

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY
W SZCZECINIE
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ**

**INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ
I INŻYNIERII ŚRODOWISKOWEJ**

**Metody wytwarzania granulowanych nawozów
wieloskładnikowych
z wykorzystaniem mocznika**

mgr inż. Dorota Kowal

Rozprawa doktorska

Promotor:

prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil

*Serdecznie dziękuję
Pani promotor
prof. dr hab. inż. Barbarze Grzmil
za pomoc i opiekę podczas powstawania
niniejszej pracy doktorskiej,
a także dr inż. Piotrowi Masztalerzowi
oraz ukochanej mamie i mężowi*

Streszczenie

Mocznik jest ważnym surowcem w procesach wytwarzania stałych i płynnych wieloskładnikowych nawozów mineralnych. Jest on związkiem o wysokiej zawartości azotu w formie amidowej. Z wieloma solami nieorganicznymi tworzy addukty. Z adduktów mocznika azot jest stopniowo uwalniany, w tempie dostosowanym do indywidualnych potrzeb roślin, np.: z adduktu mocznika i siarczanu(VI) wapnia jest on od 2,7 do 4 razy wolniej wymywany z gleby niż z mocznika.

Celem badań było otrzymanie nawozu NP o podwyższonej zawartości azotu, zawierającego addukty mocznika: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ a nie wolny mocznik, o wysokiej wytrzymałości granul i niskiej higroskopijności. Proces polegał na rozkładzie surowca fosforowego ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V) lub jego mieszaniną z kwasem siarkowym(VI) w obecności mocznika.

W pierwszej części pracy określono wpływ stopnia rozdrobnienia fosforytu oraz sposobu prowadzenia procesu na właściwości fizykochemiczne wytworzonych pulp superfosfatowych TSP i MSP, tzn. na właściwości reologiczne oraz zawartość w nich przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów.

Kolejne badania obejmowały wytwarzanie pulp nawozowych typu NP. Doświadczenia realizowano w następujący sposób: do reaktora dozowano część surowców, ogrzewano je do temperatury 70-80°C i następnie wprowadzano pozostałe reagenty. Proces prowadzono 4–6 h. Zmieniano kolejność i sposób dozowania surowców oraz ich wzajemne stosunki molowe. W przypadku niektórych doświadczeń, dodatkowo w drugim reaktorze, przygotowywano mieszaninę fosfogipsu z mocznikiem w postaci pulpy zawierającej zarodki $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ o temperaturze ok. 50°C. Otrzymano szereg nawozów NP o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i składzie fazowym.

Wybrane produkty nawozowe w postaci pulpy, w której mocznik był w różnym stopniu związany w addukty $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ kierowano do granulatora.

Proces granulacji prowadzono w okresowym granulatorze laboratoryjnym wykorzystując metodę otaczania. Do aparatu wprowadzano zawrót nawozu (podziarno produktu gotowego oraz zmielone nadziarno) oraz świeżą nadawę.

W procesie realizowanym na instalacji półtechnicznej granulacja pulpy nawozowej zachodziła w granulatorze łopatkowym (zwilżenie zawrotu produktu i wstępna granulacja) oraz w granulatorze talerzowym, w którym następowała właściwa granulacja. Następnie nawóz grawitacyjnie przesypywał się do obrotowej suszarki bębnowej, skąd kierowany był na sita wibracyjne. Po segregacji materiału z suszarni odbierano produkt właściwy, a nadziarno i podziarno kierowano do zasobnika zawrotu.

W badaniach laboratoryjnych otrzymano między innymi nawozy NP 13,5-22, NP 18-18,5, NP 17-17, NP 16,5-15, NP 18-10,5, w których mocznik występował w postaci $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ i/lub $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ i/lub $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. W laboratoryjnym granulatorze bębnowym otrzymano tylko jeden nawóz NP 18-18,5 o pożądanej wytrzymałości statycznej i dynamicznej granul. Natomiast w badaniach półtechnicznych wytworzono nawóz NP 20-13,5, w którym udział fosforanów przyswajalnych wynosił ok. 78%, a mocznik występował w postaci $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Produkt ten charakteryzował się wyższą krytyczną wilgotnością względną niż otrzymany w warunkach laboratoryjnych oraz wysoką wytrzymałością statyczną i dynamiczną granul.

Stwierdzono, że w proponowanym rozwiązaniu można otrzymać granulowany nawóz NP o wymaganej zawartości składników pokarmowych, pożądanym składzie fazowym i właściwościach fizycznych (krytyczna wilgotność względna, wytrzymałość statyczna i dynamiczna).

Zaproponowano wykorzystanie opracowanego sposobu wytwarzania nawozu NP na bazie mocznika w ZCh „Police” S.A.

Spis treści

Wstęp	7
1. Znaczenie i źródła wybranych składników odżywczych w nawozach	9
1.1. Fosfor	9
1.2. Azot	11
2.3. Potas i inne składniki	12
2. Wpływ stosowania nawozów na środowisko	14
2.1. Obieg azotu i fosforu w przyrodzie	14
2.2. Zanieczyszczenia w nawozach	16
2.3. Straty składników pokarmowych	18
2.3.1. Sposoby ograniczania strat azotu	20
2.3.1.1. Addukty mocznika	22
2.3.1.2. Nawozy o kontrolowanym lub spowolnionym uwalnianiu składników	23
2.3.1.2.1. Kondensaty mocznikowo-aldehydowe	24
2.3.1.2.2. Nawozy otoczkowane	25
2.3.1.2.3. Nawozy z zeolitami	26
2.3.1.2.4. Inhibitory nitryfikacji i ureazy	27
3. Nawozy mineralne	29
3.1. Nawozy wieloskładnikowe	29
3.1.1. Nawozy mieszane	29
3.1.2. Nawozy kompleksowe	30
3.2. Przegląd technologii wytwarzania stałych wieloskładnikowych nawozów kompleksowych z wykorzystaniem mocznika	34
3.2.1. Technologia wykorzystywana przez FPM Sendirian Berhad (FPM) w Malezji	34
3.2.2. Technologie opracowane przez firmy Tennessee Valley Authority (TVA) i Norsk Hydro	35
3.2.3. Technologia wykorzystywana do produkcji nawozów NPK w Z. Ch. „Police” S.A.	37
3.2.4. Nawozy typu USP i wieloskładnikowe na bazie USP	39
3.2.5. Inne metody wytwarzania nawozów wieloskładnikowych wykorzystujące mocznik jako źródło azotu	41
4. Granulacja	44
4.1. Rodzaje granulatorów	45
4.2. Warunki granulacji	46
5. Cel pracy	48
6. Stosowane surowce	49
6.1. Otrzymywanie pulp superfosfatowych MSP 30 i TSP 48	49
6.2. Otrzymywanie nawozów NP	50
6.3. Otrzymywanie nawozu NP na instalacji ½ technicznej	51
7. Stosowane metody analityczne	51

7.1.	Oznaczanie zawartości fosforanów	52
7.2.	Oznaczenie zawartości mocznika	52
7.3.	Oznaczanie zawartości amoniaku	52
7.4.	Oznaczanie zawartości wolnych kwasów	53
7.5.	Oznaczanie zawartości wody	53
7.6.	Badanie wytrzymałości statycznej (twardości)	53
7.7.	Badanie wytrzymałości dynamicznej (ścieralności)	53
7.8.	Badanie krytycznej wilgotności względnej	54
7.9.	Ocena tendencji do zbrylania	54
7.10.	Rentgenowska analiza dyfrakcyjna składu fazowego	55
8.	Sposób prowadzenia doświadczeń	55
8.1.	Wytwarzanie pulp superfosfatowych	55
8.1.1.	Otrzymywanie pulpy TSP 48 i MSP 30 w reaktorze okresowym	60
8.1.2.	Otrzymywanie pulp superfosfatowych TSP 48 i MSP 30 w procesie ciągłym	60
8.2.	Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP	60
8.2.1.	Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny	60
8.2.2.	Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP w sposób półciągły i ciągły	72
8.3.	Granulowanie nawozu NP	76
8.4.	Otrzymywanie granulowanego nawozu NP na instalacji ½ technicznej	79
9.	Omówienie i dyskusja wyników	81
9.1.	Badanie procesu wytwarzania pulp superfosfatowych	81
9.2.	Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP	90
9.2.1.	Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP sposobem periodycznym	90
9.2.2.	Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP w sposób półciągły i ciągły	163
9.3.	Granulacja nawozu NP	178
9.4.	Otrzymywanie granulowanego nawozu NP na instalacji ½ technicznej	191
10.	Wnioski	199
11.	Zastosowanie badanego procesu w produkcji nawozu NP na bazie mocznika w ZCh „Police” SA	201
	Spis tabel	202
	Spis rysunków	204
	Literatura:	212

Wstęp

Obecnie nikt już nie ma wątpliwości, że nawożenie jest bardzo ważnym i nieodłącznym elementem uprawy roślin. Celem nawożenia, oprócz utrzymania i poprawy żyzności gleby, jest uzupełnienie zasobów naturalnych składników pokarmowych do wartości granicznych oraz uzyskanie dużych plonów o wysokiej jakości przy niskich kosztach. Nawozy mineralne należą do najważniejszych czynników plonotwórczych w produkcji roślinnej pod warunkiem, że ich stosowanie ma charakter zrównoważony, zgodny z zachowaniem zasady minimum.

Za początek przemysłu nawozowego można uznać rok 1840, kiedy to Justus von Liebig ogłosił swoją teorię mineralnego odżywiania roślin. Od tego momentu nastąpił zwrot w rozwoju agrochemii w kierunku poznania roli nawożenia mineralnego, w uprawie roślin. Wcześniej, według tezy Thaera, tylko materia organiczna (odchody hodowlane, próchnica) uznawana była za substancję odżywczą roślin. Kolejne kroki milowe w rozwoju chemii rolnej odegrały badania nad rolą soli mineralnych w wzbogacaniu gleby prowadzone między innymi przez Jeana Boussingaulta (Alzacja), Johna Lawesa i Josepha Gilberta (Rothamsted). W 1830 roku w Anglii prowadzono badania polowe nad wpływem saletry chilijskiej, dziesięć lat później nad nawozem mineralno-organicznym „guano” z Peru, a w 1831 roku w Niemczech nad siarczanem(VI) amonu, otrzymywanym w wyniku rozkładu mączki kostnej kwasem siarkowym(VI). Lata 30-te i 40-te XIX wieku były przełomowe również na płaszczyźnie rozwoju przemysłu nawozowego. W tym czasie firma Davison Kettwell w Baltimore oraz H&T Proctor & Murray wprowadziły na rynek nawozy mineralno-organiczne, wytwarzane w wyniku działania kwasem siarkowym(VI) na kości. W Liverpoolu natomiast rozpoczęto produkcję superfosfatu pojedynczego SSP. Rok 1913 został uznany za początek nowoczesnego przemysłu nawozów azotowych. W Oppau uruchomiono wówczas instalację do produkcji amoniaku metodą Habera-Boscha.

Z uwagi na ciągły wzrost liczby ludności na kuli ziemskiej rola nawożenia nabrała szczególnego znaczenia. Niemiecka Fundacja Ludność Świata (Deutsche Stiftung Weltbevoelkerung-DSW) podała, że 1 stycznia 2007 roku liczba mieszkańców naszej planety wyniosła ok. 6,6 mld. Obecnie tempo wzrostu zaludnienia Ziemi wyraża się wskaźnikami 2,6 nowych osób w ciągu sekundy, ponad

1,5 mln w ciągu tygodnia, i ponad 80 mln w ciągu roku (ta ostatnia liczba jest bardzo zbliżona do aktualnej liczby ludności Niemiec). Poziom 7 mld mieszkańców Ziemi jak wskazuje DSW zostanie osiągnięty za 6 lat.

Nieumiejętne stosowanie nawozów niesie ze sobą zagrożenia w postaci zakwaszenia gleb, możliwości wprowadzenia do gleby nadmiernych ilości metali ciężkich, zasolenia, przenawożenia roślin azotem, wymywania składników odżywczych, emisji związków azotu do atmosfery (nitryfikacja i denitryfikacja), uwstecznienia fosforanów(V), skażenia roślin. W celu zapobiegania lub ograniczania wpływu stosowania nadmiernych ilości nawozów na środowisko, komisja EWG do spraw Wspólnej Polityki Rolnej przygotowała projekt mówiący o nadrzędności ochrony środowiska nad poziomem produkcji rolnej. Komisja podkreśliła konieczność wytwarzania takich produktów, które spowodowałyby wzrost efektywności nawozów, co związane było by z ograniczeniem ich aplikacji do gleby. Jedną z ewentualnych dróg umożliwiających zmniejszenie stosowania nawozów i podniesienia ich skuteczności jest wykorzystywanie preparatów o spowolnionym i kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych.

1. Znaczenie i źródła wybranych składników odżywczych w nawozach

Pierwiastki chemiczne w formie różnych związków stanowią budulec żywych organizmów. Biorą one udział w przebiegu kluczowych dla życia procesów. Mimo, że niektóre z nich występują w roślinach tylko w śladowych ilościach, a inne w 90%, to organizmy te nie mogą się obyć bez żadnego z nich. Pierwiastki, ze względu na ich udział w żywych organizmach dzielimy na makroskładniki (N, P, K, Mg, Ca, S), mikroskładniki (Fe, Zn, Cu, Mo, B, Cl, Mn) i pierwiastki śladowe.

1.1. Fosfor

Fosfor jest składnikiem białek oraz kwasów nukleinowych. Odgrywa ogromne znaczenie w rozwoju roślin. Wpływa między innymi na prawidłowy rozwój korzeni, poprawę odporności roślin na mrozy, choroby i niedobór wody, podniesienie wartości technologicznej plonów oraz ograniczenie akumulowania szkodliwych form azotu (np. azotanów(V)) w roślinach [1,2].

Fosfor, pod względem przydatności dla roślin, można podzielić na nieprzyswajalny i przyswajalny (fosforany(V) rozpuszczalne w wodzie i słabych kwasach mineralnych). Fosforany(V) rozpuszczalne w wodzie obejmują fosforany(V) amonu, potasu i sodu oraz diwodorofosforany(V) wapnia i magnezu ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) [3].

Źródłem fosforu w nawozach wytwarzanych na skalę przemysłową są fosforyty i apatyty. Znaczenie gospodarcze mają minerały występujące w większych skupiskach w postaci skał apatytowych (magmaowych), fosforytowych (osadowych) lub wiwianitowych (powstają w środowisku bagiennym ubogim w wapń, zawierają fosfor w postaci np.: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Około 95% fosforu związana jest w postaci fluoroapatytu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ zawierającego ok. 42% wag. P_2O_5 [4]. Gospodarcze znaczenie mają tylko: fluoroapatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, hydroksyapatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, karboapatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3$ oraz frankolit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_2, (\text{OH})_2, \text{CO}_3, \text{O})$. Fluoroapatyt, stosowany w przemyśle nawozowym (powszechnie nazywany apatytem), teoretycznie zawiera 55,5% wag. CaO, 42,3% wag. P_2O_5 i 3,8% wag. F [5]. Towarzyszą mu pokrewne minerały, w których jony fluorkowe zastępują jony Cl^- ,

OH^- , CO_3^{2-} [4]. Domieszkami izomorficznymi z CaO są Na_2O , tlenki pierwiastków ziem rzadkich głównie Ce_2O_3 (do 5% wag.) i MgO (do kilku % wag.). Zawiera on również Fe_2O_3 , Al_2O_3 i inne składniki. Znaczenie przemysłowe mają jedynie apatyty kwaśnych, ciemnych skał magmowych powstałych wskutek dyferencji pierwotnej magmy oraz z jasnych silnie zasadowych skał magmowych [5].

W wyniku wietrzenia i rozpadu skał pierwotnych apatyt przechodził do roztworu, a następnie przy sprzyjających warunkach tworzył skały wtórne, zwane fosforytami. Fosforyty składają się z tych samych minerałów apatytowych co apatyty, wykazują jednak większą zmienność. Najczęstszym składnikiem fosforytów są: frankolit i kolofanit o wzorze $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[\text{F}_2, (\text{OH})_2, \text{CO}_3]$ [4]. Oprócz tego w fosforytach występują związki krzemu, manganu, glinu, żelaza, metali ciężkich (często z wysoką zawartością kadmu), węglany oraz niewielkie ilości substancji promieniotwórczych. W procesach koncentracji i powstawania skał fosforytowych brały udział organizmy zwierzęce, stąd niektóre fosforyty zawierają znaczne ilości substancji organicznej. Apatyty jako skały głębinowe zawierają mniej węglanów, związków organicznych i substancji radioaktywnych niż fosforyty. Zawierają natomiast większe ilości związków chemicznych charakterystycznych dla skał metamorficznych [5]. Fosforyty występują częściej niż apatyty i mają większe znaczenie gospodarcze. Największe zasoby tych surowców posiadają kraje północno-afrykańskie (Egipt, Algieria, Tunezja, Maroko), Stany Zjednoczone (Floryda), ChRL oraz kraje byłego ZSRR. W Europie istnieją mniejsze złoża, które nie nadają się do eksploatacji na skalę przemysłową.

W Polsce fosforyty występują w Górach Pieprzowych pod Sandomierzem, w Jurze Krakowsko-Częstochowskiej, w układach kredowych między Kraśnikiem i Nowym Miastem n/Pilicą i w niecce Łódzko-Szczecińskiej (okolice Kalisza, Sieradza i Radomska). Złóż tych jednak nie eksploatuje się ze względów ekonomicznych [6].

Wartość surowca fosforowego określa zawartość w nim fosforu oraz aktywność chemiczną. Wszystkie fosforany(V) mają budowę krystaliczną lub tzw. skrytokrystaliczną. Budowa krystaliczna poszczególnych grup decyduje o ich właściwościach chemicznych i fizycznych. Apatyty mają większą odporność na działanie kwasów, np. nie roztwarzają ich słabe kwasy organiczne, w przeciwieństwie do fosforytów. Fosforyty w zależności od wieku skały, mają różną aktywność chemiczną, mniejszą - starsze, tzw. twarde lub większą - młodsze tzw. miękkie.

1.2. Azot

Azot jest najbardziej plonotwórczym składnikiem pokarmowym. Wpływa na wzrost biomasy dając wyższy plon nasion, zielonej masy i korzeni, wydłuża okres wegetacji, wpływa na wartość technologiczną (zwiększa zawartość białka) oraz biologiczną plonu (wzrost zawartości karotenu, chlorofilu, witamin) i poprawia strawność paszy [1].

Azot jest pierwiastkiem, którego zarówno niedobór jak i nadmiar szkodzi plonom. Niedobór hamuje wzrost roślin, przekłada się to na słabe krzewienie, łodygi są skrócone, cieńsze i słabo ulistnione, liście są jasnozielone (mało chlorofilu), szybko żółkną i opadają. Nadmiar azotu powoduje z kolei: obniżenie mrozoodporności, opóźnienie i nierównomierne dojrzewanie. W skutek przewagi białka nad węglowodanami, które budują ścianę komórkową, liście stają się soczyste, miękkie, intensywnie niebieskozielone, przez co wzrasta podatność roślin na choroby i szkodniki. W wyniku zwiększenia zawartości toksycznych azotanów(V) oraz innych niebiałkowych form azotu, pogorszeniu ulega wartość technologiczna i biologiczna plonu. Przeciwdziałać skutkom przenawożenia azotem można zaopatrując rośliny w fosfor i potas [1,3].

Azot stanowi ok. 1,5% wag. suchej masy roślin [3]. Z gleby pobierany jest głównie w postaci jonów amonu (NH_4^+) i azotanowego(V) (NO_3^-). Pobieranie tych jonów przez rośliny zależy od ich gatunku oraz wilgotności, odczynu i temperatury gleby [2]. Z powietrza azot cząsteczkowy przyswajany jest przez rośliny motylkowe, które żyją w symbiozie z bakteriami *Rhizobium*. Azot do gleby wprowadzany jest z nawozami mineralnymi i organicznymi. Jego źródłem są również kwaśne deszcze, wyładowania atmosferyczne i resztki poźniwne [2,3].

W nawozach azot występuje w formie amonowej, saletranej i amidowej. Forma amonowa jest typową formą przedsiewną, ponieważ jest dobrze zatrzymywana w glebie, rośliny wolniej ją pobierają, a jej przyswajalność jest wysoka również w niskich temperaturach. Dodatkowo wspomaga ona pobieranie przez rośliny fosforu, siarki i boru, które wpływają na prawidłowy przebieg fotosyntezy, krzewienie i podwyższają odporność roślin. Stosowanie formy amonowej ogranicza akumulację azotanów(V) w roślinach. W nawozach jon amonu związany jest z fosforanami(V) i siarczanami(VI) [1].

Forma saletrzana jest typową formą pogłówną, ponieważ łatwo ulega wymywaniu. Powinna być stosowana w okresach intensywnego wzrostu roślin. W nawozach występuje w formie saletry sodowej, potasowej, magnezowej i wapniowej. Forma saletrzana wspomaga pobieranie przez rośliny potasu, magnezu i wapnia [1].

Forma saletrzano-amonowa jest najbardziej uniwersalną formą nawozów azotowych. Łączy w sobie właściwości nawozów przedsiewnych i pogłównych. W nawozach jest to saletra amonowa [1].

Forma amidowa azotu występuje w moczniku, który uważany jest za uniwersalny nawóz. Działa wolniej, gdyż najpierw musi ulec w glebie rozkładowi do formy amonowej, a następnie do formy azotanowej(V). Na szybkość tych przemian wpływa temperatura oraz zasobność gleby w kultury bakterii. Mocznik powoduje 2-4 krotnie mniejsze zasolenie gleby niż inne formy azotu oraz wpływa na mniejszą akumulację azotanów(V) w roślinach [1].

Głównym źródłem azotu w procesach wytwarzania nawozów jest powietrze wykorzystywane do produkcji amoniaku. Drugim naturalne złoża saletry sodowej, występujące w Ameryce Południowej w Chile [7].

2.3. Potas i inne składniki

Potas przyswajany jest przez rośliny w formie jonu K^+ głównie z gleby, choć mają one również zdolność pobierania go przez liście. Potas zwiększa krzewienie roślin, reguluje gospodarkę wodną (podwyższa odporność rośliny na susze), wpływa na podniesienie wartości technologicznej roślin (bierze udział w procesach fotosyntezy), bierze udział w gospodarce azotowej roślin, aktywuje syntezę białek i ponad 50 enzymów. Dodatkowo potas podnosi odporność roślin na choroby bakteryjne, wymarzenie i wyleganie. Jest składnikiem, który rośliny mogą pobierać w nadmiarze, przez co obniża się ich jakość [1,2].

Zawartość potasu w glebie waha się od 0,01 do 0,27% wag. K_2O . W glebach pochodzenia organogenicznego może sięgać nawet do 4,0% wag. Potas występuje głównie w minerałach (90-95%) w formie nieprzyswajalnej dla roślin. W wyniku wietrzenia pierwiastek ten staje się przyswajalny, jednak jest to tak powolny proces, że konieczne jest uzupełnianie jego niedoboru z nawozami [2]. Źródłem potasu są wydobywane i mielone sole mineralne np. saletra potasowa (azotan(V) potasu,

45-46% wag. K_2O , 12% wag. N), kainit (nawóz potasowo-magnezowy), sylwin, ewentualnie produkty z ich przerobu, jak np. $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ (kalimagnezja) oraz KCl i K_2SO_4 .

Siarka w roślinach jest składnikiem białek, enzymów oraz witaminy B1 i H. Wpływa również na prawidłowe uwodnienie protoplazmy [2]. W glebie występuje w formie mineralnej i organicznej (do 97% S ogółem). Związki mineralne występują w formie siarczanów(VI) i siarczków (warunki wilgotne i beztlenowe). Rośliny z gleby pobierają siarkę w formie siarczanów(VI), w przypadku niedoboru również z atmosfery, poprzez liście w formie dwutlenku siarki. Jej źródłem w glebie oprócz nawozów są kwaśne deszcze [8]. Źródłem siarki w produkcji nawozów są jej rodzime złoża we Włoszech, na Sycylii, w Luizjanie i Texasie, w Japonii i Rosji, w Polsce w okolicach Tarnobrzegu. Ponadto występuje również w złożach soli potasowych [7].

Wapń przez rośliny pobierany jest w formie jonów Ca^{2+} . Zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek jest stosunkowo niewielkie i niezmiernie rzadko dochodzi do jego niedoboru [2]. Częściej, choć też rzadko, obserwuje się działanie antagonistyczne wapnia w stosunku do potasu, które objawia się jasnozielonym zabarwieniem młodych liści, zwijaniem ich brzegów, przełamywaniem się łodyg w górnej części, zamieraniem stożków wzrostu i czarnieniem ich oraz powstawaniem zredukowanych, brunatnych i śluzowatych korzeni [1]. Nawożenie wapniem częściej pełni rolę czynnika poprawiającego właściwości gleby, niż źródła wapnia dla roślin [1,2]. Źródłem wapnia w nawozach są głównie fosforyty i apatyty. W wyniku ich przetworzenia powstają przyswajalne formy $Ca(H_2PO_4)_2$ i $CaHPO_4$.

Magnez odgrywa ważną rolę w procesach metabolicznych w roślinach. Jako składnik chlorofilu bierze udział w fotosyntezie, a jego niedobór objawia się jasnozielonymi plamami na liściach, występowaniem chlorozy, następnie zanikiem chlorofilu, żółknięciem liści od wierzchołka, a także ograniczeniem wzrostu. Magnez bierze również udział w aktywowaniu wielu enzymów uczestniczących w metabolizmie kwasów nukleinowych oraz przyczynia się do podnoszenia plonów nasion, bulw i korzeni roślin [2]. Związki magnezu mające zastosowanie w przemyśle nawozowym występują w pokładach soli potasowych powstałych w wyniku wytrącenia z odparowanych zamkniętych basenów morskich. Innym źródłem magnezu są dolomity, czyli izomorficzna mieszanina węglanu(IV) magnezu i wapnia

o wzorze $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$. Czystą postacią węglanu(IV) magnezu jest magnezyt występujący na Dolnym Śląsku, Uralu, w Austrii, Grecji i Alpach Dolomickich [7].

2. Wpływ stosowania nawozów na środowisko

Optymalne i zrównoważone nawożenie roślin ogranicza negatywne zmiany w środowisku naturalnym, dlatego tak ważne jest kierowanie się określonymi zasadami w zasilaniu roślin w substancje pokarmowe. Powinno to się odbywać w oparciu o potrzeby nawozowe roślin, to znaczy: wymagania pokarmowe rośliny, zawartość przyswajalnych składników pokarmowych w glebie, współczynniki wykorzystania nawozów (Tabela 1), zdolności roślin do przyswajania składników odżywczych z gleby oraz właściwości gatunku i odmiany uprawianej rośliny [8].

Tabela 1. Stopień wykorzystania substancji odżywczych z nawozów [8]

	nawozy mineralne	nawozy organiczne
fosfor	20-25%	20-30%
azot	50-70%	20-30%
potas	50-60%	50-60%
mikroelementy	0,5-5%	0,5-5%

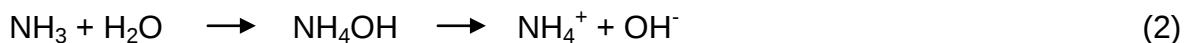
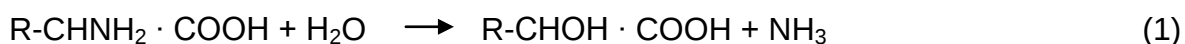
2.1. Obieg azotu i fosforu w przyrodzie

Azot z gleby pobierany jest przez rośliny głównie w postaci azotanów(V) pochodzących z procesów rozkładu substancji białkowych. W procesie tym z białek azot uwalniany jest w postaci NH_3 , który następnie w wyniku działania bakterii nityfikacyjnych utleniany jest do azotanów(V). Tylko nieliczne organizmy z rodzaju *Rhizobium* i *Bradyrhizobium*, żyjące w symbiozie z roślinami motylkowymi mają zdolność wiązania wolnego azotu. Rośliny przetwarzają nieorganiczne związki azotu w białka, które są przyswajalne przez organizmy wyższe. Zwierzęta i ludzie w procesach życiowych spalają pobrane białka, a azot wydalają w postaci mocznika, kwasu moczowego i innych związków. Do atmosfery azot wraca w wyniku

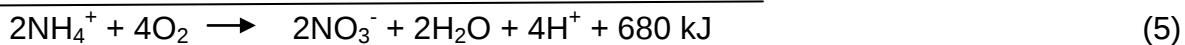
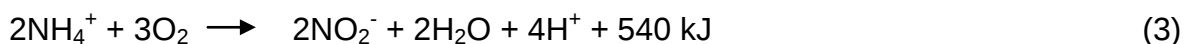
działalności bakterii denitryfikacyjnych, które powodują rozpad azotanów(V) zużywając zawarty w nich tlen oraz w wyniku wszelkich procesów spalania substancji organicznych [7].

Azot w postaci związków organicznych, głównie białek, związków humusowych oraz niewymiennych jonów NH_4^+ składa się na azot zapasowy. Uwalniany jest on na drodze przemian biologicznych z udziałem mikroorganizmów wg schematu:

Białka $\rightarrow$ peptydy $\rightarrow$ aminokwasy



Nitryfikacja N-amonowego przebiega w dwóch etapach:



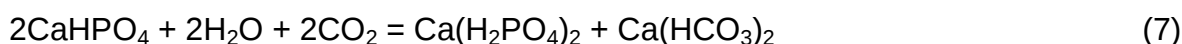
Pierwszy etap zachodzi w obecności bakterii z rodzaju *Nitrosomonas*, drugi *Nitrosobacter*. Oba rodzaje należą do bakterii autotroficznych, wykorzystujących energię procesu do asymilacji CO_2 [3].

Ogólna zawartość fosforu w glebach waha się w granicach 0,02-0,03% wag. P_2O_5 (do 0,5% wag. w glebach próchnicznych) [8]. Fosfor glebowy pochodzi z fosforytów i apatytów oraz nawozów mineralnych i organicznych [9]. Fosfor jest mało ruchliwym pierwiastkiem, toteż straty wynikające z jego wypłukiwania są niewielkie rzędu 0,5 kg/ha·rok [10]. Fosfor najlepiej przyswajalny jest przez rośliny przy pH 6-7. Najczęściej występuje w połączeniach z wapniem. Rozpuszczalność tych związków maleje wraz ze wzrostem zasadowości gleby [9]. W środowisku silnie kwaśnym uwstecznianie fosforu zachodzi w wyniku łączenia się z kationami glinu, żelaza i manganu tym szybciej im bardziej kwaśna jest gleba [8].

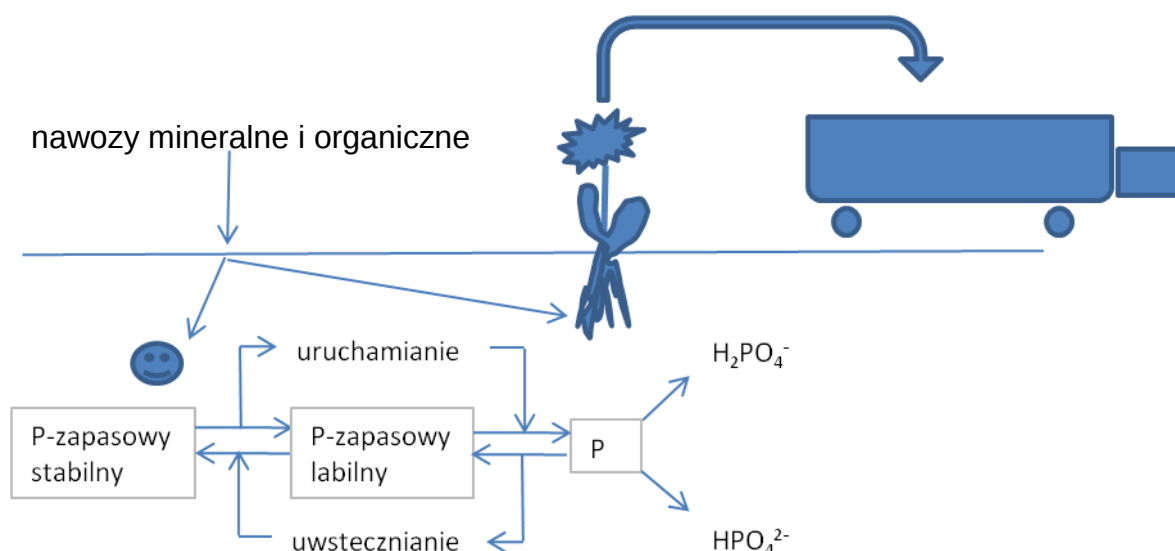
Badania dowodzą, że rośliny mogą pobierać organiczne związki fosforu: glicerofosforan sodu i wapnia, lecytynę, fitynę i inne. Zazwyczaj jednak dzieje się to

po jego uprzedniej mineralizacji, np. pod wpływem wydzielanych przez korzenie roślin wyższych tzw. fermentów [9].

Ze skał macierzystych, w wyniku wietrzenia apatytów, fosfor jest uwalniany w glebie w formie jonów H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} przyswajalnych dla roślin lub ulega przemianie do innych połączeń fosforowych [3]:



W uproszczeniu obieg fosforu przedstawiono na
Rys. 1.



Rys. 1. Uproszczony obieg fosforu i przemiany związków fosforu w glebie [3] (P - fosfor)

2.2. Zanieczyszczenia w nawozach

Na etapie stosowania nawozów niezwykle ważne jest dostosowanie dawki nawozu do składu gleby oraz zapotrzebowania roślin na składniki pokarmowe, które zależą od jej gatunku i okresu wegetacji. Niewykorzystane składniki nawozów wpływają bowiem na fizyczne, chemiczne i biologiczne właściwości gleby, a poprzez glebę na inne elementy środowiska. Negatywny wpływ nawożenia przejawia się: zakwaszeniem gleby, naruszeniem równowagi jonowej, zasoleniem, wymywaniem

składników pokarmowych w głąb gleby i do wód gruntowych, zanieczyszczeniem wód powierzchniowych w składniki biogenne, zanieczyszczeniem atmosfery związkami azotu [3,8].

Stosowanie zbyt dużych dawek nawozów może spowodować szkodliwe działanie podstawowych składników odżywczych, np. rośliny mogą pobierać azot i potas w ilościach nadmiernych aż do zawartości toksycznej dla ludzi i zwierząt [8].

Nawozy organiczne, szczególnie osady ściekowe i komposty z odpadów komunalnych, mogą wносить ze sobą toksyczne substancje organiczne. Za najniebezpieczniejsze, z uwagi na silne właściwości rakotwórcze i mutagenne, uważa się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [3].

Nawozy mineralne, w szczególności nawozy fosforowe i wieloskładnikowe zawierające fosfor, wzbogacają glebę w metale ciężkie. Ich źródłem są wykorzystywane w produkcji surowce lub sam proces technologiczny [3,8].

Pojęcie metali ciężkich dotyczy pierwiastków, których gęstość jest większa od 5 g/cm^3 . Niektóre z nich są niezbędne do życia dla organizmów żywych jak Zn i Cu, inne jak Ni i Cr biorą udział w procesach metabolicznych u zwierząt. Z kolei Cd, Pb, Hg, As i Tl są zbędne dla roślin i zwierząt. Wszystkie metale ciężkie już w niewielkiej koncentracji działają toksycznie na rośliny, zwierzęta i ludzi. Powodują przede wszystkim zaburzenia w funkcji enzymów, ostatecznie prowadzą do obumierania komórek i tkanek. U roślin, toksyczne działanie metali ciężkich, powoduje najpierw uszkodzenie systemu korzeniowego, w wyniku ograniczonego poboru substancji odżywczych, zahamowany zostaje wzrost, w konsekwencji roślina zapada na różnego typu chlorozy i nekrozy [3,8]. Organizmy mają różną tolerancję na toksyczne działanie metali ciężkich. Miedź, nikiel, cynk i chrom(VI) są szczególnie niebezpieczne dla roślin. Dla zwierząt i ludzi najgroźniejszy jest kadm, który jest łatwo wchłaniany i odkłada się głównie w nerkach i wątrobie zaburzając ich funkcjonowanie [8].

Nawozy azotowe (saletra amonowa, mocznik) oraz wysokoskoncentrowane nawozy potasowe uważane są za wolne od metali ciężkich. Nawozy fosforowe i wieloskładnikowe zawierające fosfor są źródłem znacznych ilości kadmu, a niektóre nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe - cynku, ołowiu, kadmu, niekiedy również miedzi [8].

Źródłem kadmu w nawozach fosforowych i wieloskładnikowych zawierających fosfor jest głównie fosforyt, który zawiera od 5 do ponad 100 mg Cd/kg. Apatyt, który również jest wykorzystywany w produkcji nawozów jest ubogi w kadm, zawiera nawet poniżej 1 mg Cd/kg. Zawartość metali ciężkich w nawozach zależy również od technologii ich wytwarzania. W produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (metodą dwuwodnianową), który jest półproduktem w procesie wytwarzania nawozów fosforowych, większość kadmu pozostaje w produkcie końcowym, natomiast rtęć czy ołów przechodzą prawie w całości do odpadowego dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia [3,8,11]. Dodatkowym źródłem zanieczyszczeń w nawozach może być wykorzystywany do rozkładu surowca fosforowego odpadowy kwas siarkowy(VI) z przemysłu metali nieżelaznych [12].

Obecnie wg [13] stosuje się 102,4 kg NPK/ha, w tym 20,4 kg P_2O_5 , 25,7 kg K_2O i 56,3 kg N. Gdyby roczna dawka nawozu fosforowego wynosiła nawet 70 kg P_2O_5 /ha, to przy zawartości 20 mg Cd/kg, nawóz ten spowodowałby wzrost zawartości kadmu w warstwie ornej tylko o 0,001 mg Cd/kg.

2.3. Straty składników pokarmowych

Straty składników pokarmowych wynikają głównie z wymywania w głąb profilu glebowego i do wód powierzchniowych oraz ulatniania do atmosfery w wyniku przemian chemicznych (N_2 , NO_x , NH_3). Z gleb użytkowanych rolniczo i nawożonych nawozami azotowymi emisja tlenku azotu(II) wynosi 1-2 kg N/ha-rok. Inną przyczyną może być uwstecznianie form przyswajalnych do nieprzyswajalnych (fosfor), usuwanie ich wraz z plonami oraz w wyniku erozji. W Polsce 28,2% powierzchni kraju zagrożona jest erozją wietrzną, 27,9% - erozją wodną i 18,2% - erozją wąwozową. Ilość wymywanych składników zależy od intensywności nawożenia, składu granulometrycznego i pH gleby, opadów atmosferycznych i pokrycia gleby roślinnością. Ilości wymywanych składników z 1 ha w ciągu roku wynoszą odpowiednio: dla azotu 5-45 kg, fosforu 0,4-0,5 kg, potasu 17-25 kg, magnezu 13-30 kg, wapnia 140-177 kg [8].

Straty azotu mogą wynikać między innymi z procesu mineralizacji materii organicznej, ulatniania się do atmosfery NH_3 niezaadsorbowanego przez glebę. Dzieje się tak wtedy gdy substancja organiczna jest bogata w azot, a gleba lekka ma

małą pojemność sorpcyjną. Największe jednakże straty dotyczą azotanowej(V) formy azotu, która nie jest sorbowana w glebie i dlatego łatwo ulega wymywaniu z jej wierzchniej warstwy [2,3]. Ilość wypłukanego N-azotanowego(V) zależy w dużym stopniu od ilości i rozkładu opadów atmosferycznych, składu granulometrycznego gleby oraz szaty roślinnej [2].

Straty azotu mogą wynikać również z ulatniania się formy amonowej azotu z wprowadzonych nawozów amonowych i saletrzano-amonowych. Dzieje się tak szczególnie na glebach alkalicznych. Straty te mogą dochodzić wtedy do 25% wprowadzonego azotu [2]. Niebezpieczne jest nagromadzenie azotu mineralnego w glebie, w szczególności azotanów(V). Powoduje to: skażenie roślin i wód azotanami(V). Woda pitna, pożywienie, pasza bogata w azotany(V) działają szkodliwie na zwierzęta i ludzi. Azotany(V) i (III) tworzą z hemoglobiny methemoglobinę, która nie jest zdolna do przenoszenia tlenu, może to spowodować śmierć organizmu przez wewnętrzne uduszenie. Azotany(V) przyczyniają się do powstawania w glebie i roślinie toksycznych nitrozoamin, które mogą wywoływać u zwierząt i ludzi np.: choroby nowotworowe [14]. Tlenki azotu N_2O i NO ulatniające się do atmosfery wraz z dwutlenkiem węgla, tlenkiem węgla i metanem tworzą tzw. gazy cieplarniane wywołujące efekt cieplarniany. Tlenki azotu przyczyniają się również do rozkładu ozonu w stratosferze i do powstawania dziury ozonowej, a wraz z tlenkami siarki w połączeniu z opadami atmosferycznymi powodują powstawanie kwaśnych deszczy. Duża koncentracja azotu w glebie hamuje wzrost mikroorganizmów i przyczynia się do wzrostu toksycznych grzybów, wpływających niekorzystnie na rozwój roślin uprawnych. Wypłukiwane związki azotu i fosforu do wód powierzchniowych są przyczyną ich eutrofizacji [12,14], czyli wzrostu żyzności zbiorników wodnych (wzrost trofii). Zmiana trofii oznacza przemiany struktury i funkcji całej biocenozy. Skrajna eutrofia zwana hipertrofią ma miejsce, gdy fosfor całkowity w zbiorniku wodnym przekracza $100 \mu g/dm^3$. Głównym efektem przeżyźniania jezior jest nadmierny rozwój planktonu roślinnego, a zwłaszcza sinic. Gęsta warstwa roślin pływających na powierzchni bardzo skutecznie uniemożliwia dostęp tlenu i światła do głębiej położonych warstw powodując deficyt tlenowy [15].

Wapń jest pierwiastkiem łatwo ulegającym wypłukaniu w głąb profilu gleby, szczególnie z gleb lekkich ($250-750 \text{ kg CaO/ha}$). Stratom wapnia sprzyjają

intensywne opady atmosferyczne oraz ciepłe zimy, gdyż z niezmrożonej wierzchniej warstwy gleby wapń wypłukiwany jest również zimą [2].

Potas występuje w formie niewymiennej w minerałach ilastych oraz w formie wymiennej w kompleksie sorpcyjnym gleby i w roztworze glebowym. W wyniku wymywania na glebach lekkich oraz uwsteczniania na glebach ciężkich potas jest tracony. Na proces uwsteczniania wpływa wzrost pH i obniżenie zawartość masy organicznej w glebie [2].

Siarka jest pierwiastkiem rozpowszechnionym w przyrodzie, jej zawartość w glebie waha się od 0,001 do 0,1% wag. (max.1% wag. w glebach torfowych i murszowo-torfowych). Jednak ze względu na jej dużą ruchliwość, niedużą sorpcję wymienną, łatwość wymywania (120-150 kg z ha rocznie) oraz na duże zapotrzebowanie roślin na ten składnik (12-35 kg, a nawet do 80 kg S z ha rocznie) mogą ujawniać się problemy niedoboru siarki [2,8]. Objawy niedoboru siarki są podobne jak w przypadku niedoboru azotu. Zawartość siarki w glebie zależy od typu i rodzaju gleby, sposobu gospodarowania, odległości od zakładów przemysłowych, szlaków komunikacyjnych i innych [2].

Magnez jest pierwiastkiem bardzo ruchliwym, łatwo wypłukiwanym ze wszystkich rodzajów gleb, ale w szczególności z lekkich piaszczystych i kwaśnych [1]. Zawartość magnezu w glebie waha się w granicach od 0,05 do 0,6% wag. MgO. Jednak tylko 5% z tego występuje w formie przyswajalnej dla roślin w roztworze glebowym, masie organicznej i kompleksie sorpcyjnym gleby. W ciągu roku z 1 ha zostaje wypłukane od 20 do 40 kg MgO [2].

2.3.1. Sposoby ograniczania strat azotu

Azot z gleby w przeważającym stopniu tracony jest w wyniku wypłukiwania go w głąb profilu gleby. W aplikacji nawozu ważna jest jego postać oraz pora roku (ilość opadów, temperatura). Najwolniej wymywaną formą azotu jest forma amidowa (tak jak amonowa), gdyż jest sorbowana przez glebę. Nawozem uniwersalnym o najwyższej koncentracji azotu w formie amidowej (46% wag.) jest mocznik. Jest on ważnym surowcem w procesach wytwarzania stałych i płynnych wieloskładnikowych nawozów mineralnych z kilku powodów. Azot z mocznika zanim zostanie pobrany przez rośliny musi ulec przemianie do NH_4^+ pod wpływem enzymu ureazy.

Przemiana azotu amidowego, jak już wspomniano, zachodzi dwuetapowo: najpierw w wyniku hydrolizy powstaje forma amonowa, która następnie w wyniku działania organizmów glebowych przekształcana jest do formy azotanowej(V) łatwo pobieranej przez rośliny. Mocznik tworzy addukty ze związkami organicznymi [16,17] i nieorganicznymi, takimi jak sole i kwasy, mające praktyczne zastosowanie jako nawozy mineralne [16]. Z adduktów mocznika azot uwalniany jest stopniowo. W związku z tym np. z $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ jest on od 2,7 do 4 razy wolniej wymywany z gleby niż z mocznika [18]. Mocznik wykorzystywany jest również w procesie rozkładu rudy fosforytowej kwasem azotowym w celu wyeliminowania emisji tlenków azotu poprawiając dodatkowo właściwości mieszaniny reakcyjnej [19].

Podczas procesu wytwarzania nawozów wieloskładnikowych ujawniają się wady mocznika jako ich składnika. Nawozy mocznikowe wymagają łagodniejszych warunków granulacji i suszenia z powodu małej stabilności termicznej tego związku. Produkty granulacji często charakteryzują się wyższą higroskopijnością i ścieralnością, niższą wytrzymałością na zgniatanie i mają tendencję do zbrylania [20]. W nawozach wieloskładnikowych, w których źródłem fosforu jest superfosfat, w etapie produkcji należy spodziewać się przebiegu reakcji, w wyniku których wydziela się woda.

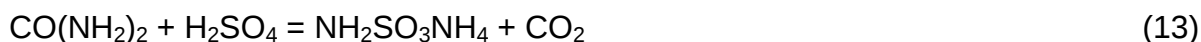
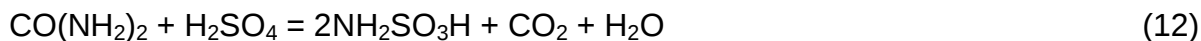


Powoduje ona upłynnienie mieszaniny i jeśli nie zostanie ponownie związana w inne niż pierwotne hydraty, utrudnia granulację i musi zostać usunięta w procesie suszenia. Zastosowanie zbyt wysokiej temperatury granulacji i suszenia może spowodować hydrolizę mocznika lub jego kondensację do biuretu [21]:



Biuret działa toksycznie na rośliny, toteż jego zawartość w moczniku nie może przekraczać 1,2% wag. [22]. Przebieg powyższych reakcji powoduje obniżenie zawartości azotu w gotowym nawozie oraz pogorszenie jego jakości [23].

W procesie produkcji nawozu, którego komponentami są kwas siarkowy(VI), woda i mocznik mogą przebiegać reakcje, których produktami są kwas amidosulfonowy ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) oraz amidosulfonian amonu ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$):



Związki te mają właściwości chwastobójcze i mogą szkodzić uprawianym roślinom. Gotowy produkt nie powinien zawierać tych substancji [23].

Mocznik jako źródło azotu w nawozach wieloskładnikowych cieszy się dużym zainteresowaniem, dlatego prowadzone są badania mające na celu ustalenie warunków prowadzenia procesu technologicznego otrzymywania produktu stabilnego fizycznie i chemicznie [24].

2.3.1.1. Addukty mocznika

Addukty mocznika otrzymuje się:

- metodą rozpuszczalnikową, w postaci kryształów łatwych do oddzielenia z roztworów wodnych lub alkoholowych [16,25,26],
- metodą stapiania reagentów w odpowiednim stosunku molowym (addukty z $\text{Mg}(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{SO}_4$) [16,26,27],
- metodą mieszania i ucierania suchych składników (addukty mocznika z CoCl_2 , NiCl_2 , MgCl_2 [17,19], $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [16,25], solami toru [25,28], $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ZnBr_2 , CdBr_2 , CaBr_2 , NH_4NO_3 [25]).

Addukty mocznika ze związkami nieorganicznymi występują w stanie stałym bez albo z wodą krystaliczną lub w formie amoniaków o ogólnych wzorach $m\text{MX} \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ i $m\text{MX} \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot p\text{NH}_3$, gdzie M oznacza kation, X - anion (ewentualnie $\text{MX} = \text{H}_2\text{O}_2, \text{SO}_3$), m, n, p - liczby naturalne (p może być równe 0) [16,26]. Addukty mocznika ze związkami nieorganicznymi mają zazwyczaj strukturę warstwową, w której warstwy cząsteczek mocznika przedzielone są warstwami związków nieorganicznych [16,26]. Warstwowość struktur potwierdza łupliwość kryształów [26].

Kryształy różnych adduktów mocznika łączy wiele cech wspólnych, np. w komórkach elementarnych większości adduktów występuje jeden bardzo duży period identyczności, a cząsteczki mocznika z niewielkimi odchyleniami zachowują kształt i rozmiar [26]. Części składowe adduktów połączone są wiązaniami wodorowymi, w niektórych związkach występują dodatkowo oddziaływana elektrostatyczne pomiędzy spolaryzowanymi atomami tlenu w cząsteczce mocznika i jonami metali [16,26]. Jeśli otrzymujemy addukt mocznika i związku nieorganicznego, który jest hydratami, metodą rozcierania, to wydzieli się woda [25,26]. Objętość cząsteczek adduktów jest równa sumie objętości tworzących go cząsteczek [16,26].

Addukty mocznika ze związkami nieorganicznymi już dawno zaistniały w przemyśle nawozowym. Pierwszymi nawozami były: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [16], $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [16], $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [16,26], $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16,26,29]. Addukt mocznika i saletry wapniowej (34,5% wag. N) o handlowej nazwie Calurea (Francja) oraz krajowy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nazywany saletromocznikiem (20,14% wag. N) różniły się od saletry wapniowej (15,5% wag. N) niższą higroskopijnością i wyższą koncentracją azotu [16,26]. Połączenia addycyjne mocznika pozwalają na dostarczenie roślinom mikroelementów (np. Mn, Co, Cu, Zn, B, Mo, J) w formie łatwo przyswajalnej dla roślin [16,25,26]. Inne połączenia addycyjne, które mają znaczenie nawozowe tworzy mocznik z H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [26,30].

2.3.1.2. Nawozy o kontrolowanym lub spowolnionym uwalnianiu składników

Jednym ze sposobów ograniczenia strat składników pokarmowych, a przy tym zanieczyszczenia środowiska i zwiększenia stopnia ich wykorzystania przez rośliny jest stosowanie nawozów o spowolnionym i kontrolowanym działaniu. Do grupy tej należą nawozy typu CRF (*Controlled Release Fertilizers*) oraz SRF (*Slow Release Fertilizers*), a także nawozy konwencjonalne zawierające inhibitory nitryfikacji i ureazy [30,31]. Nawóz o spowolnionym działaniu musi spełniać warunki określone przez normę europejską EN 13266 [32]. Dotyczy ona zachowania nawozu w testach laboratoryjnych w warunkach wodnych:

- w ciągu 24 godzinnego testu z nawozu powinno uwolnić się nie więcej niż 15% składników pokarmowych,
- w ciągu 28 dni nie więcej niż 75% składników pokarmowych,
- w określonym przez producenta czasie co najmniej 75% składników pokarmowych.

2.3.1.2.1. Kondensaty mocznikowo-aldehydowe

Kondensaty mocznikowo-formaldehydowe stanowią grupę trudno rozpuszczalnych azotowych nawozów organicznych. Pod względem chemicznym nie są one ściśle określonymi związkami chemicznymi, lecz mieszaniną związków o różnej rozpuszczalności i przyswajalności. Szybkość rozkładu kondensatów mocznikowo-formaldehydowych w glebie zależy od stopnia kondensacji, im większa tym nawóz wolniej uwalnia substancje odżywcze [30]. W ich produkcji ważne jest, by proces kondensacji zatrzymać w momencie, gdy produktem jest metylenomocznik o niskim ciężarze cząsteczkowym. Ma on największe znaczenie jako nawóz. W odróżnieniu od metylomocznika o wyższym ciężarze cząsteczkowym, ma on jednorodny skład oraz optymalny czas rozkładu w glebie [31]. Na produkt kondensacji mocznika i formaldehydu wpływa stosunek molowy obu składników, pH reakcji, czas jej trwania oraz temperatura [31].

Do przykładowych metod otrzymywania nawozów mocznikowo-formaldehydowych należą:

- kondensacja rozcieńczonego roztworu mocznika z formaldehydem w środowisku kwaśnym ($\text{pH} = 3-5$) i neutralizacja powstałej zawiesiny ługiem sodowym. Produktem jest nawóz INSOFORM. Metoda ta została opracowana w INS w Puławach [31].
- ogrzanie mocznika z formaldehydem i amoniakiem do temperatury $80-95^{\circ}\text{C}$, a następnie schłodzenie. W skład takiego nawozu wchodzi związek o różnym stopniu kondensacji, dzięki temu 40-50% azotu jest szybko uwalniania, a 50-60% powoli [33].
- do wodnej zawiesiny mocznika i formaldehydu wprowadza się wodny roztwór katalizatora, np. wodny roztwór kwasu siarkowego(VI), kwasu

amidosulfonowego, azotanu(V) amonu, siarczanu(VI) amonu czy kwasu fosforowego(V). Produktem jest wolnodziałający nawóz granulowany [34].

- granulowany nawóz wieloskładnikowy otrzymuje się w wyniku połączenia kondensatu mocznikowo-formaldehydowego z siarczanem(VI) potasu lub chlorkiem potasu i superfosfatem potrójnym w temperaturze 80°C [35].
- produktem mieszania dwóch grup substratów o plastycznej konsystencji, w których skład wchodzi między innymi mocznik, formaldehyd, uzdatniona rolniczo substancja węglowodanowo-celulozowa oraz węgiel, jest nawóz stały o spowolnionym uwalnianiu azotu [36].
- w wyniku kompaktowania mieszaniny nawozu mineralnego w postaci pyłu lub granul z roztworami siarczanu(VI) amonu, kwasu siarkowego(VI) oraz wodnym roztworem mocznika z formaldehydem, stanowiącym lepiszcze, otrzymuje się nawóz wieloskładnikowy SRF w formie brykietów [37].

2.3.1.2.2. Nawozy otoczkowane

Nawozy otoczkowane można podzielić na nawozy otaczane związkami organicznymi i nieorganicznymi. Innym kryterium podziału może być mechanizm uwalniania substancji odżywczych z nawozu.

Prekursorem w wytwarzaniu nawozów otoczkowanych związkami nieorganicznymi jest firma TVA (Tennessee Valley Authority). Ponad 30 lat temu rozpoczęła produkcję mocznika otoczonego siarką. Nawóz taki otrzymywany jest najczęściej w wyniku natryskiwania granul mocznika roztopioną siarką pod wysokim ciśnieniem [31]. Oprócz siarki stosowane są również siarka z bentonitem, stop fosforanu(V) amonowo-magnezowego [30]. Powłoki z siarki często uszczelniane są warstwą wosku [28], polimeru [31] lub żywicy [38].

Związki organiczne wykorzystywane do otaczania granul nawozu to między innymi: poliolefiny takie jak polietylen i polipropylen, żywice poliestrowe i poliuretanowe, olej lniany, olej tungowy, polistyren, polisacharydy, pochodne celulozy i inne [31]. Otoczki wpływają na szybkość uwalniania składników pokarmowych z nawozu. Aby uzyskać założony efekt pokrywa się granule nawozu kilkoma różnymi substancjami lub dodaje się do powłoki polimerowej odpowiedni modyfikator, np. skrobię, glinę lub talk [39].

Nawozy otoczkowane substancjami organicznymi otrzymuje się różnymi metodami. Zazwyczaj polega to na natryskiwaniu granul nawozu roztworem polimeru lub naprzemiennie roztworem polimeru i rozpuszczalnika [31,40]. Inna metoda polega na wyprażaniu w piecu tabletek uzyskanych w wyniku wymieszania nawozu i żywicy plastyfikowanej lub w wyniku zalewania granul nawozu roztworem polimeru o określonym składzie, a następnie poddawaniu granul kąpieli żelującej i suszeniu [31].

