

Aleksandra TYC¹, Maciej KANIEWSKI¹, Dominik NIEWEŚ¹
Marta HUCULAK-MAŁCZKA¹ i Krystyna HOFFMANN^{1*}

WPLYW ANTYZBRYLACZY NA NAWOZY SALETRZANE

EFFECT OF ANTI-CAKING AGENTS FOR AMMONIUM NITRATE FERTILIZERS

Abstrakt: Azotan amonu stanowi główny składnik produkcji nawozów saletranych. Najbardziej niepożądanym zjawiskiem, jakim ulegają nawozy na bazie azotanu amonu, jest zbrylanie. Powoduje ono zmianę właściwości użytkowych nawozów, a to przyczynia się do strat materiałowych oraz dodatkowych, niepotrzebnych kosztów zarówno u producenta, jak i końcowego odbiorcy. Skłonność nawozu do zbrylania wynika z jego składu chemicznego, metody wytwarzania oraz warunków jego przechowywania. Obecnie najczęściej stosowanym i najskuteczniejszym sposobem ograniczającym zjawisko zbrylania jest natryskiwanie gotowego produktu (w postaci granul) substancją zapobiegającą zjawisku zbrylania, popularnie nazywaną antyzbrylaczem. Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu oraz skuteczności działania różnych dostępnych na rynku antyzbrylaczy na właściwości nawozów saletranych. W pracy zaproponowano metodę oceny skuteczności działania antyzbrylaczy, umożliwiającą skuteczny dobór substancji antyzbrylającej dla różnego rodzaju nawozów.

Słowa kluczowe: nawozy, azotan amonu, antyzbrylacze

Wprowadzenie

Azotan amonu to substancja chemiczna, która jest bezbarwnym, krystalicznym ciałem stałym. Substancja ta znalazła zastosowanie głównie w przemyśle nawozowym oraz w przemyśle materiałów wybuchowych [1]. Zastosowanie azotanu amonu w nawozach wynika z jego korzystnych właściwości fizykochemicznych oraz koniecznego dostarczania roślinom w produkcji rolniczej azotu. Stanowi on główny składnik produkcji nawozów saletrano-amonowych, do których zalicza się między innymi saletrę amonową, saletrzak oraz RSM (roztwór saletrano-mocznikowy). Saletra amonowa wytwarzana w Polsce zawiera 30-32 % mas. N (granulacja mechaniczno-mieszarkowa) lub 34,5 % mas. N (granulacja wieżowa), natomiast saletrzak zawiera poniżej 28 % mas. N (granulacja wieżowa oraz mechaniczno-mieszarkowa). W Polsce producentami nawozów saletranych są: zakłady Grupy Azoty w Tarnowie, Kędzierzynie i Puławach oraz firma Anwil S.A. we Włocławku. Grupa Azoty jest liderem produkcji nawozów mineralnych na polskim rynku. Metodą granulacji mechanicznej produkuje między innymi nawozy saletrano-amonowe, takie jak: ZAKsan[®] (saletra amonowa), Salmag[®] (saletrzak), Salmag z siarką[®], Salmag z borem[®], Saletra amonowa 32 czy też Saletrzak 27 Makro [2]. Azotan amonu charakteryzuje się jednak pewnymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: rozpuszczalność w wodzie, higroskopijność, przemiany fazowe, które powodują zjawisko zbrylania się nawozów opartych na azotanie amonu. Zjawisko to ma swoje negatywne skutki, ponieważ zmienia właściwości użytkowe nawozów, co z kolei przyczynia się do strat materiałowych oraz dodatkowych, niepotrzebnych kosztów zarówno u producenta, jak

