380.x.
- [12] Chaturvedi S, Dave PN. *J Energ Mater.* 2013;31(1):1-26. DOI: 10.1080/07370652.2011.573523.
- [13] Szmal Z, Lipiec T. *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej.* Warszawa: Wyd. Lekarskie PZWL; 1996.
- [14] Bissell HJ, Chilingar GV. Classification of Sedimentary Carbonate Rocks (chapter 4). In: Chilingar GV, Bissell HJ, Fairbridge RW, editors. *Carbonate Rocks, Origin, Occurrence and Classification.* Amsterdam: Elsevier Publishing Company; 1967.

THE EFFECT OF ADDITION OF CARBONATES ON THE THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

Department of Chemical Technology and Processes, Chemistry Faculty
Wrocław University of Science and Technology

Abstract: In this study it was investigated the ability to reduce the risk of the thermal decomposition of mixture of mineral wool and ammonium nitrate by applying carbonate fillers commonly used to stabilize the nitrogen fertilizers based on ammonium nitrate. Paper presents the analysis of the main components of selected carbonate minerals: calcium, magnesium, iron and compounds insoluble in hydrochloric acid. Based on it, the fillers for further tests were selected. They were used in studies on carbonates efficiency in stabilization of the mixtures of mineral wool and ammonium nitrate. Measurements were carried out using differential thermal analysis coupled with thermogravimetry and mass spectrometry (DTA-TG-MS). Used mineral wool was a waste after the annual cycle of tomato crops. Before tests, the rockwool was dried in the air and crushed to a fraction of a diameter below 0.40 mm.

Keywords: garden rockwool, ammonium nitrate, carbonates, thermal analysis, fertilizers