Różnorodność materiałów wykorzystywanych w produkcji otoczkowanych nawozów powoduje, że mechanizmy uwalniania składników odżywczych są również odmienne. Może odbywać się to w następujący sposób:

- otoczka rozkłada się w wyniku działalności organizmów glebowych, w wyniku czego substancje odżywcze powoli udostępniane są roślinom. Przykładem jest otoczka siarkowa. Nie jest ona jednorodna i gładka, dlatego już krótko po aplikacji nawozu składniki pokarmowe dyfundują do gleby przez mikroprętknięcia. Drobne uszkodzenia powłoki ulegają degradacji w wyniku działalności mikroorganizmów zwiększając dawkę nawozu [31],
- otoczka pęka pod wpływem wytworzonego wewnątrz ciśnienia osmotycznego. Ten mechanizm jest charakterystyczny dla kruchych, łamliwych i nieelastycznych powłok, które pękają po tym jak dyfundująca woda wewnątrz granuli rozpuści składniki nawozowe, co spowoduje wzrost ciśnienia wewnętrznego. Otoczki różnią się grubością i niejednorodną powierzchnią, dlatego pękają w różnym czasie zasilając stopniowo glebę [31,40],
- szybkość uwalniania składników zależy od szybkości ich dyfuzji przez otoczkę. Mechanizm ten, zwany dyfuzyjnym dotyczy materiałów polimerowych. Dyfundująca woda rozpuszcza składniki pokarmowe wewnątrz granuli, a powstały roztwór dyfunduje do gleby. Szybkość uwalniania składników zależy od różnicy stężeń soli mineralnych po obydwu stronach powłoki i/lub od gradientu ciśnień [31].

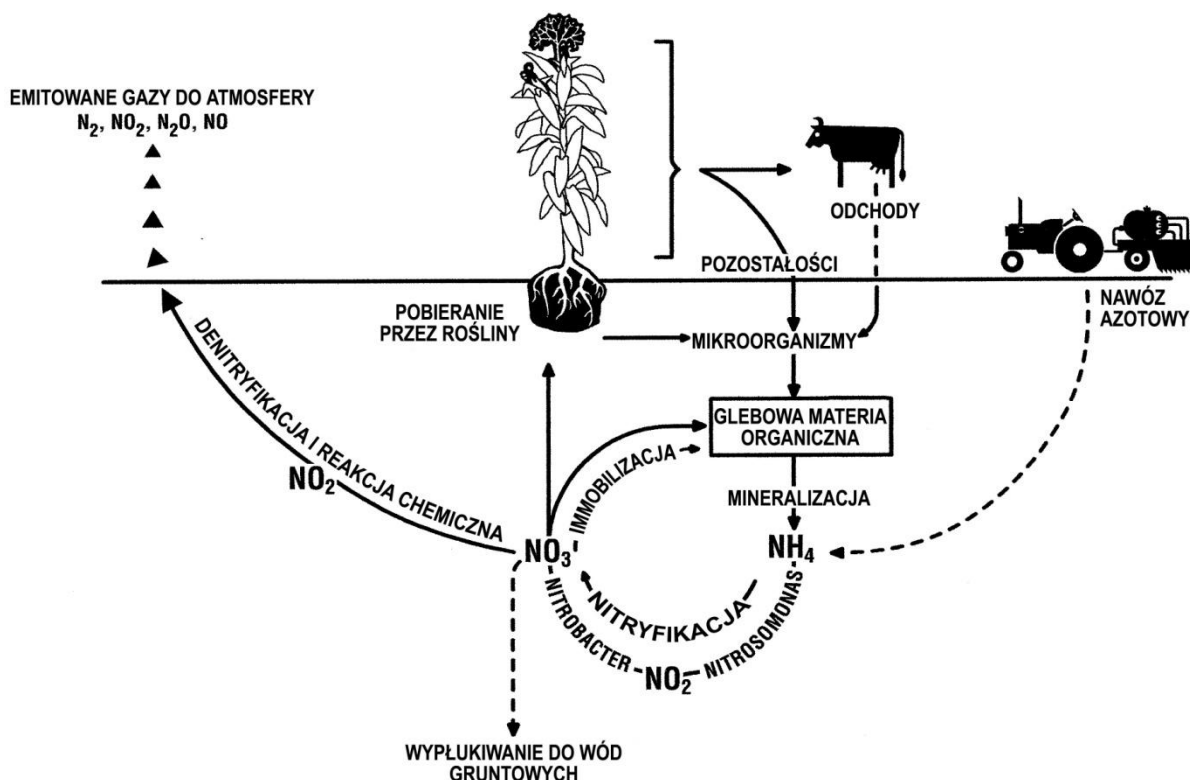
2.3.1.2.3. Nawozy z zeolitami

Do produkcji nawozów o spowolnionym działaniu wykorzystywane są wulkaniczne minerały zaliczane do krzemianów - zeolity [41]. Nawóz otrzymywany jest w wyniku ogrzewania rozdrobnionego zeolitu do 400°C w wyniku czego zawarta

w jego porach woda w formie pary uwalniana jest na zewnątrz. W jej miejsce wprowadzany jest roztopiony mocznik. Nawóz taki zawiera ok. 17% wag. azotu. Szybkość uwalniania składnika pokarmowego zależy od wielkości cząsteczek skały mineralnej. Mocznik zamknięty w kanalikach ulega wolniej przemianie do jonów amonu. Jony te częściowo są absorbowane w wyniku wymiany z kationami zeolitu, w wyniku czego azot powoli udostępniany jest roślinom i dłużej utrzymuje się w wierzchniej warstwie gleby [42].

2.3.1.2.4. Inhibitory nitryfikacji i ureazy

Azot wnoszony z nawozem często występuje w formie amidowej i amonowej, które są sorbowane przez roztwór glebowy i nie ulegają wypłukiwaniu w głąb profilu gleby. Formy te podlegają jednak przemianom fizycznym, chemicznym i mikrobiologicznym, w wyniku czego powstają dobrze rozpuszczalne w wodzie azotany(V) lub amoniak i tlenki azotu. Pierwszy jest łatwo wymywany z wierzchniej warstwy gleby, dwa pozostałe tracone są poprzez emisję do atmosfery [43,44]. Obieg azotu w glebie został przedstawiony na Rys. 2.



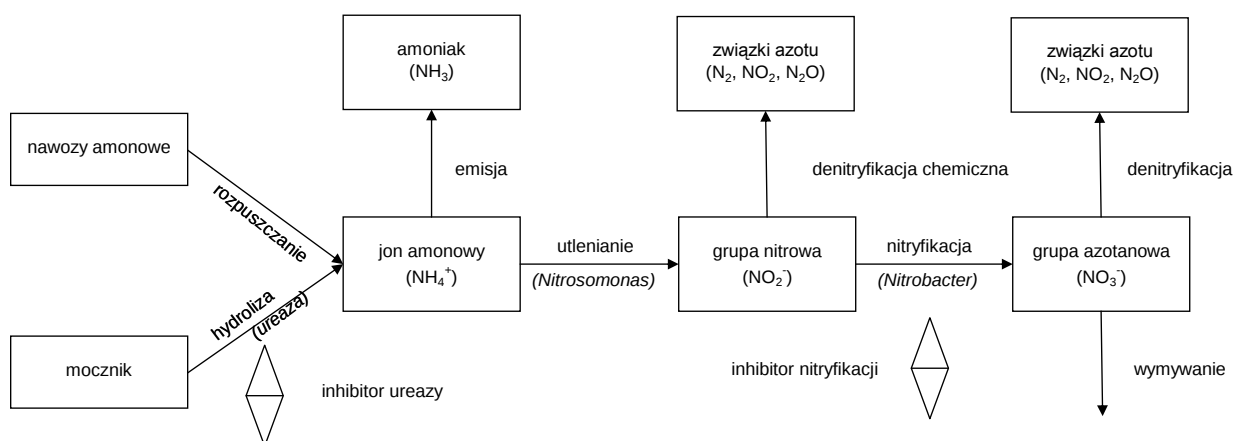
Rys. 2. Obieg azotu w glebie [45]

Celem inhibitorów nitryfikacji i ureazy jest ograniczenie stopnia wylugowania azotu do wód gruntowych i powierzchniowych oraz emisji amoniaku i tlenków azotu. Powodują one wydłużenie dostępności azotu dla roślin z 6-8 tygodni do 8-16 tygodni, a tym samym ograniczają jego straty [43,44].

Do inhibitorów procesu nitryfikacji zaliczamy: 2-chloro-6-(trichlorometylo) pirymidyną znaną pod nazwą handlową *N-Serve*, dicyjanodiaminę (DCD) znaną pod nazwami handlowymi *Alzon*, *Didin* i *Ensan* oraz fosforan(V) 3,4-dimetylopirazolu (DMPP) [43,44].

Mocznik pod wpływem obecnego w glebie enzymu ureazy rozkłada się do jonu amonu. Proces ten przebiega w ciągu kilku dni od aplikacji nawozu. Dodatkowo na glebach zasadowych jony amonu tracą kation wodoru i w formie amoniaku emitowane są do atmosfery. Inhibitory ureazy dezaktywują zawarty w glebie enzym ureazy powodujący hydrolizę mocznika. Stosowanymi w tym celu substancjami są np.: nBTPT (triamid kwasu N-(n-butylo)tiofosforowego) znany pod handlową nazwą *Agrotrain*, otoczkowany węgiel wapnia i tiosiarczany [43,44].

Efektywność inhibicji zależy od właściwości fizykochemicznych gleby (skład, temperatura, wilgotność, zawartość substancji organicznych, pH) oraz warunków klimatycznych (temperatura, ilość i intensywność opadów) [43,44]. Rys. 3 przedstawia mechanizm działania inhibitorów nitryfikacji i urazy.



Rys. 3. Reakcje biochemiczne związane z zastosowaniem inhibitorów nitryfikacji i ureazy [44]

3. Nawozy mineralne

3.1. Nawozy wieloskładnikowe

Dążenie do uzyskania jak najwyższej jakości i ilości plonów skłoniło do częstszego stosowania nawozów wieloskładnikowych, zamiast skoncentrowanych nawozów jednoskładnikowych [8]. Czynnikiem decydującym o tak znaczącej ich pozycji są koszty wytwarzania, transportu i aplikacji. Istotną rolę odgrywa również możliwość dostosowania proporcji poszczególnych składników do potrzeb pokarmowych roślin w różnych warunkach glebowych i klimatycznych.

3.1.1. Nawozy mieszane

Najprostszą metodą wytwarzania nawozów wieloskładnikowych jest fizyczne mieszanie nawozów pojedynczych w proporcjach wynikających z założonego ostatecznie składu. Sposób ten nie wymaga skomplikowanych i rozbudowanych instalacji przemysłowych, nie jest uciążliwy dla środowiska i może być realizowany bezpośrednio przed wysiewem. Pomimo swej prostoty ma jednak wiele ograniczeń, związanych z właściwościami fizykochemicznymi poszczególnych nawozów oraz ich wzajemnym oddziaływaniem (Tabela 2).

Niektórych nawozów prostych nie należy mieszać, ponieważ mogą ze sobą reagować, tworząc związki nieprzyswajalne lub wręcz szkodliwe dla roślin. Szczególnie ważne jest to w przypadku nawozów pylistych, o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej wpływającej na ich dużą aktywność chemiczną i łatwość sorbowania wody. Na ograniczenie negatywnych skutków mieszania nawozów jednoskładnikowych wpłynąć może ich zgranulowanie. Proces ten zmniejsza powierzchnię właściwą, obniża higroskopijność oraz aktywność chemiczną związków tworzących nawóz. Istotnym ograniczeniem w mieszaniu nawozów jest geometria cząstek (kształt i wielkość) oraz ich masa właściwa. Cechy te wpływają na samorzutną segregacją mieszaniny w procesie magazynowania i transportu lub podczas wysiewu (rozrzutniki bezwładnościowe, talerzowe) [8].

Tabela 2. Tabela mieszania nawozów mineralnych [4]

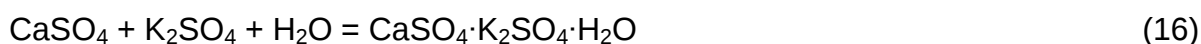
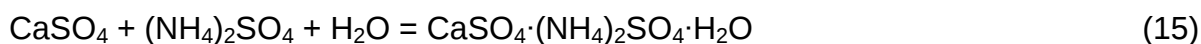
	Mocznik 46% wag.	Saletra amonowa 34% wag.	Saletrzak 28% wag.	Fosforan amonowy 18-46	Polifoska 8-24-24	Superfosfat granul. 19 i 46% wag.	Sól potasowa 57-60% wag.	Siarczan amonowy 20% wag.	Superfosfat pylisty 18% wag.	Mączka fosforytowa 29% wag.	Sole potasowe 38-62% wag.	Kainit magnezowy 12-15% wag.	Siarczan potasowy 48-52% wag.
Mocznik 46% wag.													
Saletra amonowa 34% wag.													
Saletrzak 28% wag.													
Fosforan amonowy 18-46													
Polifoska 8-24-24													
Superfosfat granul. 19 i 46% wag.													
Sól potasowa 57-60% wag.													
Siarczan amonowy 20% wag.													
Superfosfat pylisty 18% wag.													
Mączka fosforytowa 29% wag.													
Sole potasowe 38-62% wag.													
Kainit magnezowy 12-15% wag.													
Siarczan potasowy 48-52% wag.													

nawozów nie można mieszać
 nawozy można mieszać w dowolnym czasie
 nawozy można mieszać krótko przed wysiewem

3.1.2. Nawozy kompleksowe

Mianem nawozów kompleksowych określa się wieloskładnikowe nawozy w postaci granulowanej otrzymywane w wyniku przebiegu reakcji chemicznych zachodzących w reaktorze i granulatorze bądź tylko w granulatorze. Podstawową masę nawozu stanowią składniki wprowadzane w postaci pylistej lub

drobnoziarnistej, możliwie jednorodnie wymieszane. Ich łączenie w granulki polega na procesach chemicznych zachodzących między składnikami mieszaniny i substancjami wprowadzanymi dodatkowo w procesie granulacji [8]. Część z tych przemian jest korzystna dla procesu, np.: powstawanie uwodnionych soli (reakcja 14-16), wiążących fazę ciekłą wprowadzoną do granulatora. Niektóre jednak są niepożądane ze względu na emisję związków gazowych, jak np. chlorowodór (reakcja 17) [46].



W odniesieniu do otrzymywania wieloskładnikowych nawozów kompleksowych wyróżnia się dwa sposoby prowadzenia procesu granulacji. Pierwszy polega na tym, że do surowców stałych wprowadza się dodatkowo substancje ciekłe (woda, kwasy siarkowy(VI) i fosforowy(V)) oraz gazowe (para wodna, amoniak) w ilościach niezbędnych do wytworzenia spoiwa wiążącego pyliste składniki w trwałe granulki. Drugi sposób opiera się na wprowadzeniu jednego z podstawowych składników nawozu w postaci płynnej (zawiesina fosforanów(V) amonu lub wapnia, roztwory mocznika lub saletry amonowej) i powstawania granul w wyniku zestalania się fazy ciekłej, wypełnionej cząstkami stałymi pozostałych komponentów [8].

W pierwszym przypadku główne procesy chemiczne zachodzą w granulatorze. Najczęściej stosowany granulator bębnowy spełnia potrójną rolę: mieszalnika, reaktora i granulatora. Do złoża materiału w granulatorze wprowadzane są czynniki reakcyjne i woda. Do granulatora doprowadza się dodatkowo kwasy: fosforowy(V) i siarkowy(VI) oraz gazowy amoniak. Substancje te reagują ze sobą i z materiałem stałym - zawrotem, tworząc spoiwo spajające cząstki stałe. Zależnie od zadanego składu surowcowego powstają siarczany(VI) i fosforany(V) amonu, wapnia, magnezu, potasu, czy addukty z mocznikiem. Fazy te tworzą się na powierzchni ziarn stałych składników granulowanej mieszaniny, powodując ich zlepianie. Dodatkowo podwyższona temperatura złoża, wynikająca z ciepła zachodzących reakcji oraz doprowadzanej pary wodnej wpływa na zmiękczenie lub nadtapianie

części składników mieszaniny, co powoduje efekt zlepiania. Z ruchem obrotowym granulatora związane jest ciągle przesypywanie się powstających zlepów, nadające im formę kulistą i zapobiegające powstawaniu nadmiernie rozbudowanych aglomeratów i brył. Zgranulowany, wilgotny materiał poddaje się suszeniu w suszarni obrotowej. W trakcie suszenia zachodzą procesy chemiczne zainicjowane w granulatorze i utrwała się ostateczna struktura granulatu. Intensywne odparowanie wody powoduje krystalizację soli z fazy ciekłej z wytworzeniem mocnej struktury mineralnej, na ogół szczelnie wypełniającej przestrzenie między stałymi składnikami granul. Wysuszony granuląt poddaje się klasyfikacji sitowej. Frakcja właściwa (zwykle 2-5 mm) kierowana jest do magazynu i spedycji. Frakcję o większych rozmiarach (nadziarno) rozdrabnia się i po połączeniu z frakcją drobną (podziarno) kieruje ponownie do granulatora. Zawracany do granulatora materiał z sit stanowi podstawę, na której nalepiają się kolejne warstwy, tworząc w rezultacie produkt jednorodny zarówno chemicznie jak i fizycznie (tzw. metoda otaczania) [8].

W drugim sposobie granulacji występują następujące węzły technologiczne: wytwarzanie gęstej zawiesiny diwodoroortofosforanu(V) wapnia lub diwodoroortofosforanu(V) amonu i jej granulacja. W granulatorze zachodzi wymieszanie zawiesiny ze stałymi składnikami nawozu (np. solą potasową, magnezytem). Tworzy się układ przypominający gęstą zaprawę cementową. Wskutek mieszania (specjalnym układem mieszadeł lub ruchem obrotowym granulatora) mieszanina ta skleja się w granulki. Dalszy przebieg procesu jest taki sam jak w metodzie opisanej wcześniej. Jednak ze względu na znacznie większą ilość wody doprowadzanej do granulatora z zawiesiną fosforanów(V), do granulacji zawraca się oprócz odsianych cząsteczek niewymiarowych, również znaczną część frakcji właściwej granulatu. Dzięki temu zawartość wilgoci w granulacie podawanym do suszarni nie przekracza ok. 10% wag. Zabieg ten przyczynia się do uzyskania produktu o jednorodnym składzie, dużej wytrzymałości mechanicznej i bardzo gładkiej powierzchni [8].

W obu rozwiązaniach technologicznych można otrzymać nawozy wieloskładnikowe o zróżnicowanych składach. Ze względu na stosunkowo niewielką powierzchnię właściwą oraz dzięki zachodzącym w czasie granulacji i suszenia procesom chemicznym ulegają ograniczeniu negatywne zjawiska, często obserwowane w przypadku nawozów jednoskładnikowych i ich fizycznych mieszanin,

np. nadmierna higroskopijność, łatwość zbrylania, przechodzenie niektórych składników w formy trudnoprzyswajalne, rozkład z utratą lotnych związków azotu. Dzięki temu nawozy kompleksowe są dogodne w transporcie i magazynowaniu, nawet długotrwałym. Produkty charakteryzują się dużą odpornością mechaniczną na ściskanie (od 3 do 7 kg na granulkę) i małą ścieralnością. Regularne, kuliste kształty i jednorodność wymiarowa granul umożliwiają stosowanie szerokiej gamy urządzeń aplikacyjnych [8].

Zawartość składników nawozowych oraz sposób otrzymywania nawozów reguluje USTAWA z dnia 26 lipca 2000 r. o nawozach i nawożeniu oraz jej późniejsza nowelizacja (2004) [22]. W tabeli 3 podano przykładowe zestawienie tych uregulowań w odniesieniu do wieloskładnikowych nawozów stałych.

Tabela 3. Opis wybranych typów nawozów wieloskładnikowych [22]

Lp.	Typ nawozu	Sposób otrzymywania	Mineralna zawartość składników nawozowych
1	Nawozy NP nawozy zawierające azot i fosfor (stałe)	Nawozy otrzymywane w procesie chemicznym lub przez mieszanie mechaniczne, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego	- zawartość sumy azotu i fosforu w przeliczeniu na $(N + P_2O_5)$, % wag. (m/m), co najmniej 18; - zawartość azotu N, % wag. (m/m), co najmniej 3; - zawartość fosforu w przeliczeniu na P_2O_5, % wag. (m/m), co najmniej 5;
2	Nawozy NK nawozy zawierające azot i potas (stałe)	Nawozy otrzymywane w procesie chemicznym lub przez mieszanie mechaniczne, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego	- zawartość sumy azotu i potasu w przeliczeniu na $(N + K_2O)$, % wag. (m/m), co najmniej 18; - zawartość azotu całkowitego (N), % wag. (m/m), co najmniej 3; - zawartość potasu w przeliczeniu na K_2O, % wag. (m/m), co najmniej 5;
3	Nawozy PK nawozy zawierające fosfor i potas (stałe)	Nawozy otrzymywane w procesie chemicznym lub przez mieszanie mechaniczne, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego	- zawartość sumy fosforu i potasu w przeliczeniu na $(P_2O_5 + K_2O)$, % wag. (m/m), co najmniej 18; - zawartość fosforu w przeliczeniu na P_2O_5, % wag. (m/m), co najmniej 5; - zawartość potasu w przeliczeniu na K_2O, % wag. (m/m), co najmniej 5;

Lp.	Typ nawozu	Sposób otrzymywania	Mineralna zawartość składników nawozowych
4	Nawozy NPK nawozy zawierające azot, fosfor i potas (stałe)	Nawozy otrzymywane w procesie chemicznym lub przez mieszanie mechaniczne, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego	- zawartość sumy azotu, fosforu i potasu w przeliczeniu na $(N + P_2O_5 + K_2O)$, % wag. (m/m), co najmniej 20; - zawartość azotu (N), % wag. (m/m), co najmniej 3; - zawartość fosforu w przeliczeniu na P_2O_5, % wag. (m/m), co najmniej 5; - zawartość potasu w przeliczeniu na K_2O, % wag. (m/m), co najmniej 5;

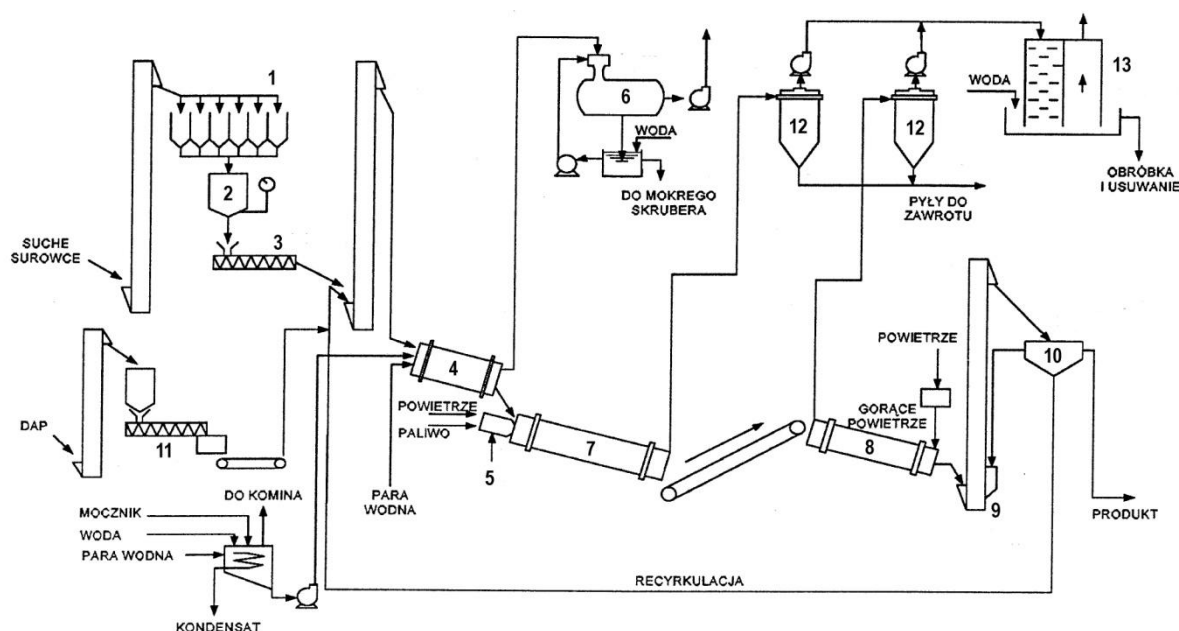
3.2. Przegląd technologii wytwarzania stałych wieloskładnikowych nawozów kompleksowych z wykorzystaniem mocznika

3.2.1. Technologia wykorzystywana przez FPM Sendirian Berhad (FPM) w Malezji

Technologia wykorzystywana przez FPM Sendirian Berhad została opracowana przez International Fertilizer Development Center (IFDC) z siedzibą w Stanach Zjednoczonych dla instalacji (Rys. 4) o wydajności 30 Mg produktu/h. Wyjątkowość procesu polega na wykorzystaniu w produkcji niezakwaszonego fosforytu i dużych ilości mocznika [47].

Suche substraty: surowiec fosforowy, chlorek potasu, siarczan(VI) magnezu (kizeryt), mocznik, DAP oraz recykulowany materiał (o średnicy ziarn $< 2,5$ mm) dozowane są do granulatora bębnowego w ilościach dostosowanych do produkowanej formuły nawozowej i zadanej wielkości produkcji. 70-80% mocznika wymaganego przy danym typie nawozu wprowadzana jest w formie pulpy lub roztworu. Mocznik roztopiony jest w zbiorniku ogrzewanym parą. Roztwór o stężeniu ok. 75% i temperaturze 95-98°C rozpryskiwany jest w granulatorze na wierzch granulowanego syckiego materiału. Stanowi on lepsze potrzebne do otrzymania wytrzymałych granulek. Dodatkowym źródłem wilgoci jest wprowadzana pod złożę para, która zapobiega obklejaniu się ścianek granulatora. W kolejnym węźle,

suszarni rotacyjnej, z granulatu usuwana jest woda. W wyniku styku nawozu z współprądowo przepływającym gorącym powietrzem jego wilgotność obniża się z 4% wag. do 1% wag. Temperatura gazów wylotowych wynosi ok. 70°C, co jest wymagane z uwagi na mocznik, wrażliwy na wysoką temperaturę. Niska temperatura rekompensowana jest przez duży przepływ powietrza. Uzyskany granulát jest chłodzony powietrzem w przeciwnie w chłodnicy bębnowej o 10-12°C, a następnie segregowany na sitach. Frakcja właściwa nawozu o wymiarze 3-5 mm pokrywana jest oczyszczoną gliną i przechowywana w suchym magazynie przez ok. 10-14 godzin. Po tym czasie nawóz jest pakowany. Drobną frakcją wraz z pyłami z węzła suszenia i chłodzenia zawracana jest do granulatora. Nadziarno, które stanowi 5-15% produktu jest rozdrabniane i ponownie przesiewane [47].



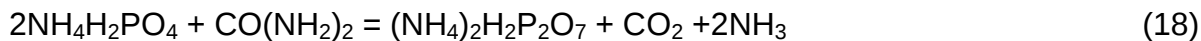
Rys. 4. Schemat instalacji otrzymywania granulowanego nawozu wieloskładnikowego z mocznikiem w Malezji [47], 1 - zasobniki wagi, 2 - waga zasobnikowa, 3 - dozownik, 4 - granulator bębnowy, 5 - komora spalania, 6 - skrubier Venturiego, 7 - suszarnia, 8 - chłodnica, 9 - młyn łańcuchowy, 10 - odsiewacz obrotowy, 11 - kruszarka, 12 - cyklon, 13 - mokry skrubier

3.2.2. Technologie opracowane przez firmy Tennessee Valley Authority (TVA) i Norsk Hydro

Prace rozwojowe podjęte przez firmy TVA i Norsk Hydro podyktowane były złymi właściwościami nawozów zawierających mocznik i chlorek potasu

produkowanych konwencjonalnie na drodze mokrej granulacji. Wysoka higroskopijność takiego produktu czyni proces suszenia trudnym i kosztownym [48].

Technologia firmy TVA opiera się na metodzie granulacji stopu mocznika ze stopem fosforanu(V) amonu (UAP - melt granulation). Stop MAP-u otrzymuje się w wyniku „dwustopniowej” neutralizacji kwasu fosforowego (54% wag. P_2O_5). Najpierw kwas cyrkuluje w płuczce wieżowej, w której w wyniku absorpcji amoniaku (element oczyszczania gazów) uzyskiwany jest stosunek $NH_3:H_3PO_4$ około 0,5:1. Częściowo zneutralizowany kwas o pH 1,5 w reaktorze rurowym reaguje z gazowym amoniakiem o temperaturze 150°C. Produktem reakcji jest stop, w którym ok. 25% wag. P_2O_5 występuje w postaci polifosforanów. Zbyt wysoka ich zawartość działa szkodliwie na zestalanie się granulowanego produktu. Stop mocznika uzyskuje się przez zatężenie 75% wag. wodnego roztworu do 99% wag. Pulpa mocznika rozpylona zostaje na recyrkulowany niewymiarowy materiał suchy w granulatorze łopatkowym, do którego osobnym strumieniem wprowadzana jest pulpa MAP. Dzięki odseparowaniu obu płynnych strumieni zminimalizowany zostaje rozkład mocznika w wyniku kontaktu z fosforanem(V) amonu:



Granulat o składzie NP 28-28 jest następnie chłodzony, segregowany i magazynowany [48].

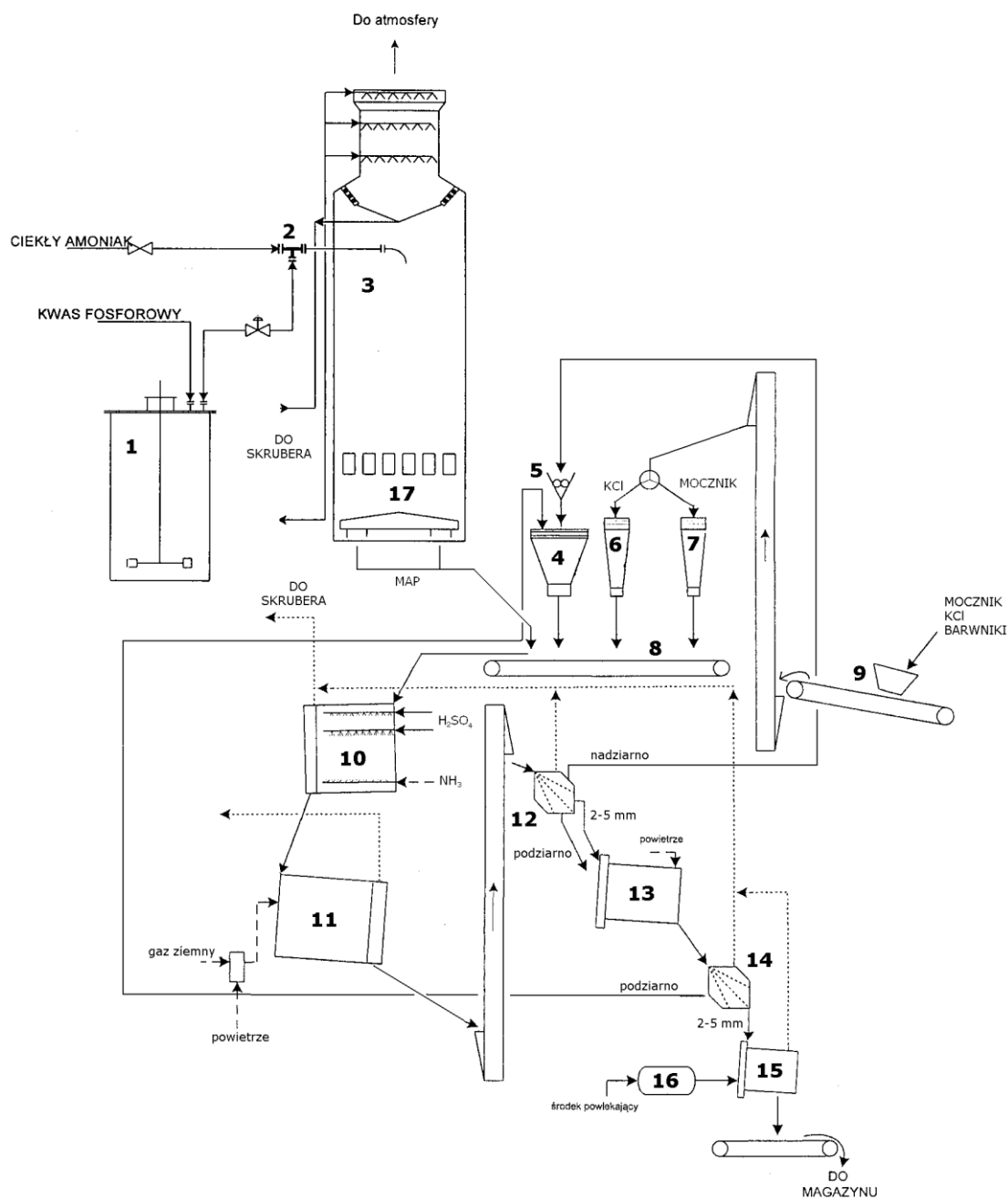
Nawozy o składzie NP 19-19, NPK 12-24-24 i NPK 15-30-15 otrzymywane są na drodze granulacji natryskowo-bębnowej (UAPK - spray/drum granulation). Kwas fosforowy(V) (54% wag. P_2O_5) o temperaturze 95°C, częściowo zneutralizowany amoniakiem zawartym w gazach wylotowych z granulatora, wprowadzany jest do reaktora zbiornikowego, w którym w wyniku reakcji z gazowym amoniakiem w temperaturze 140°C uzyskuje się stosunek molowy $NH_3:H_3PO_4$ około 0,4:1. Warunki procesu pozwalają odparować 40-50% wody z układu. W kolejnym aparacie - reaktorze rurowym pulpa nasycana jest amoniakiem do stosunku N:P do wartości 1,05:1 i zawartości polifosforanów 15-25% wag. w temperaturze 220-225°C. Uzyskana pulpa rozpylana jest w granulatorze bębnowym na stały mocznik i chlorek potasu. Produkt granulacji zostaje schłodzony i przesiany [48].

Firma Norsk Hydro wykorzystwała reaktor rurowy do produkcji pulpy MAP na wzór firmy TVA. W badaniach na instalacji pilotażowej sprawdzono dwa układy. W pierwszym granulowano stały mocznik i chlorek potasu z pulpą MAP, w drugim mocznik podawany był w formie stopu (bezpośrednio z instalacji produkującej mocznik), a MAP w formie stałej. Podgrzane komponenty wprowadzane były do miksera, w którym utrzymywana była temperatura 100°C, a czas przebywania ograniczono do minimum. Proces granulacji odbywał się w 28 metrowej wieży rozpyłowej. Produkt zawierał niewielkie ilości polifosforanów, a straty amoniaku w wyniku kontaktu mocznika z MAP nie przekraczały 0,005% [48].

3.2.3. Technologia wykorzystywana do produkcji nawozów NPK w Z. Ch. „Police” S.A.

Instalacja do produkcji nawozów NPK z wykorzystaniem mocznika (Rys. 5) została wybudowana w oparciu o licencję firmy angielskiej „Fisons” i oddana do eksploatacji na początku lat 90-tych. Surowcami do produkcji nawozów są: MAP, mocznik, kwas siarkowy(VI), amoniak, chlorek potasu, siarczan(VI) amonu, magnezyt, siarczan(VI) potasu, mieszanki mikroelementowe. MAP wytwarzany jest w reaktorze rurowym w wyniku reakcji ciekłego amoniaku i kwasu fosforowego(V) (49-52% wag. P_2O_5) w temperaturze 150°C. Pulpą rozpylaną jest na szczycie wieży rozpyłowej. Podczas opadania następuje jej chłodzenie powietrzem, w przeciwnym kierunku, z jednoczesnym odparowaniem wody z układu. Zawartość wody w produkcie jest zależna od stężenia kwasu fosforowego(V). Produkt o średnicy granulek od 0,10 do 0,50 mm odprowadzany jest z dołu wieży do magazynu lub bezpośrednio do produkcji NPK.

Kompleksowe nawozy wieloskładnikowe powstają w wyniku granulacji w granulatorze bębnowym odpowiednich substratów suchych, między innymi mocznika, zawrotu produktu, w obecności gazowego amoniaku, kwasu siarkowego(VI) i roztworów poabsorpcyjnych (ścieki). W wyniku reakcji amoniaku i kwasu siarkowego(VI) powstaje siarczan(VI) amonu, który razem ze ściekami stanowi lepiszczko łączące wszystkie stałe składniki nawozu. Zgranulowany materiał zawiera ok. 2% wag. wilgoci, a po wysuszeniu 0,8% wag.



Rys. 5. Uproszczony schemat instalacji produkcji nawozów wieloskładnikowych w Z.Ch."Police" S.A., 1 - zbiornik przejściowy kwasu fosforowego; 2 - reaktor rurowy; 3 - wieża rozpyłowa; 4 - zasobnik zawrotu; 5 - kruszarki nadziana; 6 - zasobnik soli potasowej; 7 - zasobnik mocznika; 8 - przenośnik taśmowy zawrotu; 9 - kosz zasypowy; 10 - granulator; 11 - suszarnia; 12 - sita wibracyjne gorące; 13 - chłodnica; 14 - sita wibracyjne zimne; 15 - bęben powlekający; 16 - zbiornik środka powlekającego; 17 - zgarniak wieży rozpyłowej

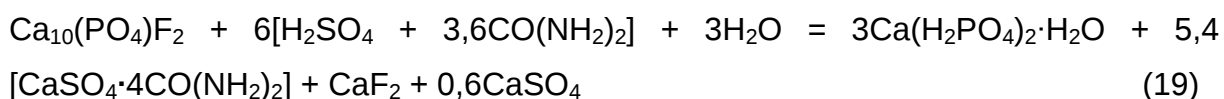
Po suszarni, nawóz podawany jest na sita gorące, gdzie oddzielana jest frakcja właściwa i nadziarno od podziarno. Nadziarno i frakcja właściwa kierowane są do chłodnicy bębnowej, gdzie chłodzone są powietrzem do temperatury 55°C,

następnie kierowane są na sita produktu, gdzie ostatecznie zostaje oddzielona frakcja właściwa. Podziarno i rozdrobnione nadziarno kierowane są do granulatora, a produkt właściwy do obrotowego bębna powlekającego. Gotowy produkt kierowany jest do magazynu [20].

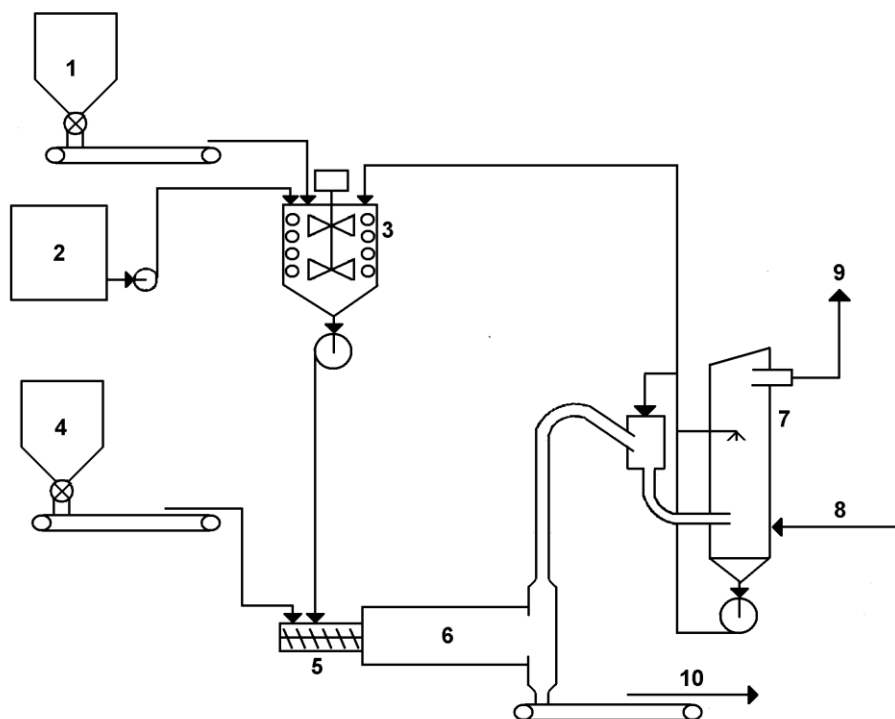
3.2.4. Nawozy typu USP i wieloskładnikowe na bazie USP

Potrzeba rynku zmobilizowała różne firmy do podjęcia prac badawczych nad wysokoazotowymi nawozami, które dodatkowo byłyby źródłem fosforu w formie fosforanów(V) wapnia. Pierwsze firmy takie jak: Transvalor, współpracujący z Wyższą Szkołą Techniczną Armines w Paryżu, i Grande Paroisse opracowały metodę wytwarzania nawozu USP. Metoda ta polega na rozkładzie surowca fosforowego roztworem mocznika w kwasie siarkowym(VI). Została tutaj wykorzystana zdolność mocznika do tworzenia związków addycyjnych. Wprowadzanie go na tym etapie pozwoliło wyeliminować problemy wynikające z wydzielania się wody krystalizacyjnej podczas reakcji gotowego superfosfatu z mocznikiem [49,50]. Schemat instalacji do produkcji nawozu USP przedstawiono na Rys. 6.

Roztwór mocznika otrzymuje się rozpuszczając granulowany mocznik w kwasie siarkowym(VI) i w wodzie w temperaturze 60-70°C w stosunku molowym 3,6:1:1 (reakcja 19) lub 1,8:1:1. Oba układy są korzystne ze względu na niską temperaturę krystalizacji siarczanu(VI) mocznika (20°C). Proces wytwarzania rozpoczyna się od rozcieńczenia kwasu siarkowego(VI), w którym następnie rozpuszczany jest mocznik. Do powstałego roztworu dodawane jest mlewo fosforytu. W tym czasie zachodzi reakcja tworzenia USP. Pylisty nawóz składowany jest w magazynie, gdzie dojrzewa. Produkt rozkładu rudy fosforytowej zawiera diwodoroortofosforan(V) wapnia, uwodniony siarczan(VI) wapnia oraz addukt siarczanu(VI) wapnia i mocznika [23,51,52].



Na skalę przemysłową nawóz ten produkowany jest przez firmę Grande Paroisse w Bordeaux na instalacji do produkcji superfosfatu o wydajności 15 Mg/h nawozu pylistego. Dodatkową zaletą USP jest możliwość wykorzystywania go jako komponentu w produkcji nawozów typu NPK [49].



Rys. 6. Schemat instalacji produkcyjnej USP [23], 1 - zbiornik mocznika, 2 - zbiornik kwasu siarkowego(VI), 3 - mieszalnik, 4 - zbiornik fosforytu, 5 - mieszalnik łopatkowy, 6 - obrotowa komora superfosfatowa, 7 - skrubler gazów odlotowych, 8 - woda uzupełniająca, 9 - gazy odlotowe do komina, 10 - USP pylisty do granulowania

W Polsce prace badawczą dotyczącą wytwarzania nawozu USP prowadził Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach przy współpracy z Z.Ch. „Siarkopol” Sp. z o.o. w Tarnobrzegu. Prace te zakończono produkcją na skalę przemysłową nawozu o składzie 21% wag. N amidowego i 10% wag. P_2O_5 . Roztwór mocznika w kwasie siarkowym(VI) przygotowywano z wykorzystaniem kwasu o stężeniu ok. 85% wag. o temperaturze 40°C, do którego dodawano rozdrobniony granulowany mocznik. Stosunek molowy mocznika do kwasu siarkowego(VI) i wody wynosi 3,6:1:1. Temperatura roztworu utrzymywana była poniżej 90°C. W reaktorze roztwór z wprowadzonym fosforytem przebywał zaledwie kilka sekund, co pozwalało tylko na zwilżenie ziaren. Właściwy rozkład fosforytu zachodził w komorze obrotowej, której czas obrotu wynosił 2 h. Uzyskana zestalona pulpa była rozdrabniana, a następnie

granulowana w granulatorze bębnowym. Jeśli produktem końcowym był nawóz wieloskładnikowy to, do granulatora wprowadzano pozostałe surowce sypkie oraz parę wodną i gazowy amoniak. Amoniak neutralizował nadmiar wolnego kwasu siarkowego(VI) oraz wpływał korzystnie na wytrzymałość granulek. Produkt był następnie suszony (temperatura gazów na wlocie 150-180°C, a produktu opuszczającego suszarnię 65-70°C), segregowany i chłodzony do temperatury 35-40°C [49,53].

Według innej metody nawóz USP można otrzymać w procesie jednostopniowym, wprowadzając jednocześnie do reaktora kwas siarkowy(VI), rozdrobniony mocznik i fosforyt oraz dodatkowo siarczan(VI) wapnia (uwodniony lub bezwodny) jako lepiszcze i kwas fosforowy(V) w celu zwiększenia zawartości fosforanów(V). Proces rozkładu prowadzony jest w temperaturze 70°C i trwa od 0,5 do 6 minut. Otrzymany nawóz może mieć formę proszku lub granulatu i może być bezpośrednio wykorzystywany w nawożeniu oraz w procesach wytwarzania nawozów wieloskładnikowych kompleksowych lub mieszanych wraz z innymi surowcami takimi jak: KCl, MAP, DAP, K₂SO₄ [54].

3.2.5. Inne metody wytwarzania nawozów wieloskładnikowych wykorzystujące mocznik jako źródło azotu

Duże znaczenie nawozowe oprócz USP ma fosforan(V) mocznika. Addukt ten charakteryzuje się dużą trwałością i dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Stosowanie granulowanego fosforanu(V) mocznika zwiększa absorpcję amoniaku w glebie i ogranicza powierzchniowe straty azotu od 30 do 90%. Firma TVA opracowała różne metody otrzymywania fosforanu(V) mocznika z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V), wykorzystywanego następnie do produkcji nawozu płynnego o składzie NP 15-28 oraz stałego granulowanego. Produkcja fosforanów(V) mocznika przebiega w dwóch etapach: kompleksowanie kwasu fosforowego(V) mocznikiem w temperaturze 30-40°C oraz krystalizacja adduktu (20°C). Kryształy (500-600 µm) oddziela się od roztworu na szybkoobrotowych wirówkach. Roztwór macierzysty po dodatkowej sedymentacji i odwirowaniu części stałych, częściowo jest recykulowany do reaktora [55].

Sposobów otrzymywania nawozów NPK zawierających mocznik jest wiele. W jednym z nich wykorzystuje się bezpośrednie sąsiedztwo instalacji produkcyjnej

mocznika i polega na wprowadzaniu kwasu fosforowego(V) do reaktora syntezy mocznika zawierającego amoniak, dwutlenek węgla, mocznik i wodę. Proces przebiega w warunkach ciśnienia od 100 do 300 atm. i temperatury od 150 do 220°C. Amoniak zawarty w mieszaninie służy do neutralizacji kwasu. W wyniku wzrostu temperatury następuje zagęszczenie układu i odpędzenie dwutlenku węgla. Powstałą pulpę granuluje się z innymi składnikami w zależności od formuły nawozowej i suszy [56].

Firma Kemira Agro Oy opatentowała pomysł na wytwarzanie nawozu w postaci surowej lub granulowanej, który stanowi mieszaninę fosforanu(V) amonu i mocznika. Kwas fosforowy(V) w tej metodzie zobojętniany jest mocznikiem w obecności soli metali alkalicznych lub ziem alkalicznych. Proces przebiega w temperaturze 50-125°C. Produktem reakcji jest zawiesina o pH 4-6,5 i zawartości wilgoci poniżej 20% wag. [57].

Wytworzenie nawozu wieloskładnikowego mocznikowo-superfosfatowego jest możliwe po uprzedniej dehydratacji superfosfatu w temperaturze 150-170°C iłączeniu go w temperaturze 40°C z chlorkiem potasu i mocznikiem [58]. Podobny proces opisany został w [59], według którego dehydratacja prowadzona jest w łagodniejszych warunkach (90-110°C). Do pozbawionego wody krystalizacyjnej superfosfatu dodaje się mocznik i sól potasową, zgranulowany nawóz otacza się dodatkowo w mączce fosforytowej, następnie suszy i utwardza [59]. Według innego pomysłu rozdrobniony superfosfat miesza się intensywnie z mocznikiem, a następnie dodaje sól potasową. Substraty miesza się w temperaturze 110-130°C przez 1-2 h, studzi i rozdrabnia do wymaganej wielkości cząstek [60].

Najprostszą metodą otrzymywania nawozu mocznikowo superfosfatowego jest mieszanie rozdrobnionych składników: mocznika, superfosfatu, siarczanu(VI) potasu, magnezytu i/lub dolomitu w odpowiednich proporcjach i granulowanie ich w bębnie granulacyjnym za pomocą wody, tak by zawartość wilgoci utrzymywała się w granicach 4-12% wag. Uzyskany granulát ogrzewa się do temperatury 90°C, suszy, chłodzi i segreguje [61].

Znana jest również metoda wytwarzania nawozów, których głównym składnikiem są addukty $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Polega ona na mieszanii w temperaturze 90-130°C roztopionego mocznika z roztworem salmiaku

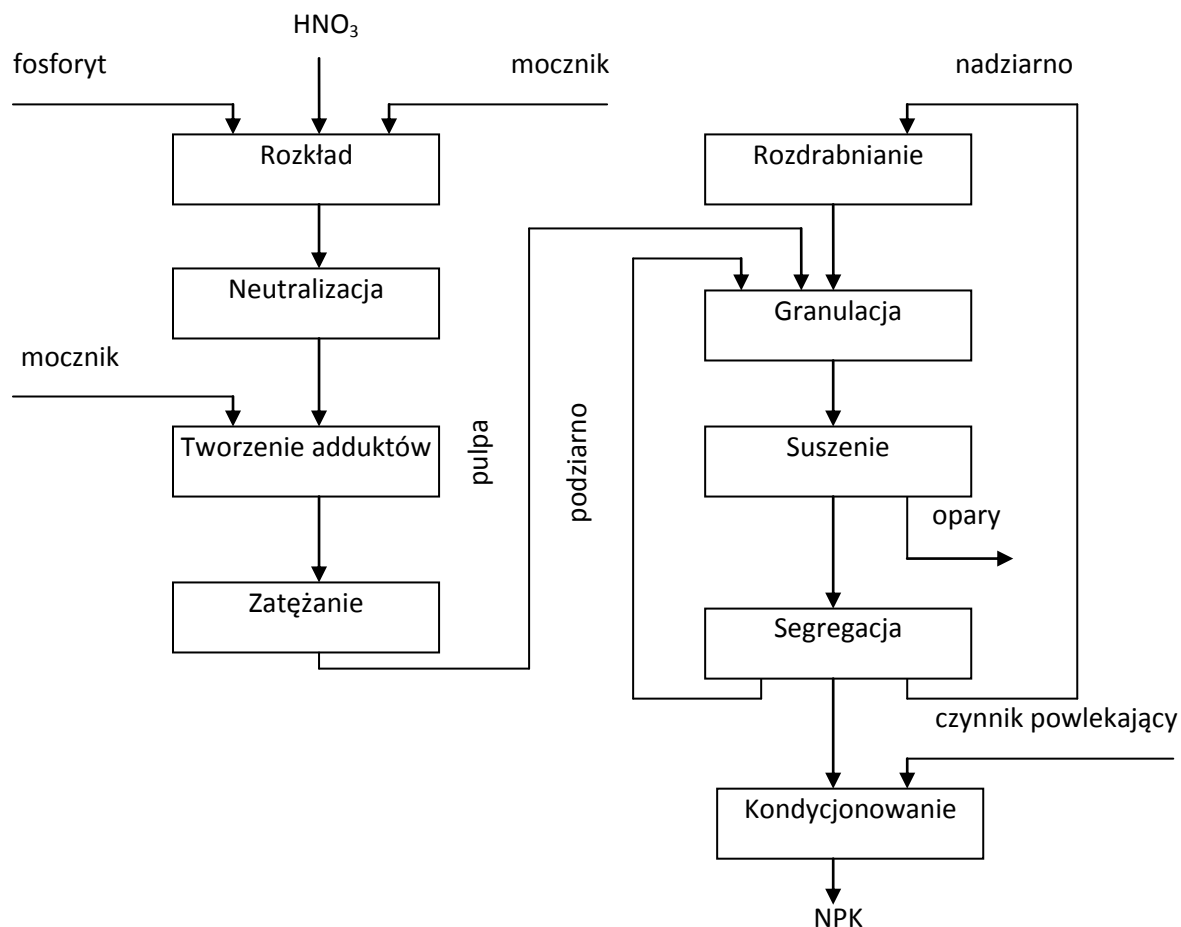
(NH_4Cl) i rozdrobnionym siarczanem(VI) wapnia. Otrzymany produkt chłodzi się i rozdrabnia [62].

Inne związki addycyjne mocznika z siarczanami(VI) mające zastosowanie w rolnictwie można otrzymać różnymi metodami. Jedną polega na mieszanii rozdrobnionego siarczanu(VI) amonu ze stopem mocznika. Produktem jest nawóz stały granulowany. Można również roztwór kwasu siarkowego(VI) wstępnie zneutralizować amoniakiem, a powstały roztwór siarczanu(VI) amonu połączyć ze stopem lub roztworem mocznika albo kwas siarkowy(VI) od razu neutralizować mocznikiem i ewentualnie amoniakiem. Proces prowadzony jest w temperaturze 25-250°C, a uzyskany produkt (mieszanina siarczanu(VI) amonu i mocznika) może mieć postać roztworu, zawiesiny lub formę stałą w zależności od warunków prowadzenia procesu [63].

Nawóz, którego głównym składnikiem jest tetramocznikan siarczanu(VI) wapnia wytworzyć można na drodze zdyspergowania gipsu w nasyconym roztworze mocznika w temperaturze 30°C lub w wyniku połączenia go ze stopem mocznika. Pulpa zawiera wówczas mocznik i gips w stosunku molowym 4-6:1 [64]. Jedną z mniej skomplikowanych metod polega na dokładnym wymieszaniu rozdrobnionych, suchych substratów - mocznika i siarczanu(VI) wapnia, a następnie sprasowaniu ich i ogrzaniu [18]. Z kolei nawóz azotowo potasowy NK otrzymywany może być w wyniku granulacji mocznika z roztworem zawierającym KCl i K_2SO_4 w temperaturze 100-140°C [65].

Nawóz typu SRF (*Slow Release Fertilizers*) otrzymać można na drodze czteroetapowego procesu wytwarzania. Najpierw w wyniku reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcem fosforytowym i dolomitem w temperaturze 110-120°C powstaje mieszanina $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gipsu i siarczanu(VI) magnezu. Drugi etap polega na wprowadzeniu do otrzymanej mieszaniny zawiesiny fosforanowo-dolomitowej z mikroelementami. W temperaturze 70-100°C, w obecności wody, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozkłada się do $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 . Powstały kwas fosforowy(V) reaguje z pozostałym w mieszaninie fosforytem, a jego nadmiar z dodaną w trzecim etapie rudą fosforytową. W ostatniej fazie wprowadzany jest mocznik i chlorek potasu. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się do 100-120°C i granuluje. Dodatek mocznika powoduje wzrost pH mieszaniny, w wyniku czego fosforany(V) i gips wydzielają wodę. Mocznik w tym czasie tworzy związki addycyjne.

W Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach prowadzono badania, których przedmiotem był rozkład surowca fosforowego kwasem azotowym w obecności mocznika (Rys. 7). Podstawowym celem dodania mocznika było ograniczenie strat azotu w tym procesie. Dodatkowo tworzył on ze składnikami mieszaniny reakcyjnej związki $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{NO}_3)\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{HNO}_3\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ umożliwiając otrzymanie nawozu typu UNP o wysokim stosunku azotu do fosforu [19].



Rys. 7. Schemat blokowy procesu wytwarzania granulowanych nawozów typu UNP [19]

4. Granulacja

Granulacja związana jest z procesami fizykochemicznymi i fizykomechanicznymi zapewniającymi formowanie cząstek o określonych rozmiarach, kształcie, strukturze oraz właściwościach fizycznych. Ogólnie granulacja składa się z następujących operacji i procesów technologicznych: przygotowania surowców,

dozowania i mieszania składników, właściwego tworzenia granulek, utrwalania struktury, wyodrębniania produktu [66,67].

Wyściowy materiał do granulacji może mieć różną postać, co determinuje zastosowanie odpowiedniej techniki granulacji, np.:

- z fazy ciekłej - rozpraszanie cieczy na krople i krystalizacja,
- z fazy stałej - prasowanie, a następnie rozdrabnianie brykietów do odpowiedniej wielkości cząstek,
- z mieszaniny fazy ciekłej i stałej - aglomeracja proszków, otaczanie, utrwalanie wiązań międzycząsteczkowych przy jednoczesnym suszeniu,
- z fazy gazowej - kondensacja (resublimacja),
- z mieszaniny fazy ciekłej, stałej i gazowej - w wyniku reakcji chemicznej [66].

Granulację można prowadzić metodą:

- otaczania, w tym rozpylania zawiesiny na powierzchnię cząstek, połączonej z otaczaniem (nawozy fosforowe),
- rozpylania roztopionej substancji i jej chłodzenia w wieży granulacyjnej (mocznik, saletra amonowa),
- prasowania suchych proszków i mieszanek nawozów (siarczan(VI) amonu, chlorek potasu),
- rozpylania do warstwy fluidalnej (siarczan(VI) amonu),
- tworzenia łusek w wyniku chłodzenia cieczy na powierzchni aparatu,
- formowania lub wytłaczania past przez otwory [66].

Obecnie do granulowania nawozów stałych stosuje się najczęściej technikę rozpylania ciekłych stopów lub nanoszenia roztworów, czy stopów na sypki materiał [68].