¹ Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 62 93, fax 71 328 04 25

* Autor do korespondencji: krystyna.hoffmann@pwr.edu.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 19, Polanica-Zdrój, 9-12.10.2019

i końcowego odbiorcy. Na zbrylanie nawozów mają wpływ również warunki magazynowania, do których zalicza się: temperaturę otoczenia, zawartość wilgoci, czas i metody (luzem bądź warstwowo w opakowaniach) magazynowania [3]. Przeciwdziałać zbrylaniu można na kilka sposobów, jednak obecnie najczęściej stosuje się metody ograniczające zjawisko zbrylania poprzez dodawanie nieorganicznych soli lub środków zarodkujących jako stabilizatorów w trakcie wytwarzania nawozu oraz natryskiwanie gotowych granul mieszaniną składającą się głównie z surowca ropopochodnego oraz związków powierzchniowo czynnych. Taka mieszanina nazywana jest antyzbrylaczem i ma za zadanie przede wszystkim przeciwdziałać zbrylaniu nawozów. Środek powierzchniowo czynny znajdujący się w antyzbrylaczu pełni ważną rolę. To on ma obniżyć adhezję pomiędzy granulami nawozu, zwiększyć hydrofobowość oraz polepszyć pokrycie granul preparatem kondycjonującym. Do każdego rodzaju nawozu trzeba zastosować indywidualne, przystosowane do jego właściwości, receptury antyzbrylaczy. Bardzo duże znaczenie ma, przy rozwiązywaniu tego zagadnienia, rodzaj zastosowanych wypełniaczy lub dodatków, metoda wytwarzania granul nawozu, skład chemiczny nawozu oraz zawartość zanieczyszczeń. Ilość antyzbrylacza, jakiej należy użyć do natrysku granul nawozów, stanowi kolejny równie ważny parametr w ocenie skuteczności antyzbrylania. Nie może być go zbyt dużo, aby składniki odżywcze zawarte w nawozach mogły rozpuszczać się w roztworach glebowych [4-6].

Wzorcowy antyzbrylacz powinien posiadać właściwości podwyższenia odporności na zgniatanie, tak aby była wyższa niż nawozu surowego w całym okresie badawczym (0-30 dni). Przyczynami pogorszenia się odporności na zgniatanie są reakcje rozkładu azotanów na powierzchni styku antyzbrylacza z granulą wskutek działania substancji organicznej. Niemniej jednak, jego skuteczność wiąże się z jakością produktów surowych wynikającą z rodzaju i jakości surowców użytych do produkcji nawozów (np. jakość dolomitu - zawartość wapnia, magnezu, zanieczyszczeń), obciążenia instalacji surowcami (zmienia się np. stopień upakowania granul) oraz pory roku wytwarzania produktów (zewnętrzne warunki temperatury i wilgoci - operacje w procesie są półotwarte).

Celem niniejszej pracy jest ocena skuteczności oraz wpływu wybranych antyzbrylaczy dostępnych na rynku na właściwości nawozów saletrzanych, co ma pozwolić na skuteczniejszy dobór odpowiednich antyzbrylaczy przystosowanych do konkretnych nawozów.

Metodyka badań

Analizie poddano sześć antyzbrylaczy dostępnych na rynku (Amigos, Fluidiram, JRCH Ansol, F-21D firmy Kao, FW5AG firmy Kao, NovoFlow). Wymienione antyzbrylacze przebadano dla dwóch wybranych nawozów saletrzanych (Salmag, ZAKsan). Badania polegały na oznaczeniu dwóch parametrów: wytrzymałości granul na ściskanie oraz ich odporności na zbrylanie nawozu. Do pomiaru wytrzymałości na ściskanie granul wykorzystano urządzenie firmy Erweka GmbH. Pomiar polegał na pomiarze siły nacisku na granulę nawozu. W eksperymencie zmierzono, dla każdego badanego nawozu, wytrzymałość 20 losowo wybranych granul. Badania odporności na zbrylanie nawozu (skuteczności działania antyzbrylaczy) przeprowadzono, wykorzystując aparat do termostatowania próbek pod określonym obciążeniem, składający się z 12 komór,

w których umieszczano badany nawóz. Zarówno czas trwania testu, jak i nacisk oraz temperaturę dostosowano, po wcześniejszych wstępnych próbach, indywidualnie do konkretnego nawozu. Próbkę obciążono tak, aby siła nacisku wynosiła 6 kg/cm^2 dla każdej próbki, a następnie poddano je 7 cyklom termicznym. Jeden cykl termiczny obejmował utrzymywanie przez 1 godzinę próbki w temperaturze $45 \text{ }^\circ\text{C}$ i następnie przez 1 godzinę w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Po zakończeniu termostatowania otrzymane wypraski nawozu poddano pomiarowi siły potrzebnej do ich rozkruszenia. W celu porównania skuteczności działania antyzbrylacza (efektywność antyzbrylacza) taki test wykonano zarówno dla próbek nawozu niepowlekanego antyzbrylaczem, jak i dla nawozu nim powlekanego. Skuteczność działania antyzbrylacza R obliczano ze wzoru [7]:

$$R = \frac{M_p - M_{ot}}{M_p} \cdot 100\%$$

gdzie: M_p - siła potrzebna do rozbicia granul nawozu niepowlekanego [N]; M_{ot} - siła potrzebna do rozbicia granul nawozu powlekanego antyzbrylaczem [N].

Wszystkie pomiary zostały wykonane zaraz po procesie granulowania oraz po 3, 10 i 30 dniach sezonowania.

Omówienie wyników badań

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie wpływu oraz ocena skuteczności działania kilku dostępnych na rynku antyzbrylaczy na właściwości nawozów saletrzanych. Zbadano odporność na ściskanie granul nawozu (twardość granul) pokrytych badanymi antyzbrylaczami oraz skuteczność działania tych antyzbrylaczy. W badaniach zastosowano dwa typy nawozów (Salmag oraz ZAKsan). Odporność granul na ściskanie to jeden z parametrów służący do oceny jakości nawozów granulowanych. Badając wytrzymałość (twardość) granul, można przewidzieć zachowanie się nawozu podczas magazynowania, transportu czy rozsiewu. Drugi badany parametr, jakim jest odporność na zbrylanie, pozwala na ocenę podatności danego nawozu na zbrylanie lub/i w celu określenia skuteczności (efektywności) zastosowanego antyzbrylacza. Badania te pozwolą na skuteczny dobór preparatów antyzbrylających dla różnego rodzaju nawozów.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki odporności na ściskanie granul nawozów. Z analizy wyników można wnioskować, że zastosowanie preparatu Amigos wywołuje zjawisko podwyższenia odporności fizycznej na ściskanie ZAKsanu przy jednoczesnym obniżeniu odporności na ściskanie Salmagu, zarówno bez poddania go sezonowaniu, jak i po miesięcznym okresie sezonowania. Nawóz ZAKsan pokryty preparatem NovoFlow w porównaniu do nawozu niepokrytego wykazuje wyższą odporność na zginięcie. Wartość odporności na ściskanie, po okresie miesięcznego sezonowania, wzrasta z 43,3 do 44,8 N. Dla porównania, dla próbki surowego nawozu wielkość ta wzrasta tylko z wartości 41,1 do 41,5 N. NovoFlow, podobnie jak w przypadku Amigosu, nie poprawił odporności na ściskanie Salmagu. Dla porównania, próbka Salmagu pokrytego Fluidiramem miała następujące wartości: dla nawozu pokrytego antyzbrylaczem odporność wzrasta z 45,2 do 50,5 N, a dla niepokrytego z 46,8 do 56,7 N. Fluidiram powoduje obniżenie odporności na ściskanie ZAKsanu. Badane antyzbrylacze firmy Kao (F-21D, FW5AG) obniżają odporność fizyczną ZAKsanu oraz Salmagu. ZAKsan pokryty preparatem JRCH Ansol w porównaniu do nawozu niepokrytego wykazuje wyższą odporność na zginięcie jedynie

w okresie, w którym produkt nie jest poddany próbie sezonowania. Zastosowanie tego preparatu wywołało zjawisko obniżenia odporności fizycznych ZAKsanu. Natomiast Salmag pokryty środkiem JRCH Ansol w okresie niepoddanym próbie sezonowania wykazuje niższą odporność na zgniatanie od nawozu nienatryskanego antyzbrylaczem, by po 3 i 10 dniach magazynowania przybrać wyższe wartości od nawozu nienatryskanego. Po miesiącu jednak preparat ten spowodował obniżenie odporności fizycznych Salmagu.