4.1. Rodzaje granulatorów

Najczęściej granulowanym materiałem są surowce sypkie. W wyniku aglomeracji z wykorzystaniem niezbędnych substancji wiążących (roztwory, stopy, zawiesiny) powstają granule. Rodzaj zastosowanego granulatora jest ściśle związany z wybraną techniką procesową. Do typowych należą:

- granulacja bębnowa lub talerzowa,

- granulacja w mieszalnikach wysokoobrotowych połączona z rozdrabnianiem zbyt dużych aglomeratów,
- granulacja połączona z wytłaczaniem,
- granulacja wieżowa,
- granulacja rozpryskowa,
- granulacja fluidyzacyjna [67].

Stosowanie urządzenia można podzielić pod kątem wykorzystywanej techniki tworzenia granul. Do granulacji metodą otaczania wykorzystuje się urządzenia rotacyjne (bębnowe, talerzowe, odśrodkowe i łopatkowe), taśmowe i wibracyjne. Granulację w fazie fluidalnej prowadzi się w aparatach cylindrycznych, stożkowych, o małym kącie rozwarcia (do 20°), o dużym kącie rozwarcia (30 do 60°) i innych. Można również stosować rozpylacze, np.: odśrodkowe, statyczne czy wibracyjne lub wieże granulacyjne. Do materiałów stałych, plastycznych wykorzystuje się urządzenia do tabletkowania, prasowania (prasy wałkowe, walcowe) i wytłaczania [66].

4.2. Warunki granulacji

Bez względu na stosowaną metodę granulacji tworzenie granul odbywa się w wyniku zagęszczania struktury substancji, uwarunkowanej siłami działającymi pomiędzy cząstkami lub kryształami. Może się to odbywać na sucho np. poprzez sprasowanie lub na mokro, gdzie lepiszczem jest faza ciekła. W pierwszym przypadku główną rolę odgrywają siły van der Waasa i siły elektrostatyczne, w drugim - siły kapilarne [66].

Na proces granulacji wpływa zarówno konstrukcja granulatora, to znaczy jego średnica, długość, wysokość obrzeża, kąt nachylenia, jak również parametry jego pracy: współczynnik wypełnienia, częstość obrotów aparatu, czas przebywania materiału. Wielkości te odgrywają rolę w liczbie zderzeń cząstek tworzących granule, a im większa ich liczba, tym większa efektywność procesu granulacji [66].

W procesie granulacji oprócz konstrukcji aparatu i parametrów jego pracy istotną rolę odgrywają właściwości fizykochemiczne i reologiczne granulowanych materiałów sproszkowanych. Podstawowym parametrem określającym je jest współczynnik tarcia wewnętrznego. Wpływa on na charakter ruchu i mieszanie w

urządzeniach granulujących. Inne parametry takie jak sypkość czy właściwości adhezyjne proszków zależą od wilgotności materiału, jego składu granulometrycznego, gęstości, kształtu i stanu powierzchni cząstek. Plastyczność jest mechaniczną właściwością, określającą zdolność ciała do przeciwstawiania się odkształceniom i zniszczeniu pod działaniem sił zewnętrznych. Cecha ta zależy od budowy i dyspersji ciała i zmienia się wraz ze zmianą wilgotności i temperatury próbki. Na przebieg procesu granulacji ma wpływ również zwilżalność materiału. Zależy ona od intensywności wzajemnego oddziaływania powierzchni ciała stałego i cieczy [66].

Wybór odpowiedniej metody granulacji umożliwia ocena zdolności materiału do granulowania. Tworzenie granul związane jest z zagęszczaniem struktury substancji proszkowej, dlatego jednym ze wskaźników zdolności granulowania może być podatność proszku do zwiększania gęstości pod działaniem określonego ciśnienia, a także jej zdolnością do zachowania kształtu uzyskanego podczas procesu granulacji. Jeżeli substancja ma małą zdolność granulowania to do jej zagęszczenia potrzebne jest wyższe ciśnienie. W takim przypadku należy wymuszać zagęszczenie na przykład metodą prasowania lub przez otaczanie z dodatkiem składnika wiążącego. Zwiększenie wilgotności proszku lub temperatury powoduje wzrost plastyczności produktu. W tych przypadkach współczynniki zdolności granulowania wzrastają. Możliwa jest wówczas granulacja metodą otaczania, tabletkowania czy rozpryskiwania materiału w wolnej przestrzeni, wymagająca niższego ciśnienia [66].

W procesie granulowania nawozów mogą zachodzić na powierzchni granul reakcje chemiczne, które powodują znaczne wydzielenie ciepła, w wyniku których powstają związki nieprzyswajalne dla roślin lub których produktem są niepożądane pary soli albo uwalniają się lotne związki. Mogą tworzyć się również połączenia zwiększających higroskopijność produktu [69].

5. Cel pracy

Przemysł nawozowy rozwija się w kilku kierunkach: wzbogacenia asortymentu, a tym samym lepszego dopasowania poszczególnych formuł nawozowych do indywidualnych potrzeb wąskiej grupy roślin, dążeniu do uzyskania produktów o regulowanym lub spowolnionym uwalnianiu składników pokarmowych do gleby. Cecha ta jest szczególnie ważna w odniesieniu do pierwiastków ruchliwych, łatwo wypłukiwanych w głąb profilu glebowego i przez to traconych. Do takich należy azot. Straty tego najbardziej plonotwórczego składnika ogranicza się granulując nawozy, otoczkując je lub otrzymując związki, które najpierw ulegają wieloetapowym przemianom, zanim przejdą w formę przyswajalną dla roślin (np.: mocznik i jego połączenia addycyjne z siarczanem(VI), fosforanem(V) wapna i kwasem fosforowym(V)). Składniki pokarmowe są wówczas uwalniane stopniowo w sposób dostosowany do tempa pobierania ich przez rośliny i są w mniejszym stopniu wymywane, czy emitowane do atmosfery.

Celem pracy było zbadanie możliwości otrzymania granulowanego wieloskładnikowego nawozu mineralnego typu NP z wykorzystaniem jako źródła azotu mocznika, a fosforu - fosforytu. Założono, że w reaktorze będzie prowadzony proces rozkładu fosforytu ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V) lub jego mieszaniną z kwasem siarkowym(VI) w obecności mocznika a otrzymana pulpa, w której mocznik będzie związany w addukty $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, będzie kierowana do granulatora.

Badania podzielono na 4 etapy. Celem pierwszej części pracy było określenie wpływu stopnia rozdrobnienia fosforytu oraz sposobu prowadzenia procesu na właściwości fizykochemiczne wytworzonych pulp superfosfatowych TSP i MSP, tzn. na właściwości reologiczne oraz zawartość przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów. Pulpy TSP 48 i MSP 30 charakteryzują się tym samym składem fazowym, lecz udział tych faz jest odmienny. Są one zawiesiną fosforanów(V) jedno- i dwuwapniowych oraz znacznych ilości siarczanu(VI) wapnia (w przypadku MSP 30) w nasyconym wodnym roztworze tych soli i wolnego kwasu

fosforowego(V). Innymi typowymi składnikami obu pulp są fosforany(V) żelaza i glinu, krzemionka, fluorokrzemiany, nieprzereagowany fosforyt i związki organiczne.

Drugi etap badań miał na celu określenie warunków prowadzenia procesu wytwarzania pulp nawozowych typu NP, to znaczy określenie wpływu składu mieszaniny reakcyjnej, kolejności dozowania surowców, temperatury oraz dodatku fosfogipsu lub magnezytu na zawartość poszczególnych składników w nawozie, udział poszczególnych form P_2O_5 , (całkowita, przyswajalna przez rośliny, rozpuszczalna w wodzie), stopień rozkładu mocznika oraz skład fazowy produktów.

Trzeci etap pracy obejmował określenie optymalnych warunków granulacji, tzn. stosunku zawrotu do pulpy i czasu granulacji na właściwości fizykochemiczne nawozów granulowanych w odniesieniu do wytypowanych formuł nawozowych. Zgranulowane produkty badano pod kątem:

- wytrzymałości statycznej (twardość),
- wytrzymałości dynamicznej (ścieralność),
- krytycznej wilgotności względnej,
- tendencji do zbrylania.

Celem ostatniego, czwartego etapu badań było przeprowadzenie próby wytworzenia granulowanego nawozu NP na instalacji 1/2 technicznej. Próbę taką wykonano w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach.

6. Stosowane surowce

6.1. Otrzymywanie pulp superfosfatowych MSP 30 i TSP 48

W I etapie badań wykorzystano następujące surowce:

- fosforyt Tunezja zmielony i niezmielony (Tabela 4),
- ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) ok. 43% wag. P_2O_5 z Z.Ch. „Police” S.A. (Tabela 4),
- kontaktowy kwas siarkowy(VI) ok. 95% wag. z Z.Ch. „Police” S.A. (Tabela 4),
- SBO - sól sodowa sulfobursztynianu dwuoktylu, substancja przeciwpiana, powierzchniowo czynna, będąca syropową cieczą o jasnobrunatnej barwie,
- woda technologiczna.

Tabela 4. Skład chemiczny surowców wykorzystywanych w I etapie badań

Lp	Parametr	Surowiec fosforowy Tunezja			Kwas fosforowy(V)		Kwas siarkowy(VI)
		niezmielony	zmielony I	zmielony II	I	II	
1	P ₂ O ₅ całk., % wag.	29,6	29,9	29,2	43,96	44,7	
2	H ₂ SO ₄ , % wag.						95,4
3	Zawiesina, v/v				2	2	
4	Gęstość, g/dm ³				1,526	1,531	1,840
5	Siarczany, g/l				2,78	3,1	
6	MgO, % wag.	0,53	0,55	0,53	0,85	0,95	
7	Fe, % wag.	0,19	0,17	0,17	0,62	0,49	
8	Al ₂ O ₃ , % wag.	0,45	0,42	0,48	0,3	0,62	
9	H ₂ O, % wag.	1,6	1,6	1,85			
10	F, % wag.	3,7	3,7	3,58	1,02	0,84	
11	Pozostałość na sicie:						
12	4 mm, %	0,1					
13	2-4 mm, %	1,3					
14	0,5-2 mm, %	14,8					
15	0,16-0,5 mm, %	55,3	14,5	14,1			
16	pon. 0,16 mm, %	28,5	85,5	85,9			

6.2. Otrzymywanie nawozów NP

Surowcami wykorzystywanymi w II etapie badań były:

- zmielony fosforyt Tunezja (Tabela 5),
- zatężony ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) z Z.Ch. „Police” S.A. (Tabela 5).
- mocznik o czystości 98,76% z Z.Ch. „Police” S.A.,
- odczynnikowy kwas siarkowy(VI), 95% wag. H₂SO₄,
- CaSO₄·2H₂O o czystości odczynnikowej,
- fosfogips z Z.Ch. „Police” S.A. (30% wag. H₂O),
- Magnezyt 30 (30% wag. MgO),
- SBO.

Tabela 5. Skład surowców fosforonośnych

Składnik	Zmielony fosforyt Tunezja	Kwas fosforowy(V) odfluorowany
P ₂ O ₅ , %wag.	29,5	54,1
F, % wag.	3,9	0,2
SiO ₂ , % wag.	3,1	
Fe ₂ O ₃ , % wag.	0,26	
Al ₂ O ₃ , % wag.	0,45	
MgO, % wag.	0,51	
Cd, % wag.	19	
Cl, % wag.	0,05	
H ₂ O, % wag.	2,2	
CaO, % wag.	51,55	
SO ₄ , % wag.		3,1
części stałe, % wag.		0,3

6.3. Otrzymywanie nawozu NP na instalacji ½ technicznej

W III etapie badań wykorzystano następujące surowce:

- mocznik granulowany o czystości 98,76% wag. z Z.Ch. „Police” S.A.,
- zatężony ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) 49% P₂O₅ z Z.Ch. „Police” S.A.,
- kwas siarkowy(VI), 95% wag. H₂SO₄ z Z.Ch. „Police” S.A.,
- zmielony fosforyt „Tunezja” 29,1% P₂O₅ (Tabela 5),
- amoniak z Zakładów Azotowych „Puławy” S.A.

7. Stosowane metody analityczne

Produkty otrzymywane w kolejnych doświadczeniach analizowano z wykorzystaniem następujących metod instrumentalnych:

- spektrometrycznej - oznaczanie fosforanów(V) i mocznika,
- potencjometrycznej - oznaczanie amoniaku i jonów wodorowych,
- wagowej - oznaczenie zawartości wody, wytrzymałości statycznej (twardości), wytrzymałości dynamicznej (ścieralności) i higroskopijności,

- organoleptycznej - odcina tendencji do zbrylania,
- dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej - określanie składu fazowego.

7.1. Oznaczanie zawartości fosforanów

Fosforany w roztworze oznaczano metodą spektrometryczną wykorzystując reakcję metawanadanu(V) amonu i molibdenianu(V) amonu z jonami PO_4^{3-} , w wyniku której w środowisku kwaśnym powstawał heteropolikwas fosforowanadomolibdenowy o barwie pomarańczowożółtej. Absorbancję barwnego roztworu mierzono na spektrometrze Spekol 11 (Carl Zeiss Jena), przy długości fali $\lambda=460$ nm względem próby odniesienia [70]. Metodą tą oznaczano następujące formy fosforanów: całkowitą (ekstrakcja w roztworze HCl (1:1)), przyswajalną (ługowanie w wodnym roztworze cytrynianu amonu o pH = 7) i rozpuszczalną w wodzie (ługowanie wodą).

Fosforany oznaczano również metodą wagową polegającą na wytrącaniu fosforanów w postaci fosfomolibdenianu chinoliny w kwaśnym środowisku, w wodnym roztworze acetonu w temperaturze ok. 75°C wg normy PN-88/C-87015 [71].

7.2. Oznaczenie zawartości mocznika

Do oznaczania mocznika w roztworze wykorzystywano p-(dimetyloamino)benzaldehyd tworzący z analizowanym związkiem w środowisku o pH ok. 5 kompleks o barwie żółtozielonej. Pomiary wykonywano na Spekolu 11 (Carl Zeiss Zena), przy długości fali $\lambda=435$ nm wobec próby odniesienia [70].

7.3. Oznaczanie zawartości amoniaku

Do oznaczenia zawartości amoniaku wykorzystano jonoselektywną elektrodę amonową firmy Orion (USA). Badania prowadzono w roztworze o pH>11. Mierzono wartość potencjału wytworzonego na granicy faz jonoselektywnej membrany i badanego roztworu w zależności od zawartości jonu NH_4^+ w analizowanej próbce [72].

7.4. Oznaczanie zawartości wolnych kwasów

Zawartość jonów H^+ w roztworze oznaczano miareczkując analizowany roztwór mianowanym roztworem wodorotlenku sodu wobec wskaźnika oranżu metylowego do zmiany barwy z malinowej na pomarańczowożółtą [73].

7.5. Oznaczanie zawartości wody

Do oznaczenia zawartości wody wykorzystywano elektroniczną wagosuszkę. Pomiar prowadzono w temperaturze 70°C przez 30 minut. Po tym czasie odczytywano ubytek masy badanej próbki.

7.6. Badanie wytrzymałości statycznej (twardości)

Oznaczenie twardości polegało na pomiarze siły nacisku, pod którą granulka nawozu ulegnie rozkruszeniu. Na umieszczoną na wadze granulę naciskano pałeczką szklaną, której średnica była nieznacznie większa od średnicy granuli. W momencie skruszenia granuli na elektronicznej wadze odczytywano nacisk wywarty na granulę nawozu. Dokładność odczytu wynosiła 0,1 kg [74].

7.7. Badanie wytrzymałości dynamicznej (ścieralności)

Oznaczenie ścieralności granulowanego nawozu polegało na określeniu stopnia degradacji granulek pod działaniem stalowych kulek w bębnie obrotowym (Rys. 8). Umieszczano w nim określoną masę nawozu o średnicy granul 2,8-3,15 mm i poddawano działaniu 50 kulek o średnicy 25 mm [74].



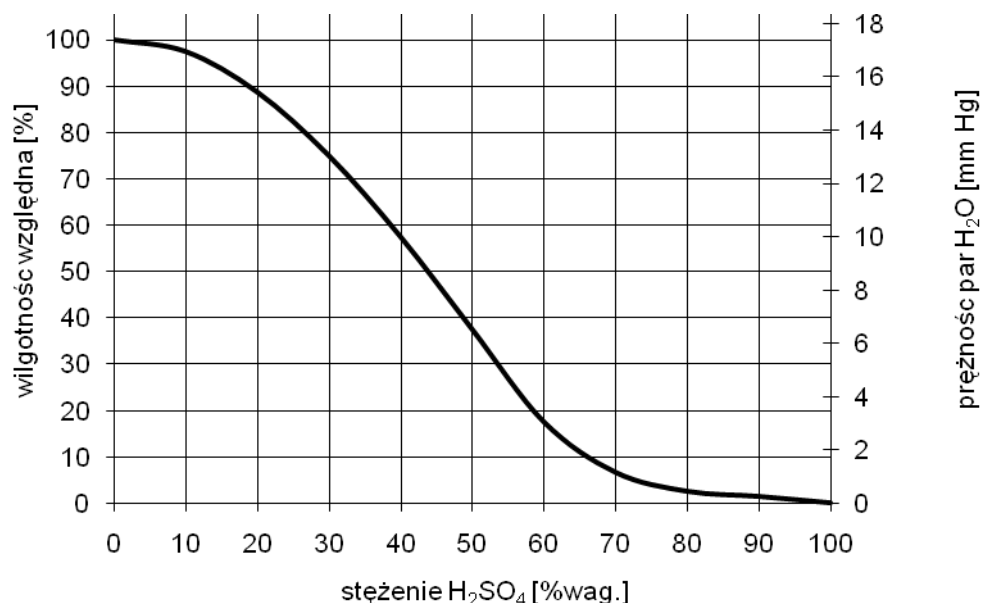
Rys. 8. Urządzenie do badania ścieralności granulek nawozów

7.8. Badanie krytycznej wilgotności względnej

Krytyczna wilgotność względna nawozu odpowiada wilgotności względnej powietrza, powyżej której analizowany materiał absorbuje parę wodną z otoczenia. Badania wybranych próbek nawozów przeprowadzono przy użyciu eksykatorów, do których wprowadzono roztwór kwasu siarkowego(VI) o odpowiednim stężeniu zapewniającym utrzymanie założonej wilgotności względnej powietrza. Posłużono się zależnością względnej wilgotności od stężenia kwasu (Rys. 9). Określenie higroskopijności oparto o pomiar przyrostu masy próbek w atmosferze o różnej wilgotności względnej. Badanie realizowano utrzymując wilgotność względną powietrza w zakresie 50-95% [75].

7.9. Ocena tendencji do zbrylania

Tendencję nawozu do zbrylania oznaczano metodą organoleptyczną (ocena wzrokowa i dotykowa). Około 1 kg nawozu umieszczano w stalowym cylindrze o wymiarach: wysokość 150 mm, średnica 100 mm i pozostawiano na dwa tygodnie pod naciskiem 50 kg, co odpowiadało naciskowi 12 m hałdy nawozu. Po tym czasie nawóz wysypywano z cylindra i poddawano ocenie wzrokowej i dotykowej [74].



Rys. 9. Prężność pary wodnej nad wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) o różnym stężeniu w temperaturze 20°C [75]

7.10. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna składu fazowego

Rentgenowska analiza dyfrakcyjna została wykorzystana do określenia składu fazowego otrzymanych produktów nawozowych. Badania prowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim X'Pert PRO Philips. Metoda ta polegała na porównywaniu charakterystycznych dla danej fazy wartości odległości międzypłaszczyznowych i ich intensywności względnych z odpowiednimi wielkościami dla substancji wzorcowych, znajdujących się w dostępnej bazie danych. W bazie tej każdej fazie krystalicznej przypisany jest odpowiedni numer karty JCPDS [76]. Źródłem promieniowania była lampa z anodą miedzaną ($CuK\alpha$).

8. Sposób prowadzenia doświadczeń

8.1. Wytwarzanie pulp superfosfatowych

W pierwszym etapie badań prowadzono proces rozkładu rudy fosforytowej kwasem fosforowym(V) (w przypadku pulpy TSP 48) lub mieszaniną kwasów fosforowego(V) i siarkowego(VI) (w przypadku pulpy MSP 30). Doświadczenia

realizowano w dwóch seriach. Pierwsza seria obejmowała procesy periodyczne z wykorzystaniem mielonego (ok. 86% frakcji < 0,16 mm) i nie mielonego (ok. 29% frakcji < 0,16 mm) fosforytu. W drugiej, doświadczenia prowadzono w sposób ciągły. Masy reagentów (poza wodą) zostały wyliczone na podstawie wskaźników zużycia surowców do produkcji pulp MSP 30 i TSP 48 w Z.Ch. „Police” S.A. z uwzględnieniem ich analiz chemicznych (Tabela 6). Ilość dozowanej wody została dobrana doświadczalnie. Masy dozowanych surowców w poszczególnych procesach zostały zestawione w Tabeli 6. Ponieważ badania prowadzono w oparciu o dane ze wskaźników produkcyjnych i danych ruchowych [77,78], we wszystkich doświadczeniach dotyczących pulpy TSP 48 stosunek molowy reagentów: fosforytu:H₃PO₄ wynosił 1:9,5, a w przypadku pulpy MSP 30 - fosforytu:H₃PO₄:H₂SO₄ wynosił 1:3,3:4,1 (Tabela 7).

Tabela 6. Warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp superfosfatowych

Lp	Rodzaj pulpy	Dozowania surowców - zarabianie pulpy [g]					Uwagi	
		TUNEZJA	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O	SBO		
SERIA PIERWSZA								
1	TSP 48	952	2023		320	8,4	fosforyt niemielony, kwas fosforowy I, T = 80°C	
2	TSP 48	943	2023		428	10,1	fosforyt mielony I, kwas fosforowy I, T = 80°C	
3	MSP 30	1188	869	694	450		fosforyt niemielony, kwas fosforowy I, T = 80°C	
4	MSP 30	1188	869	694	750	42	fosforyt niemielony, kwas fosforowy I, T = 115°C	
5	MSP 30	1178	870	694	430	2,9	fosforyt mielony I, kwas fosforowy I, T = 80°C	
SERIA DRUGA								
1	TSP 48	965	1989,5		440	7,8	fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, T = 80°C	czas przebywania 2 h
2	TSP 48	965	1989,5		440	7,8	fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, T = 80°C	czas przebywania 1 h
3	MSP 30	1206	856	694	500	3,4	fosforyt mielony I, kwas fosforowy I, T = 80°C	czas przebywania 2 h
4	MSP 30	1178	870	694	750	6,7	fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, T = 80°C	czas przebywania 1 h
5	MSP 30	1206	856	694	500	3,4	fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, T = 80°C	czas przebywania 0,5 h

Lp	Rodzaj pulpy	Dozowania surowców - zarabianie pulpy [g]					Uwagi	
		TUNEZJA	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O	SBO		
6	MSP 30	1206	856	694	500	3,4	fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, T = 80°C	czas przebywania 0,4 h

Tabela 7. Stosunki molowe reagentów użytych w procesach wytwarzania pulp superfosfatowych

Superfosfatowych												
Lp.	Rodzaj pulpy	Stosunek molowy										
		Fosforyt jako $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: H_3PO_4 : H_2SO_4 : H_2O								H_2SO_4 : H_3PO_4		
SERIA PIERWSZA												
1	TSP 48	1,00	:	9,46	:	-	:	12,99	-	:	-	
2	TSP 48	1,00	:	9,46	:	-	:	17,93	-	:	-	
3	MSP 30	1,00	:	3,26	:	4,08	:	15,11	1	:	0,80	
4	MSP 30	1,00	:	3,26	:	4,08	:	25,19	1	:	0,80	
5	MSP 30	1,00	:	3,26	:	4,08	:	14,42	1	:	0,80	
SERIA DRUGA												
1	TSP 48	1,00	:	9,46	:	-	:	18,44	-	:	-	
2	TSP 48	1,00	:	9,46	:	-	:	18,44	-	:	-	
3	MSP 30	1,00	:	3,26	:	4,08	:	16,77	1	:	0,80	
4	MSP 30	1,00	:	3,26	:	4,08	:	25,15	1	:	0,80	
5	MSP 30	1,00	:	3,26	:	4,08	:	16,77	1	:	0,80	
6	MSP 30	1,00	:	3,26	:	4,08	:	16,77	1	:	0,80	

W procesie wytwarzania pulpy TSP 48 w sposób periodyczny, ilość wprowadzonej wody zmieniano w zakresie 13-17,9 moli H₂O/mol fosforytu, natomiast w doświadczeniach realizowanych w sposób ciągły ilość ta była stała i wynosiła 18,4. W przypadku pulpy MSP 30 zużycie wody kształtowało się następująco: dla procesów periodycznych 14,4-25,2 i dla procesów ciągłych 16,8-25,2 moli H₂O/1 mol fosforytu (Tabela 7). Wszystkie doświadczenia prowadzono w temperaturze 80°C, za

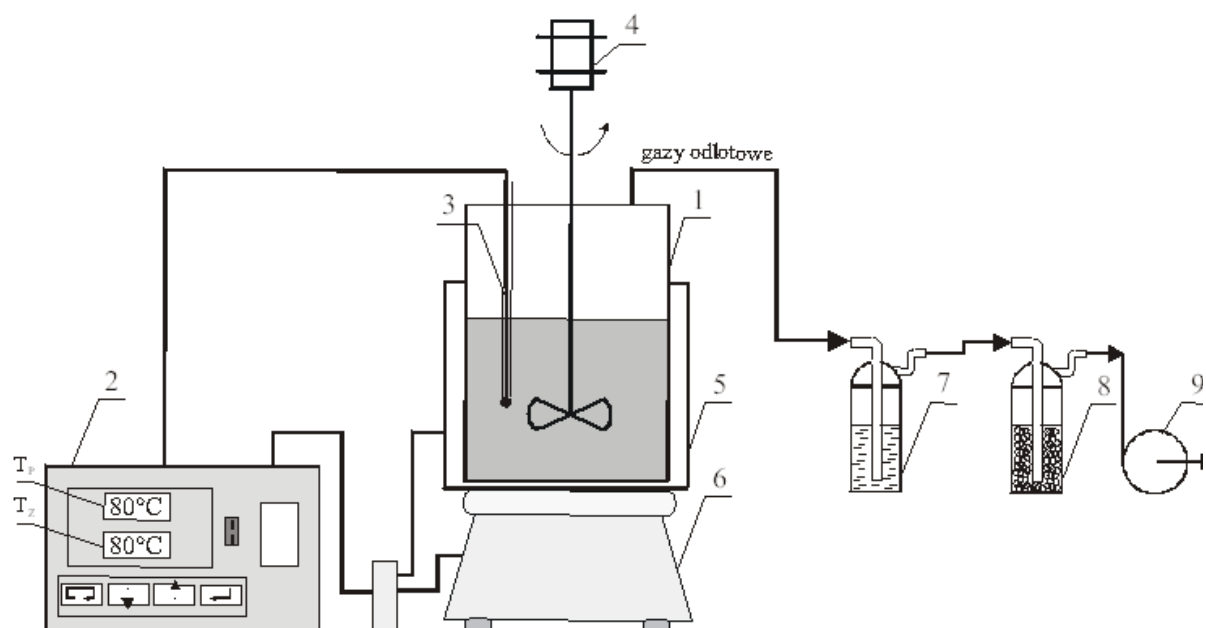
wyjątkiem eksperymentu 4 w serii I, w którym pulpę MSP 30 otrzymano z wykorzystaniem niezmielonego fosforytu. W tym przypadku temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 115°C (Tabela 6).

Próbki do analizy pobierano standardowo po 0,5; 1; 2; 4 i 6 godzinach od rozpoczęcia procesu. W wytworzonej pulpie oznaczano zawartość fosforanów całkowitych, przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie, wolnych kwasów i określano jej gęstość.

Badania prowadzono w reaktorze (pojemność całkowita 3 dm³, a robocza 2 dm³) z dolnym i przelewowym króćcem zaopatrzonym w mieszadło z napędem i układem regulacji prędkości obrotów w zakresie 300-700 obr./min. Sondę pomiaru temperatury, wykonaną ze stali chemoodpornej, wprowadzono przez króciec w pokrywie reaktora i sięgała ona do wysokości dolnych łopatek mieszadła. Podłączona była do regulatora temperatury. Reaktor ogrzewano elektrycznie. Wydzielające się gazy odlotowe (HF, SiF₄, CO₂, H₂O) kierowano do zestawu płuczek absorpcyjnych. Schemat aparatury przedstawiono na Rys. 10 i Rys. 11, a na Rys. 12 mieszadło stosowane podczas badań.

W doświadczeniach zwracano uwagę na utrzymanie stałej temperatury procesu, odprowadzanie gazów odlotowych zawierających parę wodną, CO₂ i związki fluoru (HF, SiF₄) oraz na mieszanie masy reakcyjnej w celu uzyskania jednorodnej pulpy.

Rozkład fosforytu kwasami jest reakcją egzotermiczną, w wyniku której z zawierającego węglany fosforytu wydzielą się ditlenek węgla powodujący pienienie masy reakcyjnej. Pianę stabilizują związki organiczne obecne w fosforycie. W celu ograniczenia efektu pienienia pulpy stosowano środek zmniejszający napięcie powierzchniowe mieszaniny reakcyjnej, sulfonobursztynian dwuoktylu (SBO).



Rys. 10. Schemat aparatury prowadzenia procesu wytwarzania pulp superfosfatowych i nawozowych NP, 1 - reaktor okresowy, 2 - urządzenie sterująco-regulujące, 3 - termopara, 4 - mieszadło mechaniczne, 5 - taśma grzejna, 6 - grzałka, 7 - płuczka z wodą, 8 - odkraplacz, 9 - pompa odciągająca gazy odlotowe



Rys. 11. Aparatura doświadczalna



Rys. 12. Mieszadło po modyfikacji

8.1.1. Otrzymywanie pulpy TSP 48 i MSP 30 w reaktorze okresowym

Do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) o temperaturze 75-80°C (pulpa TSP 48) lub jego mieszaniny z kwasem siarkowym(VI) (pulpa MSP 30) dozowano niezmielony (55,3% wag. frakcji o uziarnieniu 0,16-0,5 mm i 28,5% wag. < 0,16 mm) lub zmielony fosforyt (14,1-14,5% wag. frakcji o uziarnieniu 0,16-0,5 mm i 85,5-85,9% wag. < 0,16 mm). Szybkość wprowadzania fosforytu była uzależniona od intensywności wypieniania pulpy i trwała od 15 do 30 minut. W celu zmniejszenia ilości piany powstającej w wyniku rozkładu rudy fosforytowej stosowany był doraźnie środek SBO.

8.1.2. Otrzymywanie pulp superfosfatowych TSP 48 i MSP 30 w procesie ciągłym

W tej części badań pulpy superfosfatowe otrzymywano w sposób podobny jak w przypadku procesu periodycznego, jednak po pół godzinie od rozpoczęcia zarabiania pulpy wprowadzano kolejne surowce w sposób ciągły przez 3 h, przy ustalonym czasie przebywania pulpy w reaktorze (Tabela 6). W doświadczeniach zmieniano czas przebywania pulpy w reaktorze w zakresie od 0,4 do 2 h. Środek SBO dozowany był w miarę zapotrzebowania.

8.2. Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP

8.2.1. Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny

Pulpy nawozowe otrzymywano w cylindrycznym reaktorze okresowym, owiniętym taśmą grzejącą po obwodzie, a od spodu ogrzewanym przy pomocy grzałki. Reaktor o pojemności całkowitej 3 dm³ i pojemności roboczej 2 dm³ posiadał pokrywę, mieszadło mechaniczne o regulowanej częstotliwości mieszania w zakresie 300-700 obr./min. Szybkość obrotów mieszadła dostosowywano do gęstości pulpy. Mieszadło wprowadzone było do reaktora przez pokrywę, podobnie jak termopara połączona z regulatorem. Dolne łopaty mieszadła znajdowały się ok. 5 mm powyżej dna reaktora, a termopara ok. 10 mm. Zapobiegało to odkładaniu się pulpy w tzw. martwej objętości reaktora, w której mieszanina reakcyjna znajdowała się poza strefą mieszania. Pokrywa zaopatrzona była w dodatkowy króciec umożliwiający

odprowadzanie gazów odlotowych, zasysanych przez pompę ssąco-tłoczącą i absorbowanych w płuczce z wodą. Surowce wprowadzane były przez otwór w pokrywie. Proces prowadzono w temperaturze 70-80°C. Schemat aparatury przedstawia Rys. 10 i Rys. 13.

Dla wybranych procesów, dodatkowo w drugim reaktorze, przygotowywane były mieszaniny fosfogipsu z mocznikiem w postaci pulpy o stosunku molowym mocznika do fosfogipsu od 4:1 do 15:1. Wytwarzane one były w naczyniu szklanym umieszczonym w termostacie w temperaturze ok. 50°C (Rys. 14). Mieszanie zawartości reaktora odbywało się za pomocą mieszadła mechanicznego. Czas przygotowania pulp mocznik-fosfogips wynosił ok. 1 h.



Rys. 13. Reaktor do prowadzenia procesu otrzymywania nawozu NP



Rys. 14. Termostat do przygotowywania mieszaniny fosfogipsu z mocznikiem

W badaniach wstępnych określono wpływ temperatury na stopień rozkładu mocznika. W temperaturze 70°C, 80°C lub 90°C do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) o stężeniu 24,3% wag. P_2O_5 wprowadzano mocznik w takiej ilości,

aby stosunek molowy $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{H}_3\text{PO}_4$ wynosił 4:1. Proces prowadzono 5 h. W tym czasie co 1 h pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej do analizy i określano w nich zawartość azotu amidowego i amonowego.

W badaniach właściwych dotyczących otrzymywania pulp nawozowych typu NP stosowano różne sposoby dozowania substratów do reaktora, tzn.:

- surowiec fosforowy wprowadzano po 1 godzinie do roztworu mocznika w kwasie fosforowym(V) i siarkowym(VI) (lub tylko fosforowym(V)),
- mechaniczną mieszaninę surowca fosforowego i mocznika wprowadzano do roztworu kwasu fosforowego(V) i siarkowego(VI) (lub tylko fosforowego(V)),
- mocznik wprowadzano po 1 godzinie do pulpy powstałej w wyniku reakcji surowca fosforowego i mieszaniny kwasów fosforowego(V) i siarkowego(VI) (lub tylko fosforowego(V)),
- do roztworu kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) wprowadzono surowiec fosforowy, a po 1 godzinie mechaniczną mieszaninę fosfogipsu (lub $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o czystości odczynnikowej) i mocznika,
- do roztworu kwasu fosforowego(V) i siarkowego(VI) dodawano $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o czystości odczynnikowej, a po 1 godzinie mechaniczną mieszaninę surowca fosforowego i mocznika,
- do roztworu kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) dodawano surowiec fosforowy, a po 1 godzinie mechaniczną mieszaninę mocznika i magnezytu,
- do roztworu kwasu fosforowego(V) i siarkowego(VI) dodawano surowiec fosforowy, a po 1 godzinie pulpę uzyskaną w wyniku zmieszania mocznika i fosfogipsu (lub $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o czystości odczynnikowej) oraz mocznik w postaci sypkiej,
- do roztworu kwasu fosforowego(V) i siarkowego(VI) dodawano surowiec fosforowy, a po 1 godzinie pulpę uzyskaną w wyniku zmieszania mocznika i fosfogipsu (lub $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o czystości odczynnikowej).

Warunki prowadzenia procesów i wielkości wprowadzanych reagentów zestawiono w Tabeli 8, a stosunki molowe substratów w Tabeli 9.

Tabela 8. Warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp nawozowych typu NP sposobem periodycznym oraz masy wprowadzanych reagentów

Nr serii	Nr doś.	Dozowane substraty [g]							Sposób dozowania substratów
		Fosforyt Tunezja	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₃) ₂	H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O/fosfogips	Magnezyt 30	
I	1	300	551		648	200			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	2	300	551		648	168			mocznik stopiony po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	3	300	551		342	200			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	4	300	551		255	237			mocznik po 1h do (fosforyt+kwasy)
	5	300	551		255	204			mocznik po 1h do (fosforyt+kwasy)
	6	300	551		255	173			fosforyt do (kwasy+mocznik)
	7	300	551		255	173			mocznik po 1h do (fosforyt+kwasy)
	8	300	551		255	173			(fosforyt+mocznik) do kwasu
	9	300	551		255	86			(fosforyt+mocznik) do kwasu
	10	300	551		255	86			kwas po 1h do (fosforyt+mocznik)
	11	300	551		162	200			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	12	300	551		93	213			fosforyt po 1 h do (kwasy+mocznik)
	13	300		215	527	260			fosforyt po 1 h do (kwasy+mocznik)
II	14	300	440	87	255	180			ruda do (mocznik+kwasy)

Nr serii	Nr doś.	Dozowane substraty [g]							Sposób dozowania substratów
		Fosforyt Tunezja	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₃) ₂	H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O/fosfogips	Magnezyt 30	
	15	300	440	87	255	180			mocznik po 1h do (ruda+kwasy)
	16	300	440	87	255	120			ruda do (mocznik+kwasy)
III	17	300	330	173	510	120			fosforyt do (kwasy+mocznik)
	18	300	330	173	510	80			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	19	300	330	173	510	80		138,6	mocznik+magnezyt po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	20	300	330	173	510	95	137		pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C) + mocznik suchy po 1 h do
IV	21	300	394	63	168	139	103		mocznik+CaSO ₄ ·2H ₂ O po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	22	300	394	63	168	128	103		fosforyt+mocznik po 1 h do (kwasy+CaSO ₄ ·2H ₂ O)
V	23	300	242	126	764	148			mocznik po 2 h do (fosforyt+kwasy)
	24	300	242	126	764	148			fosforyt po 1 h do (mocznik+kwasy)
	25	300	242	126	764	148			fosforyt po 1 h do (mocznik+kwasy), proces 8 h
	26	300	242	126	534	171			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	27	300	242	126	382	145			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	28	300	242	126	382	171			(fosforyt+mocznik) do kwasów

Nr serii	Nr doś.	Dozowane substraty [g]							Sposób dozowania substratów
		Fosforyt Tunezja	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₃) ₂	H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O/fosfogips	Magnezyt 30	
	29	300	242	126	382	136			(fosforyt+mocznik) do kwasów
	30	300	242	126	382	145			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), T=70°C
	31	300	242	126	382	170			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	32	300	242	126	191	170			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	33	300	242	126	96	170			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	34	300	242	126	382	170		104	mocznik+magnezyt po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	35	300	242	126	382	170		104	mocznik+magnezyt po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	36	300	242	126	764	136	103		mocznik+CaSO ₄ ·2H ₂ O po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	37	300	242	126	510	80	137		pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C)+ mocznik suchy po 1 h do
	38	300	242	126	382	136	103		mocznik+CaSO ₄ ·2H ₂ O po 1 h do (fosforyt+kwasy), T=80°C
	39	300	242	126	382	136	103		mocznik+CaSO ₄ ·2H ₂ O po 1 h do (fosforyt+kwasy), T=75°C
	40	300	242	126	382	136	103		mocznik+CaSO ₄ ·2H ₂ O po 1 h do (fosforyt+kwasy), T=70°C
	41	300	242	126	382	156	103		pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 15:1 o temp. 50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	42	300	242	126	382	136	103		pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C)+ mocznik suchy po 1 h do

Nr serii	Nr doś.	Dozowane substraty [g]							Sposób dozowania substratów
		Fosforyt Tunezja	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₃) ₂	H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O/fosfogips	Magnezyt 30	
VI	43	300	117	259	510	80			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	44	300	117	259	510	80		139	mocznik+magnezyt po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	45	300	117	259	658	80	137		pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C) + mocznik suchy po 1 h do
	46	300	117	259	510	80	137		pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C) + mocznik suchy po 1 h do
	47	300	117	259	510	80	137		mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	48	300	117	259	510	80	137		pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 15:1 o temp. 50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy)
VII	49	300	86	193	382	170			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	50	300	86	193	191	170			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)
	51	300	86	193	95,5	170			mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy)

Tabela 9. Stosunki molowe substratów w procesach otrzymywania pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny

Nr serii	Nr doś.	Stosunek molowy											
		Fosforyt jako $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	H_3PO_4	H_2SO_4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Magnezyt jako MgO	H_2O	H_2SO_4	H_3PO_4	H_2SO_4 + H_3PO_4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
I	1	1,00	10,10	-	25,62	-	-	26,73	-	-	-	-	- : -
	2	1,00	10,10	-	25,62	-	-	22,42	-	-	-	-	- : -
	3	1,00	10,10	-	13,52	-	-	26,73	-	-	-	-	- : -
	4	1,00	10,10	-	10,08	-	-	31,63	-	-	-	-	- : -
	5	1,00	10,10	-	10,08	-	-	27,23	-	-	-	-	- : -
	6	1,00	10,10	-	10,08	-	-	23,02	-	-	-	-	- : -
	7	1,00	10,10	-	10,08	-	-	23,02	-	-	-	-	- : -
	8	1,00	10,10	-	10,08	-	-	23,02	-	-	-	-	- : -
	9	1,00	10,10	-	10,08	-	-	11,51	-	-	-	-	- : -
	10	1,00	10,10	-	10,08	-	-	11,51	-	-	-	-	- : -
	11	1,00	10,10	-	6,41	-	-	26,73	-	-	-	-	- : -
	12	1,00	10,10	-	3,68	-	-	28,43	-	-	-	-	- : -
	13	1,00	-	5,01	20,84	-	-	34,70	-	-	-	-	- : -

Nr serii	Nr doś.	Stosunek molowy																					
		Fosforyt jako Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₂) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Magnezyt jako MgO	H ₂ O	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	CO(NH ₂) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CO(NH ₂) ₂									
II	14	1,00	:	8,07	:	2,02	:	10,08	:	-	:	-	:	24,02	1,00	:	4,00	1,00	:	1,00	-	:	-
	15	1,00	:	8,07	:	2,02	:	10,08	:	-	:	-	:	24,02	1,00	:	4,00	1,00	:	1,00	-	:	-
	16	1,00	:	8,07	:	2,02	:	10,08	:	-	:	-	:	16,02	1,00	:	4,00	1,00	:	1,00	-	:	-
III	17	1,00	:	6,05	:	4,03	:	20,16	:	-	:	-	:	16,02	1,00	:	1,50	1,00	:	2,00	-	:	-
	18	1,00	:	6,05	:	4,03	:	20,16	:	-	:	-	:	10,68	1,00	:	1,50	1,00	:	2,00	-	:	-
	19	1,00	:	6,05	:	4,03	:	20,16	:	-	:	2,48	:	10,68	1,00	:	1,50	1,00	:	2,00	-	:	-
	20	1,00	:	6,05	:	4,03	:	20,16	:	1,34	:	-	:	12,68	1,00	:	1,50	1,00	:	2,00	1,00	:	15,06
IV	21	1,00	:	7,22	:	1,47	:	6,64	:	1,43	:	-	:	18,55	1,00	:	4,92	1,00	:	0,76	1,00	:	4,64
	22	1,00	:	7,22	:	1,47	:	6,64	:	1,43	:	-	:	17,12	1,00	:	4,92	1,00	:	0,76	1,00	:	4,64
V	23	1,00	:	4,44	:	2,93	:	30,20	:	-	:	-	:	19,75	1,00	:	1,51	1,00	:	4,10	-	:	-
	24	1,00	:	4,44	:	2,93	:	30,20	:	-	:	-	:	19,75	1,00	:	1,51	1,00	:	4,10	-	:	-
	25	1,00	:	4,44	:	2,93	:	30,20	:	-	:	-	:	19,75	1,00	:	1,51	1,00	:	4,10	-	:	-
	26	1,00	:	4,44	:	2,93	:	21,11	:	-	:	-	:	22,82	1,00	:	1,51	1,00	:	2,86	-	:	-
	27	1,00	:	4,44	:	2,93	:	15,10	:	-	:	-	:	19,37	1,00	:	1,51	1,00	:	2,05	-	:	-

Nr serii	Nr doś.	Stosunek molowy											
		Fosforyt jako Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₂) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Magnezyt jako MgO	H ₂ O	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	CO(NH ₂) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O : CO(NH ₂) ₂
	28	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: -	: -	: 22,82	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	- : -
	29	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: -	: -	: 18,15	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	- : -
	30	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: -	: -	: 19,37	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	- : -
	31	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: -	: -	: 22,70	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	- : -
	32	1,00	: 4,44	: 2,93	: 7,55	: -	: -	: 22,70	1,00	: 1,51	1,00	: 1,02	- : -
	33	1,00	: 4,44	: 2,93	: 3,78	: -	: -	: 22,70	1,00	: 1,51	1,00	: 0,51	- : -
	34	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: -	: 1,86	: 22,70	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	- : -
	35	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: -	: 1,86	: 22,70	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	- : -
	36	1,00	: 4,44	: 2,93	: 30,20	: 1,43	: -	: 18,15	1,00	: 1,51	1,00	: 4,10	1,00 : 21,08
	37	1,00	: 4,44	: 2,93	: 20,16	: 1,34	: -	: 10,68	1,00	: 1,51	1,00	: 2,74	1,00 : 15,06
	38	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: 1,43	: -	: 18,15	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	1,00 : 10,54
	39	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: 1,43	: -	: 18,15	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	1,00 : 10,54
	40	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: 1,43	: -	: 18,15	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	1,00 : 10,54
	41	1,00	: 4,44	: 2,93	: 15,10	: 1,00	: -	: 20,82	1,00	: 1,51	1,00	: 2,05	1,00 : 15,06

Nr serii	Nr doś.	Stosunek molowy																					
		Fosforyt jako Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₂) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Magnezyt jako MgO	H ₂ O	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	CO(NH ₂) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CO(NH ₂) ₂									
	42	1,00	:	4,44	:	2,93	:	15,10	:	1,00	:	-	:	18,15	1,00	:	1,51	1,00	:	2,05	1,00	:	15,06
VI	43	1,00	:	2,14	:	6,04	:	20,16	:	-	:	-	:	10,68	1,00	:	0,35	1,00	:	2,47	-	:	-
	44	1,00	:	2,14	:	6,04	:	20,16	:	-	:	2,48	:	10,68	1,00	:	0,35	1,00	:	2,47	-	:	-
	45	1,00	:	2,14	:	6,04	:	26,02	:	1,34	:	-	:	10,68	1,00	:	0,35	1,00	:	3,18	1,00	:	19,43
	46	1,00	:	2,14	:	6,04	:	20,16	:	1,34	:	-	:	10,68	1,00	:	0,35	1,00	:	2,47	1,00	:	15,06
	47	1,00	:	2,14	:	6,04	:	20,16	:	1,34	:	-	:	10,68	1,00	:	0,35	1,00	:	2,47	1,00	:	15,06
	48	1,00	:	2,14	:	6,04	:	20,16	:	1,34	:	-	:	10,68	1,00	:	0,35	1,00	:	2,47	1,00	:	15,06
VII	49	1,00	:	1,57	:	4,49	:	15,10	:	-	:	-	:	22,70	1,00	:	0,35	1,00	:	2,49	-	:	-
	50	1,00	:	1,57	:	4,49	:	7,55	:	-	:	-	:	22,70	1,00	:	0,35	1,00	:	1,25	-	:	-
	51	1,00	:	1,57	:	4,49	:	3,78	:	-	:	-	:	22,70	1,00	:	0,35	1,00	:	0,62	-	:	-

W większości doświadczeń proces prowadzono 6 h, a próbki do analiz pobierano po 2, 4 oraz 6 h, i po odpowiednim przygotowaniu analizowano oznaczając w nich zawartości poszczególnych składników.

We wszystkich eksperymentach masa dozowanego fosforytu wynosiła 300 g. W badaniach wykorzystywano surowiec o uziarnieniu poniżej 0,125 mm. Mocznik i magnezyt w większości doświadczeń do reaktora wprowadzano po uprzednim rozdrobnieniu.

W pierwszej serii doświadczeń fosforyt poddawano działaniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) lub siarkowego(VI). Podstawą do wyliczenia potrzebnej ilości kwasu fosforowego(V) do rozkładu rudy była zależność:

$$\frac{P_2O_5(\text{fosforyt}) + P_2O_5(\text{kwas})}{CaO(\text{fosforyt})} = 2,5 \quad (1)$$

gdzie:

$P_2O_5(\text{fosforyt})$ - fosfor zawarty w fosforycie, % wag. P_2O_5 ,

$P_2O_5(\text{kwas})$ - fosfor zawarty w kwasie fosforowym(V), % wag. P_2O_5 ,

$CaO(\text{fosforyt})$ - wapń zawarty w fosforycie, % wag. CaO .

W eksperymentach zmieniano sposób wprowadzania surowców oraz stosunki molowe reagentów $Ca_5(PO_4)_3F:H_3PO_4:H_2SO_4:CO(NH_2)_2:H_2O$ w zakresie 1:0-10,1:0-5:3,7-25,6:11,5-34,7 (Tabela 9).

W drugiej serii doświadczeń do rozkładu rudy fosforytowej wykorzystywano ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) i siarkowy(VI). Fosforyt dozowano do mieszaniny kwasów z mocznikiem lub mocznik do pulpy powstałej w wyniku rozkładu fosforytu kwasami. Stosunek molowy $Ca_5(PO_4)_3F:H_3PO_4:H_2SO_4:CO(NH_2)_2:H_2O$ wynosił 1:8,1:2:10,1:16-24 (Tabela 9).

W kolejnej serii badań stosunek molowy surowca do kwasów i mocznika był stały i wynosił 1:6,1:4:20,2. Zmieniano stopień rozcieńczenia mieszaniny reakcyjnej wprowadzając wodę w zakresie 10,7-16 mola/mol fosforytu. Dodatkowo w jednym z doświadczeń do układu reakcyjnego wprowadzono fosfogips, a w innym magnezyt. Zastosowano różną kolejność dozowania surowców (Tabela 9).

W czwartej serii eksperymentów obniżono, w stosunku do serii poprzednich, stosunek molowy sumy kwasów oraz mocznika do surowca fosforowego. Dodatkowo

wykorzystano dwuwodnian siarczanu(VI) wapnia. Dozowano go w mieszaninie mechanicznej z mocznikiem do pulpy powstałej w reakcji rozkładu fosforytu kwasami lub do mieszaniny kwasów, do której następnie wprowadzano fosforyt i mocznik. Stosunek molowy $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ wynosił 1:7,2:1,5:6,6:1,4:17,1-18,6 (Tabela 9).

Seria piąta obejmowała dużą grupę procesów, w których zachowany był stosunek molowy surowca fosforowego do kwasu fosforowego(V) i siarkowego(VI) jak 1:4,4:2,9. Zmieniano natomiast sposób wprowadzania surowców, masę dozowanego mocznika (3,8-30,2 moli/mol fosforytu) i wody (10,7-22,8 mola/mol $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Wprowadzono dodatkowo fosfogips (lub dwuwodnian siarczanu(VI) wapnia o czystości odczynnikowej), a w dwóch eksperymentach magnezyt. Trzy procesy w tej serii badań prowadzono w niższej temperaturze 70 i 75°C, a pozostałe w 80°C (Tabela 9).

W serii szóstej przy stałym stosunku molowym $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ wynoszącym 1:2,1:6 zmieniano masę dozowanego mocznika w zakresie 20,2-26 mol/mol fosforytu. Realizując poszczególne doświadczenia wykorzystano także fosfogips, który wprowadzano w postaci stałej, pulpy z mocznikiem lub w obu tych formach. Stosunek molowy fosfogipsu do $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wynosił 1:15,1-19,4. W jednym z procesów oprócz fosforytu, H_3PO_4 i H_2SO_4 zastosowano magnezyt w celu obniżenia zawartości w produkcie nieprzereagowanych kwasów (Tabela 9).

W ostatniej siódmej serii badań zmieniano tylko ilość mocznika wprowadzanego do mieszaniny reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{H}_2\text{O}$ wynosił 1:1,6:4,5:3,8-15,1:22,7. W eksperymentach zastosowano jednakowy sposób dozowania substratów do reaktora tzn. do mieszaniny reakcyjnej powstałej po rozkładzie fosforytu mieszaniną kwasów po 1 h dodawano mocznik (Tabela 9).

8.2.2. Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP w sposób półciągły i ciągły

Do przeprowadzenia procesu wytwarzania pulp nawozowych typu NP w sposób półciągły wytypowano doświadczenia, w których stosunek molowy reagentów $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ był następujący 1:4,8:2,7:20,2:1,3

(doś. 37), 1:2,1:6:20,2:1,3 (Tabela 10 i Tabela 11, doś. 47). Dodatkowo proces realizowany w oparciu o doświadczenie 47 zmodyfikowano wprowadzając więcej mocznika a mniej fosfogipsu, odpowiednio 26,2 i 1 mola/mol fosforytu oraz zmieniając sposób dozowania reagentów. Pozostałe eksperymenty prowadzono przy stałym stosunku molowym $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ wynoszącym 1:1,7:4,6, zmieniając przy tym ilość moli pozostałych reagentów $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ mola/mol fosforytu w zakresie 11,6-20,2:0,4-0,8:9,3-13,4. W ten sposób starano się określić wpływ wielkości dodatku mocznika lub fosfogipsu na właściwości fizykochemiczne produktów otrzymanych w sposób półciągły. W eksperymentach tych (Tabela 10 i 11) do przygotowanej w sposób periodyczny pulpy, po 2 h reakcji dozowano pozostałe substraty w sposób ciągły przez 30 lub 40 minut. Reagenty wprowadzano dwoma strumieniami. Strumień ciekły stanowiła mieszanina kwasu siarkowego(VI), fosforowego(V) oraz wody. Strumień stałych surowców był mieszaniną mocznika, fosfogipsu i rudy fosforytowej. Surowce ciekłe dozowane były do reaktora za pomocą pompy perystaltycznej, natomiast surowce stałe wprowadzano manualnie w formie małych porcji w odstępach 10 minutowych (sposób półciągły). Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano przed dozowaniem półciągłym oraz po 1 h i po 2 h od rozpoczęcia dozowania półciągłego (3 h i 4 h całkowitego przebiegu reakcji).

Na zakończenie badań dotyczących wytwarzania pulp nawozowych typu NP jeden z procesów zrealizowano w sposób ciągły. W rozwiązaniu tym do przygotowanej w sposób periodyczny pulpy po 2 h jej przebywania w reaktorze rozpoczęto ciągle dozowanie substratów. Surowce wprowadzano w taki sam sposób jak w sposobie półciągłym. Proces ciągły prowadzono przez 4 h. Pulpę z reaktora odbierano co 10 minut utrzymując stałą objętość mieszaniny reakcyjnej. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze wynosił 2 h. Próbkę pulpy do analizy pobierano co 1 h.