Tabela 1

Odporność na ściskanie granul nawozu

Table 1

Compressive strength of fertilizer granules

Identyfikacja próbki		Średnia odporność na ściskanie [N]					
Nawóz	Okres sezonowania	Antyzbrylacz					
		Brak	Amigos	Brak	JRCH Ansol	Brak	Fluidiram
Salmag	-	46,4	45,7	55,0	52,2	46,8	45,2
	po 3 dniach	48,9	46,7	62,0	63,5	45,0	46,0
	po 10 dniach	51,4	48,0	76,8	78,5	45,2	46,9
	po 30 dniach	50,1	52,0	87,9	86,3	56,7	50,5
ZAKsan	-	44,9	46,2	50,7	53,7	47,2	44,2
	po 3 dniach	49,6	44,5	66,0	64,3	46,2	43,9
	po 10 dniach	47,1	50,1	70,6	66,2	44,2	44,5
	po 30 dniach	49,9	50,2	70,8	70,4	62,9	58,8
Nawóz	Okres sezonowania	Brak	F-21D	Brak	FW5AG	Brak	NovoFlow
Salmag	-	58,8	57,4	58,8	59,6	58,0	56,9
	po 3 dniach	58,9	58,8	58,9	55,6	60,0	58,7
	po 10 dniach	78,4	64,8	78,4	59,3	71,1	59,8
	po 30 dniach	73,3	59,9	73,3	56,0	82,1	67,8
ZAKsan	-	47,0	42,9	47,0	45,4	41,1	43,3
	po 3 dniach	38,0	46,5	38,0	45,7	34,5	34,0
	po 10 dniach	58,0	55,8	58,0	54,3	42,6	46,9
	po 30 dniach	64,7	56,5	64,7	55,0	41,5	44,8

Testy skuteczności działania preparatów przeciwbrylających (tab. 2) pokazują, iż badane środki firmy Kao (F-21D, FW5AG) wykazują odpowiednie właściwości przeciwbrylające jedynie dla nawozu typu Salmag. Niskie skuteczności pokrycia dla ZAKsanu dyskwalifikują te środki do użycia przy jego produkcji. Użycie środka Amigos dla nawozów typu ZAKsan wykazuje jego początkowe skuteczności na poziomie 55,0 %, które wzrastają po 30 dniach sezonowania do 96,8 %. Dla Fluidiramu wartości wzrastają od 77,2 do 94,3 % po miesięcznym magazynowaniu. Można wnioskować, że Fluidiram jest skutecznym środkiem dla ZAKsanu, natomiast zdecydowanie mniej korzystnie zabezpiecza przed zbrylaniem Salmag. Preparat firmy NovoFlow bardzo dobrze zabezpiecza przed zbrylaniem nawóz, jakim jest Salmag. Po 3 dniach sezonowania daje 100 % skuteczność. Trochę niższe wyniki zabezpieczania nawozu przed zbrylaniem wykazuje antyzbrylacz NovoFlow przy zastosowaniu w nawozach nawozach typu ZAKsan, ale nadal są one w zakresie od 89,9 (bez sezonowania) do 100 % po miesięcznym sezonowaniu. Testy skuteczności działania preparatu JRCH Ansol dla Salmagu i ZAKsanu wykazują jego

początkową skuteczność na poziomie odpowiednio 91,42 oraz 94,33 %, która wzrasta po 3 dniach sezonowania do 100 %. Podobne wartości zaobserwowano po 10 dniach i miesiącu magazynowania dla obu nawozów.

Tabela 2

Odporność na zbrylanie (skuteczność antyzbrylacza)

Table 2

Resistance to caking (anti-caking effectiveness)

Identyfikacja próbki		Skuteczność zabezpieczenia nawozu antyzbrylaczem [%]		
Nawóz	Okres sezonowania	Amigos	Fluidiram	JRCH Ansol
Salmag	-	68,0	77,2	91,4
	po 3 dniach	87,0	53,1	100
	po 10 dniach	76,6	96,2	100
	po 30 dniach	89,0	68,33	100
ZAKsan	-	55,0	77,2	94,3
	po 3 dniach	92,0	83,7	100
	po 10 dniach	87,2	100	100
	po 30 dniach	96,8	94,3	100
Nawóz	Okres sezonowania	F-21D	FW5AG	NovoFlow
Salmag	-	97,5	92,3	97,4
	po 3 dniach	99,0	92,4	100
	po 10 dniach	69,2	77,7	100
	po 30 dniach	100	100	100
ZAKsan	-	47,1	30,3	89,9
	po 3 dniach	34,2	11,2	87,0
	po 10 dniach	89,1	52,9	98,1
	po 30 dniach	78,7	88,1	100

Wnioski

- Uzyskane wyniki badań testowanych dostępnych na rynku antyzbrylaczy wskazują na ich skuteczność w produkcji nawozów opartych na azotanie amonu.
- Odporności na zgmatanie różnią się pomiędzy nawozami natryskanymi antyzbrylaczami a „surowymi” - bez antyzbrylaczy.
- Wyniki badań zabezpieczenia przed zbrylanem, wykonane w warunkach laboratoryjnych, wskazują, że najskuteczniejszym środkiem antyzbrylającym dla Salmagu okazał się JRCH Ansol oraz NovoFlow, natomiast dla ZAKsanu JRCH Ansol.
- Wzorcowy środek powinien wykazywać 100 % skuteczności w całym okresie sezonowania czy przechowywania. Zaprezentowane wyniki pomiarów wskazują na możliwość stosowania badanych antyzbrylaczy w przemyśle nawozów azotowych.
- Rezultaty badań pozwalają w skuteczny sposób dobrać dostępny w handlu środek antyzbrylający dla konkretnych typów nawozów, różniących się między sobą zawartością azotanu amonu i ilością wypełniacza mineralnego.
- Wyniki wykonanych badań umożliwiają ocenę skuteczności stosowanych, w nawozach opartych na azotanie amonu, antyzbrylaczy.

Podziękowania

Praca finansowana z subwencji MNISzW na naukę na rok 2020, realizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (Nr 8201003902 - K24W03D05).

Literatura

- [1] Ryczkowski J, Sobieszek P. Produkcja azotanu amonu. In: Ryczkowski J, redaktor. Absorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko. Rzeszów: Uniwersytet Rzeszowski; 2012. ISBN: 9788393129287. <https://phavi.umcs.pl/at/attachments/2016/0119/082317-rozdzial-20.pdf>.
- [2] Tyc A, Hoffmann J, Biskupski A. Przem Chem. 2019;98(5):771-6. DOI: 10.15199/62.2019.5.15.
- [3] Chen M, Wu S, Xua S, Yua B, Shilbayeh M, Llua Y, et al. Powder Technol. 2018;337:51-67. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.04.052.
- [4] Rutland DW. Fertilizer Res. 1991;30:99-114. DOI: 10.1007%2Fb01048832.
- [5] Tyc A, Hoffmann J, Biskupski A. Przem Chem. 2019;98(6):948-52. DOI: 10.15199/62.2019.5.18.
- [6] Li H. Design of Amphiphilic Anti-Caking Systems for Solid Particles [praca doktorska]. Wittenberg: University of Halle; 2009. <https://d-nb.info/1024937461/34>.
- [7] Schab S, Biskupski A, Myka A, Dawidowicz M, Górecki H. Przem Chem. 2013;92(12):2162-5. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-1f735fa8-b15a-4296-998d-6f3094879681>.

EFFECT OF ANTI-CAKING AGENTS FOR AMMONIUM NITRATE FERTILIZERS

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

Abstract: Ammonium nitrate is the main component of ammonium nitrate fertilizers. The most undesirable phenomenon that fertilizers based on ammonium nitrate undergo is the caking phenomenon. It changes the usable properties of fertilizers and this contributes to material losses and additional unnecessary costs. The tendency of the caking fertilizer results from its chemical composition, production method and storage conditions. The most frequently used and the most effective method reducing the caking phenomenon is spraying the finished product (in the form of granules) with an anti-caking agent. The aim of this study was to evaluate the impact and effectiveness of the various anti-caking agents available on the market for ammonium nitrate fertilizers. The paper proposes a method for assessing the effectiveness of anti-caking agents, which enables effective selection of anti-caking agent for various types of fertilizers. Therefore, this article is useful for scientists dealing with limiting the phenomenon of agglomeration of fertilizers.

Keywords: fertilizers, ammonium nitrate, anti-caking agents