Tabela 10. Dozowania substratów oraz warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp nawozowych NP sposobem półciągłym i ciągłym

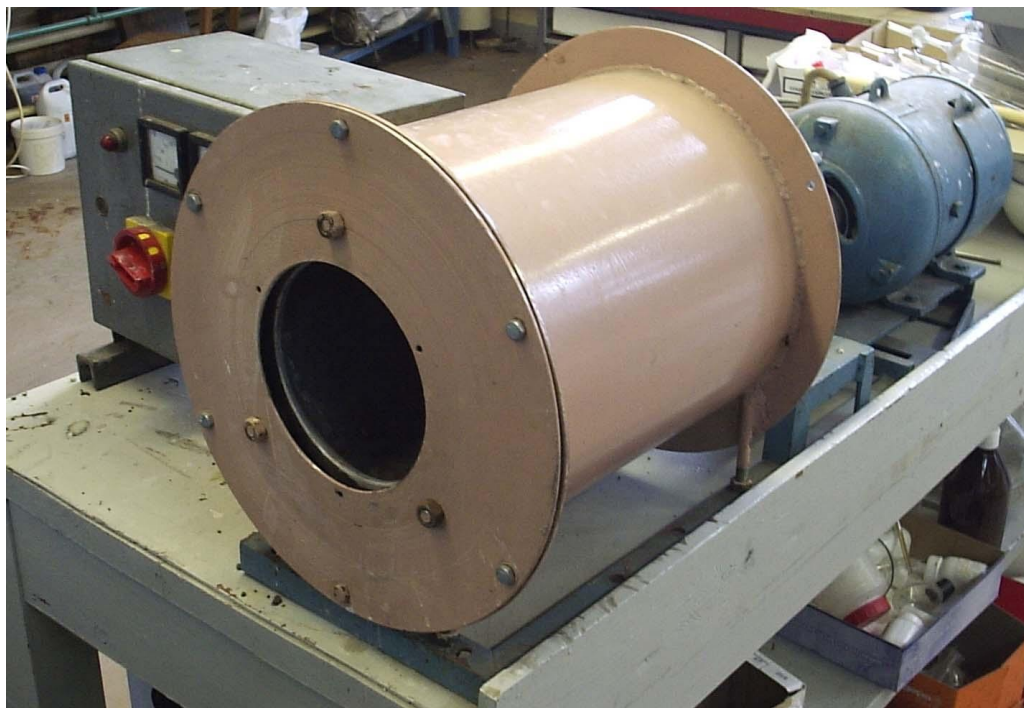
Nr doś.	Dozowania surowców [g]						Uwagi
	Fosforyt Tunezja	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₂) ₂	H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O / fosfogips	
1	300	117	260	510	80	137	przygotowanie pulpy tak jak w doś. periodycznym 47 (Tabela 8): mocznik+fosgogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), połowa substratów wykorzystana do zarobienia pulpy, a reszta w sposób półciągły po 2 h od startu przez 30 minut
2	300	117	260	663	104	103	przygotowanie pulpy: pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C)+mocznik suchy po 1 h do (fosforyt+kwasy), połowa substratów wykorzystana do zarobienia pulpy, a reszta w sposób półciągły po 2 h od startu przez 40 minut
3	300	260	117	510	80	137	przygotowanie pulpy tak jak w doś. periodycznym 37 (Tabela 8): pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C)+mocznik suchy po 1 h do (fosforyt+kwasy), połowa substratów wykorzystana do zarobienia pulpy, a reszta w sposób półciągły po 2 h od startu przez 30 minut
4	300	90	199	294	100	79	przygotowanie pulpy: pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C)+mocznik suchy po 1 h do (fosforyt+kwasy), połowa substratów wykorzystana do zarobienia pulpy, a reszta w sposób półciągły po 2 h od startu przez 30 minut
5	300	90	199	382	80	79	przygotowanie pulpy: pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C)+mocznik suchy po 1 h do (fosforyt+kwasy), połowa substratów wykorzystana do zarobienia pulpy, a reszta w sposób półciągły po 2 h od startu przez 40 minut
6	300	90	199	470	70	79	
7	300	90	199	510	80	79	
8	300	90	199	510	80	39	
9	300	90	199	510	80	79	przygotowanie pulpy: pulpa (mocznik i fosfogips o stosunku molowym 4:1 o temp. 50°C)+mocznik suchy po 1 h do (fosforyt+kwasy), 30% substratów wykorzystana do zarobienia pulpy, a reszta w sposób ciągły po 2 h od startu przez 4 h

Tabela 11. Stosunki molowe substratów wykorzystanych w procesach otrzymywania nawozu NP sposobem półciągłym i ciągłym

Numer doś.	Stosunek molowy											
	Fosforyt jako H_3PO_4 : H_2SO_4 : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: H_2O $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$						H_2SO_4 : H_3PO_4		H_2SO_4 + H_3PO_4 : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	
1	1,00 : 2,14 : 6,06 : 20,16 : 1,34 : 10,68						1,00 : 0,35		1,00 : 2,46		1,00 : 15,06	
2	1,00 : 2,14 : 6,06 : 26,21 : 1,01 : 13,88						1,00 : 0,35		1,00 : 3,20		1,00 : 26,04	
3	1,00 : 4,77 : 2,72 : 20,16 : 1,34 : 10,68						1,00 : 1,75		1,00 : 2,69		1,00 : 15,06	
4	1,00 : 1,65 : 4,63 : 11,62 : 0,77 : 13,35						1,00 : 0,36		1,00 : 1,85		1,00 : 15,05	
5	1,00 : 1,65 : 4,63 : 15,10 : 0,77 : 10,68						1,00 : 0,36		1,00 : 2,40		1,00 : 19,56	
6	1,00 : 1,65 : 4,63 : 18,58 : 0,77 : 9,34						1,00 : 0,36		1,00 : 2,96		1,00 : 24,06	
7	1,00 : 1,65 : 4,63 : 20,16 : 0,77 : 10,68						1,00 : 0,36		1,00 : 3,21		1,00 : 26,10	
8	1,00 : 1,65 : 4,63 : 20,16 : 0,39 : 10,68						1,00 : 0,36		1,00 : 3,21		1,00 : 52,19	
9	1,00 : 1,65 : 4,63 : 20,16 : 0,77 : 10,68						1,00 : 0,36		1,00 : 3,21		1,00 : 26,11	

8.3. Granulowanie nawozu NP

Procesy granulacji prowadzono w okresowym granulatorze laboratoryjnym (Rys. 15). Bęben granulatora wykonany był ze stali kwasoodpornej o wymiarach wewnętrznych: długości 45 cm i średnicy 25 cm. Granulator wyposażony był w układ napędzający bęben z możliwością regulacji szybkości obrotów.



Rys. 15. Granulator laboratoryjny do procesów granulacji

W procesie granulacji nawozów metodą otaczania do granulatora wprowadzano surowce sypkie, w tym przypadku zawrót nawozu NP oraz lepiszcze - pulpę nawozową.

Zawrót nawozu NP przygotowano wcześniej w następujący sposób: wytworzoną pulpę nawozową o określonym składzie wylewano na tacki i suszono na powietrzu często mieszając. Tak otrzymany półprodukt rozdrabniano w kruszarce (Rys. 16 A) i przesiewano. Wyselekcjonowane frakcje o rozmiarze poniżej 1,6 mm (podziarno i pyły) i 1,6-5 mm (frakcja właściwa), mieszano ze sobą w stosunku masowym 1:3. Nadziarno będące frakcją o średnicy powyżej 5 mm, zawracano do kruszarki.



A



B



C



D



E

Rys. 16. Proces granulacji: A - przygotowanie zawrotu, B i C - przygotowanie wsadu do granulatora, D i E - granulacja

Mieszanina podziarna i frakcji właściwej stanowiła zawrót w procesie granulacji. Materiał ten najpierw wstępnie kilkakrotnie granulowano z wodą, tak by uzyskać kuliste granule nawozu do granulacji właściwej. Fazę ciekłą wprowadzano do granulatora na przesypujący się materiał suchy za pomocą spryskiwacza ręcznego. Jej ilość była dobierana na podstawie zachowania się materiału granulowanego w trakcie trwania procesu. Każdorazowo, zgranulowany i wysuszony półprodukt przesiewano. Opierając się na doświadczeniach własnych zdobytych

podczas pracy na instalacji przemysłowej oraz na bieżących obserwacjach ustalono optymalne warunki granulacji (Tabela 12).

Tabela 12. Warunki prowadzenia procesu granulacji

Lp.	Cecha	Zakres wartości
1	Wypełnienie granulatora	1000 g
2	Stosunek pulpy do zawrotu	od 1:5 do 1:7
3	Zawartość wilgoci w granulowanym materiale	7% wag.
4	Czas granulowania	5 min.
5	Stosunek frakcji właściwej do podziarna w suchym zawrocie	75% frakcji 5-1,6 mm 25% frakcji < 1,6 mm

Proces granulacji właściwej składał się z etapów: załadowania granulatora częściowo nawilżonym materiałem sypkim, granulacji oraz jego rozładunku. Przygotowany wcześniej zawrót o średnicy ziaren < 5 mm mieszano ręcznie z odpowiednią ilością świeżej pulpy w dużym krystalizatorze (Rys. 16 B i C). Wstępnie wymieszane składniki kierowano do granulatora, gdzie następował proces właściwego tworzenia granul (Rys. 16 D i E).

W granulatorze bębnowym przeprowadzono sześć prób granulacji. W pierwszych dwóch eksperymentach wykorzystano nawóz NP otrzymany według doświadczenia 27 (Tabela 13), przy czym w drugim procesie granulacji wprowadzono dodatkowy surowiec - magnezyt. Kolejną, trzecią, próbę granulacji wykonano wykorzystując nawóz otrzymany na wzór doświadczenia 37, a czwartą i piątą - w odniesieniu do doświadczenia 47 (Tabela 13).

Tabela 13. Dozowania reagentów oraz warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp nawozowych NP do procesu granulacji

Nr doś.	Dozowane substraty [g]						Sposób dozowania substratów
	Fosforyt Tunezja	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₃) ₂	H ₂ O	fosfogips	
I	300	242	126	382	145		mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 27, Tabela 8
II	300	242	126	382	145		mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 27, Tabela 8

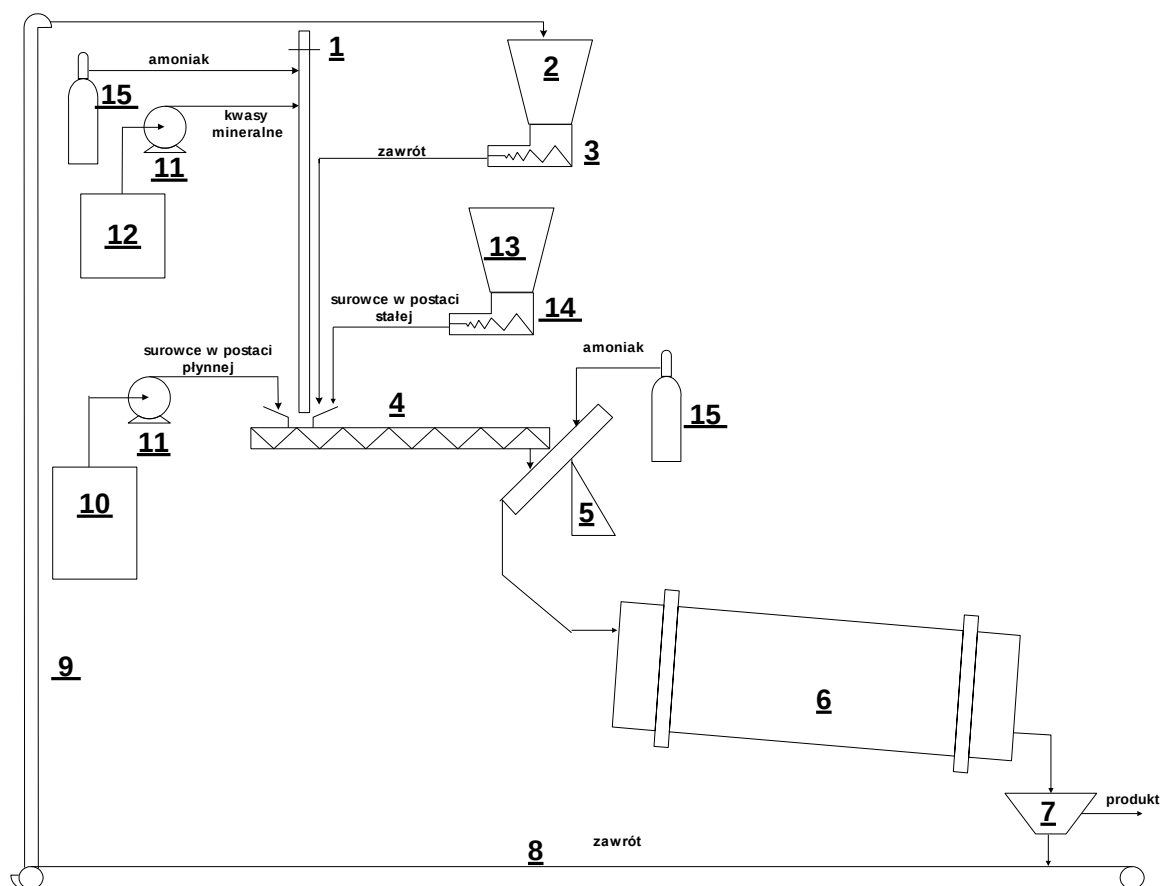
Nr doś.	Dozowane substraty [g]						Sposób dozowania substratów
	Fosforyt Tunezja	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CO(NH ₃) ₂	H ₂ O	fosfogips	
III	300	259	117	510	80	137	mocznik+fosfogips(50°C) w stos.4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 37, Tabela 8
IV	300	117	259	510	80	137	mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 47, Tabela 8
V	300	117	259	510	80	137	mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 47, Tabela 8
VI	900	270	597	1530	240	237	30% substratów wykorzystana do zarobienia pulpy: mocznik+fosfogips(50°C) w stos.4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), a reszta w sposób ciągły po 2 h od startu przez 4 h, doś. 9, Tabela 8, proces ciągły

8.4. Otrzymywanie granulowanego nawozu NP na instalacji ½ technicznej

Badania laboratoryjne wytwarzania nawozu NP z wykorzystaniem mocznika pozwoliły wyłonić produkt o najlepszych właściwościach fizykochemicznych. Proces otrzymywania nawozu NP 18-18,5 został wytypowany do przetestowania na instalacji w skali ½ technicznej. Próbę taką przeprowadzono w Instytucie Nawozów Sztucznych (INS) w Puławach. Schemat aparatury doświadczalnej przedstawiono na Rys. 17.

W procesie granulacji wykorzystano pulpę superfosfatową MSP 30 do której dodano mocznik. Pulpę MSP 30 zawierała 30% wag. P₂O₅ w przeliczeniu na suchą masę. Powstała ona w wyniku reakcji fosforytu z kwasem siarkowym(VI) i ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V). Głównymi składnikami pulpy MSP 30 były Ca(H₃PO₄)₂·H₂O i CaSO₄·2H₂O. Obliczając dawkę mocznika założono całkowite przereagowanie kwasu siarkowego(VI) do CaSO₄ i związanie tej soli w addukt CaSO₄·4CO(NH₂)₂.

W Tabeli 14 przedstawiono wskaźniki zużycia surowców w procesie otrzymywania nawozu NP 18-18,5.



Rys. 17. Schemat instalacji ½ technicznej wytwarzania nawozów granulowanych w INS w Puławach, 1 - reaktor rurowy, 2 - zbiornik buforowy zawrotu, 3 - dozownik zawrotu, 4 - granulator łopatkowy, 5 - granulator talerzowy, 6 - suszarka bębnowa, 7 - sita wibracyjne, 8 - przenośnik taśmowy, 9 - przenośnik kubekowy, 10 - zbiornik surowców płynnych, 11 - pompa, 12 - zbiornik kwasów mineralnych, 13 - zbiornik surowców stałych, 14 - dozownik surowców stałych, 15 - butle z amoniakiem

Tabela 14. Zużycie surowców w procesie wytwarzania nawozu NP 18-18,5

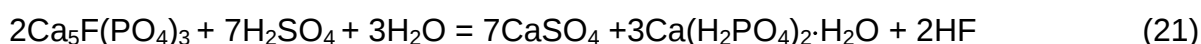
Parametr	Surowiec					
	Zawrót	Pulpa				
		Fosforyt Tunezja 29,1% wag. P_2O_5	H_3PO_4 39% wag. P_2O_5	H_2SO_4 95% wag. H_2SO_4	$CO(NH_3)_2$	Zwilżacz SBO
Zużycie na 1 t produktu, kg	-	294,86	239,43	170	389	1,86
Ilość przygotowana na potrzeby próby, kg	150	70				

Przygotowaną pulpę nawozową MSP 30 dozowano do granulatora łopatkowego, w którym następowało zwilżenie zawrotu i wstępna granulacja. Granulacja właściwa zachodziła w kolejnym aparacie - granulatorze talerzowym, do którego możliwe było doprowadzenie pary i gazowego amoniaku. Z granulatora nawóz grawitacyjnie przesypywał się do obrotowej suszarki bębnowej, skąd kierowany był na sita wibracyjne. Po segregacji materiału z suszarni odbierano produkt właściwy, a nadziarno i podziarno za pomocą podajników taśmowego, kubelkowego i ślimakowego kierowano do zasobnika zawrotu. Próba trwała ok. 6 h.

9. Omówienie i dyskusja wyników

9.1. Badanie procesu wytwarzania pulp superfosfatowych

Celem pierwszego etapu badań było określenie wpływu stopnia rozdrobnienia fosforytu Tunezja i sposobu prowadzenia procesu oraz rozkładu rudy kwasami fosforowym(V) i siarkowym(VI) na właściwości fizykochemiczne produktu. Produktem miały być tzw. pulpy superfosfatowe TSP 48 lub MSP 30 składające się głównie z $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o zawartości odpowiednio 48 i 30% wag. P_2O_5 w suchej masie, głównie w formie rozpuszczalnej w wodzie i w cytrynianie amonu. Związki te powstawały w wyniku następujących reakcji:



gdzie: $m = 0-2$

Realizując założone procesy metodą periodyczną zaobserwowano intensywne wydzielanie się CO_2 (reakcja 23) i pienienie mieszaniny reakcyjnej w trakcie wprowadzania surowca fosforowego do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) lub do mieszaniny kwasów (H_3PO_4 i H_2SO_4) do ok. 5 minut po zakończeniu dozowania fosforytu. Zjawisko to było intensywniejsze w przypadku wytwarzania pulpy TSP 48 niż MSP 30, a tworząca się piana była bardziej zwarta.



Stwierdzono również, że pienienie pulpy było bardziej intensywne i trwało krócej w przypadku rozkładu fosforytu mielonego niż nie poddawanego tej operacji. Wynikało to z większej powierzchni właściwej surowca mielonego, a więc większej powierzchni kontaktu reagujących faz - stałej oraz ciekłej. W celu zapobiegnięcia wykipieniu pulpy z reaktora dodawano substancję przeciwpienną SBO, obniżającą napięcie powierzchniowe i ograniczającą tworzenie się i trwałość piany. Zaobserwowano, że z produktu rozkładu fosforytu ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V), nawet po 6 h trwania procesu, uwalniały się jeszcze gazy, co przejawiało się jego pęcznieniem (Rys. 18).

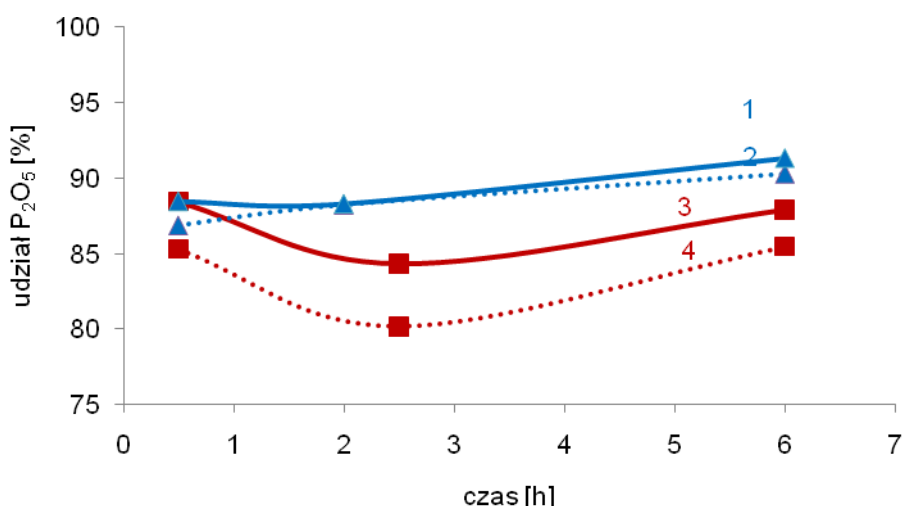


Rys. 18. Zmiana objętości pulpy TSP 48 po zakończeniu procesu periodycznego

Zauważono również, że pulpa TSP 48 tężała zaraz po zakończeniu mieszania, natomiast pulpa MSP 30 zachowywała płynność powyżej 20 minut. W drugim przypadku wystąpiła tendencja do sedymentacji części stałych, czego nie zaobserwowano w produkcie rozkładu fosforytu tylko kwasem fosforowym(V) (pulpa TSP 48). Było to prawdopodobnie związane z sedymentacją krystalicznego siarczanu(VI) wapnia.

W procesach wytwarzania pulp superfosfatowych wprowadzano różne ilości wody. Celem doświadczeń było uzyskanie gęstej zawiesiny, na pograniczu możliwości pompowania oraz wysokiego stopnia przereagowania substratów.

W pulpach TSP 48 otrzymanych sposobem periodycznym (Tabela 15, seria I), udział przyswajalnych form fosforanów zmieniał się w zakresie 84,3-88,5%, w przypadku wykorzystania fosforytu niemielonego (ok. 86% frakcji < 0,16 mm) i w zakresie 88,3-91,3%, gdy zastosowano fosforyt mielony (doś. 1 i 2). Udział P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie wahał się odpowiednio w zakresie 80,2-85,5% i 86,9-90,3% (Rys. 19). W produktach rozkładu fosforytu mielonego udział obu form fosforanów wzrastał wraz ze wzrostem czasu reakcji, natomiast obniżała się w nich zawartość wolnych kwasów (jako P_2O_5) z 13,1% wag. do 11,3% wag. Świadczyło to o postępującej reakcji rozkładu rudy fosforytowej. Zjawiska tego nie zaobserwowano w przypadku eksperymentu z fosforytem niemielonym. Stopień przereagowania fosforytu mielonego był średnio o 2,5% wyższy.



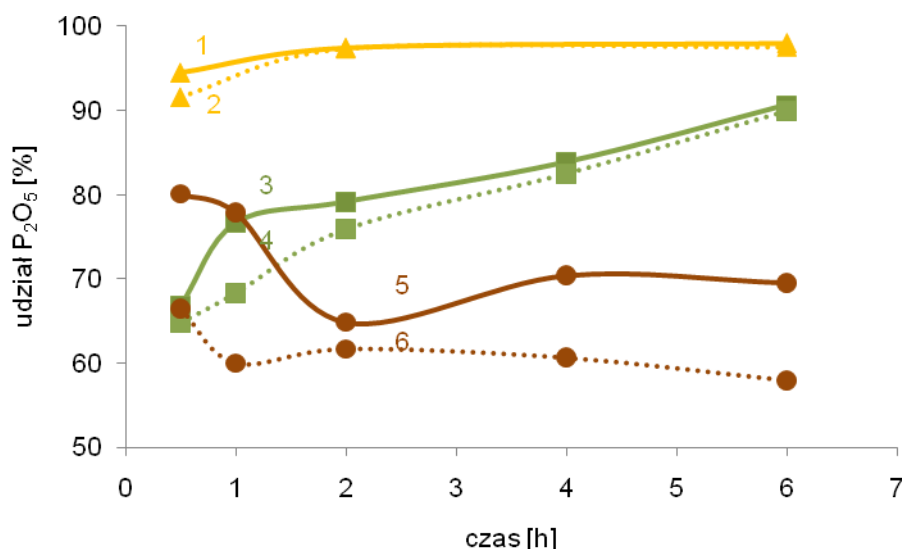
Rys. 19. Wpływ stopnia rozdrobnienia fosforytu i czasu reakcji na udział w pulpie TSP 48 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form P_2O_5 (proces periodyczny): 1 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt mielony (doś. 2), 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt mielony (doś. 2), 3 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt niemielony (doś. 1), 4 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt niemielony (doś. 1)

Tabela 15. Zawartość poszczególnych składników w pulpach superfosfatowych otrzymywanych sposobem periodycznym

Lp	Czas [h]	Zawartość P ₂ O ₅ [% wag.]				gęstość w temp. procesu [g/cm ³]	Udział P ₂ O ₅ [%]		Uwagi
		całkowite	przyswajalne	rozp. w wodzie	wolne kwasy		przyswajalne	rozp. w wodzie	
SERIA PIERWSZA									
1	0,5	36,28	32,09	30,95	12,36		88,5	85,3	TSP 48 fosforyt niemieleny, kwas fosforowy I, T=80°C
	2,5	36,13	30,46	28,96	12,89		84,3	80,2	
	6	36,36	31,97	31,08	13,2	1,651	87,9	85,5	
2	0,5	34,7	30,7	30,14	13,07		88,5	86,9	TSP 48 fosforyt mielony I, kwas fosforowy I, T=80°C
	2	34,9	30,82	30,79	12,98		88,3	88,2	
	6	35,49	32,42	32,04	11,25	1,581	91,3	90,3	
3	0,5	25,16	16,79	16,31	27,31		66,7	64,8	MSP 30 fosforyt niemieleny, kwas fosforowy I, T=80°C
	1	25,6	19,61	17,49	26,5		76,6	68,3	
	2	25,82	20,43	19,6	24,8		79,1	75,9	
	4	25,48	21,36	21,02	22,32		83,8	82,5	
	6	23,88	21,64	21,47	15,98	1,622	90,6	89,9	
4	0,5	23,76	19,03	15,79	18,63		80,1	66,5	MSP 30 fosforyt niemieleny, kwas fosforowy I, T = 115°C
	1	24,33	18,96	14,6	19,12		77,9	60,0	
	2	24,58	15,94	15,16	19,96		64,8	61,7	
	4	23,63	16,64	14,33	17,18		70,4	60,6	
	6	23,97	16,67	13,89	21,56	1,328	69,5	57,9	
5	0,5	23,79	22,48	21,79	14,48		94,5	91,6	MSP 30 fosforyt mielony I, kwas fosforowy I, T=80°C
	2	24,08	23,46	23,44	12,57		97,4	97,3	
	6	24,07	23,58	23,48	12,36	1,774	98,0	97,5	

Lp	Czas [h]	Zawartość P ₂ O ₅ [% wag.]				gęstość w temp. procesu [g/cm ³]	Udział P ₂ O ₅ [%]		Uwagi
		całkowite	przyswajalne	rozp. w wodzie	wolne kwasy		przyswajalne	rozp. w wodzie	
SERIA DRUGA									
1	1	35,57	31,85	31,41	11,52		89,5	88,3	TSP 48 fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, czas przebywania 2 h
	2	35,17	31,56	31,32	11,15		89,7	89,1	
	3	35,98	33,36	31,87	12,74	1,65	92,7	88,6	
2	1	36,68	32,32	31,88	13,37		88,1	86,9	TSP 48 fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, czas przebywania 1 h
	2	35,65	32,58	31,52	12,4		91,4	88,4	
	3	35,84	31,99	31,64	12,49		89,3	88,3	
3	1	23,17	22,63	22,29	13,45		97,7	96,2	MSP 30 fosforyt mielony I, kwas fosforowy I, czas przebywania 2 h
	2	23,05	22,66	22,5	12,24		98,3	97,6	
	3	22,82	22,43	22,4	12,15		98,3	98,2	
4	1	21,89	21,55	21,19	12,14		98,4	96,8	MSP 30 fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, czas przebywania 1 h
	2	22,1	21,35	21,17	11,7		96,6	95,8	
	3	23,19	22,23	21,93	11,81	1,68	95,9	94,6	
5	1	22,24	21,26	20,93	14,26		95,6	94,1	MSP 30 fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, czas przebywania 0,5 h
	2	22,39	21,62	21,43	13,63		96,6	95,7	
	3	22,08	21,39	21,28	12,62		96,9	96,4	
6	1	23,5	20,41	20,07	11,59		86,9	85,4	MSP 30 fosforyt mielony II, kwas fosforowy II, czas przebywania 0,4 h
	2	21,04	20,12	19,55	10,77		95,6	92,9	
	3	21,02	20,71	19,97	11,89		98,5	95,0	

Na podstawie doświadczeń związanych z wytwarzaniem pulp MSP 30 wykazano, że stopień przereagowania fosforytu mielonego (Tabela 15, doś. 5) był średnio o 17,2% wyższy niż fosforytu nie poddawanego tej operacji (doś. 3), gdy temperatura procesu wynosiła 80°C oraz o 24,1% wyższy gdy temperaturę podwyższono do 115°C (doś. 4). Bez względu na stopień rozdrobnienia surowca fosforowego zaobserwowano postępujący w czasie rozkład fosforytu w temperaturze 80°C. W produkcie otrzymanym z fosforytu niemielonego udział P_2O_5 przyswajalnego zmieniał się w czasie od 66,7% do 90,6%, a mielonego od 94,5% do 98% (Tabela 15, Rys. 20). Zjawisko to miało odbicie w zawartości w produktach wolnych kwasów. Obniżały się one (w przeliczeniu na P_2O_5) od 27,3% wag. do 15,98% wag. (fosforyt niemielony) i od 14,5% wag. do 12,4% wag. (fosforyt mielony). Z uwagi na bardzo niski stopień przereagowania fosforytu w doświadczeniu prowadzonym w temperaturze 115°C (64,8-80,1%) oraz na napotkane trudności, wynikające z utrzymywania się pulpy w stanie ciągłego wrzenia i bardzo duże zużycie SBO (w porównaniu z innymi procesami), zaniechano prowadzenia procesu otrzymywania pulp superfosfatowych w tej temperaturze.

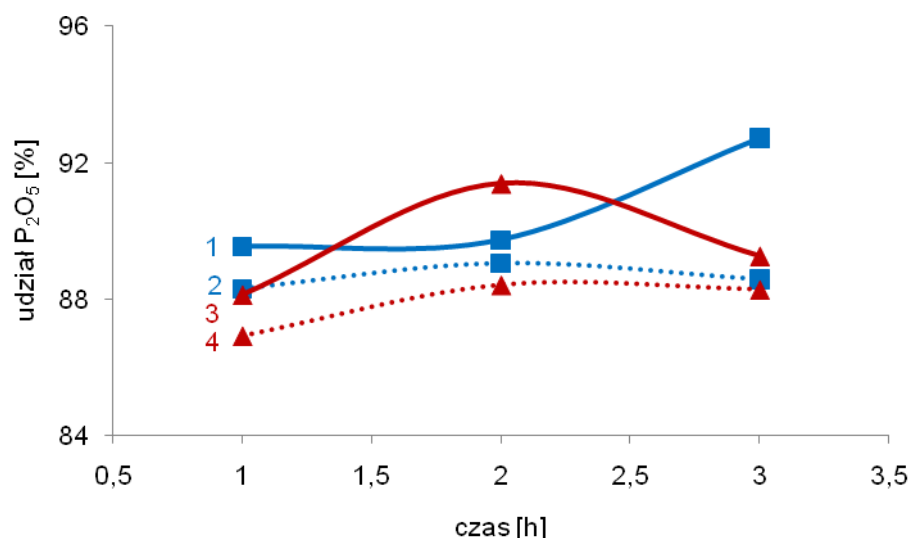


Rys. 20. Wpływ stopnia rozdrobnienia fosforytu, temperatury procesu i czasu reakcji na udział w pulpie MSP 30 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form P_2O_5 (proces periodyczny): 1 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt mielony, T = 80°C (doś. 5), 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt mielony, T = 80°C (doś. 5), 3 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt niemielony, T = 80°C (doś. 3), 4 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt niemielony, T = 80°C (doś. 3), 5 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt niemielony, T = 115°C (doś. 4), 6 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt niemielony, T = 115°C (doś. 4),

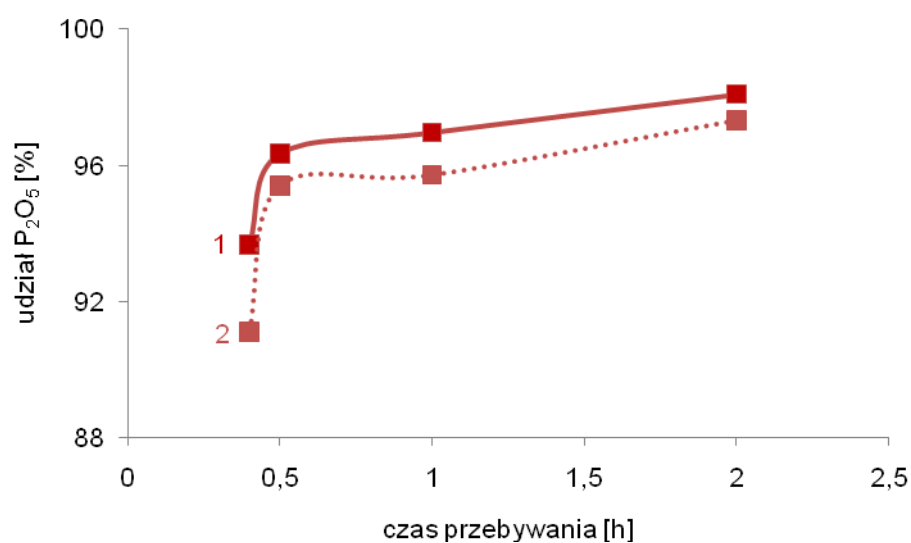
Stwierdzono, że stopień przereagowania fosforytu był wyższy gdy jego rozkład prowadzono mieszaniną kwasu siarkowego(VI) i ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V), a nie tylko tego ostatniego. Był on wyższy o 6,6% w przypadku surowca mielonego i o 2,7% w przypadku niemielonego. Na tej podstawie zdecydowano, że w procesie wytwarzania pulp TSP 48 i MSP 30 metodą ciągłą zostanie wykorzystany tylko fosforyt mielony. Dodatkowo zaobserwowano, że stosowanie surowca niemielonego prowadzi do szybkiej degradacji aparatury. Na sondzie pomiarowej temperatury już po trzech doświadczeniach były widoczne wgłębienia, przypominające gwint śruby. Po 12 przeprowadzonych procesach (ok. 80 h) sonda ta wymagała wymiany.

W drugiej serii badań z tego zakresu doświadczenia prowadzono w sposób ciągły. Pulpe TSP 48 otrzymywano w procesach, w których czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze wynosił 2 h i 1 h (Tabela 15, doś. 1 i 2). Zaobserwowano, że im dłużej surowiec fosforowy poddawany był działaniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) tym stopień jego przereagowania był wyższy. Udział P_2O_5 przyswajalnego w produkcie zmieniał się w zakresie 89,5-92,7% i 88,1-91,4% (Rys. 21) i nie zależał praktycznie od szybkości dozowania reagentów i odbioru produktu. W końcowych produktach zawartość wolnych kwasów w przeliczeniu na P_2O_5 wynosiła ok. 12,6% wag., fosforanów całkowitych ok. 36% wag. P_2O_5 , przyswajalnych 32-33,4% wag., a rozpuszczalnych w wodzie ok. 31,8% wag. P_2O_5 .

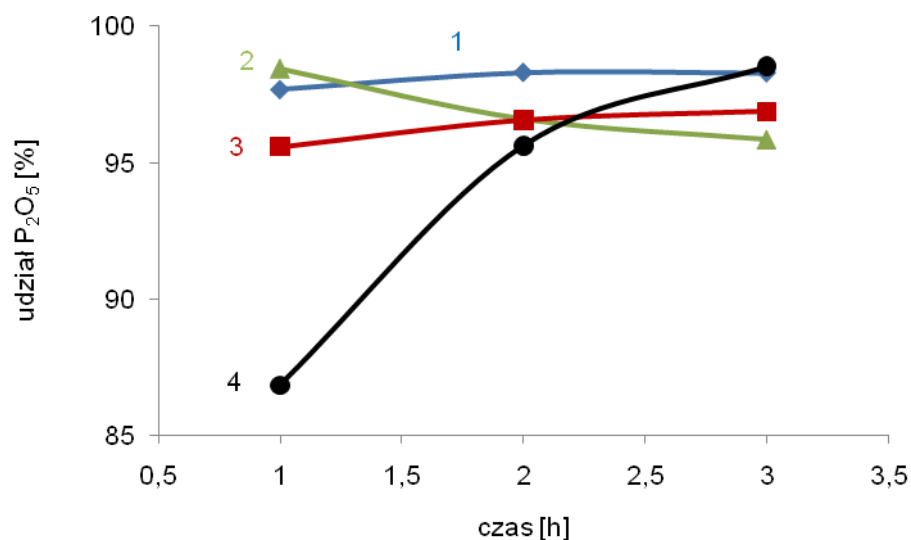
W badaniach otrzymywania w sposób ciągły pulpy superfosfatowej MSP 30 potwierdzono zależność stopnia przereagowania fosforytu od czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze (Rys. 22). Najniższy udział fosforanów przyswajalnych dla roślin (średnio 93,7%) zaobserwowano w pulpie z doświadczenia, w którym substraty dozowano z najwyższą szybkością (czas przebywania 0,4 h, doś. 6), a najwyższy przy najwolniejszym - średnio 98,1% (czas przebywania 2 h, doś. 3, Tabela 15, Rys. 23). Podobną zależność stwierdzono w odniesieniu do rozpuszczalnej w wodzie formy fosforanów. Odpowiednie wartości średnie wynosiły w tym przypadku 91,1% i 97,3% (Rys. 24). W produktach końcowych zawartość fosforanów całkowitych kształtowała się na poziomie 21-23,2% wag. P_2O_5 , przyswajalnych 20,7-22,4% wag. P_2O_5 , rozpuszczalnych w wodzie 20-22,4% wag. P_2O_5 , a wolnych kwasów (w przeliczeniu na P_2O_5) 11,9-12,6% wag.



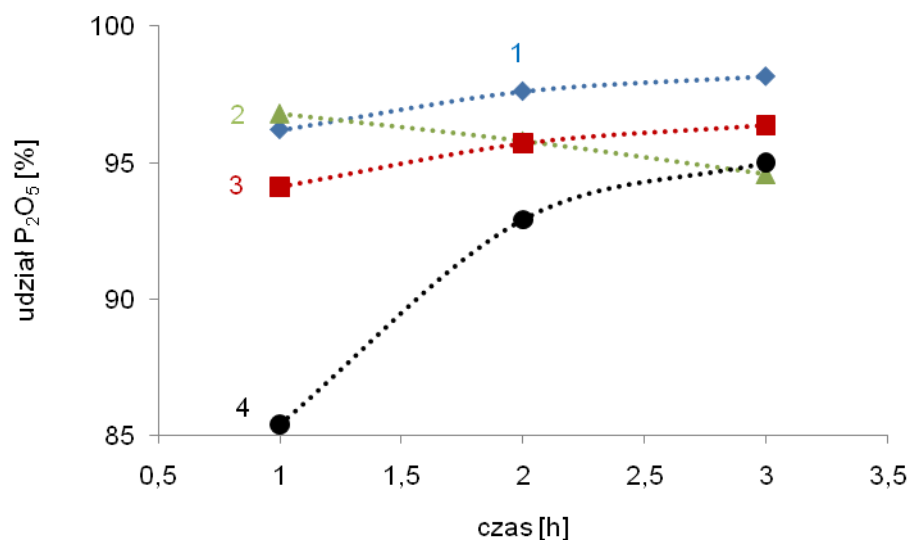
Rys. 21. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze i czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie TSP 48 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (proces ciągły): 1 - udział P_2O_5 przyswajalnego, czas przebywania 2 h (doś. 1), 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie, czas przebywania 2 h (doś. 1), 3 - udział P_2O_5 przyswajalnego, czas przebywania 1 h (doś. 2), 4 - udział P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie, czas przebywania 1 h (doś. 2)



Rys. 22. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze oraz czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie MSP 30 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (proces ciągły): 1 - P_2O_5 przyswajalne, 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie



Rys. 23. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze i czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie MSP 30 przyswajalnych form fosforanów (proces ciągły): 1 - czas przebywania 2 h (doś. 3), 2 - czas przebywania 1 h (doś. 4), 3 - czas przebywania 0,5 h (doś. 5), 4 - czas przebywania 0,4 h (doś. 6)



Rys. 24. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze i czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie MSP 30 rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (proces ciągły): 1 - czas przebywania 2 h (doś. 3), 2 - czas przebywania 1 h (doś. 4), 3 - czas przebywania 0,5 h (doś. 5), 4 - czas przebywania 0,4 h (doś. 6)

Stwierdzono, że w większości procesów, w których czas przebywania reagentów w reaktorze był dłuższy lub równy 0,5 h, po 1 godzinie ciągłego prowadzenia procesu rozkładu fosforytu następowała stabilizacja składu fazowego mieszaniny reakcyjnej. Wniosek ten sformułowano na podstawie praktycznie stałej zawartości poszczególnych form fosforanów w produktach reakcji. Zdecydowano, że w procesie otrzymywania pulp superfosfatowych minimalny czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze powinien wynosić 1 h, a temperatura ok. 80°C. Do rozkładu należy wykorzystywać surowiec rozdrobniony o zawartości frakcji < 0,16 mm ok. 71%.

9.2. Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP

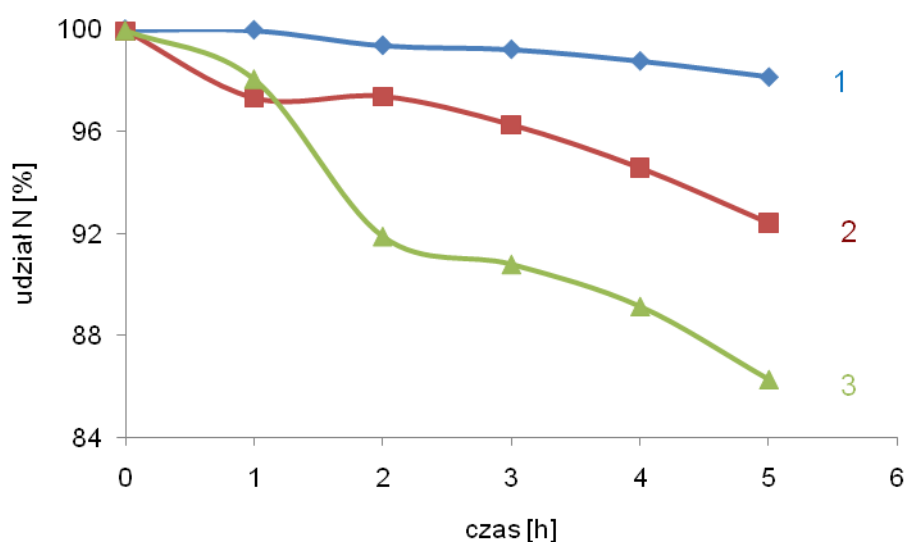
9.2.1. Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP sposobem periodycznym

Wstępną część badań poświęcono doświadczeniom, których celem było określenie wpływu temperatury (70-90°C) i czasu reakcji (0-5 h) na rozkład mocznika w obecności ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V). Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 16 i na Rys. 25. Stwierdzono, że w badanym zakresie temperatur stopień rozkładu mocznika był najwyższy w temperaturze 90°C. Zawartość azotu amonowego w produktach wzrosła od ok. 0,4% wag. do ok. 3,2% wag. wraz ze wzrostem czasu reakcji od 1 h do 5 h. Stopień rozkładu mocznika wynosił ok. 14%. Natomiast gdy doświadczenie realizowano w temperaturze 70°C był on niewielki i wynosił tylko 2%.

Tabela 16. Wpływ temperatury i czasu procesu na zawartość poszczególnych form azotu w produkcie

Lp.	temp. procesu [°C]	czas [h]	zawartość N			
			amidowy		amonowy	
			[%wag.]	udział [%]	[%wag.]	udział [%]
1	70	0	21,74	99,98	0,004	0,02
		1	20,41	99,96	0,008	0,04
		2	20,46	99,36	0,132	0,64
		3	20,19	99,20	0,162	0,80

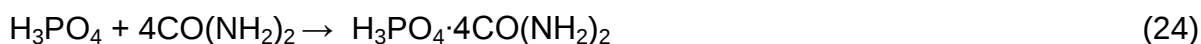
Lp.	temp. procesu [°C]	czas [h]	zawartość N			
			amidowy		amonowy	
			[%wag.]	udział [%]	[%wag.]	udział [%]
		4	20,36	98,75	0,258	1,25
		5	20,39	98,12	0,39	1,88
2	80	0	20,94	99,92	0,016	0,08
		1	20,72	97,30	0,575	2,70
		2	20,55	97,37	0,556	2,63
		3	20,32	96,26	0,79	3,74
		4	20,07	94,57	1,152	5,43
		5	19,85	92,42	1,627	7,58
3	90	0	20,87	99,96	0,008	0,04
		1	20,76	98,05	0,412	1,95
		2	20,44	91,89	1,804	8,11
		3	20,31	90,80	2,059	9,20
		4	20,29	89,14	2,471	10,86
		5	20,15	86,28	3,204	13,72



Rys. 25. Wpływ czasu reakcji i temperatury procesu na udział azotu amidowego w produktach: 1 - 70°C, 2 - 80°C, 3 - 90°C

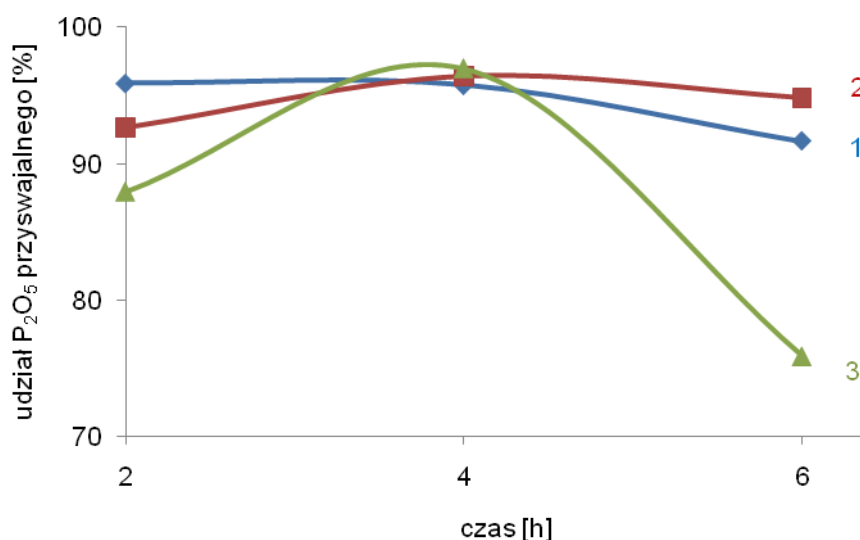
Na podstawie wykonanych badań zdecydowano, że doświadczenia związane z otrzymywaniem nawozów typu NP będą prowadzone w temperaturze pośredniej, tzn. 80°C, w której stopień rozkładu mocznika wynosił wprawdzie ok. 8%, ale w której proces rozkładu fosforytu będzie dostatecznie wysoki.

Celem dalszych eksperymentów w II etapie badań było określenie warunków prowadzenia periodycznego procesu otrzymywania pulp nawozowych typu NP o odpowiednich właściwościach fizycznych, o różnym stosunku wagowym N:P₂O₅, wysokim stopniu przereagowania fosforytu, zawierających mocznik związany w addukty z Ca(H₂PO₄)₂, H₃PO₄ lub CaSO₄ według reakcji 8, 9 i 24.

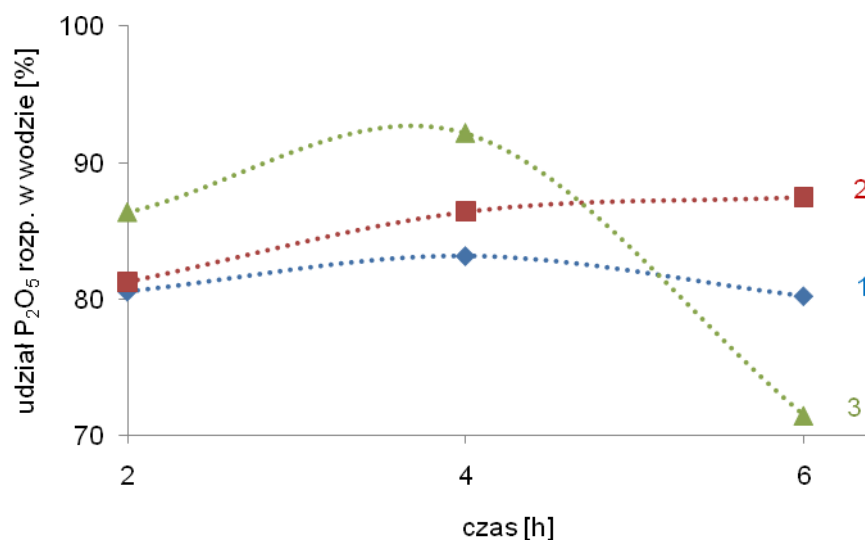


W pierwszej serii badań procesu wytwarzania pulp nawozowych typu NP wykorzystywano tylko ekstrakcyjny kwas fosforowy(V), fosforyt i mocznik. Stosunek molowy reagentów Ca₅(PO₄)₂F:H₃PO₄:CO(NH₂)₂:H₂O regulowano w zakresie 1:10,1:3,7-25,6:11,5-31,6. Dużą grupę doświadczeń stanowiły więc eksperymenty, w których zmieniano sposób wprowadzania surowców, ilość dozowanej wody oraz mocznika.

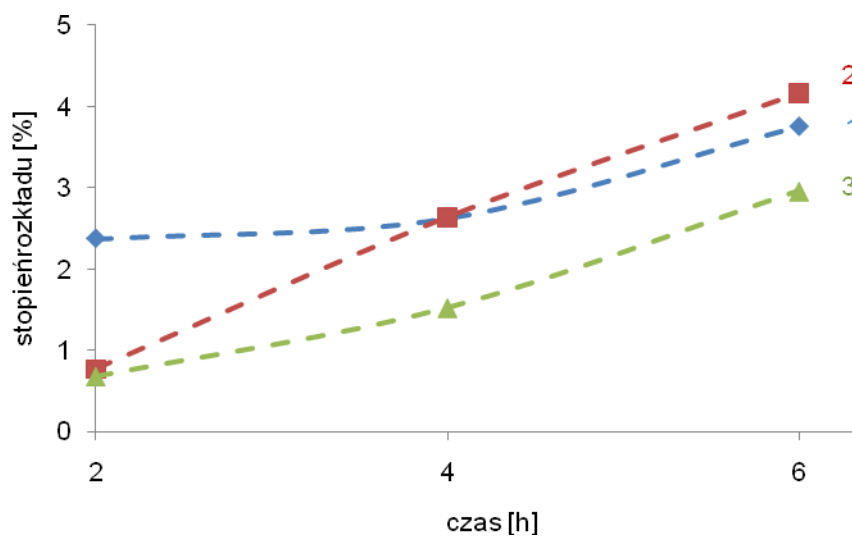
Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 17. Wpływ stopnia rozcieńczenia mieszaniny reakcyjnej (stężenia H₃PO₄) na właściwości produktów przedstawiono na Rys. 26, Rys. 27 i Rys. 28.



Rys. 26. Wpływ stężenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów przyswajalnych: 1 - stężenie H₃PO₄ 37,83% wag. P₂O₅ (doś. 4), 2 - stężenie H₃PO₄ 39,48% wag. P₂O₅ (doś. 5), 3 - stężenie H₃PO₄ 41,20% wag. P₂O₅ (doś. 7)



Rys. 27. Wpływ stężenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - stężenie H₃PO₄ 37,83% wag. P₂O₅ (doś. 4), 2 - stężenie H₃PO₄ 39,48% wag. P₂O₅ (doś. 5), 3 - stężenie H₃PO₄ 41,20% wag. P₂O₅ (doś. 7)



Rys. 28. Wpływ stężenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - stężenie H₃PO₄ 37,83% wag. P₂O₅ (doś. 4), 2 - stężenie H₃PO₄ 39,48% wag. P₂O₅ (doś. 5), 3 - stężenie H₃PO₄ 41,20% wag. P₂O₅ (doś. 7)

Tabela 17. Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria I

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]									
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅					N			
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej	
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]
I	1	2	24,10	21,20	87,97	21,00	87,14	0,09	0,57	15,80	99,43
		4	23,30	20,10	86,27	18,20	78,11	1,10	6,55	15,70	93,45
		6	22,50	19,10	84,89	19,00	84,44	1,30	7,74	15,50	92,26
	2	2	28,50	27,20	95,44	18,30	64,21	0,20	1,23	16,10	98,77
		4	26,30	21,40	81,37	15,40	58,56	0,20	1,32	14,90	98,68
		6	24,80	24,30	97,98	18,30	73,79	0,10	0,69	14,40	99,31
	3	2	16,90	16,70	98,82	13,40	79,29	-		-	
		4	32,60	31,80	97,55	29,80	91,41	0,10	0,83	11,90	99,17
		6	25,60	24,00	93,75	19,40	75,78	1,80	9,00	18,20	91,00
	4	2	30,79	29,53	95,91	24,81	80,58	0,30	2,37	12,23	97,63
		4	30,72	29,42	95,77	25,54	83,14	0,31	2,63	11,42	97,37
		6	31,99	29,32	91,65	25,67	80,24	0,43	3,76	11,02	96,24
	5	2	30,30	28,08	92,67	24,61	81,24	0,10	0,77	12,56	99,23
		4	29,82	28,74	96,39	25,77	86,42	0,33	2,64	11,58	97,36
		6	30,57	28,99	94,83	26,75	87,48	0,52	4,16	11,73	95,84
	6	2	32,19	27,37	85,03	25,73	79,93	0,22	2,59	8,39	97,41
		4	32,85	25,95	79,00	25,37	77,23	0,34	4,00	8,14	96,00
		6	32,81	26,89	81,96	26,54	80,89	0,54	5,86	8,68	94,14
	7	2	29,31	25,78	87,96	25,31	86,35	0,07	0,68	10,49	99,32
		4	27,54	26,71	96,99	25,38	92,16	0,16	1,53	10,59	98,47
		6	33,87	25,71	75,91	24,20	71,45	0,32	2,96	10,36	97,04

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]									
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅					N			
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej	
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]
	8	2	35,20	26,29	74,69	25,05	71,16	0,15	1,57	9,67	98,43
		4	33,29	26,88	80,74	26,79	80,47	0,29	2,68	10,33	97,32
		6	33,95	25,68	75,64	22,95	67,60	0,39	4,32	8,70	95,68
	9	2	31,19	26,13	83,78	25,35	81,28	0,18	1,56	11,33	98,44
		4	30,75	29,91	97,27	27,18	88,39	0,26	2,11	11,85	97,89
		6	32,68	29,28	89,60	28,78	88,07	0,43	3,62	11,52	96,38
	10	2	33,71	31,96	94,81	30,79	91,34	0,18	1,54	11,23	98,46
		4	33,42	31,95	95,60	31,62	94,61	0,35	2,92	11,46	97,08
		6	33,82	32,82	97,04	32,25	95,36	0,46	3,57	12,52	96,43
	11	2	20,30	13,60	67,00	12,40	61,08	0,08	0,68	11,60	99,32
		4	15,10	11,20	74,17	10,80	71,52	0,40	3,91	9,84	96,09
		6	17,80	11,90	66,85	11,40	64,04	1,10	11,58	8,40	88,42
	12	2	33,17	31,28	94,30	27,43	82,70	0,09	2,06	4,46	97,94
		4	33,20	31,24	94,10	27,53	82,92	0,15	3,36	4,34	96,64
		6	33,60	32,21	95,86	31,40	93,45	0,18	4,15	4,25	95,85
	13	2	7,10	6,00	84,51	5,90	83,10	0,35	2,01	17,10	97,99
		4	7,10	5,30	74,65	5,20	73,24	0,68	3,76	17,40	96,24
		6	4,50	3,50	77,78	2,60	57,78	1,07	5,61	18,00	94,39

Produkty te otrzymano w doświadczeniach, w których dozowano mocznik po 1 h do pulpy superfosfatowej o temperaturze 80°C. Otrzymywano ją w wyniku wprowadzania fosforytu do roztworu kwasu fosforowego(V) o temperaturze 70°C. Początkowe stężenie H_3PO_4 zmieniano od 37,83% wag. P_2O_5 poprzez 39,48% wag. P_2O_5 do 41,20% wag. P_2O_5 (Tabela 17, doś. 4, 5 i 7).

Stwierdzono, że produkt z procesu, w którym stężenie H_3PO_4 było najniższe miał rzadką konsystencję. Udział w nim fosforanów przyswajalnych wynosił 91,7% (Rys. 26), a rozpuszczalnego w wodzie 80,2% (Rys. 27). Podwyższając stopniowo stężenie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) zauważono, że gęstość pulpy wzrastała, ale równocześnie obniżyła się znacznie rozpuszczalność fosforanów w obojętnym roztworze cytrynianu amonu oraz w wodzie. Najniższy udział tych form fosforanów występował w produkcie z eksperymentu, w którym ilość wody wprowadzonej do mieszaniny reakcyjnej była najmniejsza. Produkt o najniższym stopniu rozkładu mocznika 2,96% (Rys. 28), charakteryzował się jednocześnie najniższym udziałem przyswajalnych (75,91% P_2O_5) i rozpuszczalnych w wodzie (71,45% P_2O_5) form fosforanów. Otrzymano go wykorzystując w procesie ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) o najwyższym stężeniu.

Zawartość fosforanów całkowitych w końcowych produktach z tych trzech doświadczeń wahała się w zakresie 30,6-33,9% wag. P_2O_5 , przyswajalnych 25,7-29,3% wag. P_2O_5 , a rozpuszczalnych w wodzie 24,2-26,8% wag. P_2O_5 przy całkowitej zawartości azotu 10,7-12,3% wag.

Stwierdzono, że we wszystkich wysuszonych pulpach nawozowych uzyskanych z omawianych trzech doświadczeń występowały takie fazy krystaliczne jak CaSO_4 oraz $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Tabela 18). Biorąc pod uwagę intensywność refleksów pochodzących od poszczególnych faz, widocznych na wykonanych dyfraktogramach, można sądzić, że fosforan mocznika był fazą główną. Udział w produktach siarczanu(VI) wapnia był zróżnicowany. W niektórych nawozach NP stwierdzono dodatkowo obecność takich faz jak: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, czy nieprzereagowanego hydroksyapatytu. Addukty mocznika z $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 powstały w wyniku reakcji 8 i 24.

Tabela 18 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria I

Numer serii	Numer doś.	CaSO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO	(NH ₂) ₂ CO	H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·nH ₂ O	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Czas magazynowania [dni]
I	1		Δ	Δ		o						29
			Δ	Δ		o						98
	2		Δ			o		Δ				6
			Δ		Δ	o		Δ				113
			Δ		Δ	o		Δ				309
	3		o			□		Δ				9
	4	□		□			o				*	8
		□		□			o				*	81
	5	*					o		□			1
		*		□			o					12
		□		Δ			o					15
		□		Δ			o					42
	6	Δ		Δ			o				*	35
	7	*		□			o		Δ			21
	8	Δ		□			o				*	32
		Δ		□			o				*	98

Numer serii	Numer doś.	CaSO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO	(NH ₂) ₂ CO	H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·nH ₂ O	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Czas magazynowania [dni]
	9	Δ		⌘			o		*			22
		Δ		⌘			o		*			88
	10	⌘					o		*			4
		⌘					o		*			62
	11		o	Δ		Δ					Δ	8
			o	Δ		Δ					Δ	77
			Δ	Δ		Δ					Δ	273
	12	Δ					o		*			1
	13		Δ			o		Δ		Δ		5
			Δ			o		Δ				57
			Δ			o		Δ				168

o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, ⌘ - śladowa faza

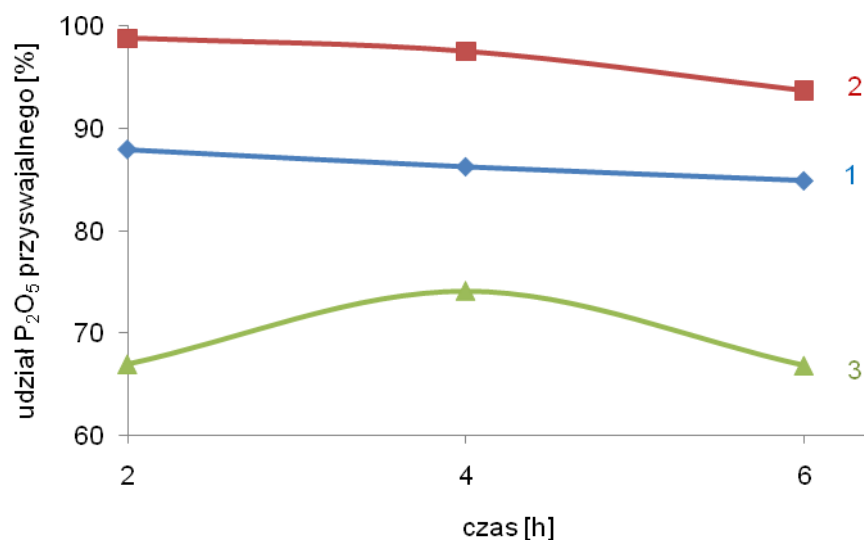
Hydroksyapatyt występował w produkcie z doświadczenia, w którym do rozkładu fosforytu zastosowano ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) o najniższym stężeniu. Należy także zaznaczyć, że przeprowadzenie badań metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej w odniesieniu do kompozycji nawozowej uzyskanej z doświadczenia, w którym użyto H_3PO_4 o najwyższym stężeniu było możliwe dopiero po 21 dniach przechowywania ze względu na wydłużony czas dojrzewania tego produktu w temperaturze otoczenia.

W dalszej części doświadczeń zachowano ten sam sposób wprowadzania substratów. Mocznik w postaci stałej (Tabela 17, doś. 1, 3, 11) lub stopionej (Tabela 17, doś. 2) dodawany był po 1 h do pulpy, otrzymanej w wyniku rozkładu rudy fosforytowej ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V). W eksperymentach zachowano stały stosunek molowy reagentów $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ wynoszący 1:10,1:26,7, jedynie w doświadczeniu, w którym wykorzystano stopiony mocznik ilość wody była mniejsza (22,4 mole/mol fosforytu). W tym przypadku rozkład fosforytu prowadzono za pomocą H_3PO_4 o stężeniu 41,5% wag. P_2O_5 , a w pozostałych o niższym - 39,9% wag. P_2O_5 .

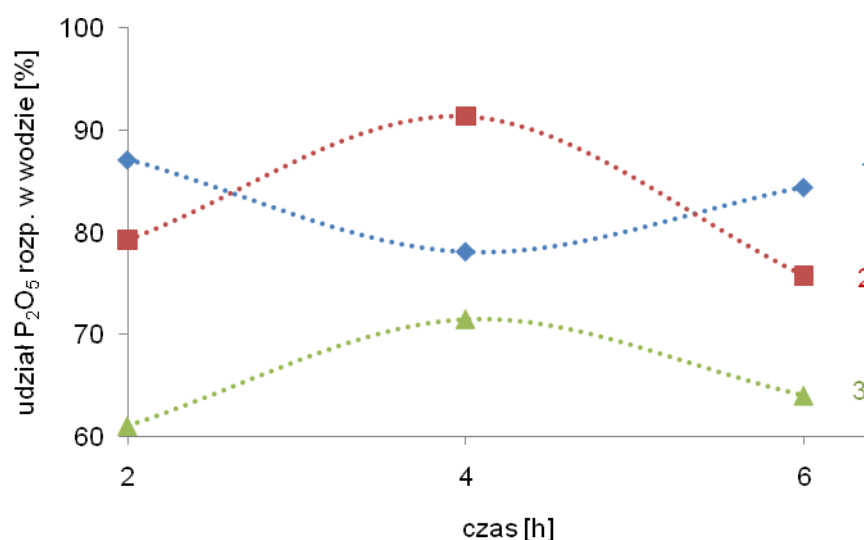
W tej grupie doświadczeń zmieniano ilość dozowanego mocznika od 25,6 mola/mol fosforytu przez 13,5 mola/mol fosforytu do 6,4 mola/mol fosforytu (Tabela 17, doś. 1, 2, 3 i 11).

Zastosowanie maksymalnej i minimalnej dawki mocznika pozwoliło uzyskać produkt w postaci tężejącej pulpy. Pomimo dobrych właściwości fizycznych produktów tych nie można było uznać za dobre jakościowo. Udział w nich przyswajalnych form fosforanów wynosił odpowiednio 84,9% P_2O_5 i 66,9% P_2O_5 (Rys. 29), a rozpuszczalnych w wodzie 84,4% P_2O_5 i 64% P_2O_5 (Rys. 30). Stopień rozkładu azotu amidowego mocznika do NH_4^+ odnotowano na poziomie 7,7% N i 11,6% N (Rys. 31). Natomiast produkt z doświadczenia, w którym wprowadzono średnią ilość mocznika, podobnie jak przy zastosowaniu mocznika stopionego, charakteryzował się rzadką konsystencją.

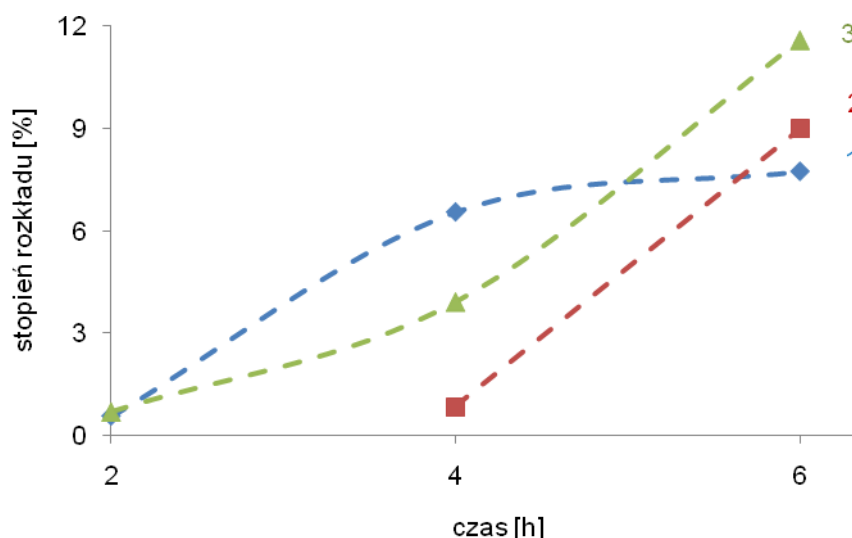
Udział przyswajalnych form fosforanów w tych produktach po 6 h procesu był wyższy niż w dwóch poprzednich i wynosił odpowiednio 93,6% P_2O_5 (Rys. 29) i 98% P_2O_5 , a rozpuszczalnych w wodzie 75,8% P_2O_5 (Rys. 30) i 73,8% P_2O_5 .



Rys. 29. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów przyswajalnych: 1 - 25,62 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{mol}$ fosforytu (doś. 1), 2 - 13,52 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{mol}$ fosforytu (doś. 3), 3 - 6,41 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{mol}$ fosforytu (doś. 11)



Rys. 30. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - 25,62 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{mol}$ fosforytu (doś. 1), 2 - 13,52 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{mol}$ fosforytu (doś. 3), 3 - 6,41 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{mol}$ fosforytu (doś. 11)



Rys. 31. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na stopień jego rozkładu: 1 - 25,62 mola CO(NH₂)₂/mol fosforytu (doś. 1), 2 - 13,52 mola CO(NH₂)₂/mol fosforytu (doś. 3), 3 - 6,41 mola CO(NH₂)₂/mol fosforytu (doś. 11)

Z tej grupy doświadczeń korzystny skład chemiczny w aspekcie zawartości poszczególnych form fosforanów (całkowite - 25,6% wag. P₂O₅, przyswajalne - 24% wag. P₂O₅ i rozpuszczalne w wodzie - 19,4% P₂O₅) miał nawóz NP otrzymany przy stosunku molowym Ca₅(PO₄)₃F:H₃PO₄:CO(NH₂)₂ jak 1:10,1:13,5.

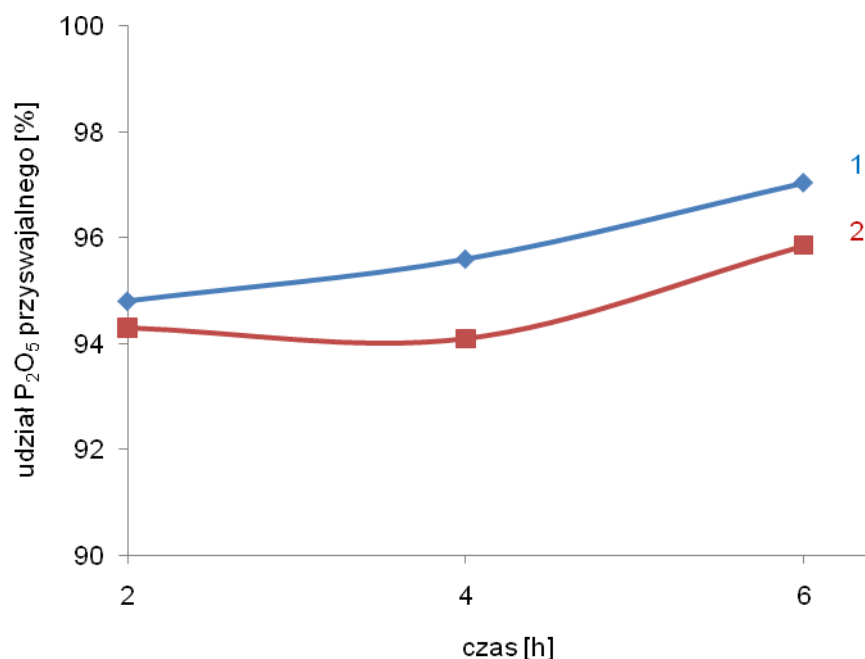
Ze względu na duże upłynnienie pulpy reakcyjnej (pomimo zastosowania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) o wyższym stężeniu - 41,5% wag. P₂O₅) oraz niekorzystny intensywny rozkład mocznika z wydzielaniem NH₃ i CO₂ zrezygnowano z wprowadzania tego składnika do reaktora w formie stopionej.

Metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej we wszystkich omówionych powyżej produktach wykazano obecność krystalicznej formy fosforanu(V) amonu oraz mocznika. Ponadto wysuszone pulpy NP o krótkim czasie tężenia (Tabela 18, doś. 1 i 11) zawierały addukt mocznika z fosforanem(V) wapnia i w odróżnieniu od pulp o rzadkiej konsystencji (długi czas dojrzewania) nie zawierały siarczanów(VI) wapnia. W jednym z produktów wykryto również obecność hydroksyapatytu (Tabela 18, doś. 11).

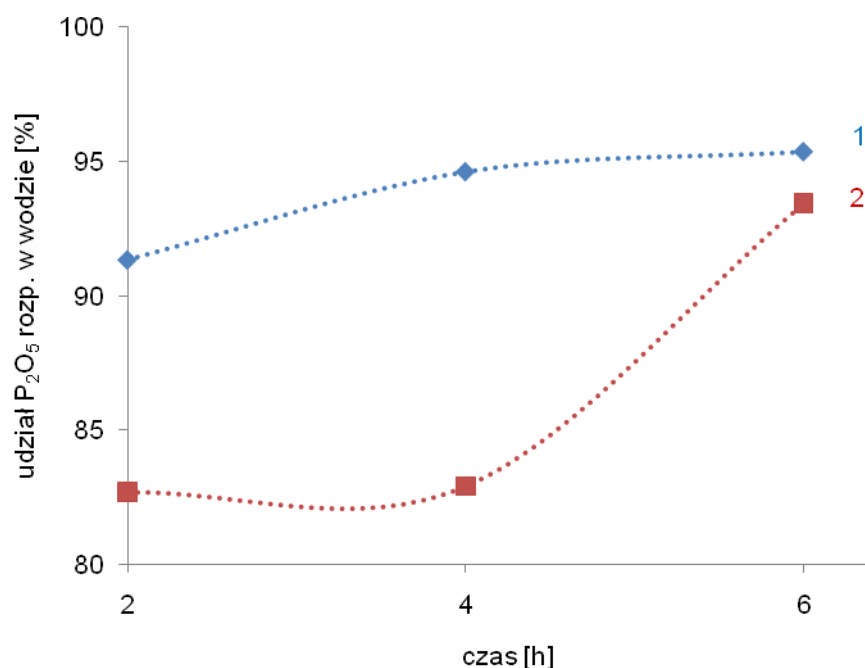
Z omawianej grupy eksperymentów nie uzyskano produktu wyróżniającego się pod względem właściwości fizycznych jak i składu fazowego. Najlepszym z pierwszego punktu widzenia był produkt z doświadczenia, w którym wprowadzono

średnią ilość mocznika. Uzyskany nawóz miał formułę NP 20-24. Nie zawierał on jednak w swoim składzie pożądaných adduktów mocznika.

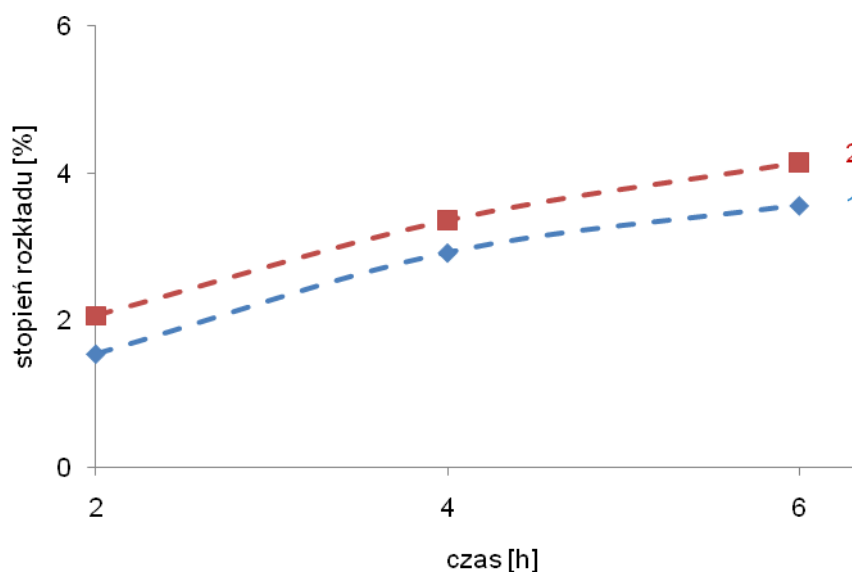
Kolejne badania w serii I miały na celu określenie korzystnego sposobu wprowadzania substratów do reaktora. Eksperymenty prowadzono przy zachowaniu stosunku molowego reagentów $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wynoszącego 1:10,1:10,1 (Tabela 17, doś. 6, 7, 8, 9, 10). Dwa z tych doświadczeń przeprowadzono zwiększając stężenie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) z 41,2% wag. P_2O_5 do 46,8% wag. P_2O_5 (doś. 9 i 10), a jedno przy najniższej zawartości mocznika spośród wszystkich eksperymentów tej serii tzn. 3,68 mola/mol fosforytu (Tabela 17, doś. 12). Z większości doświadczeń uzyskano produkty o rzadkiej konsystencji, nietężejące po ochłodzeniu. Napotkano również na trudności w poborze jednorodnych próbek pulpy do analizy (doś. 6-9). Produkt o najniższym udziale fosforanów przyswajalnych (Tabela 17, 75,6% P_2O_5) i rozpuszczalnych w wodzie (67,6% P_2O_5) otrzymano w eksperymencie, w którym wprowadzono mechaniczną mieszaninę fosforytu i mocznika do roztworu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) (doś. 8). Najwyższy udział tych form fosforanów w produkcie, odpowiednio 89,6% P_2O_5 i 88,1% P_2O_5 , uzyskano przy tym samym sposobie dozowania reagentów i wyższym stężeniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) (doś. 9). Zadowalający produkt pod względem fizykochemicznym uzyskano z procesu, w którym wprowadzano ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) po 1 h do zawiesiny fosforytu w wodnym roztworze mocznika (doś. 10). Charakteryzował się on najwyższym udziałem przyswajalnych (97% P_2O_5) i rozpuszczalnych w wodzie (95,4% P_2O_5) form fosforanów (Rys. 32 i Rys. 33), co pozwoliło uzyskać formułę nawozu NP 13-33. Stopień rozkładu mocznika w tym doświadczeniu wyniósł 3,6% N (Rys. 34). Jednak ze względu na kłopoty z dozowaniem reagentów zrezygnowano z takiego sposobu prowadzania procesu. Dodawany stopniowo kwas powodował tworzenie się grudek w pulpie i znaczne problemy z jej mieszaniem.



Rys. 32. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów przyswajalnego: 1 - kwas po 1h do (fosforyt+mocznik), doś. 10, 2 - fosforyt po 1 h do (kwas+mocznik), doś. 12



Rys. 33. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - kwas po 1h do (fosforyt+mocznik), doś. 10, 2 - fosforyt po 1 h do (kwas+mocznik), doś. 12



Rys. 34. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - kwas po 1h do (fosforyt+mocznik), doś. 10, 2 - fosforyt po 1 h do (kwas+mocznik), doś. 12

Ostatnie doświadczenie z tej grupy przeprowadzono wprowadzając fosforyt po 1 h do roztworu mocznika w kwasie fosforowym(V) (doś. 12). W eksperymencie zastosowano H_3PO_4 o stężeniu 39% wag. P_2O_5 i najmniejszą dawkę mocznika na mol fosforytu. Otrzymany produkt miał właściwą konsystencję i tężał z szybkością zbliżoną do pulp superfosfatowych. Udział w nich przyswajalnych (95,9% P_2O_5) i rozpuszczalnych w wodzie (93,5% P_2O_5) fosforanów był jednym z najwyższych w tej grupie doświadczeń (Rys. 32 i Rys. 33). Stopień rozkładu mocznika wynosił 4,2% N (Rys. 34). Stosunek wagowy azotu do P_2O_5 w tym produkcie był jednak bardzo mały i wynosił tylko 0,1.

Bez względu na sposób wprowadzania składników, produkty z wszystkich doświadczeń zawierały siarczan(VI) wapnia i fosforan(V) mocznika. Eksperymenty, w wyniku których otrzymano pulpę o niejednorodnej konsystencji, zawierały addukt mocznika i diwodoroortofosforanu(V) wapnia. Z powodu mazistej konsystencji tych próbek analiza ich składu fazowego była możliwa dopiero po co najmniej 21 dniach dojrzewania. Niektóre z nich zawierały również $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ lub $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabela 18). Ten ostatni związek zidentyfikowano również w produktach z doświadczeń przeprowadzonych z minimalną zawartością mocznika oraz, gdy dozowano ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) do zawiesiny fosforytu w wodnym roztworze mocznika.

W procesach otrzymywania pulp nawozowych typu NP w reakcji rozkładu rudy fosforytowej tylko ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V), dużym problemem było uzyskanie pulp o odpowiednich właściwościach fizycznych. Otrzymane produkty miały zbyt rzadką konsystencję lub postać mazistą trudną do wysuszenia (doś. 6 - 9). Natomiast produkty o dobrych właściwościach fizycznych i wysokiej wymaganej zawartości azotu zawierały niezwiązany mocznik niezależnie od jego ilości wprowadzonej do układu reakcyjnego (doś. 1, 2, 11). Występowanie dużych ilości mocznika w nawozie jest przyczyną jego wzmożonej higroskopijności. W czasie magazynowania powstają addukty mocznika z siarczanem(VI) wapnia i diwodoroortofosforanem(V) wapnia. W wyniku tych reakcji uwalnia się woda, co w konsekwencji doprowadza do pogorszenia właściwości nawozu. W związku z tym w kolejnej serii doświadczeń do układu wprowadzono dodatkowo kwas siarkowy(VI), zastępując nim część kwasu fosforowego(V). Celem badań było związanie mocznika w addukt $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Zabieg ten miał wpłynąć na poprawę właściwości fizycznych pulp z większym udziałem mocznika.

Wyjątkiem w serii pierwszej było doświadczenie (doś. 13), w którym próbowano wytworzyć pulpę USP częściowo według technologii opracowanej przez firmę Grande Paroisse [49]. Celem było sprawdzenie możliwości uzyskania takiego składu nawozu, w którym mocznik byłby całkowicie związany w postaci adduktów. Stosunek molowy reagentów $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ do H_2SO_4 wynosił ok. 3:1. Biorąc pod uwagę fakt, że związki te tworzą addukt według reakcji 9 w procesie zastosowano niedomiar mocznika, co powinno zapewnić całkowite jego związanie. Proces przeprowadzono w następujący sposób: do roztworu mocznika w kwasie siarkowym(VI) o temperaturze 20°C po 1 h wprowadzono fosforyt. Podczas trwania procesu obserwowano powstawanie wysokiej piany, która ustępowała po dodaniu substancji przeciwpiennej SBO. Produkt miał konsystencję gęstej pulpy. Udział w nim P_2O_5 przyswajalnego w miarę trwania procesu obniżył się od ok. 84% do ok. 80%, a rozpuszczalnego w wodzie od ok. 83% do ok. 60% (Tabela 17). Otrzymana pulpa miała niejednorodną postać i bardzo gęstą konsystencję, co utrudniło pobór reprezentatywnej uśrednionej próbki do analizy chemicznej. W tym upatruje się przyczynę dużej rozbieżności w wynikach oznaczeń. Stopień rozkładu mocznika zmieniał się w czasie trwania procesu od 2% do ok. 6%, a stosunek N do P_2O_5 w produkcie wyniósł ok. 1:0,2. Analiza fazowa nawozu wykazała obecność

krystalicznego mocznika, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i CaSO_4 (Tabela 18). Nie wykryto w produkcie żadnego z adduktów mocznika, chociaż oczekiwano związku typu $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

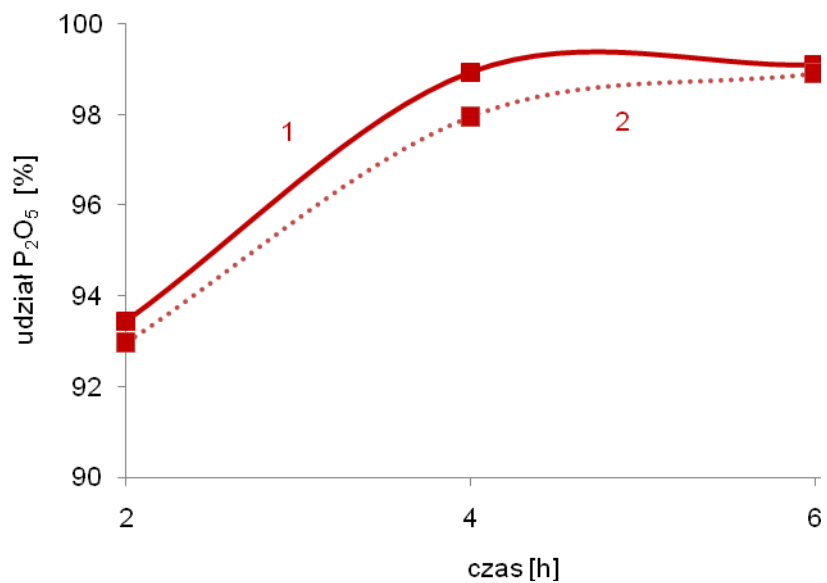
W drugiej, krótkiej serii badań do rozkładu fosforytu zastosowano mieszaninę H_3PO_4 i H_2SO_4 , zmieniano kolejność wprowadzania reagentów (stosunek molowy $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wynosił 1:8,1:2:10,1) oraz stężenie kwasów. Produkty z doświadczeń, w których zastosowano kwasy o niższym stężeniu miały rzadką konsystencję. Z powodu niejednorodności tych pulp napotkano na problemy z pobieraniem próbek i w związku z tym również z prawidłowym ustaleniem zmian zawartości składników pokarmowych w mieszaninach reakcyjnych. W serii tej sprawdzono dwa sposoby wprowadzania składników do reaktora. W pierwszym (Tabela 19, doś. 14) do roztworu mocznika w H_2SO_4 i H_3PO_4 po 1 h wprowadzano surowiec fosforowy. W drugim (doś. 15) dozowano mocznik do pulpy powstałej w wyniku rozkładu fosforytu kwasami.

W otrzymanych produktach udział poszczególnych składników pokarmowych był następujący: fosforany przyswajalne 99,96% P_2O_5 (Tabela 19, doś. 14) i 85,5% P_2O_5 (doś. 15), fosforany rozpuszczalne w wodzie 83,2% P_2O_5 i 84,7% P_2O_5 , azot amidowy 96,1% N i 97,3% N. Z powodu niezadowalających właściwości fizycznych tych produktów w kolejnym procesie (Tabela 19, doś. 16) zastosowano kwas fosforowy(V) o wyższym stężeniu (42,5% wag. P_2O_5) dozując fosforyt do mieszaniny mocznika z kwasami (jak w doś. 14). Otrzymano nawóz NP 13-21,5 o korzystnych właściwościach, zarówno pod względem konsystencji jak i zawartości pożądanych składników. Udział w nim przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie fosforanów wynosił odpowiednio 99,1% P_2O_5 i 98,9% P_2O_5 (Rys. 35), a stopień rozkładu mocznika był niewielki - 3,5% N (Rys. 36).

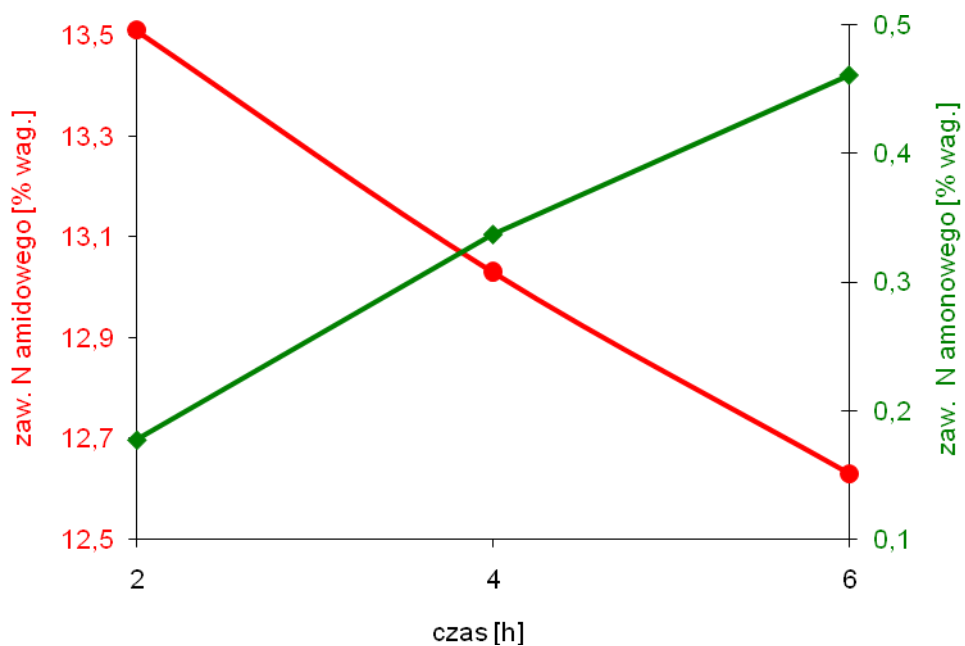
Wszystkie produkty tej z serii eksperymentów, niezależnie od sposobu wprowadzania reagentów i stężenia H_3PO_4 zawierały siarczan(VI) wapnia i fosforan(V) mocznika (Tabela 20). Dodatkowo w produkcie uzyskanym w wyniku dozowania mocznika po 1 h do pulpy superfosfatowej zidentyfikowano obecność adduktu mocznika i diwodoroortofosforanu(V) wapnia. Nawóz z eksperymentu, w którym zastosowano kwas o wyższym stężeniu zawierał jeszcze nieprzereagowany hydroksyapatyt.

Tabela 19 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria II

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]									
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅					N			
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej	
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]
II	14	2	22,63	22,48	99,34	19,69	87,01	0,14	1,06	13,12	98,94
		4	23,45	21,46	91,51	18,94	80,77	0,31	2,31	13,06	97,69
		6	22,85	22,84	99,96	19,01	83,19	0,52	3,88	12,86	96,12
	15	2	22,83	20,82	91,20	20,22	88,57	0,11	0,89	11,82	99,11
		4	24,91	21,47	86,19	19,99	80,25	0,26	2,28	11,27	97,72
		6	24,34	20,82	85,54	20,62	84,72	0,34	2,70	12,38	97,30
	16	2	23,03	21,52	93,44	21,41	92,97	0,18	1,29	13,51	98,71
		4	21,46	21,23	98,93	21,02	97,95	0,34	2,52	13,03	97,48
		6	21,88	21,68	99,09	21,64	98,90	0,46	3,52	12,63	96,48



Rys. 35. Wpływ czasu reakcji na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów w produktach (doś. 16): 1 - udział P_2O_5 przyswajalnego, 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie



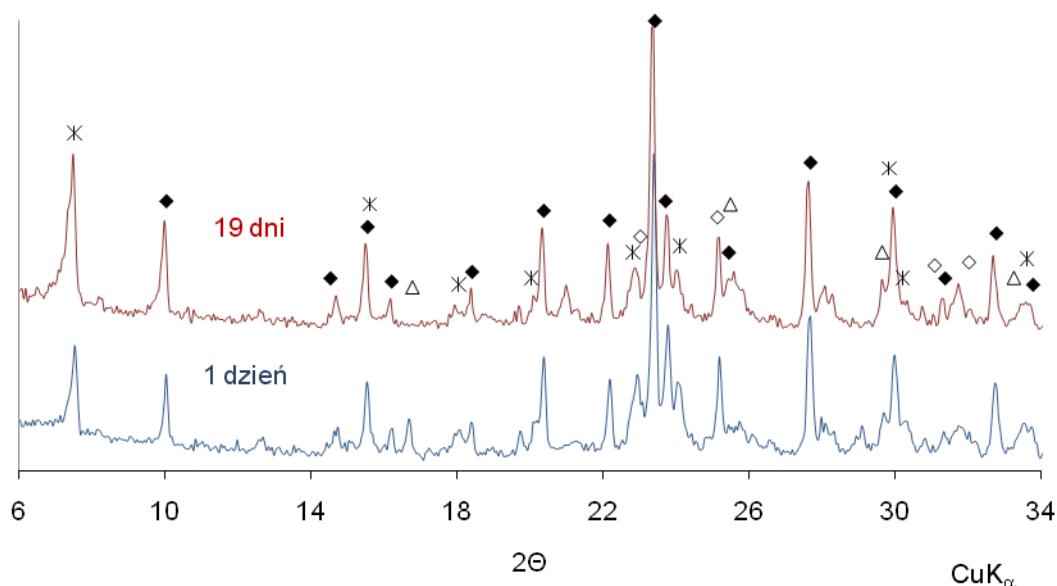
Rys. 36. Wpływ czasu reakcji na zawartość N amonowego i amidowego w pulpie (doś. 16)

Tabela 20 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób okresowy - seria II

Numer serii	Numer doś.	CaSO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4(NH ₂) ₂ CO	H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Czas magazynowania [dni]
II	14	Δ		o			1
		Δ		o			24
	15	Δ	⌘	o			5
		⌘	Δ	o			16
	16	⌘		o	*	⌘	1
		⌘		o	*	⌘	7
		⌘		o	*	⌘	19
		⌘		o	*	⌘	23

o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, ⌘ - śladowa faza

Analizując zmiany składu fazowego produktu w czasie wykazano stopniowy wzrost udziału Ca(H₂PO₄)₂·4CO(NH₂)₂ w stosunku do innych związków. Świadczyło to o zachodzących jeszcze w czasie magazynowania przemianach związanych między innymi z reakcją kwasu fosforowego(V) z mocznikiem czy tworzeniem krystalicznego Ca(H₂PO₄)₂·4CO(NH₂)₂ z bezpostaciowego (Tabela 20, Rys. 37).

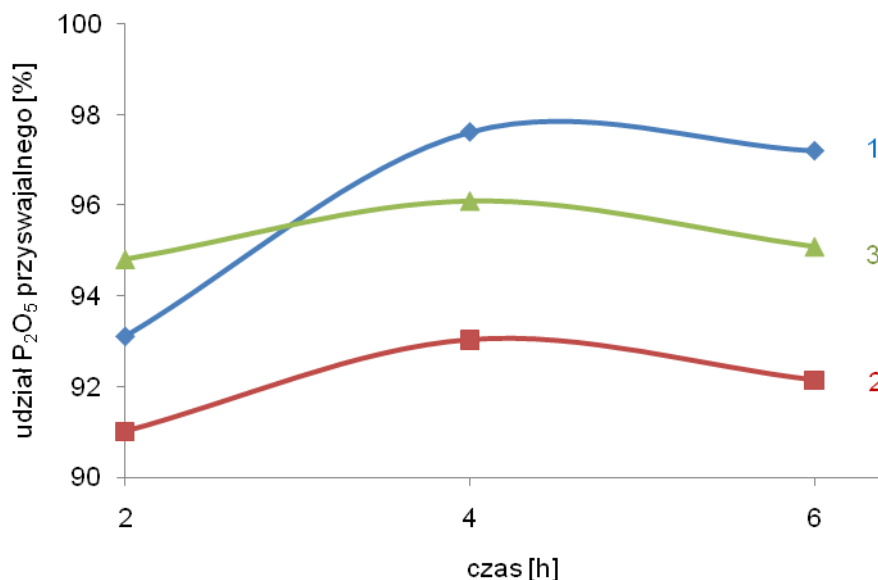


Rys. 37. Analiza składu fazowego produktu z doświadczenia 16: * - Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, ◆ - H₃PO₄·(NH₂)₂CO, ◇ - CaSO₄, △ - Ca₅(PO₄)₃OH

W trzeciej serii doświadczeń kontynuowano poszukiwania korzystnego sposobu wprowadzania substratów do reaktora w warunkach zwiększonego udziału kwasu siarkowego(VI) w stosunku do H_3PO_4 . Dwa mole ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) zastąpiono dwoma molami kwasu siarkowego(VI). Oczekiwano, że wpłynie to korzystnie na stopień rozkładu fosforytu oraz na stopień związania mocznika w addukty. Zwiększono również dwukrotnie ilość moli dozowanego mocznika/mol fosforytu w porównaniu z poprzednią serią doświadczeń. Odpowiadało to stosunkowi wagowemu N: P_2O_5 w produkcie jak 0,9-1:1 (w drugiej serii N: P_2O_5 = 0,5-0,6:1).

Sprawdzono dwa sposoby dozowania reagentów. W pierwszym (Tabela 21, doś. 17) wprowadzano fosforyt do roztworu mocznika w kwasach, a w drugim (doś. 18) mocznik dozowany był do pulpy superfosfatowej.

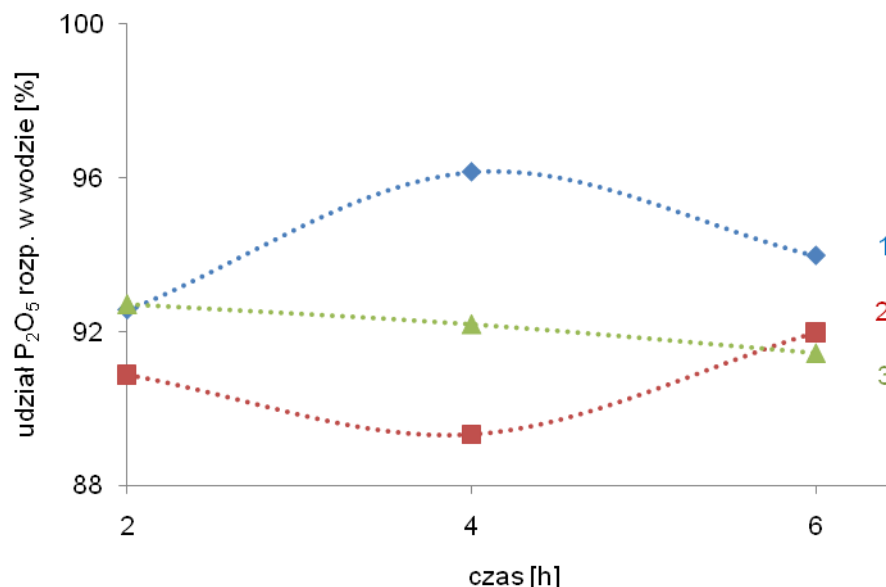
Otrzymane produkty zawierały ok. 19,5% wag. P_2O_5 całkowitego, jednak udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów był wyższy, gdy mocznik do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano jako ostatni składnik. Wynosiły one odpowiednio 97,2% P_2O_5 i 94% P_2O_5 (Tabela 21, Rys. 38 i Rys. 39).



Rys. 38. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział przyswajalnych form fosforanów w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)

Tabela 21 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria III

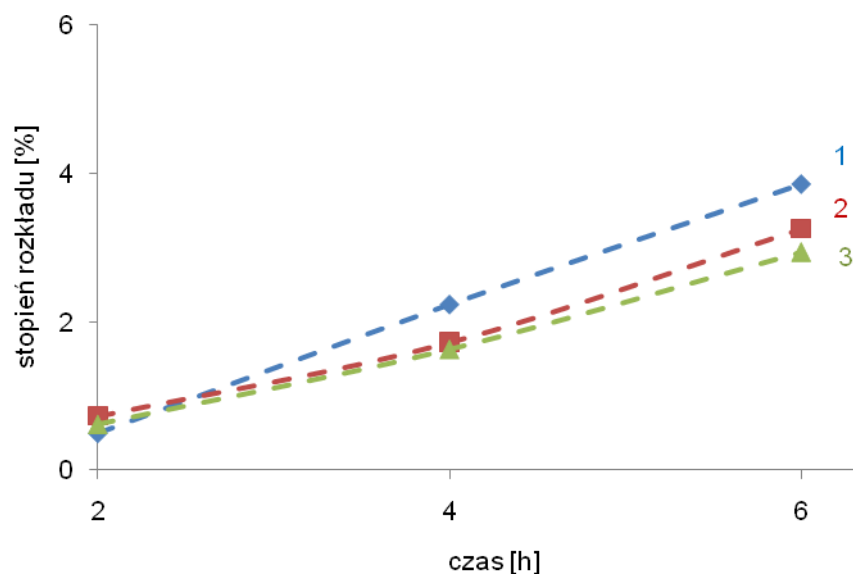
Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]											
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅						N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej			
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]		
III	17	2	19,96	18,00	90,18	17,56	87,98	0,19	1,14	16,70	98,86	10,19	
		4	19,96	18,04	90,39	17,43	87,35	0,39	2,32	16,33	97,68	9,23	
		6	19,74	17,90	90,66	17,45	88,40	0,62	3,62	16,44	96,38	8,34	
	18	2	20,08	18,69	93,10	18,58	92,55	0,09	0,50	18,37	99,50	10,90	
		4	19,35	18,89	97,61	18,61	96,16	0,42	2,23	18,44	97,77	9,62	
		6	19,31	18,76	97,19	18,14	93,97	0,71	3,85	17,80	96,15	7,72	
	19	2	18,19	16,55	91,01	16,53	90,87	0,12	0,73	16,45	99,27	6,85	
		4	17,84	16,60	93,03	15,94	89,32	0,29	1,72	16,44	98,28	5,35	
		6	17,14	15,79	92,14	15,76	91,97	0,53	3,25	15,85	96,75	3,51	
	20	2	17,88	16,95	94,80	16,58	92,70	0,10	0,61	16,94	99,39	10,17	
		4	18,14	17,44	96,10	16,73	92,19	0,28	1,63	17,13	98,37	8,13	
		6	18,00	17,11	95,09	16,46	91,44	0,51	2,94	16,79	97,06	4,42	



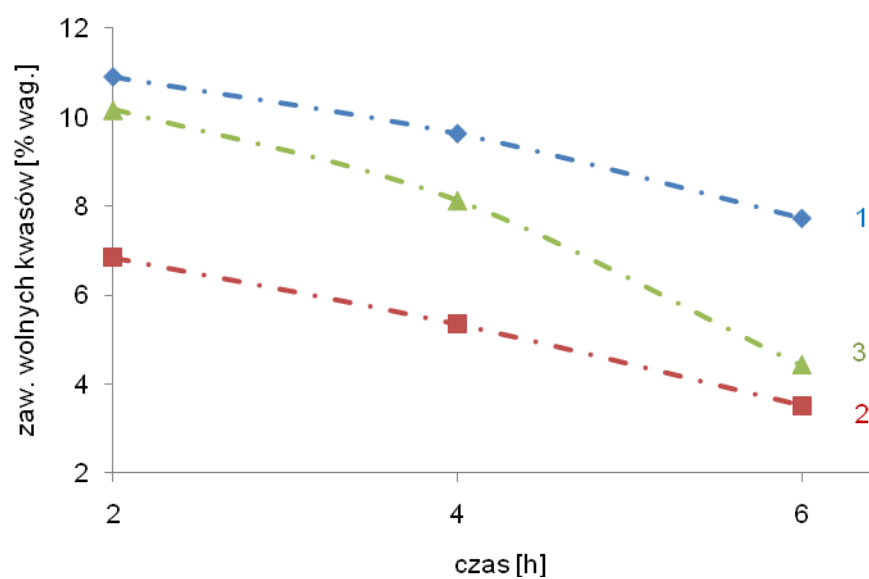
Rys. 39. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)

W obu procesach rozkład mocznika w czasie oraz zawartość wolnych kwasów w produktach kształtowały się podobnie. Wartości te zmieniały się w zakresie 1,14-3,62% N i 10,19-8,34% wag. P_2O_5 , w przypadku pulpy otrzymanej w wyniku wprowadzania fosforytu do roztworu mocznika w kwasach oraz 0,5-3,85% N (Rys. 40) i 10,90-7,72% wag. P_2O_5 (Rys. 41), gdy mocznik dozowano po 1 h do pulpy otrzymanej z rozkładu fosforytu mieszaniną H_3PO_4 i H_2SO_4 .

Produkty z obu omówionych eksperymentów zawierały diwodoroortofosforan(V) amonu, mocznik, półwodny siarczan(VI) wapnia oraz addukt mocznika i siarczanu(VI) wapnia (Tabela 22). Ponadto w jednym z nich stwierdzono obecność także adduktu mocznika z kwasem fosforowym(V) (doś. 17) lub diwodoroortofosforanu(V) amonu (doś. 18). Ten ostatni związek, pojawił się również w produkcie z drugiej serii doświadczeń, gdy zastosowano taki sam sposób wprowadzania reagentów (mocznik po 1 h do pulpy superfosfatowej).



Rys. 40. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na rozkład mocznika w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)



Rys. 41. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)

Tabela 22 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria III

Numer serii	Numer doś.	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Czas magazynowania [dni]
III	17	*	*		*	o	* / Δ	12
		*	*		*	o	* / Δ	91
	18	o / *	*	*	Δ	o		8
		o	*	*	o			86
	19	*	*	*	Δ/α	o		8
		*	*	*	Δ/α	o		78
	20	*	*	Δ	Δ/α	o	Δ	7
		o	Δ	Δ	*	Δ/α		79

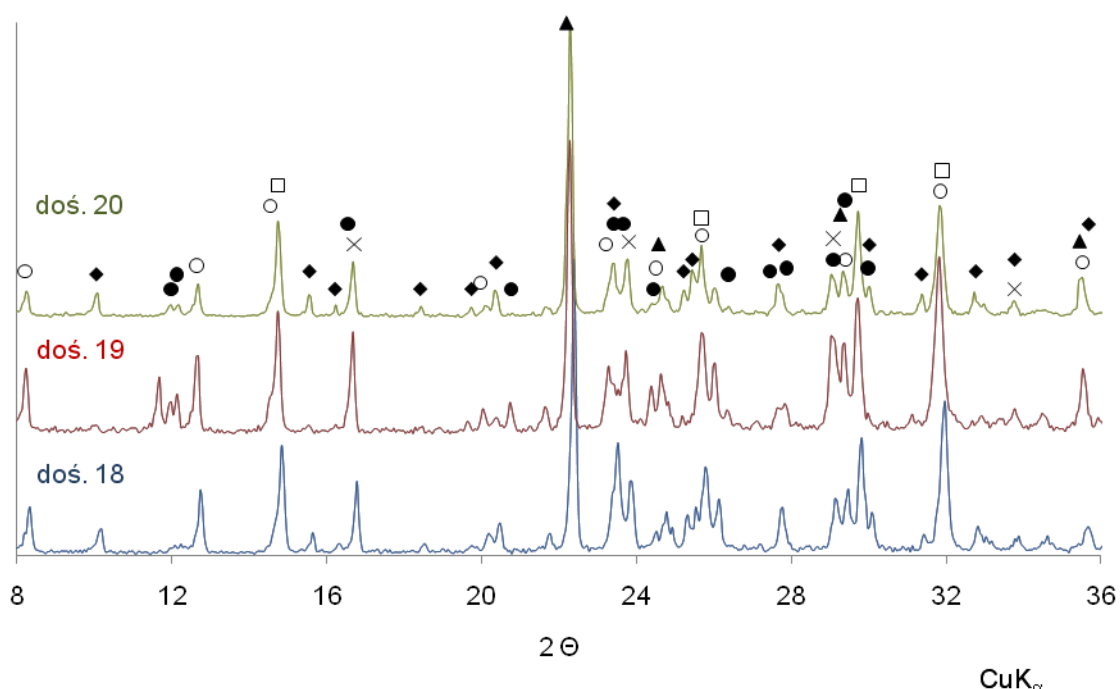
o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, α - śladowa faza

W warunkach prowadzenia procesu ze zwiększonym udziałem H_2SO_4 w stosunku do ekstrakcyjnego H_3PO_4 korzystniejsze okazało się wprowadzanie mocznika po 1 h do mieszaniny reakcyjnej będącej produktem rozkładu fosforytu kwasami. Celem kolejnych doświadczeń tej serii było osiągnięcie całkowitego związania mocznika w addukty poprzez wprowadzenie dodatkowego substratu, tzn. fosfogipsu (Tabela 21, doś. 20) oraz obniżenie zawartości wolnych kwasów w produkcie przez wprowadzenie magnezytu (doś. 19).

Zaobserwowano, że dodając do mieszaniny reakcyjnej zmielony magnezyt (doś. 19) w postaci mieszaniny mechanicznej z mocznikiem, obniżono zawartość wolnych kwasów w nawozach (Rys. 41) oraz nieznacznie udział w nich fosforanów przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie, średnio o 2-3%, w porównaniu do produktu wytworzonego bez dodatku magnezytu (Tabela 21, Rys. 38 i Rys. 39, doś. 18). Spowodowane mogło to być reakcją zachodzącą między diwodoroortofosforanem(V) wapnia (rozpuszczalnym w wodzie), a węglanem magnezu, wynikiem której jest fosforan(V) magnezu rozpuszczalny tylko w słabych kwasach.

Realizacja doświadczenia z dodatkiem do układu fosfogipsu (doś. 20) w postaci pulpy mocznikowo-fosfogipsowej o temperaturze 50°C nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Dodatek tego składnika wpłynął na obniżenie udziału

poszczególnych form fosforanów w produkcie o ok. 2% (Rys. 38 i Rys. 39). W obu omawianych eksperymentach stopień rozkładu mocznika był rzędu 3% (Tabela 21, Rys. 40). Jednak nie osiągnięto zamierzonego celu w zmianie składu fazowego produktów. Oczekiwano zwiększenia w nich ilości $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ kosztem wolnego mocznika. Metodą analizy rentgenowskiej wykazano w tych nawozach NP 16-18,5:16-19 obecność mocznika z diwodoroortofosforanem(V) wapnia i siarczanem(VI) wapnia oraz półwodnego siarczanu(VI) wapnia, MAP i mocznika (Tabela 22). Ponadto produkt z eksperymentu, w którym wykorzystano fosfogips zawierał dodatkowo fosforan(V) mocznika (Rys. 42).



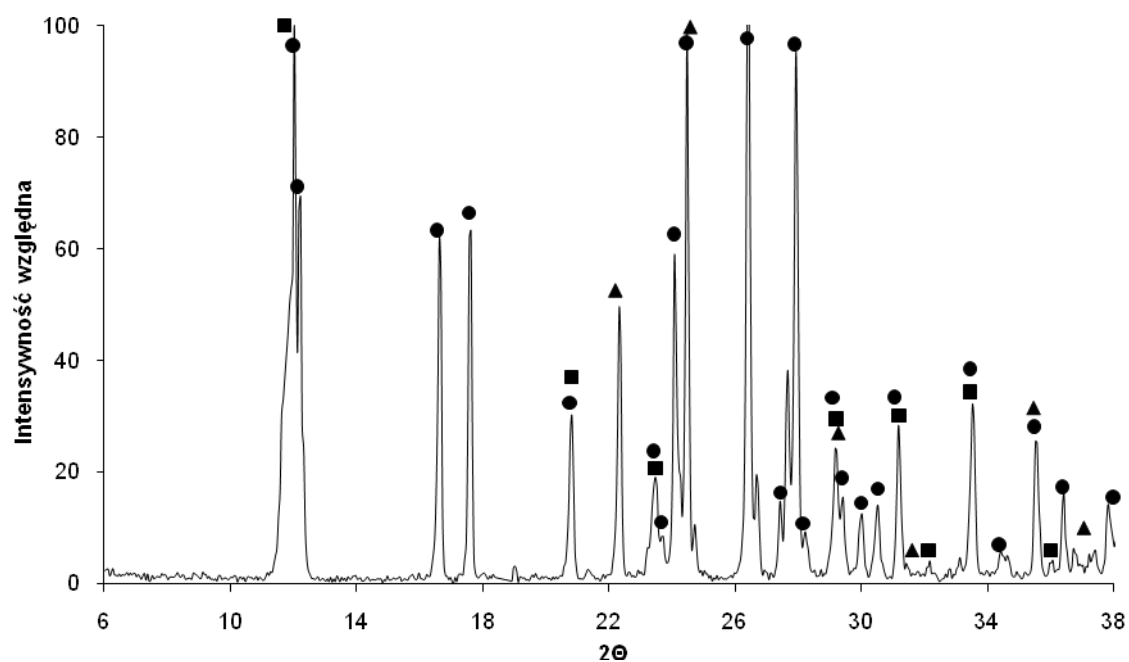
Rys. 42. Porównanie dyfraktogramów produktów nawozowych otrzymanych w doświadczeniach 18, 19 i 20: ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Przed przystąpieniem do procesu opisanego powyżej (doś. 20), w którym wykorzystano pulpę mocznikowo-fosfogipsową przeprowadzono szereg prób mających na celu określenie warunków przygotowania takich pulp. Przeprowadzono 3 eksperymenty (A, B, C), w których zmieniano ilość dodawanej wody w celu upłynnienia mieszaniny mocznika z fosfogipsem. Mieszanie obu składników odbywało się w reaktorze szklanym termostatowanym w czasie 1 h w temperaturze

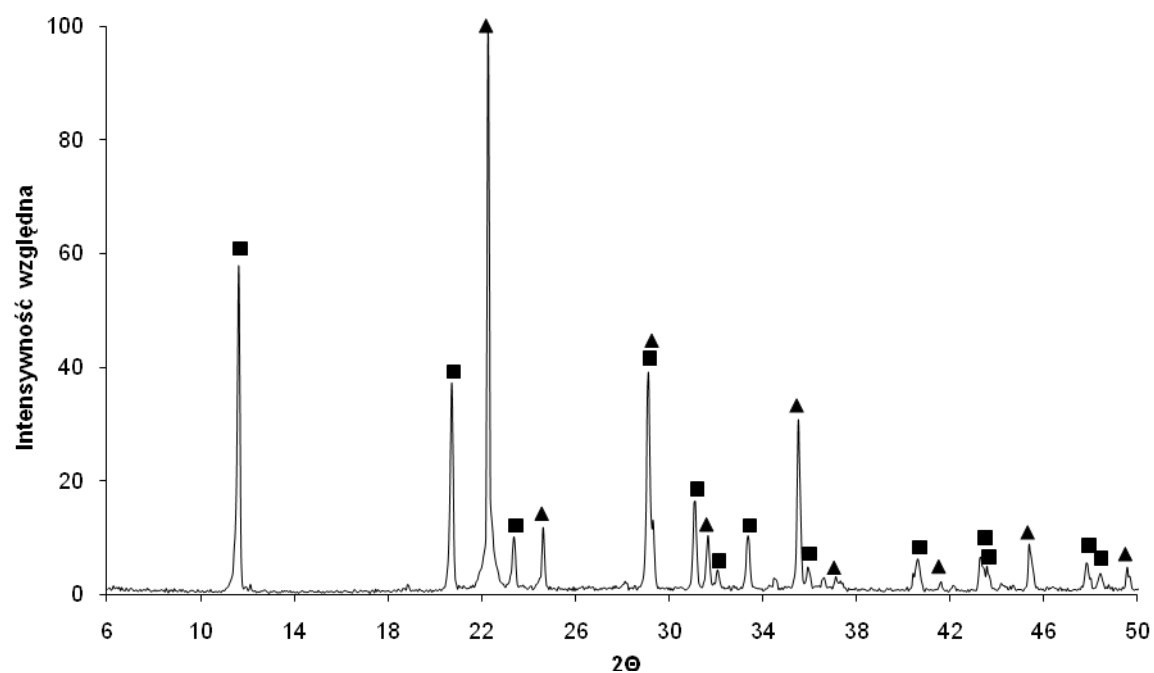
50°C (wyższa mogłaby spowodować zbyt wysoki rozkład mocznika). W doświadczeniu A ilość wody była tak obliczona, aby po zmieszaniu mocznika z fosfogipsem w stosunku molowym 4:1 stosunek fazy ciekłej do stałej wynosił 1:1. Uwzględniono również wodę niezwiązaną zawartą w fosfogipsie (ok. 30% wag. H₂O). W eksperymencie B użyto 50% wody w stosunku do doświadczenia A. Uzyskane pulpy były dość rzadkie co mogłoby spowodować zbytne rozrzedzenie mieszaniny reakcyjnej zawierającej pozostałe substraty. Na podstawie wyników z omawianych doświadczeń zdecydowano się przeprowadzić eksperyment trzeci (C), bez wprowadzania wody do mieszaniny mocznik-fosfogips. Pulpa taka po ogrzaniu i wymieszaniu także się upłynniła i pozostawała płynna w podwyższonej temperaturze. Wynikało to z zachodzącej w reaktorze reakcji między gipsem a mocznikiem w wyniku, której uwalniała się woda (reakcja 9).

Analizą rentgenowską wykazano obecność w produktach adduktu mocznika z siarczanem(VI) wapnia oraz małych ilości mocznika i dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia w przypadku produktu z doświadczenia C (Rys. 43). Dodatek wody powodował obniżenie ilości CaSO₄·4CO(NH₂)₂ w produktach. Natomiast w produkcie z eksperymentu A nie stwierdzono obecności adduktu mocznika z siarczanem(VI) wapnia tylko wolny mocznik oraz dwuwodny siarczan(VI) wapnia (Rys. 44).

W kolejnych dwóch doświadczeniach (seria IV) fosfogips zastąpiono dwuwodnym siarczanem(VI) wapnia o czystości odczynnikowej. W eksperymentach tych zmniejszono trzykrotnie ilość wprowadzanego mocznika w stosunku do serii trzeciej i zwiększono udział kwasu fosforowego(V). Część kwasu siarkowego(VI) zastąpiono dwuwodnym siarczanem(VI) wapnia. Celem wprowadzenia tych zmian było zbadanie wpływu pośrednich, między drugą a trzecią serią badań, stosunków molowych reagentów na właściwości nawozu NP.



Rys. 43. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu C (po 1 dniu przechowywania): ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ■ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



Rys. 44. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu A (po 1 dniu przechowywania): ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ■ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

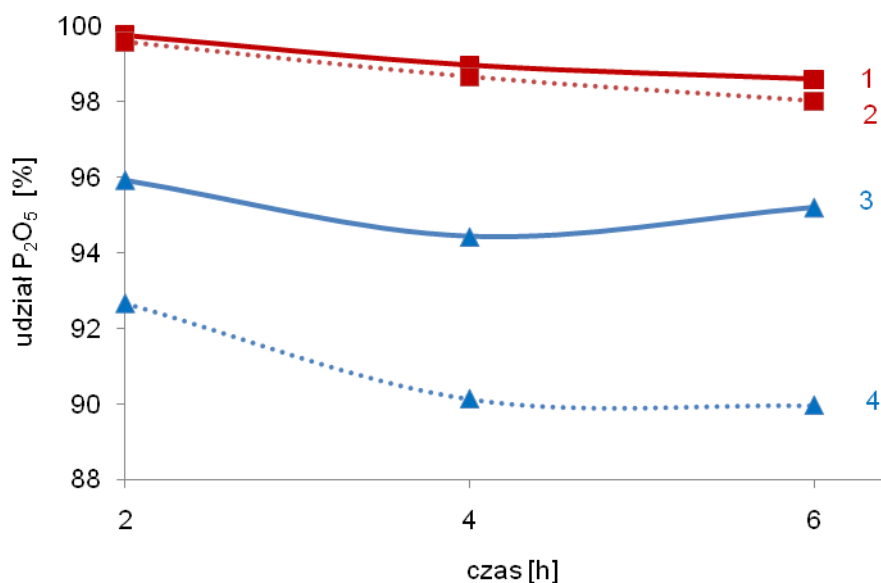
W produktach z drugiej serii doświadczeń nie stwierdzono obecności wolnego mocznika, a w trzeciej wystąpił on w tej formie jak i w związanej w addukty z kwasem fosforowym(V) i diwodoroortofosforanem(V) wapnia. Stosunek molowy $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ był równy 1:7,2:1,5:6,6:1,4. Zastosowano różną kolejność dozowania substratów. W pierwszym przypadku wprowadzano mechaniczną mieszaninę mocznika i dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia do pulpy uzyskanej w wyniku rozkładu fosforytu kwasami, w drugim do zawiesiny dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia w roztworze kwasów dodano mechaniczną mieszaninę mocznika i rudy fosforytowej (Tabela 23, doś. 21 i 22). Stwierdzono, że w pierwszym z doświadczeń konieczne było dozowanie dodatkowej ilości wody. Na powierzchni mieszaniny reakcyjnej przez cały czas prowadzenia procesu utrzymywała się piana. Pulpa szybko tężała, jednocześnie była lepka, co wskazywało na nieprzereagowanie w całości kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V). W doświadczeniu drugim w mieszaninie reakcyjnej zaobserwowano obecność drobnych, białych granulek, pochodzących najprawdopodobniej od siarczanu(VI) wapnia, który nie przereagował w całości. W obu eksperymentach stopień rozkładu fosforytu był wysoki.

Udział w końcowych produktach fosforanów rozpuszczalnych w cytrynianie amonu wynosił 95,2-98,6% (Rys. 45), a fosforanów rozpuszczalnych w wodzie 90-98% (Rys. 45). Stopień rozkładu mocznika wahał się od 8,1% do 9,1%. W otrzymanych kompozycjach stosunek wagowy N do przyswajalnego P_2O_5 wyniósł 1:1,6, przy całkowitej zawartości fosforanów ok. 22,7% (Tabela 23).

Stwierdzono, że lepszy produkt pod względem składu chemicznego i fazowego otrzymano z procesu, w którym do pulpy superfosfatowej dozowano mechaniczną mieszaninę mocznika z siarczanem(VI) wapnia. Produkt ten zawierał fosforan(V) amonu, fosforan(V) mocznika, czteromocznikan siarczanu(VI) wapnia, siarczan(VI) wapnia, mocznik oraz addukt mocznika i diwodoroortofosforanu(V) wapnia (Tabela 24). Niestety, w omawianych eksperymentach nie udało się całkowicie związać mocznika. Zaobserwowano, że w trakcie magazynowania produktu z doświadczenia 21 (ok. 6 miesięcy) obniżyła się w nim zawartość mocznika, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, a wzrosła $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i $\text{CaSO}_4\cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Tabela 24, Rys. 46).

Tabela 23 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria IV

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]									
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅					N			
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej	
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]
IV	21	2	24,02	23,96	99,75	23,92	99,58	0,10	0,88	11,30	99,12
		4	22,92	22,68	98,95	22,61	98,65	0,60	4,76	12,00	95,24
		6	22,49	22,17	98,58	22,04	98,00	1,10	8,09	12,50	91,91
	22	2	24,50	23,50	95,92	22,70	92,65	0,46	2,95	15,12	97,05
		4	23,30	22,00	94,42	21,00	90,13	1,02	6,95	13,65	93,05
		6	22,90	21,80	95,20	20,60	89,96	1,25	9,10	12,48	90,90

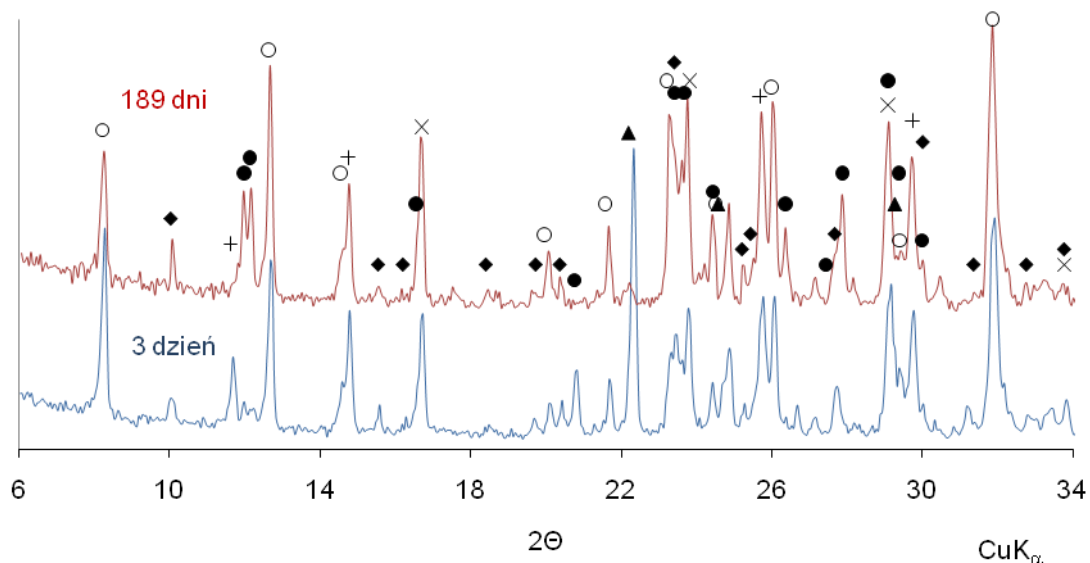


Rys. 45. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu procesu na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów: 1 - udział fosforanów przyswajalnych, mocznik+CaSO₄·2H₂O po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 21, 2 - udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, mocznik+CaSO₄·2H₂O po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 21, 3 - udział fosforanów przyswajalnych, fosforyt+mocznik po 1 h do (kwasy+ CaSO₄·2H₂O), doś. 22, 4 - udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt+mocznik po 1 h do (kwasy+ CaSO₄·2H₂O), doś. 22

Tabela 24 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria IV

Numer serii	Numer doś.	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO	(NH ₂) ₂ CO	H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·nH ₂ O	Czas magazynowania - wania [dni]
IV	21	*	o	▣	o	▣	o	3
		o	o	▣	o	Δ	Δ	76
		o	o	Δ	▣	Δ	o	189
	22	*		▣	o	Δ	▣	2
		o	Δ	Δ	Δ	Δ	▣	70
		o	▣	Δ	Δ	Δ	▣	183

o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, ▣ - śladowa faza



Rys. 46. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 21 (po 3 i 189 dniach): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, + - $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Jak już wcześniej wspomniano występowanie w nawozach znacznych ilości mocznika, obok hydratów siarczanu(VI) i diwodoroortofosforanu(V) wapnia, jest przyczyną jego wzmożonej higroskopijności. W czasie magazynowania powstają addukty mocznika z tymi związkami, uwalnia się woda, co w konsekwencji prowadzi do pogorszenia właściwości fizykochemicznych nawozu. W związku z tym w kolejnej piątej serii doświadczeń zwiększono udział kwasu siarkowego(VI) w stosunku do sumy kwasów, zastępując nim większą część kwasu fosforowego(V) w porównaniu z czwartą serią badań. Celem eksperymentów było związanie w większym stopniu mocznika w $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Seria ta obejmuje dużą grupę procesów, w których badano wpływ ilości wprowadzanego mocznika (3,8-30,2 mola/mol fosforytu), stężenia kwasu fosforowego(V) (31,7-40,7% wag. P_2O_5), sposobu wprowadzania substratów oraz obecności dodatkowych składników (magnezyt lub fosfogips lub siarczan wapnia o czystości odczynnikowej) na właściwości fizykochemiczne produktów. Stosunek molowy $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ był stały i wynosił 1:4,4:2,9.

Pierwsza grupa doświadczeń obejmowała procesy w których masa mocznika wprowadzanego do mieszaniny reakcyjnej była najwyższa spośród wszystkich zrealizowanych procesów. Stosunek molowy mocznika do sumy kwasów

siarkowego(VI) i fosforowego(V) wynosił ponad 4. W jednym z doświadczeń (doś. 23) wyjątkowo po 2 h reakcji do fosforytu z kwasami wdozowano mocznik. Celem tego eksperymentu było sprawdzenie wpływu dłuższego czasu I etapu reakcji na tężenie masy reakcyjnej, tworzenie adduktów z mocznikiem oraz na rozkład mocznika z wydzielaniem amoniaku.

W kolejnych procesach (doś. 24 i 25) rudę fosforytową dozowano do mieszaniny kwasów i mocznika, przy czym w doświadczeniu 25 czas reakcji wydłużono do 8 h. W dwóch pierwszych eksperymentach (doś. 23 i 24) powstały produkty, w których uzyskano wysoki stopień przereagowania fosforytu 96% i 98,6%. Jednak udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w produkcie z doświadczenia 23 wynosił zaledwie 66,4% P_2O_5 . Wydłużenie czasu reakcji do 8 h spowodowało obniżenie udziału zarówno przyswajalnych przez rośliny (poniżej 54% P_2O_5), jak i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (Tabela 25). Mogło to być spowodowane hydrolizą $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ do $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ i powtórным powstawaniem $Ca_5(PO_4)_3OH$ (retrogradacja fosforanów). Pod względem uzyskanego stopnia rozkładu surowca fosforowego i stopnia rozkładu mocznika (3,35% N) korzystniejszym rozwiązaniem okazało się wprowadzanie fosforytu po 1 h do roztworu mocznika w kwasie siarkowym(VI) i fosforowym(V). Jednak w żadnym z analizowanych powyżej przypadków nie udało się otrzymać produktu zawierającego mocznik związany w addukty. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska wykazała obecność we wszystkich produktach uwodnionych form siarczanu(VI) wapnia, wolnego mocznika i fosforanu(V) amonu (Tabela 26). Produkty otrzymane w procesie, w którym dodawano fosforyt do roztworu mocznika w kwasach zawierały dodatkowo hydroksyapatyt. Postanowiono więc w dalszych badaniach zmniejszyć ilość mocznika wprowadzanego do układu reakcyjnego.

Tabela 25 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria V

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]										Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅					N				
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	
V	23	3	12,10	12,05	99,59	11,00	90,91	0,70	3,37	20,10	96,63	-
		5	12,90	11,60	89,92	9,50	73,64	1,40	6,57	19,90	93,43	-
		6	12,50	12,00	96,00	8,30	66,40	1,80	8,45	19,50	91,55	-
	24	2	16,90	15,20	89,94	13,20	78,11	1,21	6,27	18,10	93,73	-
		4	14,60	12,00	82,19	11,10	76,03	0,70	3,17	21,40	96,83	-
		6	12,07	11,90	98,59	9,80	81,19	0,70	3,35	20,20	96,65	-
	25	2	15,00	13,10	87,33	11,20	74,67	0,50	2,38	20,50	97,62	-
		4	14,60	11,60	79,45	11,00	75,34	0,90	4,33	19,90	95,67	-
		6	15,10	10,60	70,20	9,60	63,58	0,90	3,90	22,20	96,10	-
		8	15,70	8,40	53,50	8,30	52,87	0,70	3,87	17,40	96,13	-
	26	2	15,90	15,80	99,37	14,90	93,71	0,40	1,88	20,90	98,12	-
		4	15,10	15,00	99,34	14,50	96,03	1,10	5,45	19,10	94,55	-
		6	16,10	13,60	84,47	13,04	80,99	1,20	5,83	19,40	94,17	-
	27	2	20,20	19,30	95,54	19,20	95,05	0,12	0,65	18,28	99,35	-
		4	20,40	18,90	92,65	18,80	92,16	0,30	1,67	17,70	98,33	-
		6	18,70	18,60	99,47	17,60	94,12	0,40	2,19	17,90	97,81	-
	28	2	19,60	19,00	96,94	18,30	93,37	0,60	3,45	16,80	96,55	-
		4	19,30	18,60	96,37	17,50	90,67	1,10	6,25	16,50	93,75	-

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]											
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅						N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej			
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]		
	29	6	18,60	18,00	96,77	16,14	86,77	1,00	5,92	15,90	94,08	-	
		2	22,20	20,70	93,24	19,60	88,29	0,40	3,01	12,90	96,99	-	
		4	21,90	19,70	89,95	18,60	84,93	1,10	8,03	12,60	91,97	-	
		6	21,80	18,90	86,70	18,50	84,86	1,20	9,09	12,00	90,91	-	
	30	2	19,60	19,00	96,94	18,10	92,35	0,10	0,55	18,20	99,45	-	
		4	19,30	18,00	93,26	17,90	92,75	0,25	1,31	18,90	98,69	-	
		6	18,60	17,90	96,24	17,30	93,01	0,48	2,44	19,20	97,56	-	
	31	2	18,10	15,90	87,85	15,60	86,19	0,11	0,63	16,83	99,37	-	
		4	18,20	16,40	90,11	15,90	87,36	0,26	1,61	15,85	98,39	-	
		6	18,30	15,70	85,79	15,50	84,70	0,43	2,82	14,79	97,18	-	
	32	2	21,80	20,00	91,74	19,90	91,28	0,04	0,37	10,03	99,63	11,55	
		4	22,00	19,50	88,64	19,40	88,18	0,09	0,93	10,02	99,07	9,05	
		6	22,50	19,00	84,44	17,80	79,11	0,22	2,21	9,80	97,79	9,28	
	33	2	26,30	22,80	86,69	22,50	85,55	0,04	0,82	5,40	99,18	12,64	
		4	25,80	23,90	92,64	23,50	91,09	0,10	1,79	5,60	98,21	12,33	
		6	25,70	24,30	94,55	23,60	91,83	0,15	2,59	5,60	97,41	11,69	
	34	2	16,10	14,20	88,20	13,60	84,47	0,12	0,81	15,10	99,19	3,64	
		4	16,10	14,40	89,44	13,30	82,61	0,27	1,82	14,58	98,18	2,29	
		6	16,00	13,50	84,38	13,00	81,25	0,49	3,38	14,02	96,62	1,36	

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]											
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅						N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej			
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]		
	35	2	17,09	15,02	87,90	13,33	78,03	0,11	0,78	14,62	99,22	3,77	
		4	16,85	14,90	88,39	13,06	77,49	0,29	1,97	14,46	98,03	3,33	
		6	16,46	15,35	93,24	13,28	80,66	0,46	3,31	13,55	96,69	1,07	
	36	2	11,80	11,60	98,31	11,50	97,46	0,32	1,60	19,70	98,40	-	
		4	11,40	11,10	97,37	10,00	87,72	0,28	1,35	20,40	98,65	-	
		6	11,20	11,10	99,11	9,60	85,71	1,40	6,36	20,60	93,64	-	
	37	2	16,44	14,95	90,95	14,22	86,52	0,10	0,55	17,08	99,45	6,90	
		4	16,70	14,77	88,43	13,53	81,03	0,30	1,79	16,73	98,21	4,27	
		6	16,27	14,54	89,34	13,40	82,37	0,61	3,49	16,80	96,51	3,31	
	38	2	17,10	16,40	95,91	16,00	93,57	0,30	2,54	11,50	97,46	-	
		4	16,60	16,00	96,39	15,60	93,98	0,91	6,36	13,40	93,64	-	
		6	16,00	15,80	98,75	15,60	97,50	1,60	9,86	14,63	90,14	-	
	39	2	17,50	17,00	97,14	16,50	94,29	0,18	1,20	14,80	98,80	-	
		4	17,40	17,30	99,43	16,30	93,68	0,62	3,80	15,70	96,20	-	
		6	17,00	16,80	98,82	15,70	92,35	0,58	3,38	16,60	96,62	-	
	40	2	16,70	15,10	90,42	14,80	88,62	0,07	0,48	14,50	99,52	-	
		4	15,80	14,90	94,30	14,60	92,41	0,20	1,26	15,70	98,74	-	
		6	15,00	14,72	98,13	14,40	96,00	0,35	2,11	16,20	97,89	-	
	41	2	17,83	15,63	87,66	15,49	86,84	0,10	0,68	13,83	99,32	6,10	

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]										Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅				N					
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	
		4	18,58	15,88	85,46	14,80	79,65	0,28	2,12	12,93	97,88	5,50
		6	17,88	15,65	87,53	14,75	82,51	0,47	3,92	11,59	96,08	4,88
	42	2	18,63	16,02	86,02	15,91	85,42	0,08	0,57	14,11	99,43	7,04
		4	18,41	16,11	87,48	15,45	83,93	0,22	1,55	14,09	98,45	5,61
		6	18,51	16,19	87,51	15,56	84,10	0,39	2,75	13,80	97,25	4,34

Tabela 26 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań-wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria V

Numer serii	Numer doś.	CaSO ₄ ·0,5 H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO	(NH ₂) ₂ CO	H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·nH ₂ O	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Czas magazynowania [dni]
V	23			Δ			o		Δ		5
				Δ			o		Δ		20
				Δ			o		Δ		103
				Δ			o		Δ		216
	24			▣			o		▣	▣	2
				▣			o		▣	▣	97
				▣			o		▣	▣	212
	25			Δ			o		Δ	▣	2
				Δ			o		Δ	▣	79
				Δ			o		Δ	▣	211
	26			Δ			o		Δ		4
				Δ			o		Δ		54
				Δ	▣	o	o		Δ		82
				Δ	▣	▣	o		Δ		203
	27			▣	Δ	▣	o		▣		3
				▣	▣	▣	o		▣		9
				▣	▣	▣	o	Δ	▣		91
				▣	▣	▣	o		▣		206

Numer serii	Numer doś.	CaSO ₄ ·0,5 H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO	(NH ₂) ₂ CO	H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO	CaSO ₄ ·nH ₂ O	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Czas magazynu - wania [dni]
	28			▣		▣	○	Δ	Δ		4
				▣		○	○	Δ	Δ		44
				Δ		○	○	Δ	Δ		84
				▣		○	▣	▣	▣		199
	29			Δ		Δ	Δ		Δ		4
				○	Δ	▣		Δ	○		67
				○	▣	Δ	▣	▣	▣		198
	30			Δ	Δ	▣	○	Δ	Δ		11
				▣	○	Δ	▣		○		21
					○	Δ	▣	○	○		145
	31	*			Δ	▣	○	▣			7
		*		*	* / Δ		○	▣			70
		*		*	Δ		○	▣			190
	32	*		Δ	○			*			4
		○		* / Δ	*		▣	*			42
		○		Δ	*		▣	*			163
	33	*					Δ	○			2
		○			▣		Δ	*			54
		*					Δ	○			172

Numer serii	Numer doś.	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Czas magazynu - wania [dni]
	34	*		Δ	*		o				5
		*		*	*		o	Δ			21
		*		*	*		o				145
	35	*		Δ	*		o				8
		*		* / Δ	*		o				85
	36	□		Δ			o				1
		□		Δ			o				126
	37	o / *	*	o / *	*	*	o	□			6
		o		o / *	*	*	□	Δ			72
	38	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	o				5
		□	□	o	o	o	Δ				57
		□	□	□	o	Δ	Δ				153
	39	Δ	Δ	Δ	Δ	o	o	Δ			13
		o	o	Δ	o	Δ	Δ				53
		□	□	□	o	□	□	□			147
	40	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	o	□			9
		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	o				29
		o	o	Δ	o	o	□	□			140
	41	o / *			*	*	o	Δ			7

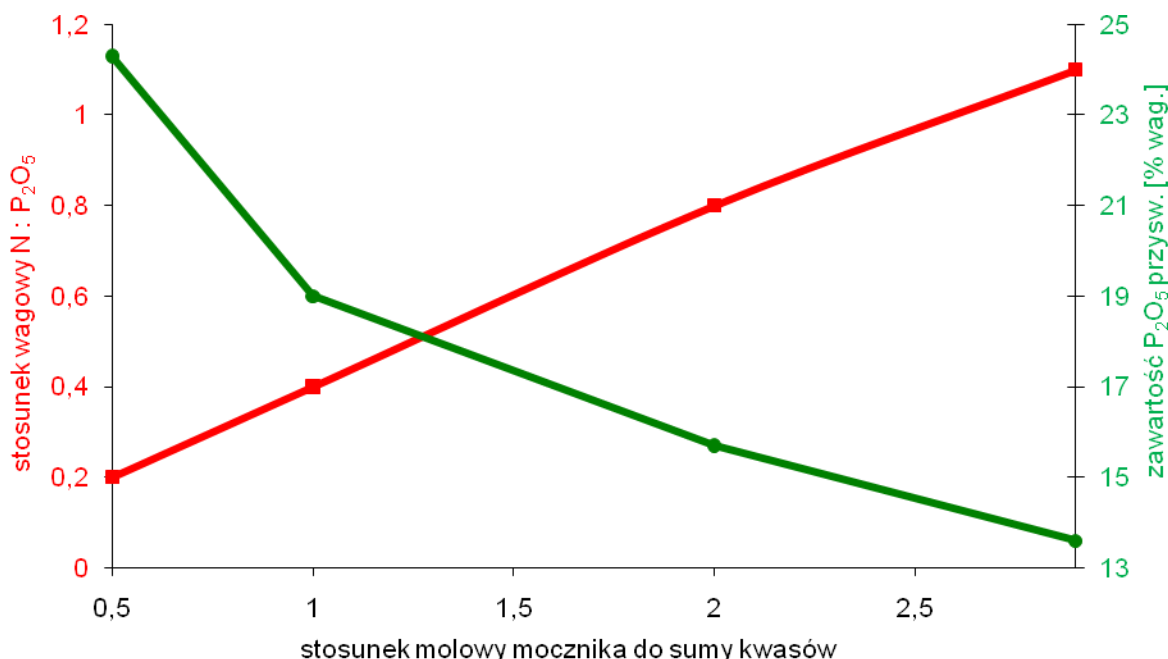
Numer serii	Numer doś.	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Czas magazynowania [dni]
		o			*	*	Δ	Δ			99
	42	o	*		o	o	Δ	Δ			5
		o	*		o	o	Δ	Δ			97

o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, π - śladowa faza

Kolejna grupa doświadczeń dotyczyła procesów, w których zmieniano ilość mocznika, przy zachowaniu jednakowego sposobu dozowania surowców (3,8-21,1 mola/mol fosforytu, doś. 26, 27, 30-33), tzn. mocznik wprowadzano po 1 h do pulpy superfosfatowej, przy czym jeden eksperyment zrealizowano w temperaturze 70°C (doś. 30). Wykorzystywano kwas fosforowy(V) o stężeniu 31,8% wag. P_2O_5 (doś. 26, 31-33) lub wyższym 33,8% wag. P_2O_5 (doś. 27, 30). Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 25. Najwyższy stopień przereagowania fosforytu (99,5% i 96,2%) osiągnięto w doświadczeniach prowadzonych w temperaturze 80°C i 70°C przy użyciu bardziej stężonego H_3PO_4 (doś. 27 i 30). W produktach z procesów, w których stężenie tego kwasu było niższe udział fosforanów przyswajalnych był porównywalny, mieścił się w granicach 84,4-85,8%. Podobnie kształtował się udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie. Najwyższą wartość uzyskano przy stosunku wagowym N: P_2O_5 w produktach wynoszącym ok. 1 – 93-94,1% (doś. 27 i 30). Udział tej formy fosforanów w pozostałych komponentach zawierał się w granicach 79,1-84,7% (Tabela 25).

Na podstawie wykonanych eksperymentów można wysnuć wniosek, że ilość użytego w procesie mocznika, przy zachowaniu tej samej kolejności dozowania substratów, nie miała wpływu na udział poszczególnych form fosforanów w nawozach fosforowych przy zastosowaniu kwasu o tym samym stężeniu. Zawartość fosforanów całkowitych, przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie malała oczywiście wraz ze wzrostem udziału mocznika w mieszaninie reakcyjnej. Zastosowanie w procesie kwasu o wyższym stężeniu skutkowało wyższym udziałem obu przyswajalnych form fosforanów, w stosunku do pozostałych omawianych eksperymentów. Dla otrzymanej grupy produktów zawartość w nich P_2O_5 całkowitego zmieniała się w granicach do 16,1 do 25,7% wag. przy stosunku molowym sumy moli kwasów do mocznika zmieniających się odpowiednio od 2,9 do 0,5 (Tabela 25, Rys. 47). Stopień rozkładu mocznika był największy przy zastosowaniu maksymalnej dawki mocznika i wynosił prawie 6%. W pozostałych doświadczeniach był podobny, nie przekraczał 3%. Zawartość azotu w produktach wzrastała wraz ze wzrostem ilości użytego mocznika od 5,8% wag. N do 20,6% wag. N. Obniżenie temperatury prowadzenia procesu (doś. 30) wpłynęło niekorzystnie na postać produktu końcowego. Był on bardzo płynny, bardzo wolno tężał w czasie magazynowania i długo nie nadawał się do zanalizowania metodą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej. Stopień rozkładu surowca fosforowego w tym doświadczeniu

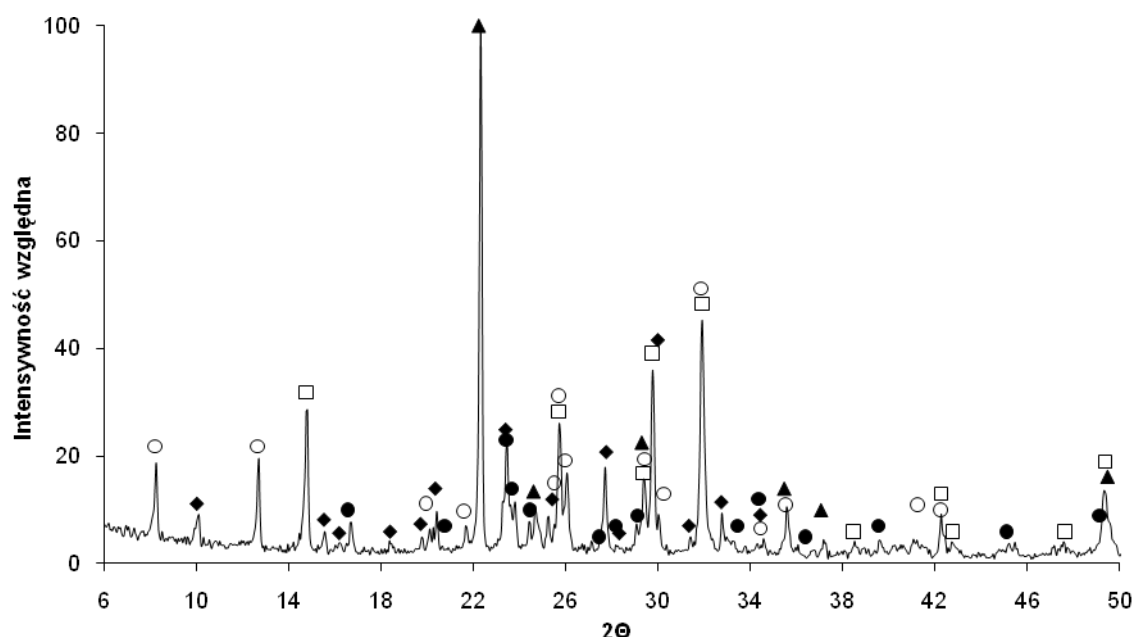
(96,2%), był niższy o ponad 3% w porównaniu do uzyskanego w temperaturze 80°C przy zastosowaniu kwasu o tym samym stężeniu (doś. 27).



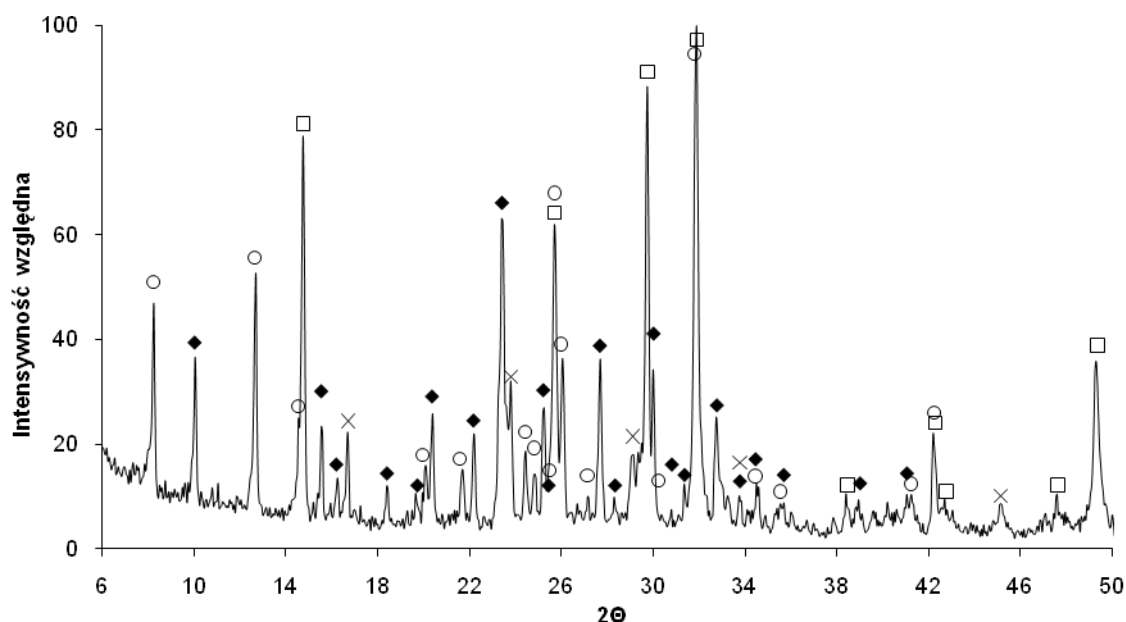
Rys. 47. Wpływ stosunku molowego mocznika do sumy kwasów siarkowego(VI) i fosforowego(V) w nadawie na stosunek wagowy N:P₂O₅ w produktach oraz zawartość w nich fosforanów przyswajalnych (seria V doświadczenia 26, 31, 32, 33)

Niezależnie od ilości wprowadzonego mocznika, we wszystkich produktach występował uwodniony siarczan(VI) wapnia. Najmniej korzystne właściwości pod względem składu fazowego miał produkt, który charakteryzował się najwyższą zawartością azotu (Tabela 26, doś. 26). Występował w nim fosforan(V) amonu oraz w dużych ilościach mocznik niezwiązany, który krystalizował na powierzchni produktu w trakcie suszenia w postaci drobnych igiełek. Mocznik związany w addukty pojawił się dopiero w produktach z procesu, w którym użyto maksymalnie 2 mole mocznika/mol sumy kwasów. We wspomnianym eksperymencie otrzymano nawóz, który zawierał pożądane addukty: $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, a także mocznik i diwodoroortofosforan(V) amonu (doś. 27, 30 i 31, przy czym ten pierwszy nie zawierał fosforanu mocznika, a ostatni $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, (Rys. 48). Przy stosunku molowym mocznika do sumy kwasów jak 1:1 uzyskano produkt, którego analiza fazowa nie wykazała obecności niezwiązanego mocznika (Rys. 49). Zawierał on ponadto diwodoroortofosforan(V) amonu i mocznik związany z kwasem fosforowym(V) i diwodoroortofosforanem(V) wapnia. Z kolei w produkcie o

najwyższej zawartości azotu zidentyfikowano obok niezwiązanego mocznika, fosforan(V) mocznika.



Rys. 48. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 31 (po 7 dniach przechowywania): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$



Rys. 49. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 32 (po 4 dniach przechowywania): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Spośród omawianej grupy doświadczeń najlepszym produktem okazał się nawóz otrzymany w wyniku zastosowania kwasu o wyższym stężeniu w temperaturze 80°C. Miał on postać gęstej pulpy oraz najkorzystniejszy skład chemiczny NP 18-18,5 (doś. 27). Na uwagę zasługują jeszcze dwa procesy, w których uzyskano nawozy NP o stosunek N:P₂O₅ przyswajalnego biski 1 (formuła NP 15-16 - doś. 31), oraz o niższym stosunku N:P₂O₅ wynoszącym ok. 0,5 (NP 10-19, doś. 32). Przy czym ten drugi produkt nie zawierał niezwiązanego mocznika. Jednak w obu tych procesach stopień przereagowania fosforytu był poniżej 86%, co było bardzo niekorzystne.

Kolejne dwa eksperymenty przeprowadzono przy stałym stosunku molowym sumy kwasów do mocznika wynoszącym 1:2. W doświadczeniach tych wprowadzano mechaniczną mieszaninę mocznika i fosforytu do roztworów H₂SO₄ i H₃PO₄, stosując kwas fosforowy(V) o różnym stężeniu 31,7% wag. P₂O₅ (doś. 28) i 34,6% wag. P₂O₅ (doś. 29). Produkty z obu omawianych eksperymentów miały mazistą konsystencję.

Prowadzenie procesu w warunkach większego udziału fazy ciekłej (niższe stężenie H₃PO₄) dało produkt o lepszych właściwościach fizykochemicznych (doś.28). Stopień rozkładu fosforytu, a także udział rozpuszczalnych w wodzie fosforanów uzyskano na poziomie 96,8% P₂O₅ i 86,8% P₂O₅. Stopień rozkładu mocznika wyniósł ok. 6% N (Tabela 25).

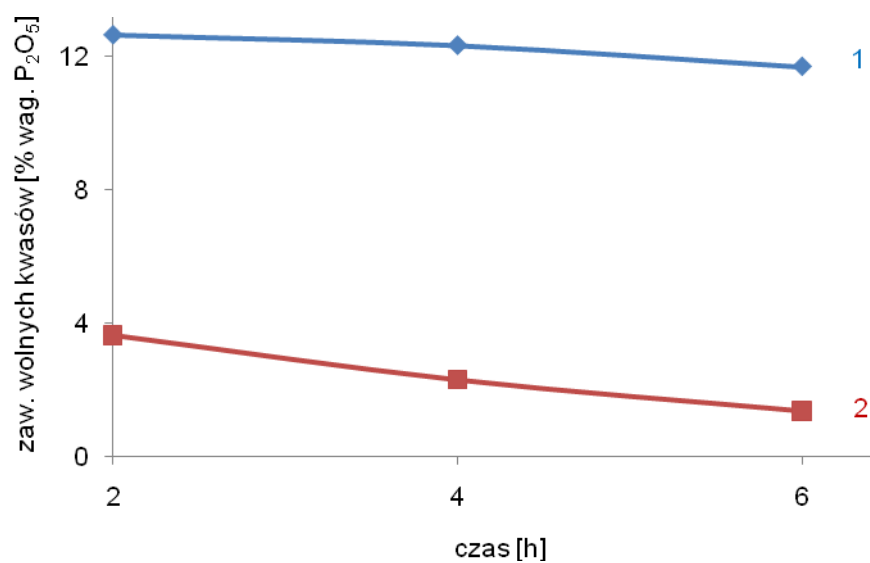
Analiza fazowa produktów z tej grupy eksperymentów wykazała obecność w nich w obu przypadkach pięciu form krystalicznych: NH₄H₂PO₄, CaSO₄·4(NH₂)₂CO, (NH₂)₂CO, CaSO₄·nH₂O oraz H₃PO₄·(NH₂)₂CO (Tabela 26). Jednak ten ostatni w produkcie z doświadczenia 28 pojawiła się razem z Ca(PO₄)₂·(NH₂)₂CO dopiero po 67 dniach dojrzewania.

Porównując wyżej omówione sposoby wprowadzania reagentów korzystniejszym było dozowanie mocznika do pulpy superfosfatowej.

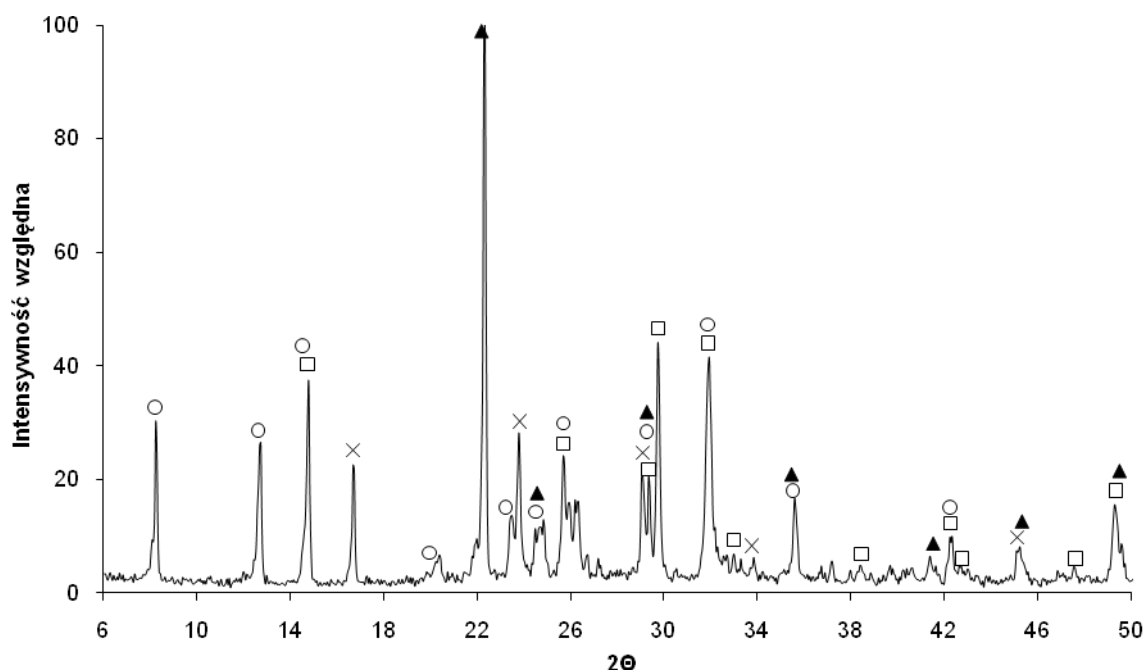
Kolejne eksperymenty serii piątej prowadzono z udziałem dodatkowego reagenta – magnezytu. Celem ich było obniżenie zawartości nieprzereagowanych wolnych kwasów w produktach (Tabela 25, doś. 34 i 35). Stosunek molowy H₃PO₄:H₂SO₄ w mieszaninie reakcyjnej odpowiadał zastosowanemu w doświadczeniach 32 i 33 (1:1,5), w których w otrzymanych produktach zawartość wolnych kwasów wahała się w zakresie 9-12% wag. P₂O₅. W doświadczeniu pierwszym wykorzystano magnezyt o stopniu rozdrobnienia stosowanym w procesie

otrzymywania nawozów w ZCh „Police” S.A. (frakcja < 0,18 mm co najwyżej 15%, 0,18-1 mm co najmniej 65%, 1-1,5 mm co najwyżej 15%, 1,5-2 mm co najwyżej 10%). Jednak obecne w nim twarde kawałki materiału skalnego utrudniały mieszanie pulpy oraz pobór, w czasie trwania procesu, jednorodnego materiału do analizy. W eksperymencie drugim zastosowano magnezyt rozdrobniony o frakcji ziarnowej poniżej 1,6 mm, co pozwoliło uniknąć większości wyżej wspomnianych problemów. Porównując wyniki analiz składu chemicznego otrzymanych produktów stwierdzono, że pokrywały się one w granicach błędu. Zamierzony cel został osiągnięty tzn. dodatek magnezytu spowodował obniżenie ilości wolnych kwasów w uzyskanych nawozach (doś. 34 i 35) z 12% wag. P_2O_5 do ok. 1% (Rys. 50). Wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej zmielony magnezyt w postaci mieszaniny mechanicznej z mocznikiem, potwierdzono wcześniej sformułowane wnioski z realizacji doświadczenia 19, w którym również wykorzystano magnezyt.

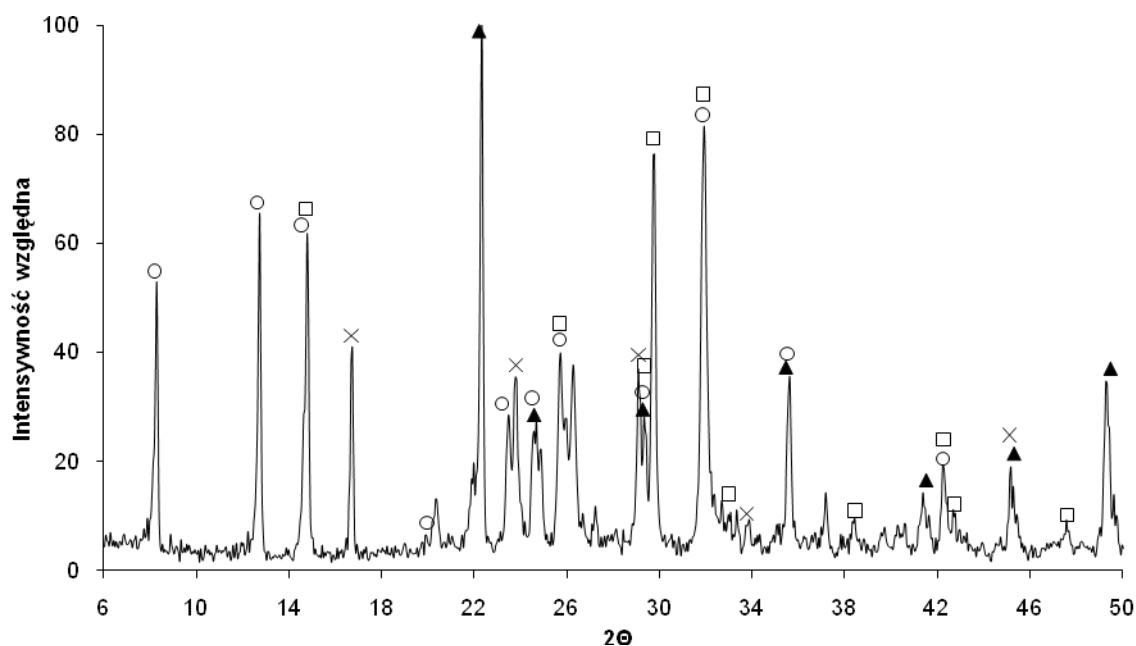
Skład fazowy produktów z obu procesów był identyczny (Tabela 26). Główną fazą był $(NH_2)_2CO$, występowały także $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4(NH_2)_2CO$ i $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ oraz w małych ilościach $NH_2H_2PO_4$. Porównując nawozy z doświadczeń 34 i 35 do analogicznego, lecz uzyskanego bez dodatku magnezytu (doś. 31) zaobserwowano, iż wprowadzenie $MgCO_3$ wpłynęło na wzrost w nich zawartości adduktu mocznika z diwodorooortofosforanem(V) wapnia, a obniżenie $NH_4H_2PO_4$ (Rys. 51). Nawozy otrzymane w ten sposób były stabilne w czasie magazynowania tzn. nie zauważono w nich pojawienia się nowych faz krystalicznych (Rys. 52).



Rys. 50. Wpływ czasu reakcji i dodatku magnezytu na zawartość wolnych kwasów w mieszaninie reakcyjnej: 1 - proces bez dodatku magnezytu (doś. 33), 2 - proces z dodatkiem magnezytu (doś. 34)



Rys. 51. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 35 (po 8 dniach przechowywania): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



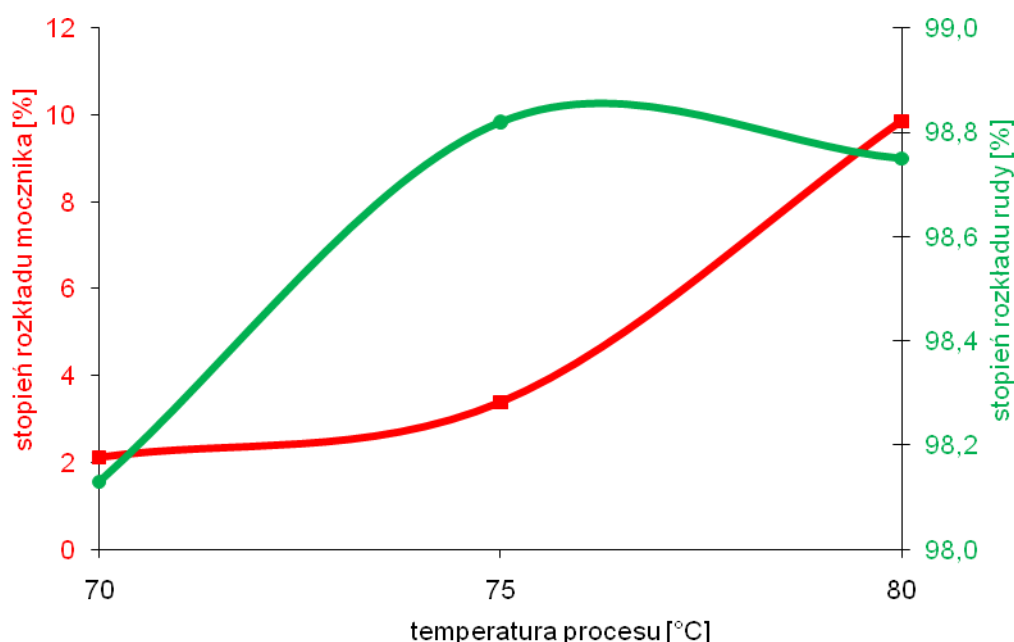
Rys. 52. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 35 (po 72 dniach przechowywania): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Ponieważ praktycznie we wszystkich produktach końcowych otrzymanych z doświadczeń omawianej dotąd serii V, obecny był zawsze wolny mocznik (wyjątek doś. 32), postanowiono w nadawie surowców wprowadzić dodatkowo $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o czystości odczynnikowej lub jako fosfogips w celu zintensyfikowania reakcji wiązania mocznika w addukt $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Dwuwodny siarczan(VI) wapnia dodawano w postaci mechanicznej mieszaniny z mocznikiem (Tabela 25, doś. 36, 38, 39, 40), natomiast fosfogips wprowadzano w postaci pulpy mocznikowo-fosfogipsowej o temperaturze 50°C , otrzymanej w osobnym reaktorze (Tabela 25, doś. 37, 41, 42). W warunkach pierwszego sposobu wprowadzania reagentów określano również wpływ temperatury ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) na przebieg procesu, właściwości fizykochemiczne i skład fazowy wytworzonych produktów.

W doświadczeniach 36 i 38 temperatura procesu wyniosła 80°C , przy czym w pierwszym z nich ilość wprowadzanego mocznika była dwukrotnie wyższa (30,2 mola/mol fosforytu). W obu procesach wystąpiły trudności w mieszaniu pulpy reakcyjnej. Dodatkowo w eksperymencie z zastosowaną podwójną ilością mocznika pojawiła się piana. Końcowe produkty miały konsystencję zestalonej pulpy (pulpa z doświadczenia 36 po wyjęciu z reaktora szybko białała i wysychała na powietrzu).

Kolejne eksperymenty 39 i 40 prowadzono w temperaturach 75 i 70°C. Po godzinie do pulpy reakcyjnej zawierającej kwasy i fosforyt dodawano mieszaninę mocznika z siarczanem(VI) wapnia, przy stosunku molowym $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ok. 10,5:1. Doświadczenia te odpowiadały pod względem sposobu dozowania reagentów i ich stosunków molowych, eksperymentowi 38. Oba procesy przebiegały łagodnie, bez wydzielania się jakiegokolwiek piany. Reakcje zachodziły prawdopodobnie znacznie wolniej niż w temperaturze 80°C. Otrzymane produkty nie posiadały gęstej konsystencji.

Nawozy NP z wymienionych doświadczeń charakteryzowały się wysoką zawartością fosforanów przyswajalnych co wynikało z wysokiego stopnia przereagowania fosforytu równego ok. 98%. Udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie był najwyższy (97,5%) w produkcie uzyskanym w temperaturze 80°C przy stosunku molowym $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ok. 10,5:1 (Rys. 53). Wzrost ilości mocznika w mieszaninie reakcyjnej spowodował obniżenie udział w produkcie tej formy fosforanów o ponad 10% (85,7%, Rys. 53).



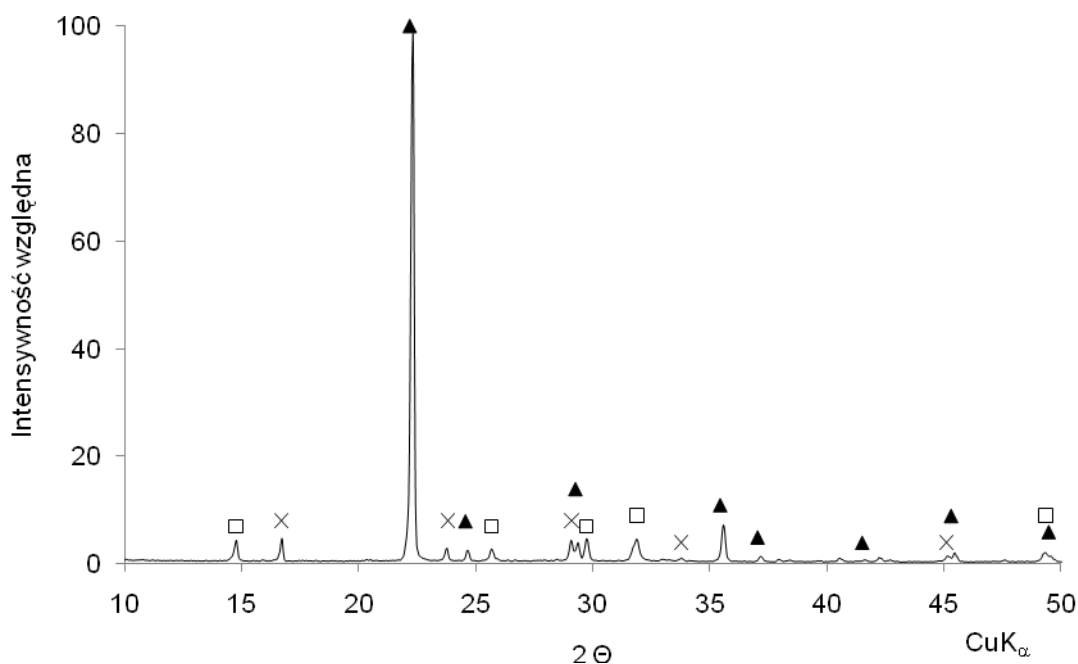
Rys. 53. Wpływ temperatury procesu na stopień rozkładu mocznika i stopień przereagowania fosforytu (doś. 38, 39, 40)

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrastał udział w nawozach azotu amonowego spowodowany rozkładem mocznika do amoniaku i

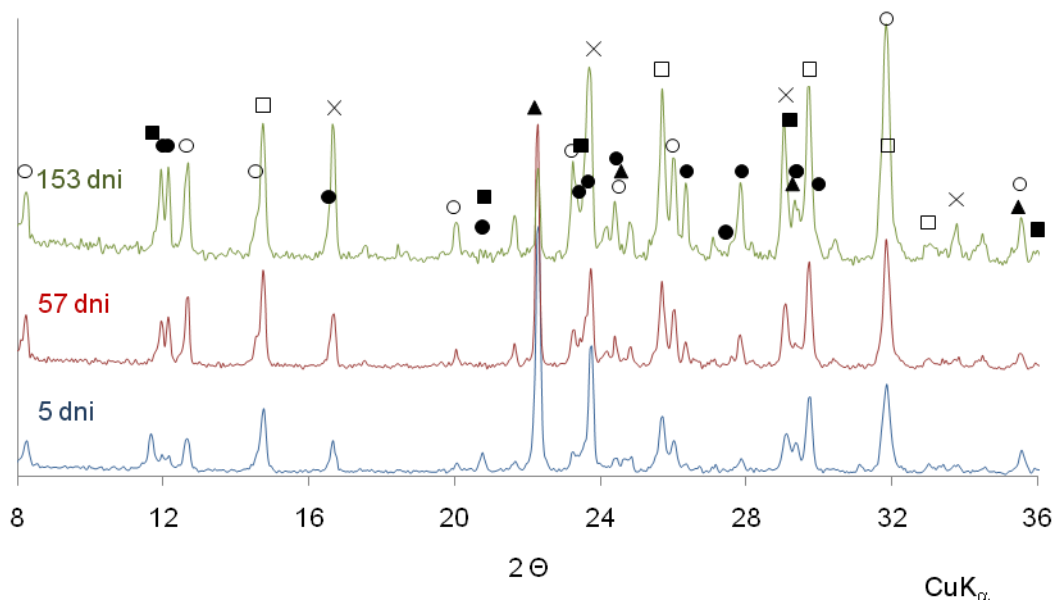
dwutlenku węgla. Wartość ta zmieniała się w zakresie od 2% do 10% (Tabela 25, Rys. 53). Użycie dwukrotnie większej ilości mocznika w procesie nie spowodowało wzrostu stopnia jego rozkładu (6,4%). W produkcie o najwyższej zawartości mocznika nie zidentyfikowano żadnych połączeń addycyjnych tego związku (Rys. 54). Potwierdziło to wyniki z wcześniej omawianych procesów (doś. 23,24,25), w których stosunek molowy mocznika do fosforytu wynosił 30,2:1. Produkty z wszystkich tych doświadczeń zawierały trzy fazy krystaliczne: fosforan(V) amonu, mocznik i uwodniony siarczan wapnia. Stwierdzono, że niższy stosunek molowy mocznika do fosforytu w mieszaninie reakcyjnej (15:1) sprzyjał tworzeniu adduktów mocznika. Produkty z takiej grupy doświadczeń zawierały oprócz fosforanu(V) amonu, mocznika, uwodnionego siarczanu(VI) wapnia także formy krystaliczne takich związków jak $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Ponadto obniżenie temperatury procesu wpłynęło korzystnie na utworzenie trzeciego połączenia adduktu mocznika, tzn. z kwasem fosforowym(V) (Rys. 55, Rys. 56 i Rys. 57).

Dobre wyniki uzyskano prowadząc doświadczenia w temperaturze poniżej 80°C. Była to temperatura wystarczająca do uzyskania wysokiego stopnia przereagowania fosforytu (co najmniej 98%) i stopnia rozkładu mocznika nie przekraczającego 3,5%. Ponadto uzyskane produkty były bogate w addukty mocznika, a stosunek w nich N:P₂O₅ wynosił 1.

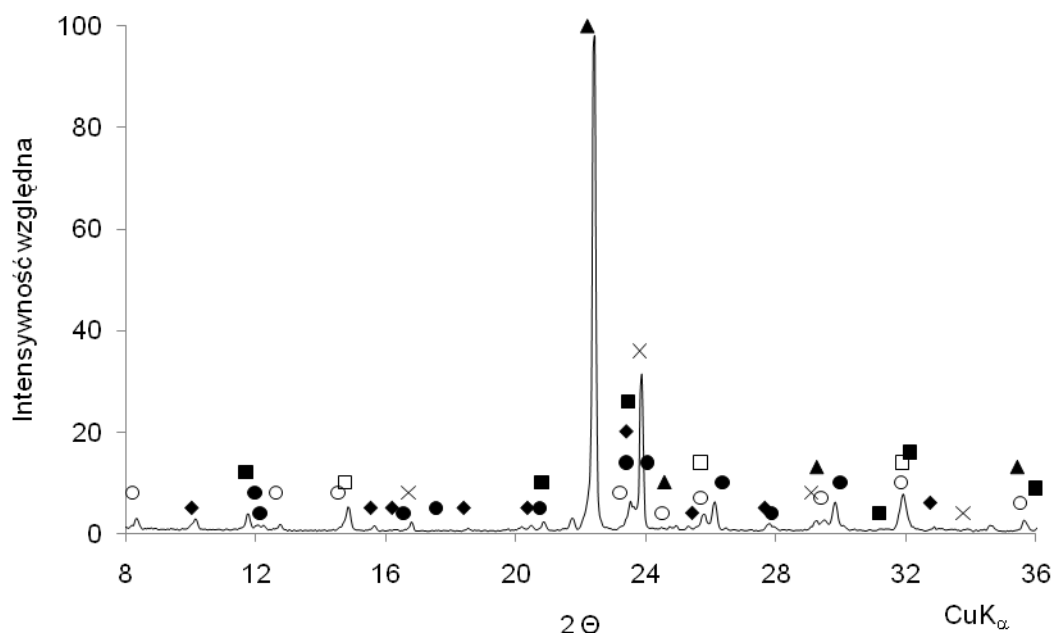
Zaobserwowano, że podczas magazynowania nawozu zmniejszała się w nim ilość mocznika, diwodoroortofosforanu(V) amonu i addukt mocznika z siarczanem(VI) wapnia, a zwiększała się ilość adduktu mocznika z diwodoroortofosforanu(V) wapnia (doś. 38). Mogło to wynikać z tzw. procesu dojrzewania nawozu, podczas którego mocznik wchodził w reakcję z innymi związkami, a jego addukt z $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z formy bezpostaciowej stopniowo przechodził w krystaliczną (Rys. 55).



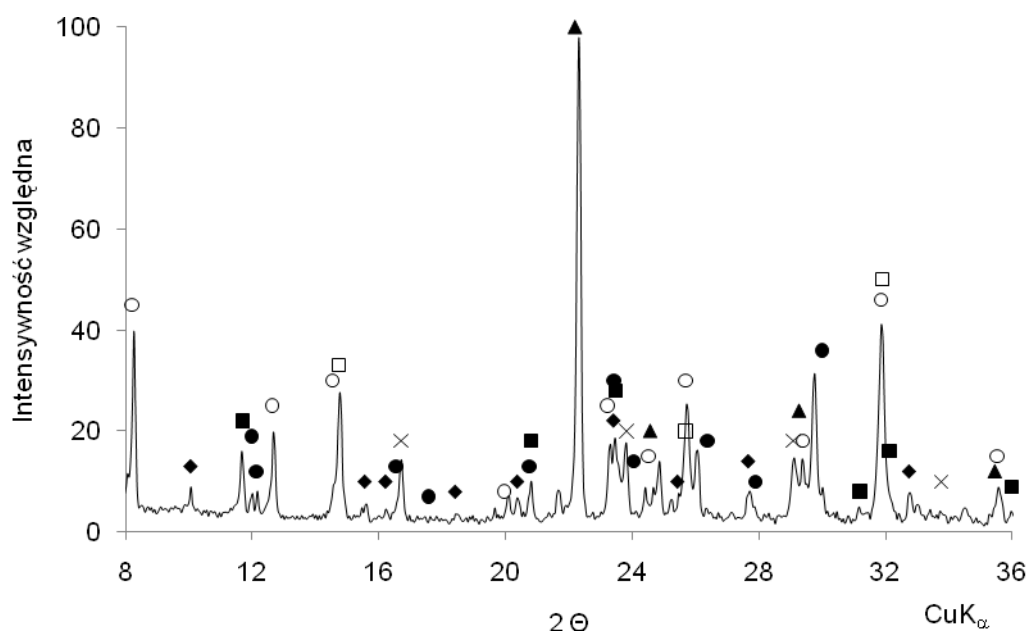
Rys. 54. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 36 (po 1 dniu): □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



Rys. 55. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 38 (po 5, 57 i 153 dniach): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ■ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Rys. 56. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 39 (po 13 dniach): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ■ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$



Rys. 57. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 40 (po 9 dniach): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ■ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

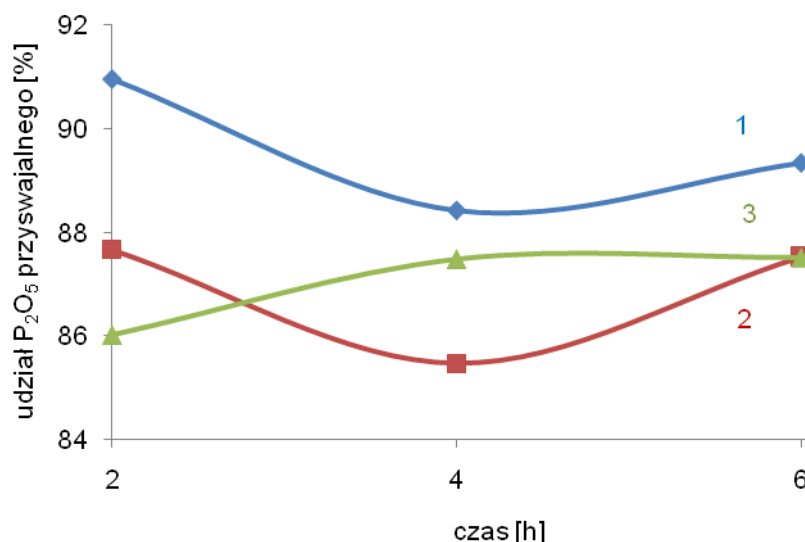
W ostatnich doświadczeniach piątej serii badań do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano fosfogips w postaci pulpy mocznikowo-fosfogipsowej o temperaturze

50°C zawierającej $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Tabela 25, doś. 41 i 42). Celem tych procesów było przetestowanie wpływu takiego sposobu dozowania mocznika na wzrost zawartości adduktu $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w produktach końcowych. W doświadczeniach tych, przy tych samych stosunkach molowych reagentów, zmieniano sposób dozowania mocznika z fosfogipsem. W próbie pierwszej dodawano cały mocznik z fosfogipsem w postaci pulpy, natomiast w doświadczeniu drugim tylko część mocznika wprowadzano w formie pulpy z fosfogipsem zachowując stosunek molowy tych substratów jak 4:1. Otrzymano produkty, które pod względem zawartości poszczególnych składników pokarmowych praktycznie się nie różniły. Zawartość poszczególnych form fosforanów wynosiła odpowiednio: całkowitych ok. 18,3% wag. P_2O_5 , przyswajalnych ok. 15,9% wag P_2O_5 (87,5% całkowitego) i rozpuszczalnych w wodzie ok. 15,2% wag. P_2O_5 (83,2% P_2O_5 całkowitego) (Tabela 25, Rys. 58 i Rys. 59). Całkowita zawartość azotu w tych nawozach wynosiła 12,1-14,2% wag. Stopień rozkładu mocznika był równy 3,9% w przypadku wprowadzania całego mocznika w postaci pulpy i 2,7% przy wprowadzaniu go dwoma strumieniami (Rys. 60).

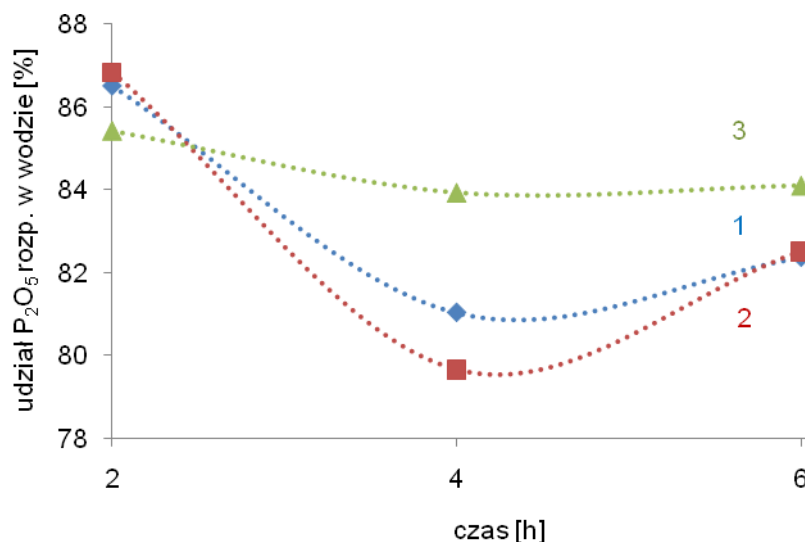
Zauważono pewne różnice w składzie fazowym wytworzonych nawozów. W produkcie z doświadczenia pierwszego dominującymi fazami był $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, z drugiego $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Te dwa ostatnie związki występowały także w nawozie pierwszym, ale w mniejszym udziale w stosunku do pozostałych faz (Rys. 61 i Rys. 62).

Doświadczenie 37 zrealizowano w taki sam sposób jak omówione powyżej doświadczenie 42, przy czym podwyższono o 33% ilość wprowadzonego mocznika i fosfogipsu. Spowodowało to wzrost stosunku azotu do P_2O_5 w produkcie do ok. 1,2 (poprzednio 0,9). Zwiększenie ilości dodanego mocznika i fosfogipsu nie wpłynęło na stopień rozkładu fosforytu. Całkowita zawartość fosforanów w produktach pośrednich w trakcie procesu wynosiła ok. 16,5% wag. P_2O_5 , fosforanów rozpuszczalnych w wodzie ok. 13,8% wag. P_2O_5 , a fosforanów przyswajalnych ok. 14,8% wag. P_2O_5 (Rys. 58 i Rys. 59, Tabela 25). Zawartość azotu całkowitego w tym nawozie wynosiła 17,4% wag., przy czym udział azotu amonowego był równy 3,5% (Rys. 60). Głównymi krystalicznymi fazami w tym produkcie był mocznik i półwodny siarczan(VI) wapnia. W znacznych ilościach występowały: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4$,

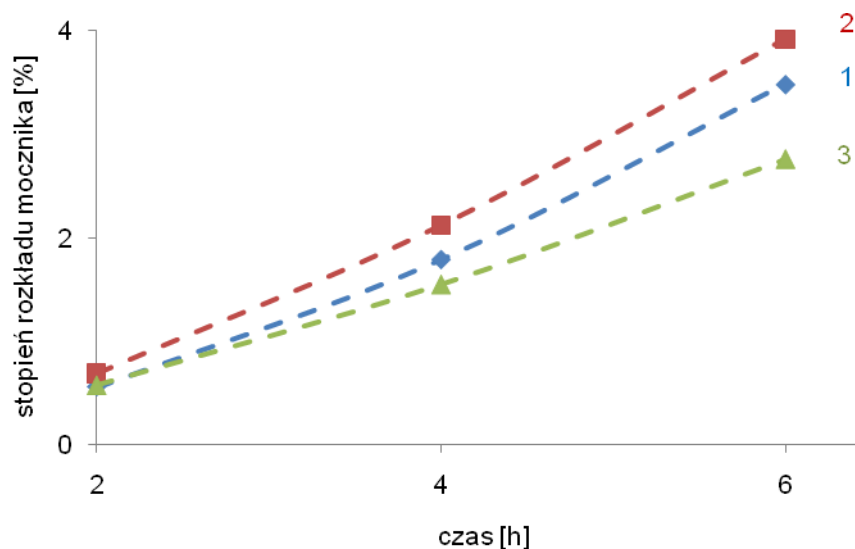
$\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, a w śladowych $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Rys. 63, Tabela 26).



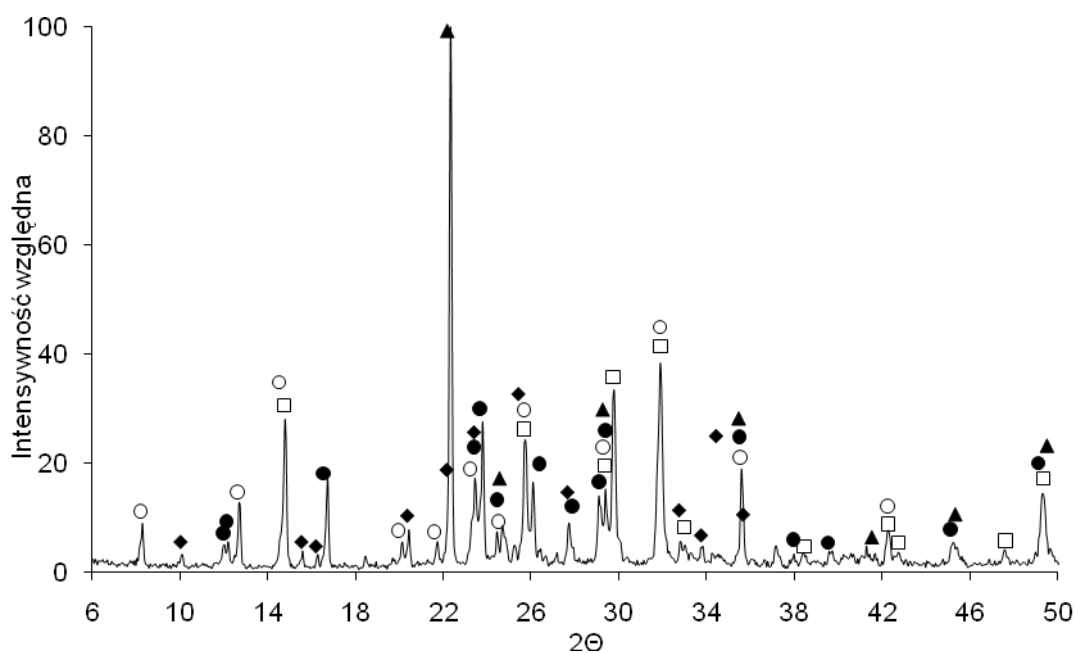
Rys. 58. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów, ilości dozowanego mocznika i fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział fosforanów przyswajalnych w pulpie: 1 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), 33% więcej mocznika i fosfogipsu (doś. 37), 2 - mocznik+fosfogips(50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 41), 3 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 42)



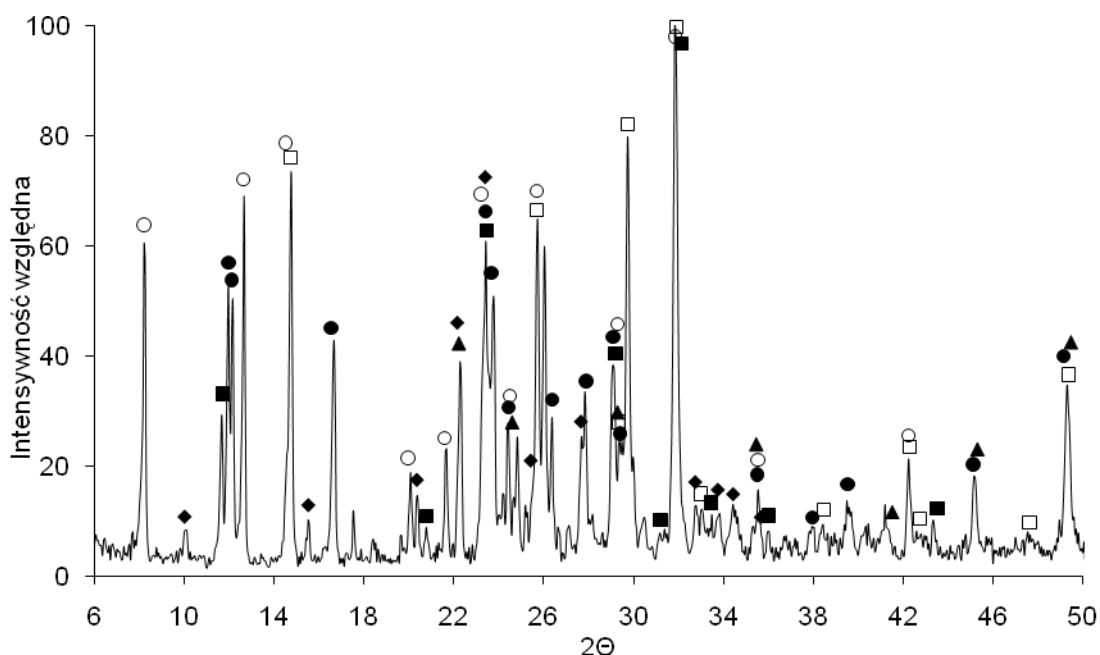
Rys. 59. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów, ilości dozowanego mocznika i fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w pulpie: 1 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), 33% więcej mocznika i fosfogipsu (doś. 37), 2 - mocznik+fosfogips(50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 41), 3 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 42)



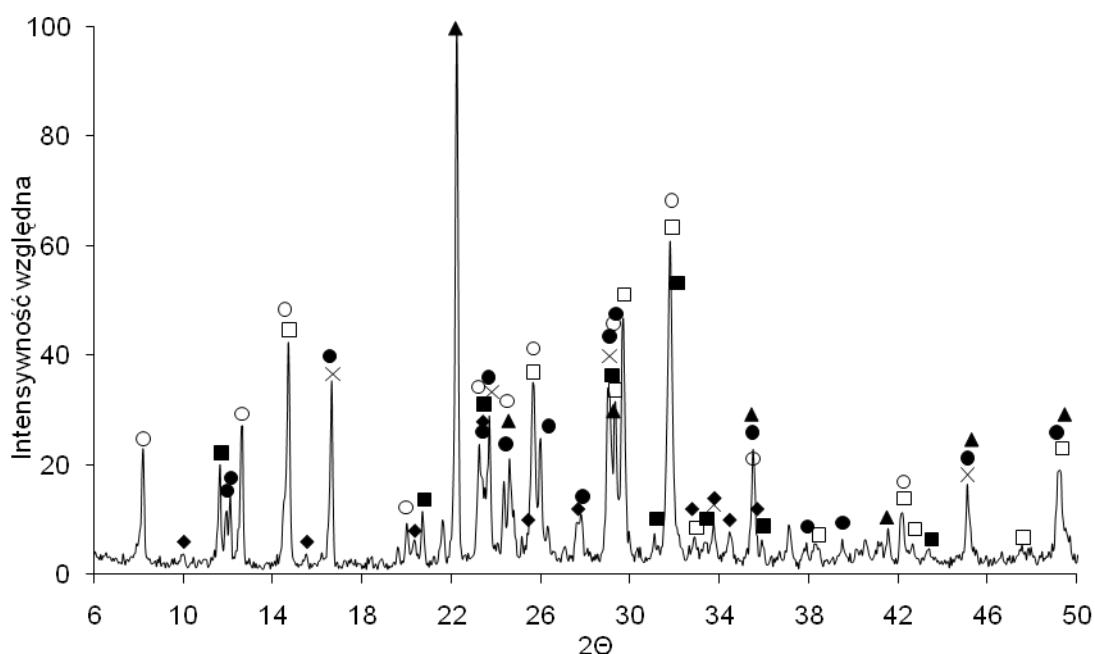
Rys. 60. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów, ilości dozowanego mocznika i fosfogipsu oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), 33% więcej mocznika i fosfogipsu (doś. 37), 2 - mocznik+fosfogips(50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 41), 3 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 42)



Rys. 61. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 41 (po 7 dniach przechowywania): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$



Rys. 62. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 42 (po 5 dniach przechowywania): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ■ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$



Rys. 63. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 37 (po 6 dniach przechowywania): ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ■ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Z pośród trzech powyżej omówionych eksperymentów na uwagę zasługuje nawóz NP otrzymany w doświadczeniu 42. Charakteryzował się on bowiem pod względem składu fazowego znacznym udziałem połączonych adduktów mocznika z $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ i CaSO_4 , a niewielkim wolnego mocznika. Jego wadą był jednak niski stosunek wagowy azotu do P_2O_5 poniżej 1:1.

W szóstej serii eksperymentów podwyższono o 10% sumaryczną liczbę moli kwasów na mol fosforytu w stosunku do serii piątej i zwiększono udział kwasu siarkowego(VI) w stosunku do fosforowego(V). Stosunek molowy $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ zmieniono więc z 1:1,5 na 1:0,4. Celem wprowadzonych zmian było uzyskanie wyższego stopnia rozkładu rudy fosforytowej. Ponadto w celu zwiększenia stosunku wagowego N: P_2O_5 w produktach do 1,6, a w jednym przypadku do 2 (doś. 45), w większości procesów tej serii stosunek molowy mocznika do fosforytu wynosił 1:20,2.

W badaniach wcześniejszych zauważono, że wprowadzenie do procesu dużej ilości mocznika uniemożliwiło w jednym przypadku (seria 5, doś. 26) otrzymanie produktu zawierającego mocznik związany w addukty, a w innym uzyskano nawóz, w którym występowały fazy odpowiadające $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (seria 3, doś. 18). Należy dodać, że sposób dozowania reagentów w eksperymencie 18 był taki sam jak w 26. Różna była natomiast ilość kwasów użytych do rozkładu fosforytu. W pierwszym wymienionym doświadczeniu stosunek molowy kwasów do fosforytu wynosi 7,4:1, a w drugim 10,1:1. Natomiast w szóstej serii eksperymentów był on równy 8,2:1.

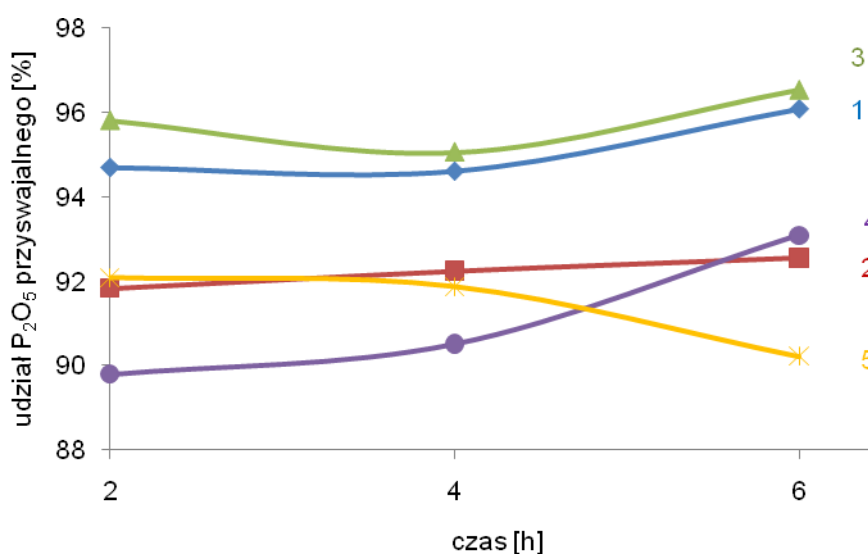
Eksperyment 43 (Tabela 27) przeprowadzono zachowując analogiczny sposób dozowania reagentów jak w doświadczeniu 18 i 26, tzn. do pulpy superfosfatowej wprowadzano po 1 h mocznik. W kolejnych procesach z serii szóstej dozowano dodatkowo fosfogips. Wprowadzano go do pulpy superfosfatowej w postaci sypkiej mieszaniny mechanicznej z mocznikiem (doś. 47) lub w postaci pulpy mocznikowo-fosfogipsowej o temperaturze 50°C o stosunku molowym $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jak 4:1 jednym strumieniem, a nadmiar mocznika w postaci sypkiej drugim (doś. 45, 46) lub tylko w postaci pulpy o stosunku molowym $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jak 15:1. Stosunek molowy $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w jednym z doświadczeń (doś. 45) podwyższono do 19:1.

Tabela 27 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria VI

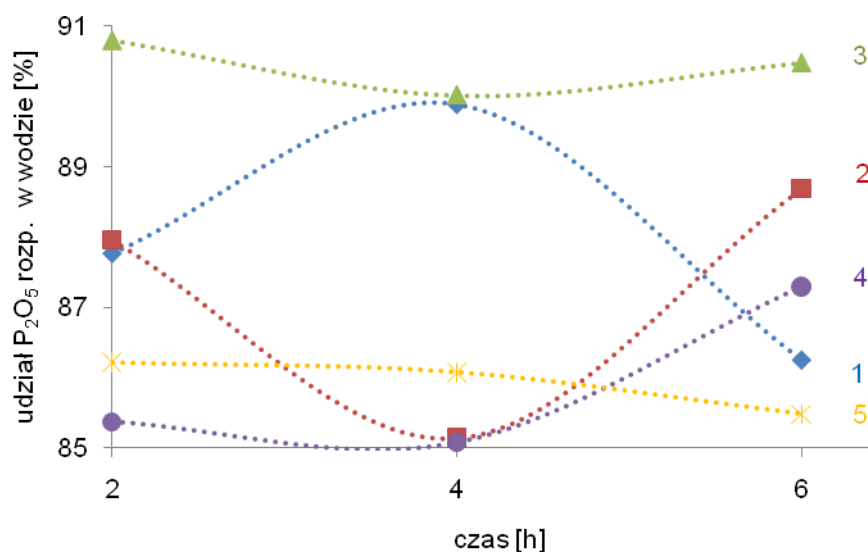
Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]										Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅					N				
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	
VI	43	2	12,36	11,70	94,69	10,85	87,77	0,12	0,61	20,17	99,39	12,48
		4	12,34	11,68	94,60	11,10	89,89	0,24	1,21	19,27	98,79	9,28
		6	12,59	12,10	96,09	10,86	86,25	0,45	2,32	18,87	97,68	7,73
	44	2	10,67	10,18	95,42	9,23	86,56	0,18	0,94	18,70	99,06	6,20
		4	10,63	9,99	93,92	8,82	82,97	0,49	2,57	18,43	97,43	4,36
		6	10,68	10,13	94,82	9,32	87,25	0,78	4,22	17,80	95,78	2,75
	45	2	10,09	9,27	91,83	8,87	87,96	0,16	0,82	19,85	99,18	9,52
		4	10,32	9,52	92,24	8,79	85,14	0,44	2,26	19,17	97,74	6,93
		6	9,92	9,18	92,56	8,79	88,68	0,73	3,75	18,84	96,25	4,53
	46	2	10,98	10,52	95,80	9,97	90,79	0,14	0,77	17,59	99,23	11,35
		4	11,15	10,60	95,05	10,03	90,02	0,39	2,15	17,78	97,85	9,79
		6	10,95	10,57	96,52	9,90	90,48	0,73	4,02	17,43	95,98	7,59
	47	2	11,92	10,71	89,80	10,18	85,37	0,09	0,58	15,68	99,42	15,62
		4	12,37	11,20	90,52	10,53	85,07	0,28	1,76	15,41	98,24	12,02
		6	12,32	11,47	93,09	10,76	87,29	0,51	3,21	15,27	96,79	10,24
	48	2	11,58	10,66	92,08	9,98	86,21	0,12	0,75	16,11	99,25	11,96
		4	11,63	10,69	91,87	10,01	86,07	0,38	2,35	15,73	97,65	10,29
		6	11,75	10,60	90,22	10,04	85,48	0,57	3,53	15,61	96,47	9,38

Najkorzystniejszym eksperymentem pod względem uzyskanego stopnia rozkładu fosforytu (96,5%, Rys. 64) oraz udziału w produktach fosforanów rozpuszczalnych w wodzie (90,5%, Rys. 65) okazał się proces, w którym mocznik wprowadzano dwoma strumieniami przy stosunku wagowym N:P₂O₅ w surowcach wynoszącym 1,5. Stwierdzono, że we wszystkich produktach z tej grupy doświadczeń stopień rozkładu mocznika był na niskim poziomie. Po 6 h procesu wahał się on od 2,3% (doś. 43) do 4% (doś. 46) (Rys. 66, Tabela 27).

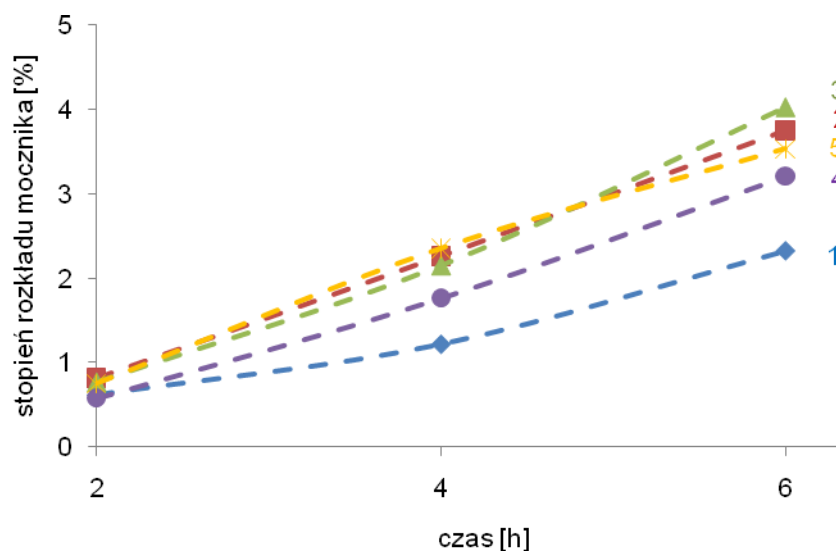
Wszystkie produkty z wymienionych procesów charakteryzowały się co najmniej 90% udziałem P₂O₅ przyswajalnego (Rys. 64). Zaobserwowano, że większy udział mocznika w nadawie spowodował oczywiście obniżenie udziału fosforanów przyswajalnych, rozpuszczalnych w wodzie odpowiednio z 96,5% i 90,5% (doś. 46) do 92,6% i 88,7% (doś. 45) (Rys. 64 i Rys. 65) oraz wolnych kwasów z 7,6 wag. P₂O₅ do 4,5% wag. P₂O₅ (Tabela 27).



Rys. 64. Wpływ sposobu dozowania reagentów, dodatku fosfogipsu, ilości zużytego mocznika oraz czasu reakcji na udział fosforanów przyswajalnych: 1 - mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), N/P₂O₅ = 1,5, doś. 43, 2 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), N/P₂O₅ = 2, doś. 45, 3 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), N/P₂O₅ = 1,5, doś. 46, 4 - mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), N/P₂O₅ = 1,5, doś. 47, 5 - mocznik+fosfogips (50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy), N/P₂O₅ = 1,5, doś. 48



Rys. 65. Wpływ sposobu dozowania reagentów, dodatku fosfogipsu, ilości zużytego mocznika oraz czasu reakcji na udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 43, 2 - mocznik+fosfogips ($50^\circ C$) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 2$, doś. 45, 3 - mocznik+fosfogips ($50^\circ C$) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 46, 4 - mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 47, 5 - mocznik+fosfogips ($50^\circ C$) po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 48



Rys. 66. Wpływ sposobu dozowania reagentów, dodatku fosfogipsu, ilości zużytego mocznika oraz czasu reakcji na rozkład mocznika: 1 - mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 43, 2 - mocznik+fosfogips ($50^\circ C$) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 2$, doś. 45, 3 - mocznik+fosfogips ($50^\circ C$) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 46, 4 - mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 47, 5 - mocznik+fosfogips ($50^\circ C$) po 1 h do (fosforyt+kwasy), $N/P_2O_5 = 1,5$, doś. 48

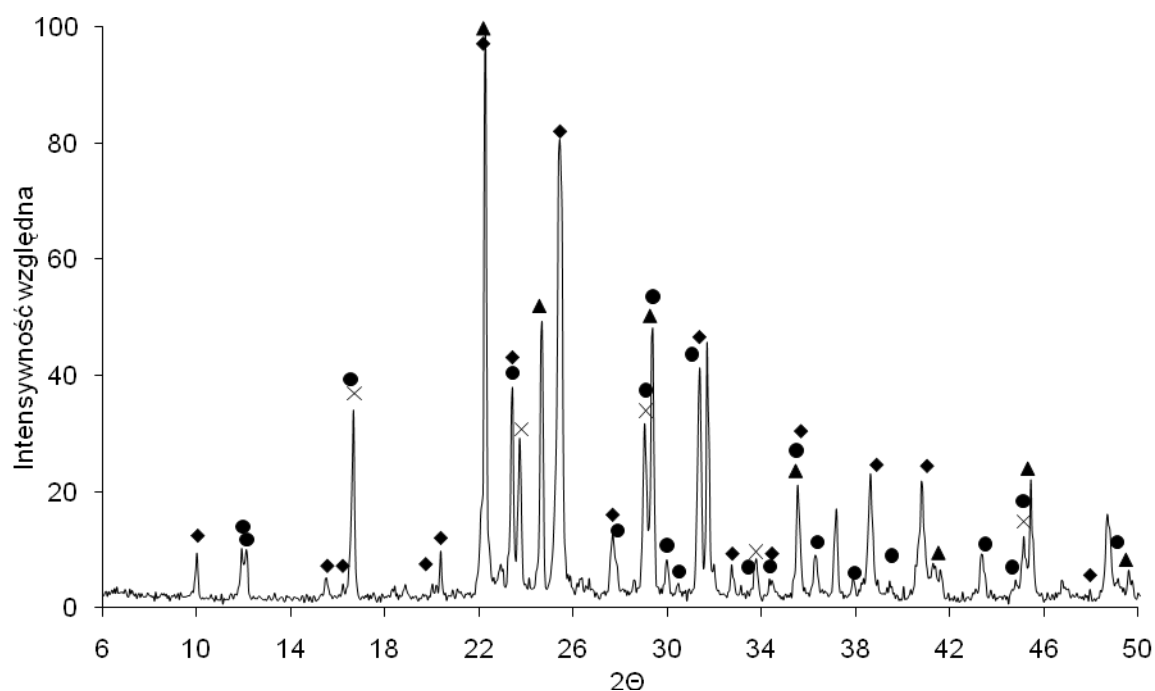
Rentgenowską analizą dyfrakcyjną wykazano obecność we wszystkich pięciu produktach z omawianych doświadczeń trzech faz krystalicznych: $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ oraz $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Tabela 28). We wszystkich przypadkach intensywność pików pochodzącego od mocznika była największa w stosunku do jego adduktów, poza produktem z doświadczenia 46, w którym relacja ta była odwrócona. Na Rys. 67 i Rys. 68 przedstawiono dyfraktogramy produktów z doświadczenia 46 i 43. Większość otrzymanych nawozów zawierała dodatkowo siarczan(VI) wapnia w postaci anhydrytu lub półwodzianu, a w próbkach uzyskanych w eksperymencie bez udziału fosfogipsu oraz przy najwyższym stosunku wagowym N:P₂O₅ w substratach wykazano obecność fosforanu amonu (Tabela 28).

Zdecydowanie najlepszym produktem z omawianych badań, zarówno pod względem właściwości fizykochemicznych jak i składu fazowego był nawóz NP 18-10,5, uzyskany w wyniku wprowadzania do pulpy superfosfatowej mocznika w formie pulpy o stosunku molowym mocznika do fosfogipsu 4:1, a nadmiaru mocznika w postaci sypkiej (doś. 46).

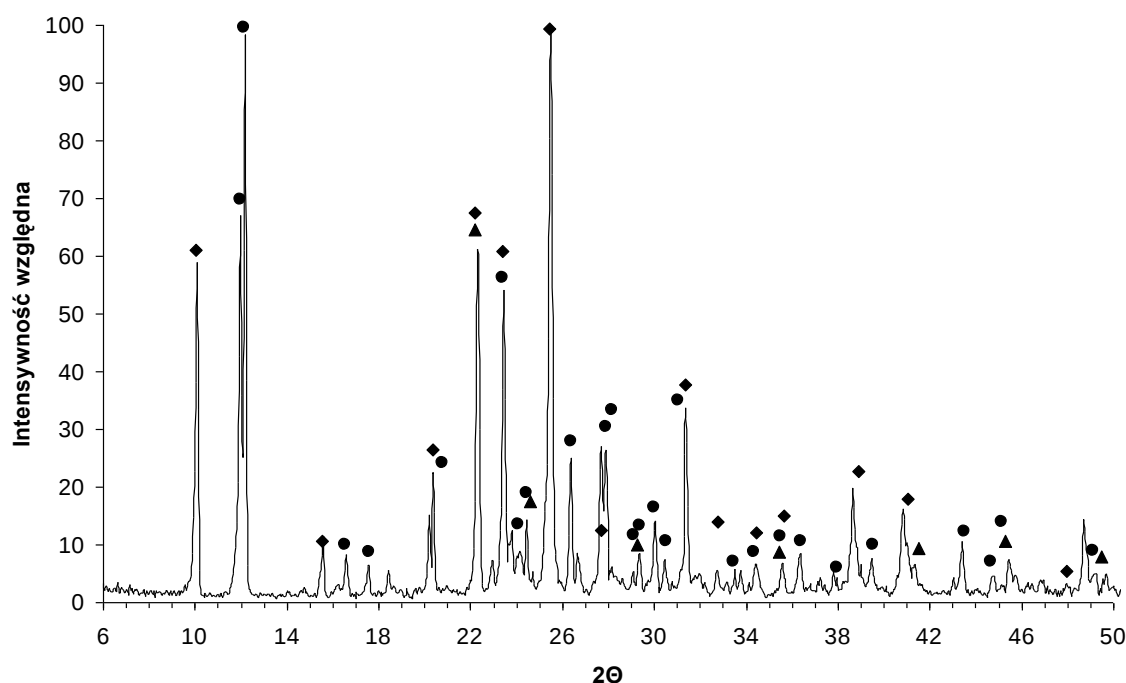
Tabela 28 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria VI

Numer serii	Numer doś.	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Czas magazynowania [dni]
VI	43			* / Δ	Δ	o	Δ	3
				* / Δ	Δ	o	Δ	73
	44	o / *		*		o		8
		o / *		*		o		66
	45	* / Δ	Δ	*	*	o	Δ	2
		* / Δ	Δ	*	*	o	Δ	50
	46				o	* / Δ	o	5
					o	* / Δ	o	71
	47	⌘			*	o	*	4
		⌘			*	o	*	45
	48	⌘			*	o	*	6
		⌘			*	o	*	44

o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, ⌘ - śladowa faza



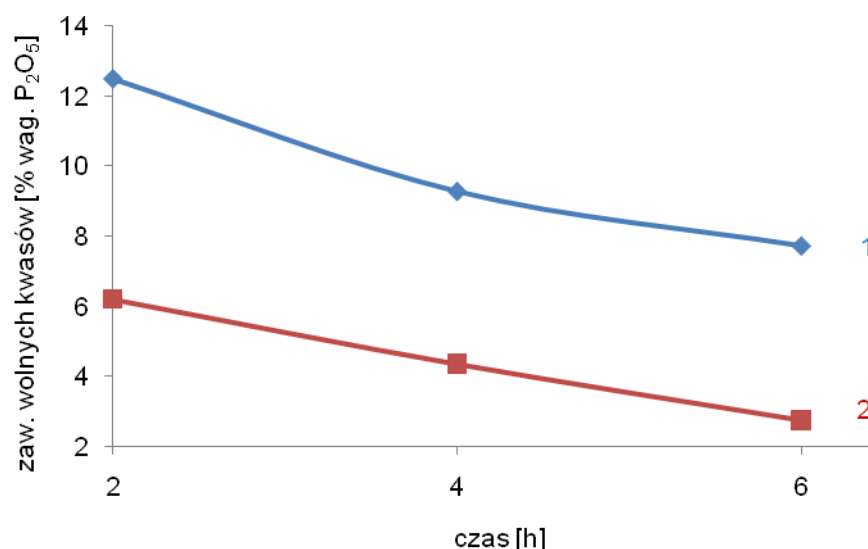
Rys. 67. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 43 (po 3 dniach przechowywania): ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$



Rys. 68. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 46 (po 5 dniach przechowywania): ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Celem realizacji jednego z doświadczeń serii szóstej (doś. 44) było określenie wpływu dodatku magnezytu na przebieg procesu i właściwości produktu. Udział w nawozie NP przyswajalnych fosforanów wynosił ok. 95% (zawartość 10,1% wag. P_2O_5), a rozpuszczalnych w wodzie 87% (zawartość 9,3% wag. P_2O_5). Zawartość fosforanów całkowitych w tym produkcie wynosiła 10,7% wag. P_2O_5 , a azotu całkowitego - 18,8% wag. (Tabela 27). Stopień rozkładu mocznika po 6 godzinach reakcji osiągnął 4,2%. Zawartość wolnych kwasów w produktach spadała w trakcie procesu z 6,2% (po 2 h reakcji) do 2,8% (po 6 h reakcji). Stwierdzono, że obecność magnezytu wpłynęła na obniżenie zawartości w pulpach wolnych kwasów w stosunku do eksperymentu bez jego udziału średnio o 5,4% (Rys. 69). Potwierdziło to wyniki wcześniejszych badań, w których jednym z substratów był magnezyt.

Analiza składu fazowego wykazała, że w produkcie uzyskanym w tym doświadczeniu głównymi fazami były: mocznik oraz siarczan(VI) wapnia. Zauważono także obecność średnich ilości $NH_4H_2PO_4$. Nie wykryto żadnych faz odpowiadających adduktom mocznika (Tabela 28).



Rys. 69. Wpływ obecności magnezytu oraz czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów w pulpie nawozowej: 1-proces bez udziału magnezytu, doś. 43, 2 - proces z udziałem magnezytu, doś. 44

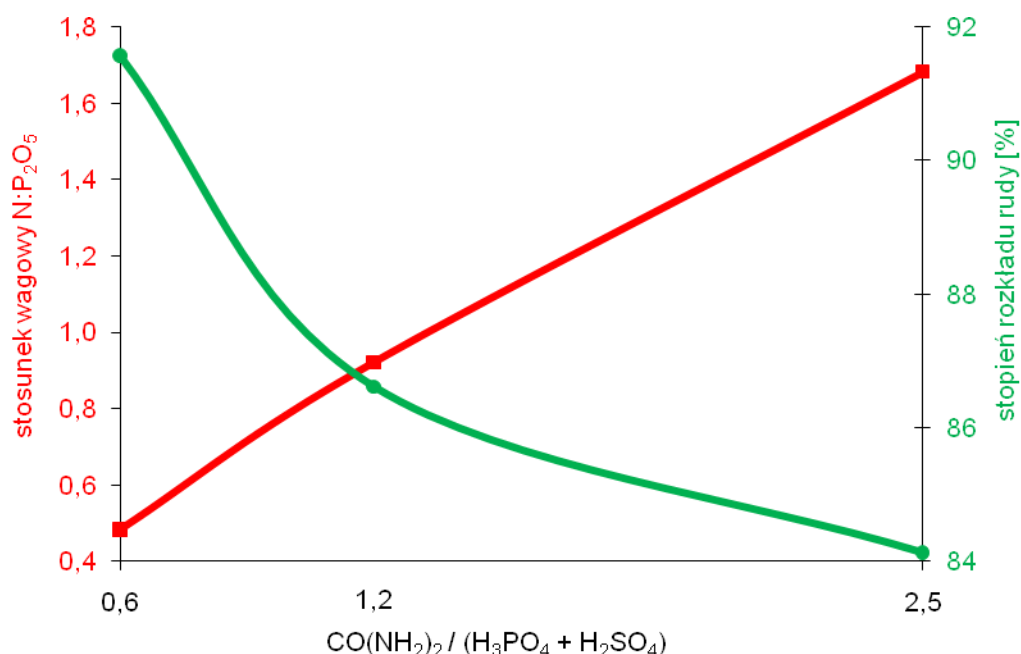
Produkty nawozowe otrzymane w doświadczeniach z serii szóstej cechowała niewielka zawartość fosforanów nieprzyswajalnych. Udział tej formy fosforanów wynosił 3,5-10%. Świadczyło to o wysokim stopniu rozkładu fosforytu. Stosunek wagowy azotu do P_2O_5 był w nich wysoki i mieścił się w zakresie od 1,4:1 (doś. 47) do 2:1 (doś. 45). Produkt o najlepszych właściwościach uzyskano, jak już wspomniano, w wyniku przeprowadzenia eksperymentu 46. Nawóz ten otrzymano poprzez wprowadzanie do pulpy superfosfatowej mocznika w formie pulpy o temperaturze $50^{\circ}C$, o stosunku molowym mocznika do fosfogipsu jak 4:1, zawierającej już $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$ i nadmiaru mocznika w postaci sypkiej. Otrzymano w ten sposób produkt NP 18-10,5. Stwierdzono, że zastąpienie większej części kwasu fosforowego(V) siarkowym(VI) wpłynęło na zmianę składu fazowego produktu. Nie zidentyfikowano w nich fazy odpowiadającej $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$. W produktach doświadczeń serii szóstej występował fosforan(V) mocznika oraz czteromocznikan siarczanu(VI) wapnia. W nawozach pojawiał się również bezwodny lub półwodny siarczan(VI) wapnia, a w niektórych fosforan(V) amonu. Obecność tego ostatniego związku związana była z rozkładem mocznika, który wynosił maksymalnie 4,2% (Rys. 66).

W ostatniej serii sprawdzano warunki otrzymywania pulpy nawozowej typu NP przy najniższym stosunku molowym sumy kwasów do surowca fosforowego, wynoszącym 6,1 mola/mol fosforytu. Stosunek molowy H_3PO_4 do H_2SO_4 pozostawiono na poziomie odpowiadającej poprzedniej serii, tzn. 1:0,4. Stosunek molowy mocznika do sumy kwasów zmieniano w poszczególnych próbach od 0,7-2,5:1, w celu określenia jego wpływu na stopień rozkładu rudy fosforytowej i stosunek azotu do P_2O_5 w produktach. Mocznik dozowano do pulpy uzyskanej w wyniku rozkładu surowca fosforowego mieszaniną kwasów siarkowego(VI) i fosforowego(V). Rezultaty badań zestawiono w Tabeli 29.

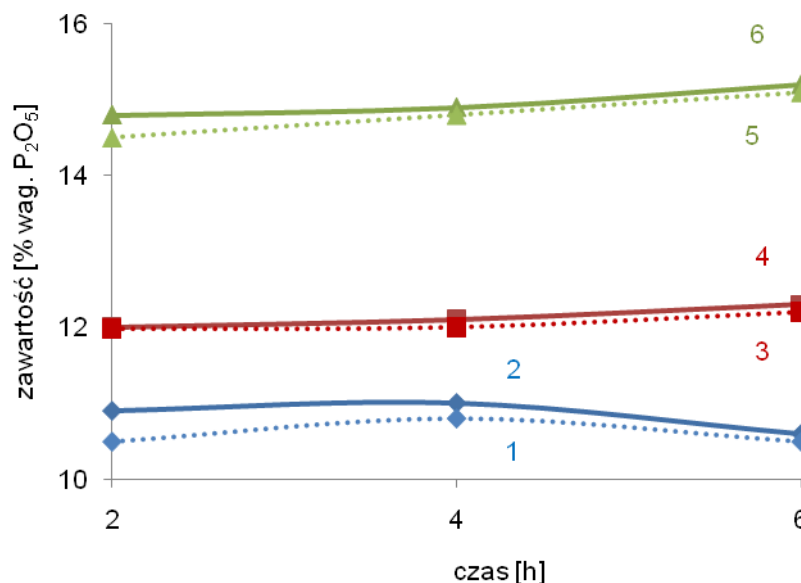
Tabela 29 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria VII

Nr serii	Nr doś.	Zawartość [%wag.]/udział [%]										
		Czas poboru próby	P ₂ O ₅					N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
			całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
				[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	
VII	49	2	12,40	10,90	87,90	10,50	84,68	0,14	0,79	17,90	99,21	6,27
		4	12,50	11,00	88,00	10,80	86,40	0,37	2,07	17,70	97,93	3,83
		6	12,60	10,60	84,13	10,50	83,33	0,64	3,59	17,20	96,41	1,88
	50	2	13,20	12,00	90,91	11,98	90,76	0,30	2,66	11,00	97,34	7,29
		4	13,90	12,10	87,05	12,00	86,33	0,80	7,13	10,40	92,87	6,95
		6	14,20	12,30	86,62	12,20	85,92	1,14	10,07	10,20	89,93	6,26
	51	2	16,10	14,80	91,93	14,50	90,06	0,24	3,86	6,01	96,14	8,53
		4	16,30	14,90	91,41	14,80	90,80	0,77	11,16	6,12	88,84	8,61
		6	16,60	15,20	91,57	15,10	90,96	1,56	21,23	5,79	78,77	8,45

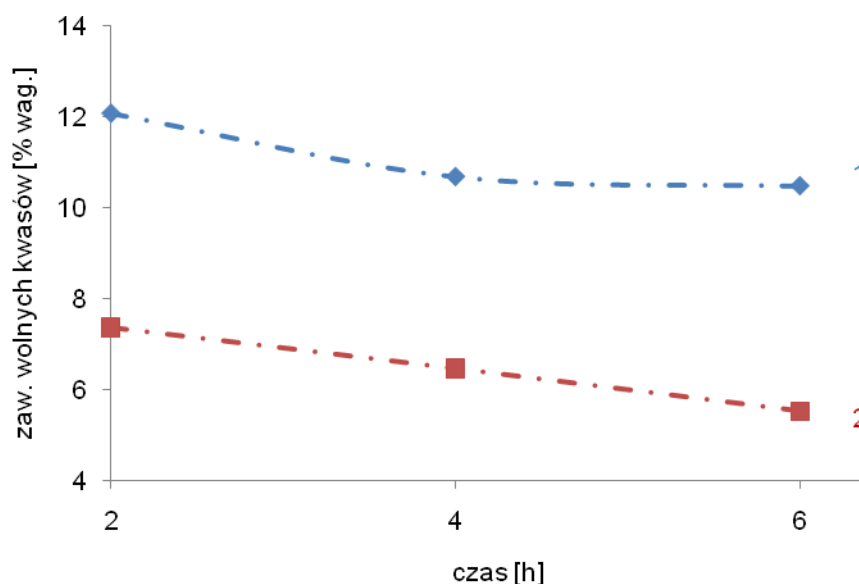
Wzrost ilości dodawanego mocznika w mieszaninie substratów powodował obniżenie stopnia rozkładu rudy od 91,6% (doś. 51) do 84,1% (doś. 49), analogicznie jak w serii piątej (doś. 31-33), oraz podwyższenie, tak jak oczekiwano, stosunku azotu do fosforu w produkcie do 1,4:1 (Rys. 70). Zawartości poszczególnych form fosforanów w pulpach w czasie trwania reakcji zmieniały się w niewielkim zakresie - poniżej 1% (Rys. 71, Tabela 29). Całkowita zawartość azotu zależała od składu mieszaniny reakcyjnej i mieściła się w przedziale 6,2 - 18% wag. N. Udział azotu amonowego w nawozach był wysoki i sięgał nawet 20% gdy zawartość azotu całkowitego w produkcie była najniższa (7,4% wag. N). Zawartość wolnych kwasów w nawozach, z tej serii doświadczeń, była niższa w porównaniu z doświadczeniami 31-33 z serii piątej (stosunek molowy $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:1,5$) i obniżała się w trakcie trwania procesu od 8,5% do nawet 21% (Rys. 72, Tabela 29). Było to spowodowane większą reaktywnością kwasu siarkowego(VI) niż fosforowego(V) w stosunku do fosforytu.



Rys. 70. Wpływ stosunku molowego mocznika do sumy H_2SO_4 i H_3PO_4 w nadawie na stosunek wagowy N:P₂O₅ w produktach oraz stopień rozkładu fosforytu (doś. 49 - 51)



Rys. 71. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na zawartość fosforanów przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie: 1 - P_2O_5 rozp. w wodzie, $CO(NH_2)_2/(H_3PO_4+H_2SO_4) = 2,5$, doś. 49, 2 - P_2O_5 przysw., $CO(NH_2)_2/(H_3PO_4+H_2SO_4) = 2,5$, doś. 49, 3 - P_2O_5 rozp. w wodzie, $CO(NH_2)_2/(H_3PO_4+H_2SO_4) = 1,2$, doś. 50, 4 - P_2O_5 przysw., $CO(NH_2)_2/(H_3PO_4+H_2SO_4) = 1,2$, doś. 50, 5 - P_2O_5 rozp. w wodzie, $CO(NH_2)_2/(H_3PO_4+H_2SO_4) = 0,6$, doś. 51, 6 - P_2O_5 przysw., $CO(NH_2)_2/(H_3PO_4+H_2SO_4) = 0,6$, doś. 51



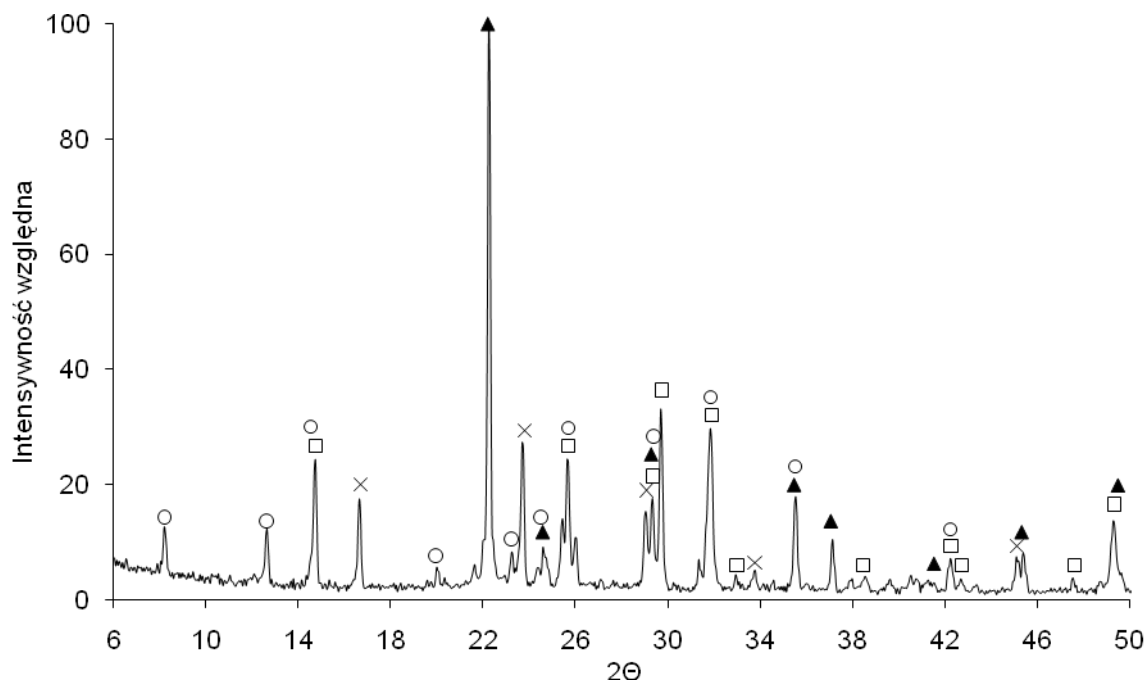
Rys. 72. Wpływ czasu reakcji i stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do fosforowego(V) na zawartość wolnych kwasów w mieszaninie reakcyjnej: 1 - $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:1,5$, seria V, średnia z doś. 31-33, 2 - $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:0,35$, seria VII, średnia z doś. 49-51

Metodą rentgenowskiej analizy wykazano, że wraz ze wzrostem ilości mocznika w mieszaninie surowców wzrastała jego ilość w wysuszonym produkcie (Tabela 30). Natomiast udział fazy odpowiadającej fosforanowi mocznika był odwrotnie proporcjonalny i wraz ze wzrostem jego udziału w nadawie spadał. W przypadku doświadczenia, w którym ilość $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ była średnia (stosunek molowy mocznika do sumy kwasów w nadawie 1,3) obecne były w nawozie addukty mocznika z $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, H_3PO_4 i CaSO_4 . W przypadku pozostałych dwóch doświadczeń (doś. 49 i 51) nie odnotowano obecności tego ostatniego w nawozie. We wszystkich produktach występował $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Rys. 73 i Rys. 74).

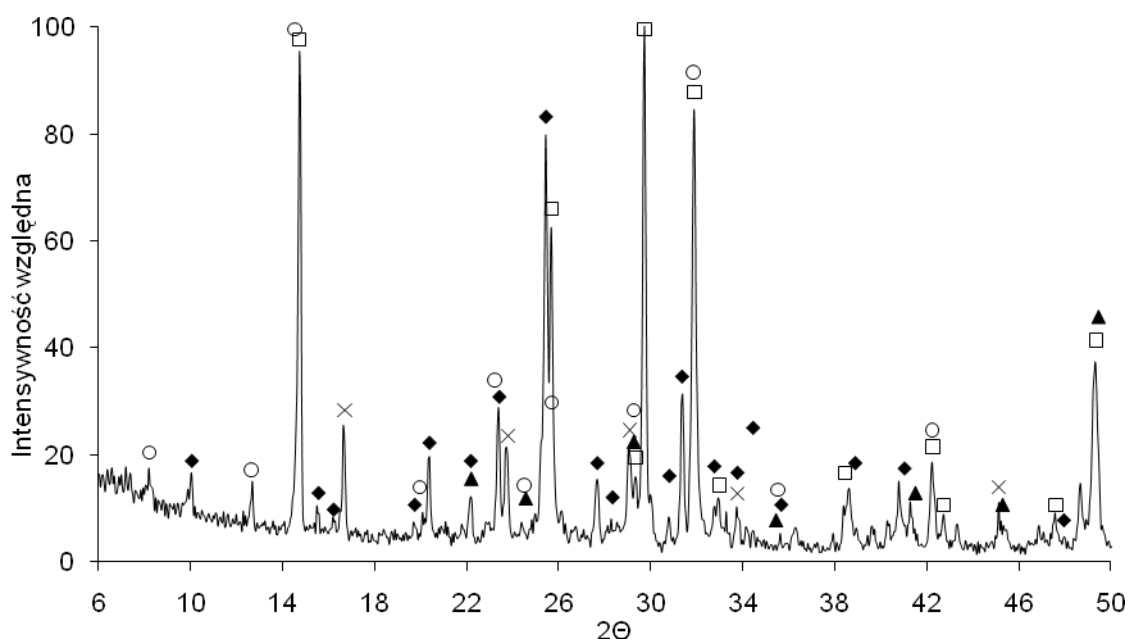
Tabela 30 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria VII

Numer serii	Numer doś.	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Czas magazynowania [dni]
VII	49	*	Δ	Δ		o		2
		*	*	*	⌘	o	*	37
		*		*	* / Δ	o	Δ	158
	50	*	Δ	*	Δ	o	*	4
		o	*	Δ	⌘	*	Δ	30
		*	*	Δ	⌘		o	154
	51	o	*	*		Δ	*	8
		o	*	* / Δ		⌘	* / Δ	24
		o	*	Δ			*	148

o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, ⌘ - śladowa faza



Rys. 73. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 49 (po 2 dniach przechowywania): $\square$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\blacktriangle$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\circ$ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$



Rys. 74. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 51 (po 8 dniach): $\circ$ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\square$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\blacktriangle$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\blacklozenge$ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Analizując produkty z siódmej serii doświadczeń nie można wytypować produktu, który zarówno pod względem składu fazowego jak i chemicznego byłby najlepszy. Wysoki stopień przereagowania uzyskano w nawozie z doświadczenia o najniższym udziale mocznika w substratach, jednak zarówno uzyskana formuła nawozu NP 7-15, jak i wysoki stopień rozkładu mocznika (powyżej 21%) czynią ten produkt nieatrakcyjnym. Pozostałe nawozy, pomimo wysokiego stosunku wagowego azotu do fosforu, zawierały duży udział nieprzyswajalnych dla roślin form fosforanów (co najmniej 15%).

9.2.2. Otrzymywanie pulp nawozowych typu NP w sposób półciągły i ciągły

Kolejnym krokiem w badaniach dotyczących otrzymywania nawozu NP z wykorzystaniem mocznika było przeprowadzenie procesów w sposób półciągły i ciągły, a nie jak wcześniej periodyczny.

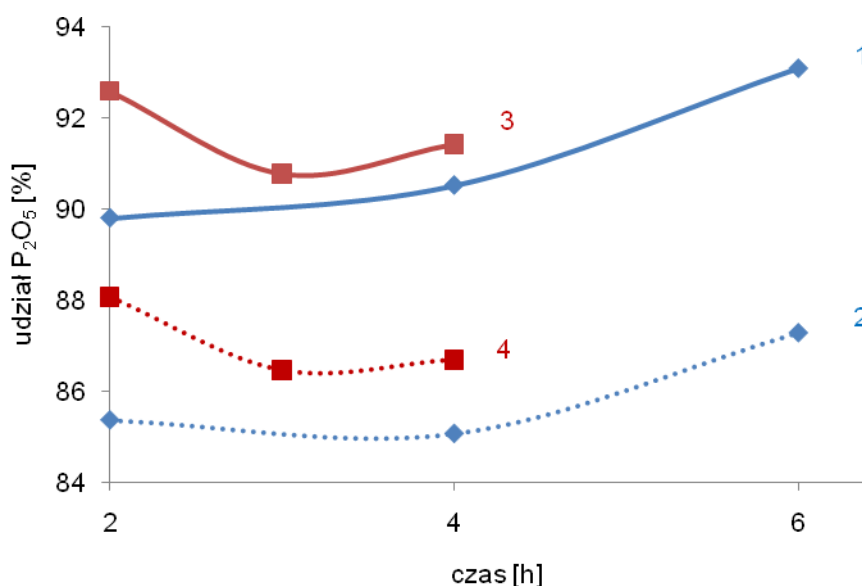
Realizując doświadczenia w sposób zbliżony do ciągłego postępowano następująco: do wytworzonej pulpy nawozowej NP wprowadzano w sposób ciągły surowce w dwóch strumieniach. Strumień ciekły był mieszaniną kwasu siarkowego(VI), fosforowego(V) oraz wody. Strumień stałych surowców stanowiła mechaniczna mieszanina mocznika, fosfogipsu i rudy. Pulpę NP otrzymywano metodą periodyczną dozując, do mieszaniny zawierającej głównie diwodoroortofosforan(V) wapnia i siarczan(VI) wapnia, mocznik i fosfogips. Związki wapnia były produktami rozkładu fosforytu kwasem siarkowym(VI) i fosforowym(V) (punkt 8.2.2.).

Do przeprowadzenia eksperymentów w sposób półciągły wytypowano doświadczenia, z których sposobem periodycznym uzyskano produkty o dobrych właściwościach fizykochemicznych i pożądanym składzie fazowym. Pierwsze z doświadczeń było odpowiednikiem procesu periodycznego (doś. 47, Tabela 27), w którym mocznik z fosfogipsem do reaktora dozowano w postaci suchej mieszaniny zachowując stosunek molowy $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jak 1:2,1:6,1:20,2:1,8. W drugim eksperymencie zachowano stosunek molowy kwasów do fosforytu. Zwiększono natomiast o 30% ilość dozowanego mocznika, a o 33% obniżono ilość wprowadzanego fosfogipsu. Zastosowano również inny sposób dodawania mocznika i fosfogipsu. Mocznik dozowano dwoma strumieniami: w

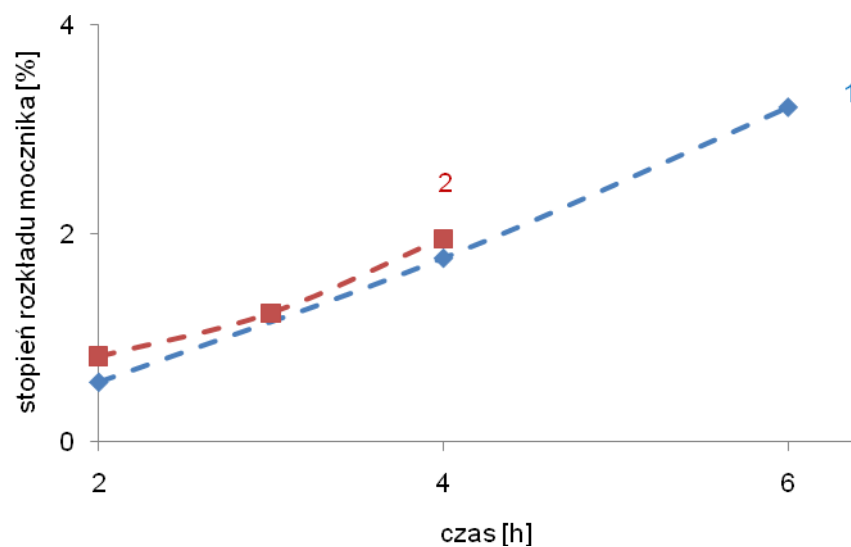
postaci pulpy mocznikowo-fosfogipsowej o temperaturze 50°C i stosunku molowym składników jak 4:1 oraz pozostały mocznik w postaci stałej. W procesie trzecim zmieniono w stosunku do pierwszego stosunek molowy $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ z 1:0,4 na 1:1,8 oraz sposób dozowania $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na zastosowany w eksperymencie drugim (odpowiednik doś. 37, Tabela 25).

Pozostałe doświadczenia sposobem półciągłym i jedno ciągłym realizowano zachowując stały stosunek molowy fosforytu do H_3PO_4 i H_2SO_4 jak 1:1,7:4,6. Dodawano natomiast różne ilości mocznika (11,6-20,2 mola/mol fosforytu) oraz fosfogipsu (0,4-0,8 mola/mol fosforytu).

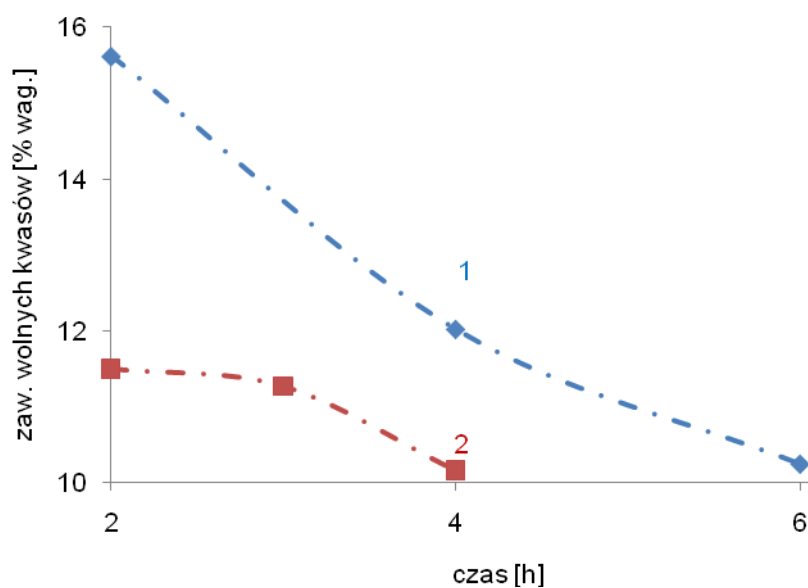
Porównując rezultaty uzyskane z doświadczenia pierwszego realizowanego sposobem półciągłym (doś. 1, Tabela 31) w stosunku do prowadzonego metodą periodyczną (doś. 47, Tabela 27), wykazano pozytywny wpływ sposobu prowadzenia procesu na zawartość składników odżywczych w produktach. Udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów w produktach był zbliżony i wynosił w obu przypadkach odpowiednio ok. 90,5% i 86% (Rys. 75). Stopień rozkładu mocznika obniżył się z 3% (doś. 47) do 2% (Rys. 76). Stężenie wolnych kwasów w pulpie reakcyjnej w trakcie procesu utrzymywało się na poziomie 10-11% wag. P_2O_5 i było niższe niż w warunkach doświadczenia periodycznego (Rys. 77).



Rys. 75. Wpływ sposobu prowadzenia doświadczeń oraz czasu reakcji na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie fosforanów: 1 - P_2O_5 przyswajalne, sposób periodyczny, doś. 47, 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób periodyczny, doś. 47, 3 - P_2O_5 przyswajalne, sposób półciągły, doś. 1, 4 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób półciągły, doś. 1



Rys. 76. Wpływ sposobu prowadzenia doświadczeń oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - sposób periodyczny, doś. 47, 2 - sposób półciągły, doś. 1



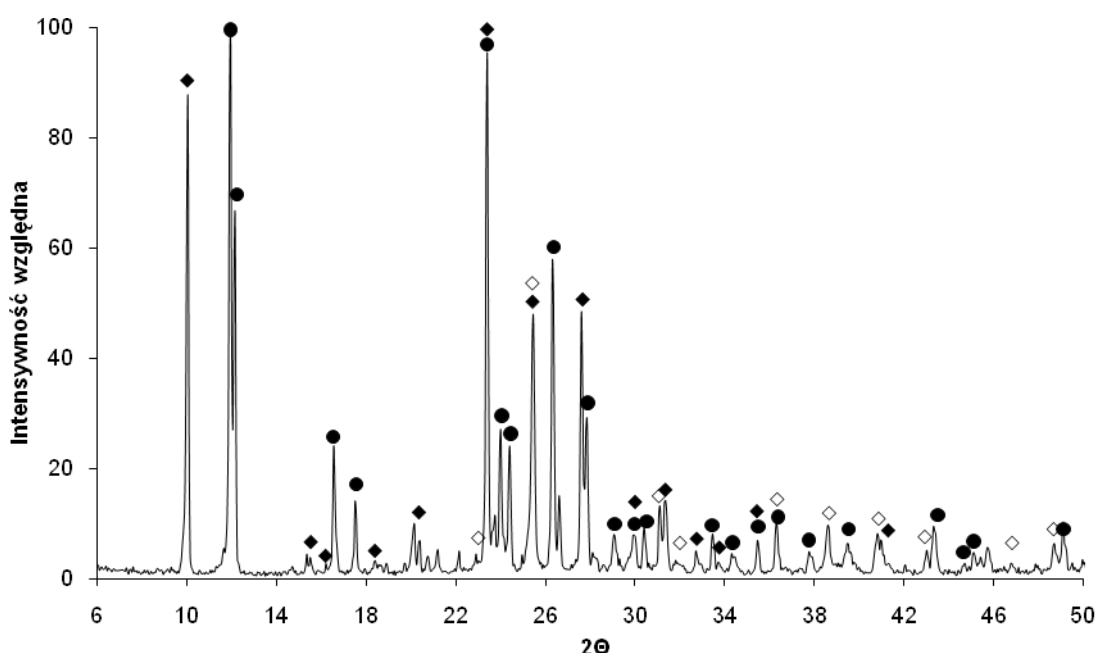
Rys. 77. Wpływ sposobu prowadzenia doświadczeń oraz czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów w pulpie: 1 - sposób periodyczny, doś. 47, 2 - sposób półciągły, doś. 1

Tabela 31. Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozów NP otrzymanych w procesie półciągłym i ciągłym

Nr doś.	Czas reakcji [h]	zawartość [%wag.] / udział [%]									
		P ₂ O ₅					N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
			[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	
1	2	11,47	10,62	92,59	10,10	88,07	0,23	1,24	18,15	98,76	11,27
	3	10,92	9,91	90,77	9,44	86,46	0,15	0,79	18,40	99,21	11,50
	4	11,43	10,45	91,42	9,91	86,69	0,35	1,95	17,74	98,05	10,16
2	2	10,38	10,22	98,46	10,1	97,30	0,39	1,99	19,24	98,01	12,39
	4	10,61	10,17	95,85	8,92	84,07	0,76	4,01	18,2	95,99	8,84
	6	10,99	10,62	96,63	10,44	95,00	1,77	8,54	18,96	91,46	6,32
3	2	16,46	14,34	87,16	13,73	83,40	0,16	0,92	17,30	99,08	5,19
	3	16,92	13,42	79,35	12,86	76,04	0,22	1,36	15,87	98,64	5,72
	4	17,03	13,70	80,43	13,13	77,11	0,36	2,17	16,39	97,83	5,53
4	2	12,36	11,93	96,52	10,83	87,62	0,28	2,28	11,82	97,72	12,43
	3	12,76	12,45	97,57	11,10	86,99	0,32	2,33	13,22	97,67	10,18
	4	12,82	12,26	95,63	11,11	86,66	0,93	6,50	13,42	93,50	8,86
5	2	11,70	11,05	94,44	10,84	92,65	0,32	1,88	16,51	98,12	11,06
	3	11,95	11,12	93,05	10,30	86,19	1,17	6,70	16,30	93,30	7,68
	4	12,41	11,53	92,91	10,39	83,72	1,37	8,08	15,58	91,92	6,96
6	2	10,98	9,87	89,89	7,94	72,31	0,34	1,94	17,35	98,06	9,42
	3	11,34	10,11	89,15	8,21	72,40	0,49	2,32	20,56	97,68	7,76
	4	11,82	10,52	89,00	8,60	72,76	0,60	2,87	20,18	97,13	8,49
7	2	11,09	9,95	89,72	9,27	83,59	0,41	2,14	18,72	97,86	7,10
	3	10,05	9,55	95,02	8,60	85,57	0,56	3,10	17,50	96,90	7,63

Nr doś.	Czas reakcji [h]	zawartość [%wag.] / udział [%]									
		P ₂ O ₅					N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		całkowite [% wag.]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
			[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	
	4	11,00	9,28	84,36	8,82	80,18	0,73	3,88	18,08	96,12	7,64
	6	11,31	8,62	76,22	8,38	74,09	1,28	6,87	17,34	93,13	8,50
8	2	11,48	10,55	91,90	10,52	91,64	0,38	1,92	19,42	98,08	9,49
	3	11,67	8,88	76,09	8,53	73,09	1,05	5,38	18,48	94,62	9,63
	4	11,78	10,34	87,78	8,56	72,67	1,23	6,34	18,16	93,66	9,81
	6	11,70	8,97	76,67	8,43	72,05	1,93	9,48	18,42	90,52	7,76
9	2	11,22	10,16	90,55	10,09	89,93	0,46	2,69	16,66	97,31	9,45
	3	11,27	10,33	91,66	8,67	76,93	0,52	2,70	18,74	97,30	5,47
	4	10,92	7,83	71,70	8,21	75,18	0,56	3,07	17,68	96,93	4,74
	5	10,97	8,97	81,77	8,42	76,75	0,65	3,25	19,32	96,75	5,9
	6	11,14	9,51	85,37	8,47	76,03	0,68	4,06	16,08	95,94	7,35

Metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej wykazano w produkcie obecność trzech faz krystalicznych, z których główną fazę stanowił addukt mocznika z siarczanem(VI) wapnia. Ponadto występował fosforan(V) mocznika (średni udział fazy) oraz w niewielkiej ilości $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Rys. 78, Tabela 32). Zmiana sposobu dozowania surowców spowodowała całkowite związanie mocznika w produkcie w $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Natomiast w nawozie z doświadczenia porównywanego lecz prowadzonego sposobem periodycznym mocznik był fazą dominującą (Tabela 28, doś. 47).



Rys. 78. Dyfraktogram produktu nawozowego NP otrzymanego w doświadczeniu półciągłym 1 (po 4 dniach przechowywania): ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◇ - CaSO_4 , ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

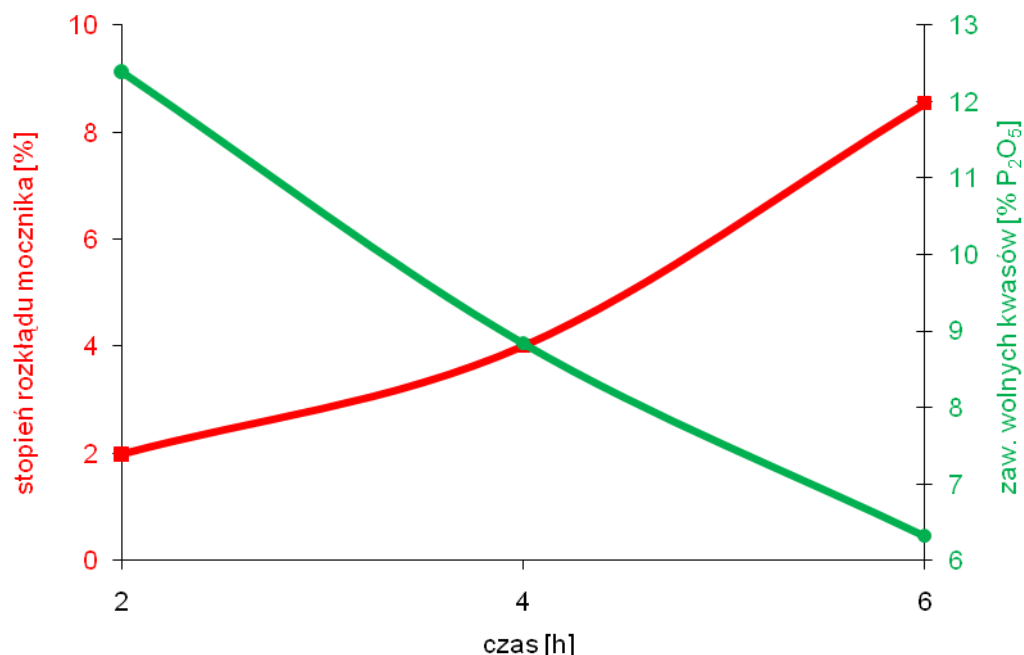
Tabela 32. Skład fazowy produktów nawozowych NP otrzymanych w procesie półciągłym i ciągłym

Numer doś.	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Czas magazynowania [dni]
1			*	o		*	26
2	*			o	o		1
	*			o	o		178
3			*	o	Δ	*	24

Numer doś.	CaSO ₄	CaSO ₄ ·0,5 H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄	CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO	(NH ₂) ₂ CO	H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO	Czas magazynowania [dni]
4	o	*	*	o	*	Δ	1
	o	*	*	o	*	Δ	217
5	⊠	Δ	Δ	o		Δ	4
	⊠	Δ	Δ	o		Δ	207
6		⊠	⊠	o		Δ	3
7	Δ	*	Δ	o	o		8
	*	Δ	Δ	o	o		60
	Δ	⊠	Δ	o	o		214
8	Δ	⊠	Δ	o	Δ		3
	*		Δ	o	Δ		55
	*	⊠	Δ	o	Δ		209
9		Δ		o	⊠	*	2
	Δ	⊠		o	⊠	Δ	51

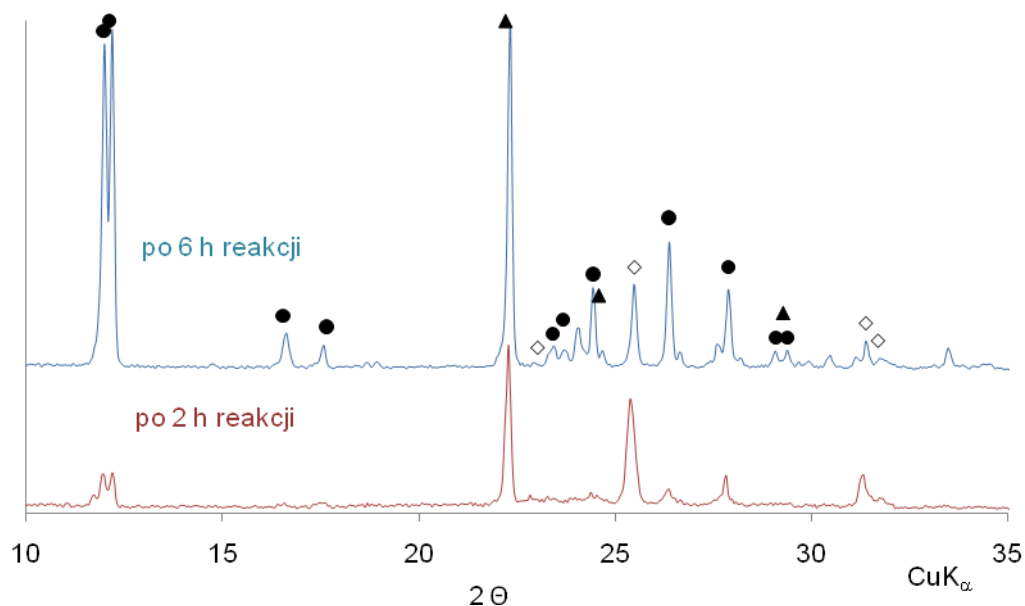
o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, ⊠ - śladowa faza

Produkt uzyskany z doświadczenia drugiego, mimo zastosowania do rozkładu rudy tej samej ilości kwasów, charakteryzował się wyższym stopniem przereagowania fosforytu niż z doświadczenia poprzedniego. Udział w nawozie przyswajalnych form fosforanów wynosił ok. 96,6% i zmieniał się w niewielkim zakresie w trakcie trwania procesu. Natomiast udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie wahał się w szerszym zakresie, różnica pomiędzy minimalną i maksymalną wartością wynosiła ok. 13%. Najwyższą wartość w obu przypadkach odnotowano po upływie 2 h trwania procesu, przed rozpoczęciem dozowania surowców sposobem ciągłym, natomiast najniższą po 4 h. Wyższy stopień rozkładu rudy fosforytowej wpłynął na niższą zawartość wolnych kwasów w produkcie końcowym (6,3% wag. P₂O₅) w porównaniu z wcześniejszym eksperymentem - ok. 10% wag. P₂O₅ (Tabela 31, Rys. 79). Stopień rozkładu mocznika po 6 h trwania procesu wynosił ok. 8%.



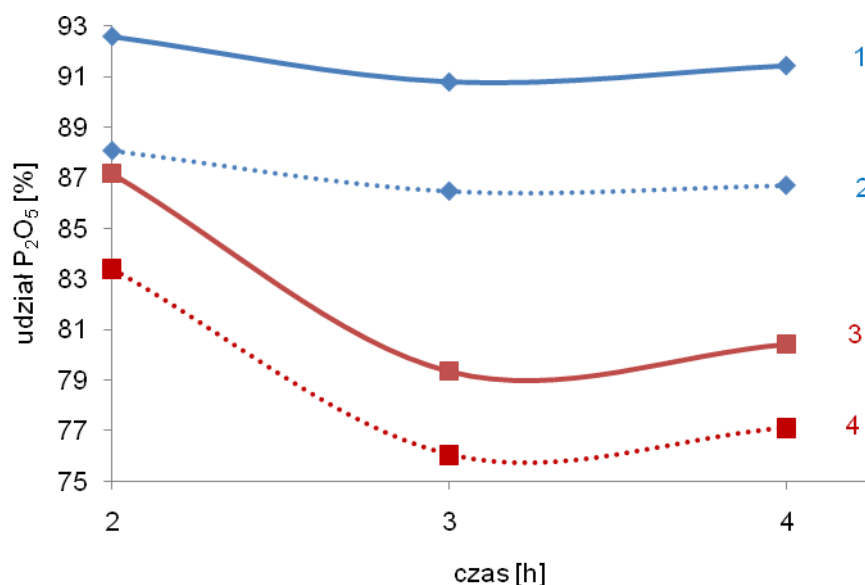
Rys. 79. Wpływ czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika oraz zawartość wolnych kwasów w pulpie (doś. 2)

Analiza dyfrakcyjna wysuszonych próbek pulp nawozowych otrzymanych po 2 h i po 6 h trwania procesu wykazała obecność w nich tych samych faz krystalicznych, tzn.: $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, CaSO_4 i $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Opierając się na intensywności refleksów od poszczególnych faz (Rys. 80, Tabela 32) można sądzić, że w produkcie po 6 h reakcji główną fazą był addukt mocznika i siarczanu(VI) wapnia oraz mocznik, natomiast siarczan(VI) wapnia występował w średniej ilości. Natomiast w nawozie po 2 h trwania procesu zawartość adduktu w stosunku do mocznika była znacząco niższa. Wskazuje to na tworzenie się tego połączenia w trakcie trwania procesu lub na jego obecność w mieszaninie reakcyjnej początkowo w formie bezpostaciowej i stopniowe przechodzenie w postać krystaliczną.



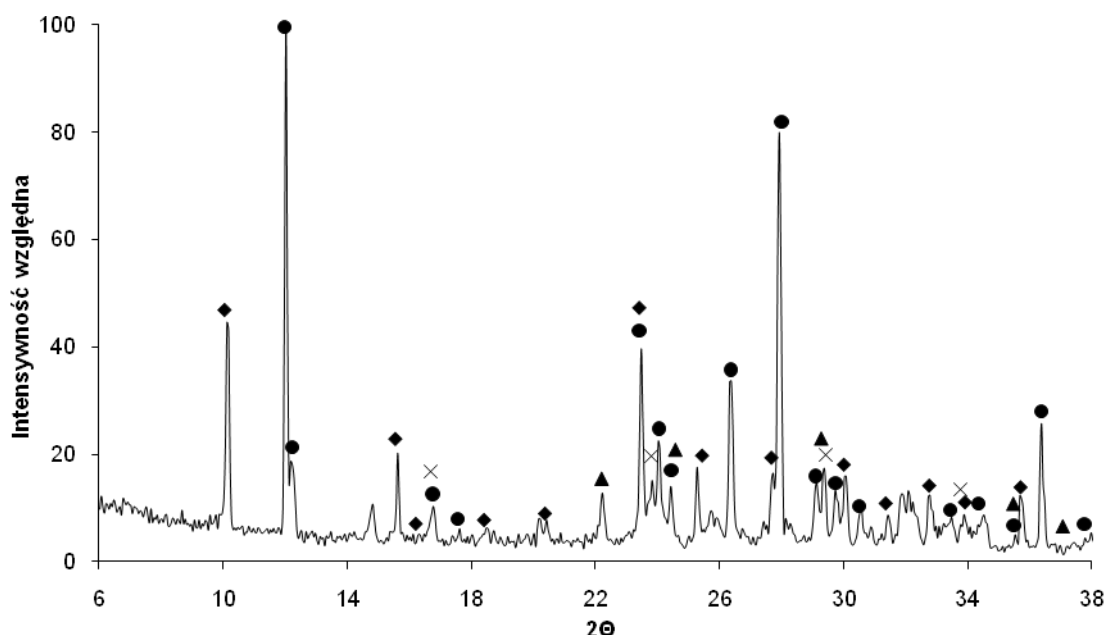
Rys. 80. Dyfraktogram produktu z doświadczenia 2: ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◇ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na podstawie wyników uzyskanych z doświadczenia 3 (Tabela 31) stwierdzono, że zastąpienie większej ilości kwasu siarkowego(VI) kwasem fosforowym(V) spowodowało spadek stopnia rozkładu fosforytu w porównaniu z eksperymentem pierwszym realizowanym sposobem półciągłym (Rys. 81). Po 1 h od momentu rozpoczęcia ciągłego dozowania substratów (3 h procesu) zauważono obniżenie się zawartości fosforanów przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie (Rys. 81). Całkowita zawartość P_2O_5 wynosiła 16,5-17% wag., przyswajalnych wahała się w zakresie 13,4-14,3% wag., a rozpuszczalnych w wodzie 12,9-13,7% wag. Udziały tych form P_2O_5 zmniejszyły się wraz z upływem czasu reakcji odpowiednio z 87% do 80% i z 83% do 77%. Zawartość azotu wynosiła ok. 16,5% wag. Stopień rozkładu mocznika wyniósł 2%. W trakcie procesu zawartość wolnych kwasów w pulpie nie zmieniała się i wynosiła ok. 5,5% wag. P_2O_5 .



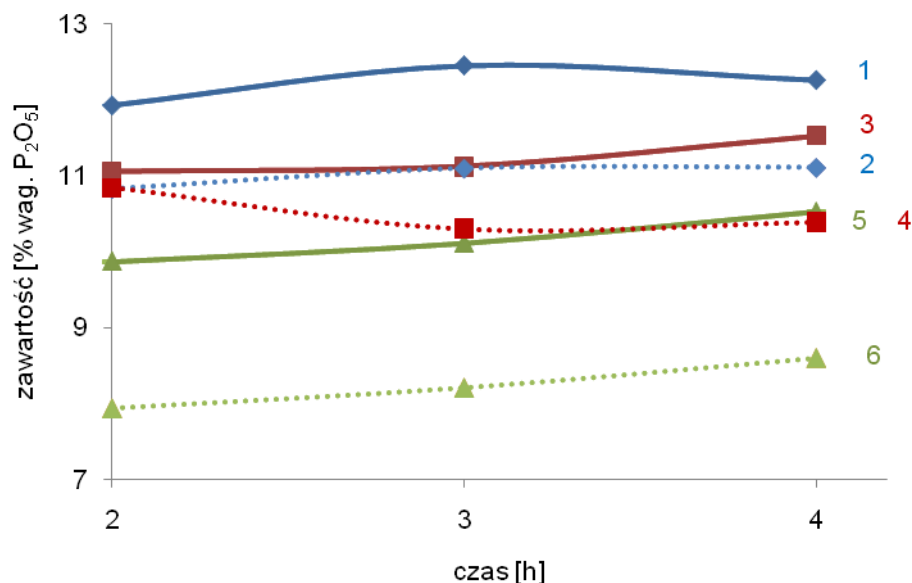
Rys. 81. Wpływ czasu reakcji i stosunku molowego H_2SO_4 do H_3PO_4 w nadawie na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie fosforanów w produktach: 1 - P_2O_5 przyswajalne, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:0,35$, doś. 1, 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:0,35$, doś. 1, 3 - P_2O_5 przyswajalne, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:1,75$, doś. 3, 4 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:1,75$, doś. 3

Metodą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej dopiero po 24 dniach przechowywania (produkt mazisty) wykazano w nawozie obecność 3 faz krystalicznych. Główną fazą był $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$. Określono, że udział w mieszaninie związków $H_3PO_4 \cdot (NH_2)_2CO$ był średni, a $(NH_2)_2CO$ niewielki (Tabela 32, Rys. 82). W produkcie z doświadczenia 37, które zrealizowano przy tych samych stosunkach molowych reagentów, ale sposobem periodycznym główną fazą był mocznik i półwodzian siarczanu(VI) wapnia. Średni udział miały fazy: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4(NH_2)_2CO$ oraz $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, których nie zidentyfikowano w próbce z procesu półciągłego. W nawozie otrzymanym metodą półciągłą stwierdzono wyższy udział fazy odpowiadającej $H_3PO_4 \cdot (NH_2)_2CO$ niż w produkcie z procesu periodycznego (śladowe ilości).

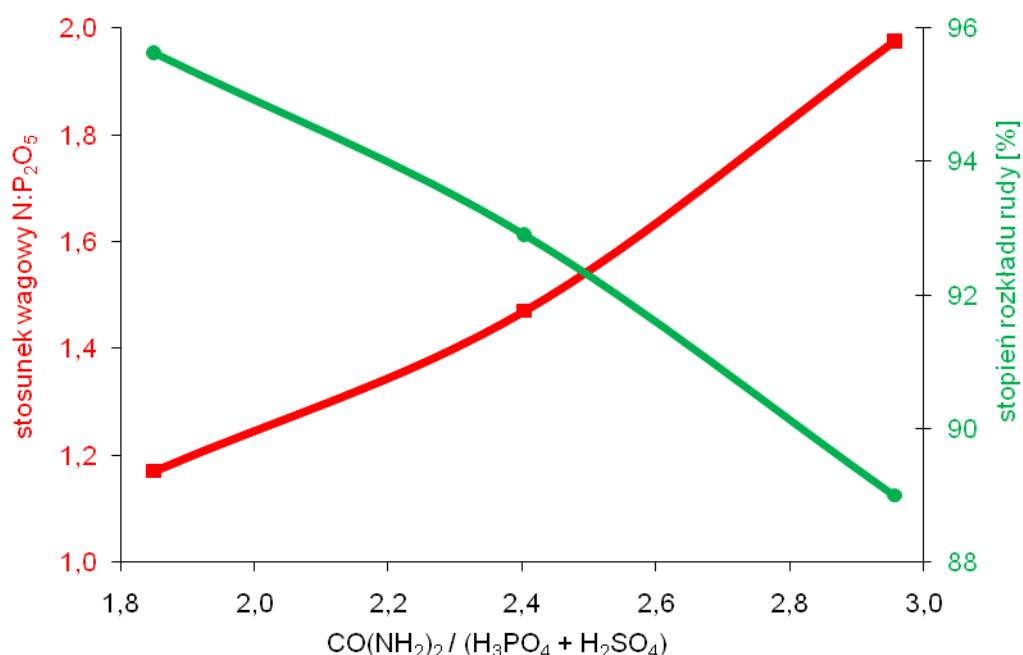


Rys. 82. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 3 (po 4 dniach przechowywania): ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

W kolejnych trzech procesach zachowano stały stosunek molowy $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynoszący 1:1,7:4,6:0,8 oraz sposób zarabiania pulpy. Zmieniano ilość wprowadzanego mocznika od 11,6 mola (doś. 4) przez 15,1 mola (doś. 5) do 18,6 mola (doś. 6). Wzrost ilości wprowadzanego mocznika do mieszaniny reakcyjnej wpłynął oczywiście na obniżenie zawartości fosforanów przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie w produktach odpowiednio z 12,3 do 10,5% wag. P_2O_5 oraz z 11,1 do 8,6% wag. P_2O_5 (Rys. 83). Najbardziej atrakcyjnym nawozem, z tych doświadczeń, z uwagi na uzyskany w nim stosunek wagowy $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ równy 2 okazała się pulpa otrzymana z eksperymentu 6 (Rys. 84), w którym zużyto największą ilość mocznika. Zawartość w nim azotu amonowego wynosiła 0,6% wag. (Tabela 31). Związane to było z niewielkim stopniem rozkładu mocznika - 2,9%. W nawozach z pozostałych dwóch eksperymentów stosunek wagowy $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ był równy 1,5 i 1,2 (Rys. 84). Najwyższy stopień przereagowania fosforytu (95,6%) uzyskano w eksperymencie z najniższą zawartością mocznika (doś. 4, Rys. 84).

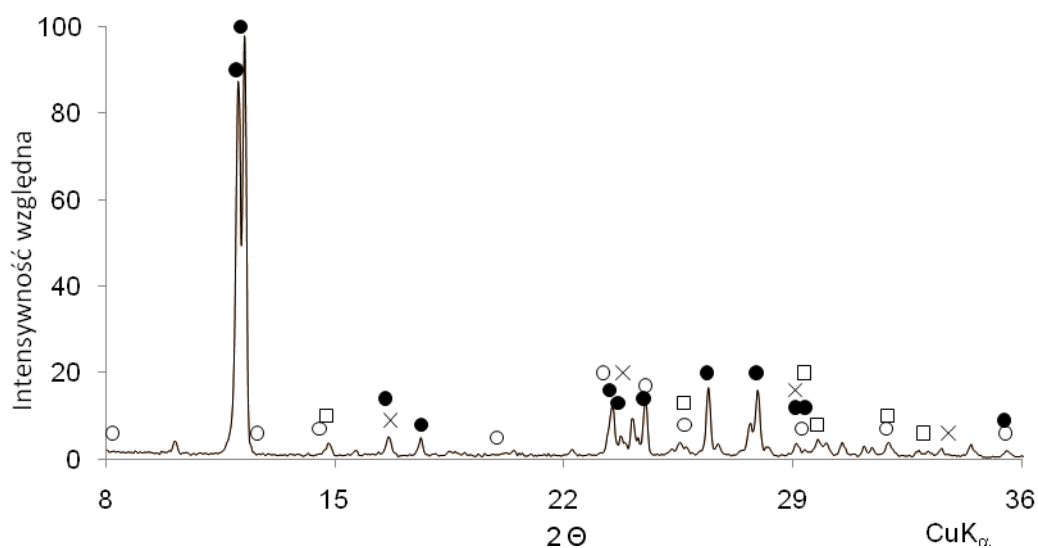


Rys. 83. Wpływ ilości wprowadzonego mocznika oraz czasu reakcji na zawartość przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (procesy półciągłe, doś. 4, 5, 6): 1 - P_2O_5 przyswajalne (doś. 4), 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie (doś. 4), 3 - P_2O_5 przyswajalne (doś. 5), 4 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie (doś. 5), 5 - P_2O_5 przyswajalne (doś. 6), 6 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie (doś. 6)



Rys. 84. Wpływ stosunku molowego mocznika do sumy H_3PO_4 i H_2SO_4 na stosunek wagowy N: P_2O_5 oraz stopień rozkładu surowca fosforowego (doświadczenia 4, 5, 6)

W omówionych wyżej produktach wykazano obecność czterech faz krystalicznych: czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia jako fazy głównej, fosforanu(V) mocznika, diwodoroortofosforanu(V) amonu oraz półwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Niektóre kompozycje zawierały również anhydryt, a nawóz o najniższym stosunku wagowym $N:P_2O_5$ również wolny mocznik (Tabela 32). Pod względem składu fazowego najlepszym okazał się produkt, w którym stosunek wagowy $N:P_2O_5$ był najwyższy. Charakteryzował się on najwyższym udziałem związków addycyjnych mocznika w stosunku do pozostałych faz (Rys. 85).

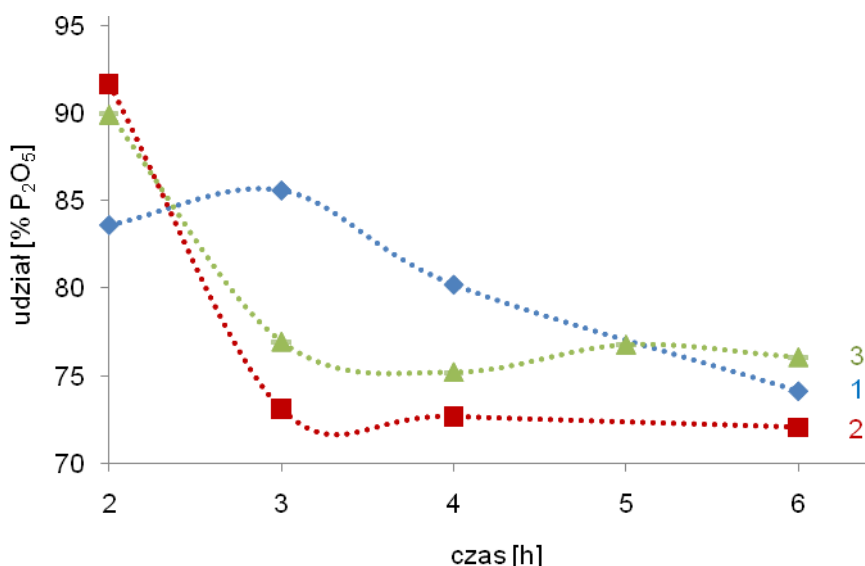


Rys. 85. Dyfraktogram produktu nawozowego z doświadczenia półciąglego 6: ○ - $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4(NH_2)_2CO$, □ - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, X - $NH_4H_2PO_4$, ● - $CaSO_4 \cdot 4(NH_2)_2CO$

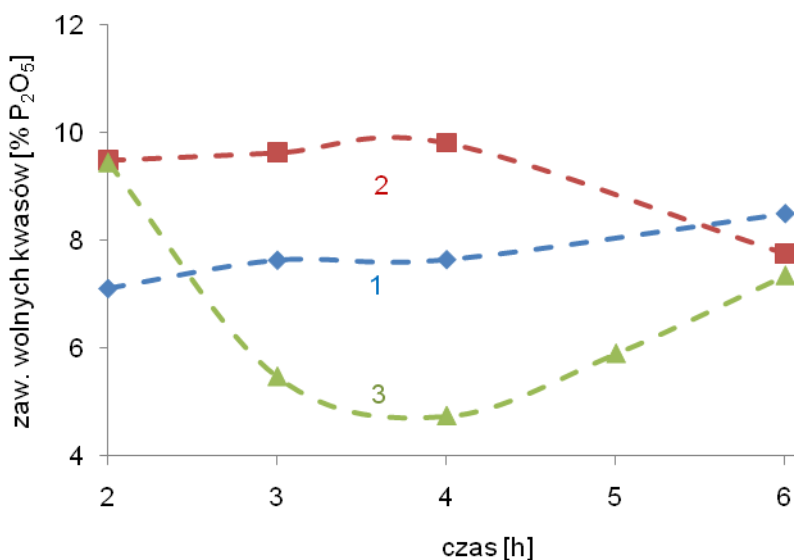
Kolejne procesy (doś. 7, 8, 9) prowadzono przy tym samym stosunku molowym fosforytu do kwasów jak poprzednio, wykorzystując jednak większą ilość mocznika (20,2 mola/mol fosforytu). Doświadczenia 7 i 8 realizowano w sposób półciągly, przy czym w jednym z nich wprowadzono o połowę mniej fosfogipsu (doś. 8). Eksperyment 9 prowadzono w sposób ciągły przy zachowaniu stosunku molowego substratów z doświadczenia 7.

Pod względem składu chemicznego produkt końcowy uzyskany z procesu ciągłego charakteryzował się najlepszymi właściwościami. Udział w nim przyswajalnych (85,4%, Tabela 31) i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów był najwyższy (76%, Rys. 86). Najwyższy stopień rozkładu fosforytu skutkował najniższą zawartością wolnych kwasów w nawozie, która wynosiła 7,4% wag. P_2O_5 (Tabela 31, Rys. 87). Stopień rozkładu mocznika był tu również najniższy (ok. 4%). Stosunek

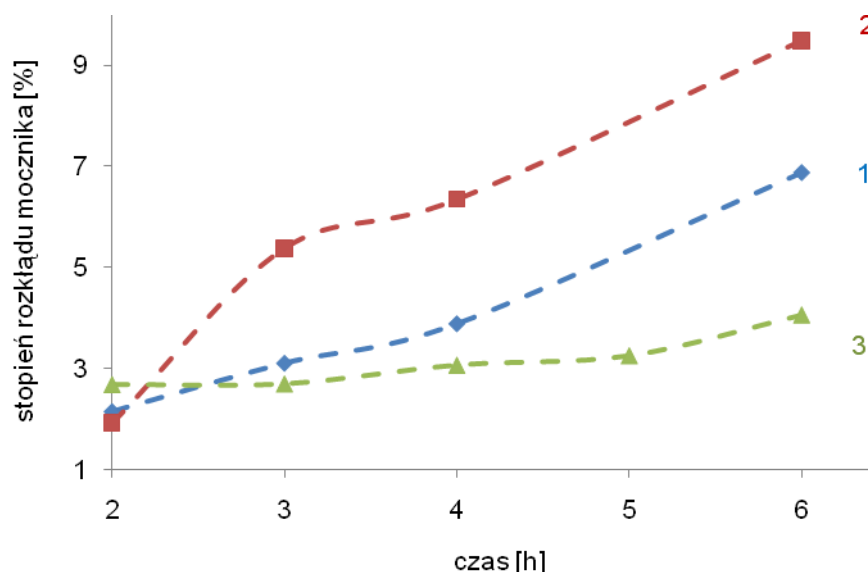
wagowy N/P₂O₅ był zbliżony do 1,8. Największy udział azotu amonowego w stosunku do całkowitego, przekraczający 9%, określono w produkcie z procesu, w którym wprowadzono o połowę mniej fosfogipsu (doś. 8). Mogło to być związane z wyższym stopniem rozkładu wolnego mocznika niż związanego w addukt z siarczanem(VI) wapnia w trakcie trwania procesu (Tabela 31, Rys. 88).



Rys. 86. Wpływ ilości wprowadzonego fosfogipsu, sposobu prowadzenia procesu i czasu reakcji na udział rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów: 1 - CaSO₄·2H₂O/CO(NH₂)₂ = 0,04, proces półciągły, doś. 7, 2 - CaSO₄·2H₂O/CO(NH₂)₂ = 0,02, proces półciągły, doś. 8, 3 - CaSO₄·2H₂O/CO(NH₂)₂ = 0,04, proces ciągły, doś. 9



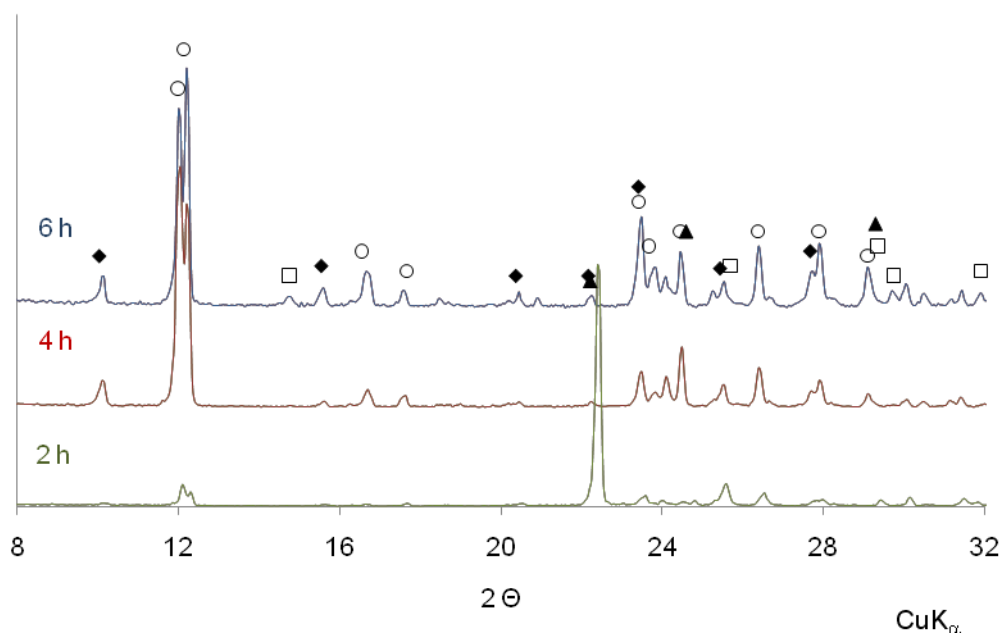
Rys. 87. Wpływ ilości wprowadzonego fosfogipsu, sposobu prowadzenia procesu i czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów: 1 - CaSO₄·2H₂O/CO(NH₂)₂ = 0,04, proces półciągły, doś. 7, 2 - CaSO₄·2H₂O/CO(NH₂)₂ = 0,02, proces półciągły, doś. 8, 3 - CaSO₄·2H₂O/CO(NH₂)₂ = 0,04, proces ciągły, doś. 9



Rys. 88. Wpływ ilości wprowadzonego fosfogipsu, sposobu prowadzenia procesu i czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 0,04$, proces półciągły, doś. 7, 2 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 0,02$, proces półciągły, doś. 8, 3 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 0,04$, proces ciągły, doś. 9

Najkorzystniejszy pod względem składu fazowego okazał się nawóz NP uzyskany z eksperymentu prowadzonego w sposób ciągły. Zawierał on mocznik związany w addukty z CaSO_4 i H_3PO_4 oraz tylko śladowe ilości mocznika i niewiele półwodnego siarczanu(VI) wapnia (Tabela 33, Rys. 89). Pozostałe produkty z tej grupy procesów (doś. 7 i 8) charakteryzowały się wyższym udziałem, wśród oznaczonych faz, niezwiązanego mocznika oraz obecnością $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i CaSO_4 .

Analizując produkty pośrednie i końcowy z procesu prowadzonego sposobem ciągłym stwierdzono, że wraz ze wzrostem czasu reakcji wzrasta w nich zawartość krystalicznych adduktów mocznika. Na wykonanych dyfraktogramach obserwowano bowiem wzrost refleksów pochodzących od $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ oraz $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w stosunku do refleksu odpowiadającego fazie $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.



Rys. 89. Dyfraktogram pulpy nawozowej otrzymanej z doświadczenia 9 prowadzonego w sposób ciągły, po 2, 4 i 6 h trwania procesu: ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

9.3. Granulacja nawozu NP

Spośród wykonanych eksperymentów do przeprowadzenia granulacji wytypowano pulpy o dobrych właściwościach fizykochemicznych zawierające mocznik związany w addukty. Celem kolejnych badań było określenie optymalnych warunków granulacji pulpy nawozowej typu NP, uzyskanej w wyniku rozkładu fosforytu mieszaniną kwasów w obecności mocznika i fosfogipsu, w kierunku uzyskania produktów w formie granul o wymaganych właściwościach fizykochemicznych.

Pierwszy proces zrealizowano w celu otrzymania granulowanego nawozu o składzie odpowiadającym kompozycji z doświadczenia 27, tzn. NP 18-18,5. Produkt ten uzyskano w wyniku wprowadzenia mocznika do wytworzonej już pulpy superfosfatowej, przy zachowaniu stosunku molowego reagentów $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ jak 1:4,4:2,9:15,1. Do wytworzenia koniecznego zawrotu podawanego do granulatora wykorzystano wysuszony na powietrzu nawóz NP z przeprowadzonego wcześniej kilkakrotnie eksperymentu 27. Nawóz ten rozdrobniono i po wyodrębnieniu frakcji 1,6-5 mm dwukrotnie granulowano w

obecności wody w celu uzyskania kształtnych, kulistych granulek. Następnie granulat ten poddano segregacji na zestawie sit. Zawrót stanowiła mieszanina zawierająca 75% wag. granul o średnicy 1,6-5 mm oraz 25% wag. granul poniżej 1,6 mm (Tabela 33).

Tabela 33. Zestawienie wyników analizy sitowej zawrotów i produktów z kolejnych prób granulacji

Nr	Zawrót		Produkt		
	frakcja <1,6mm [% wag.]	frakcja 1,6-5 mm [% wag.]	frakcja <1,6mm [% wag.]	frakcja 1,6-5 mm [% wag.]	frakcja >5mm [% wag.]
I	25	75	3,7	70,1	26,2
II	25	75	12,1	74,3	13,6
III	25	75	nie ozn.	nie ozn.	nie ozn.
IV	25	75	7,2	60,5	32,3
V	25	75	2,3	47,2	50,5
VI	25	75	3,4	73,9	22,7

Świeżą nadawą do granulacji była pulpa otrzymana według sposobu zastosowanego w doświadczeniu 27 po 6 h reakcji. Stopień rozkładu fosforytu w pulpie wynosił 88%, a mocznika - 1,2%. Zawartość wolnych kwasów w tej pulpie była równa 4,5% wag. P_2O_5 (Tabela 34). Przygotowany zawrót mieszano z pulpą w stosunku wagowym 5:1, po czym granulowano przez 5 minut (Tabela 35). W trakcie granulacji nie obserwowano oklejania się nawozu na ściankach bębna.

W zgranulowanym produkcie całkowita zawartość fosforanów wynosiła 21,8% wag. P_2O_5 , przyswajalnych przez rośliny 17,8% wag. P_2O_5 oraz rozpuszczalnych w wodzie 16,4% wag. P_2O_5 . Zawartość azotu amidowego w tym nawozie NP była równa 15,3% wag., a azotu amonowego 2,8% wag. Stopień rozkładu mocznika wynosił, więc 15,5% (Tabela 34). W otrzymanym nawozie nie stwierdzono obecności wolnych kwasów, mimo iż występowały one w pulpie zastosowanej do granulacji. Mogło to wynikać z dojrzewania produktu w czasie suszenia na powietrzu, które było związane z reakcją nieprzereagowanego H_3PO_4 z fosforitem.

Tabela 34. Zestawienie wyników badań z kolejnych prób granulacji

Nr	Rodzaj strumienia	Zawartość [%wag.]/udział [%]										
		P ₂ O ₅						N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		całkowity [% wag]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej			
			[% wag]	udział [%]	[% wag]	udział [%]	[% wag]	udział [%]	[% wag]	udział [%]		
I	zawrót (nawóz NP z doś. 27 po wysuszeniu)	22,5	17,9	79,6	16,5	73,3	3	16,6	15,1	83,4	0	
	pulpa (odpowiednik doś. 27 po 6 h reakcji)	18,4	16,2	88	15,8	85,9	1,1	7,2	14,1	92,8	4,5	
	produkt I	21,8	17,8	81,7	16,4	75,2	2,8	15,5	15,3	84,5	0	
II	zawrót (nawóz NP z doś. 27 po wysuszeniu + magnezyt)	19,7	18	91,4	17,4	88,3	1,1	6,3	16,4	93,7	3,7	
	pulpa (odpowiednik doś. 27 po 6 h reakcji)	18,2	16	87,9	15,8	86,8	1,5	8,7	15,8	91,3	5	
	produkt II	19,8	17,2	86,9	16,9	85,4	1,2	7,2	15,4	92,8	3,6	
III	zawrót (nawóz NP z doś. 37 i 42 po wysuszeniu)	20,8	19,2	92,3	18,9	90,9	0,61	3,5	16,7	96,5	0	
	pulpa (odpowiednik doś. 37 po 4 h reakcji)	16,3	14,7	90,2	13,5	82,8	0,22	1,3	16,6	98,7	4,4	
	produkt III	21,1	19,5	92,4	19,3	91,5	0,69	3,9	17,1	96,1	3,8	
IV	zawrót (nawóz NP z doś. 47 i 48 po wysuszeniu)	16,2	15,6	96,3	14,7	90,7	0,86	5,2	15,6	94,8	0	
	pulpa (odpowiednik doś. 47 po 4 h reakcji)	12,3	11,1	90,2	10,8	87,8	0,31	2,1	14,8	97,9	12,1	
	produkt IV*	16,3	15,4	94,5	14,6	89,6	0,99	6,0	15,5	94,0	0	
V	zawrót (produkt z IV próby granulacji)*	16,3	15,4	94,5	14,6	89,6	0,99	6,0	15,5	94,0	0	
	pulpa (odpowiednik doś. 47 po 4 h reakcji)	12,4	11,3	91,1	10,5	84,7	0,29	2,0	14,3	98,0	10,3	

Nr	Rodzaj strumienia	Zawartość [%wag.]/udział [%]									
		P ₂ O ₅					N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		całkowity [% wag]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
			[% wag]	udział [%]	[% wag]	udział [%]	[% wag]	udział [%]	[% wag]	udział [%]	
	produkt V	16,6	15,5	93,4	14,4	86,7	0,68	4,1	15,9	95,9	0
VI	pulpa (doś. 9, proces ciągły)	11,14	8,88	79,7	9,51	85,4	0,68	3,9	16,8	96,1	7,4
	produkt VI	12,92	10,64	82,4	10,28	79,6	0,95	5,2	17,48	94,8	8,8

* - jako zawrót w piątej próbie granulacji wykorzystano produkt z czwartej próby

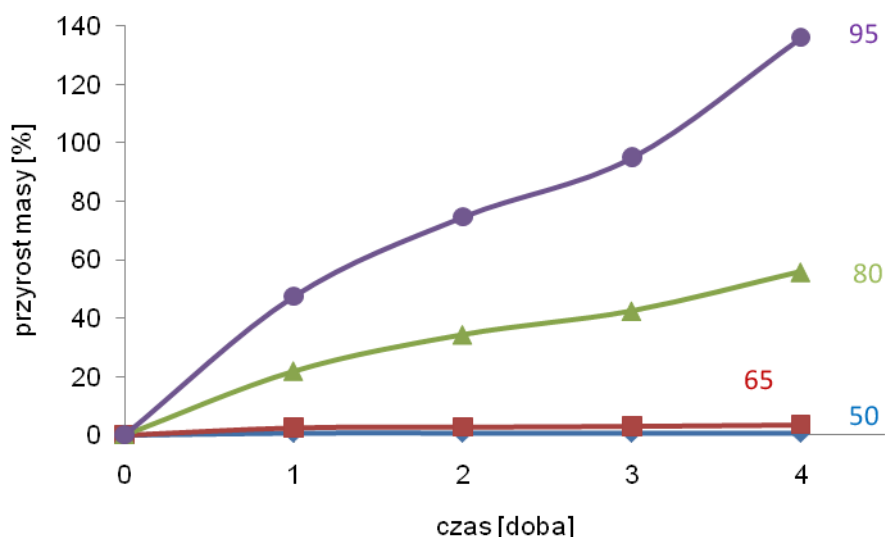
Tabela 35. Zestawienie warunków granulacji z poszczególnych doświadczeń

Numer próby	Stosunek wagowy pulpy do zawrotu	Czas granulacji [min]	Wsad			Opis zawrotu
			masa całkowita [g]	masa pulpy [g]	masa zawrotu [g]	
I	1:5	5	1000	167	833	100% wag. nawozu NP z doś. 27
II	1:5	7	1000	167	833	89% wag. nawozu NP z doś. 27 i 11% wag. magnezytu
III	1:7	3*	1000	125	875	85% wag. nawozu NP z doś. 37 i 15% wag. nawozu NP z doś. 42
IV	1:8	4*	1000	111	889	55% wag. nawozu NP z doś. 47 i 45% wag. nawozu NP z doś. 48
V	1:10	10	1000	91	909	100% wag. nawozu NP z próby IV granulacji
VI	1:7	5	1000	125	875	30% wag. nawozów zawierających addukty mocznika z różnych doświadczeń, 70% nawozu z doś. półciąglego 7

* - czas, po którym granulowany materiał okleił się na ściankach bębna

W otrzymanym granulacie udział poszczególnych frakcji ziarn był następujący: 70% wag. stanowiły ziarna o średnicy 1,6-5 mm, 26% > 5mm i 4% < 1,6 mm (Tabela 33). Średnia statyczna wytrzymałość granul o średnicy 1,6-5 mm na zgniatanie, wynosiła 5,2 kg.

Przyrost masy nawozu poddanego działaniu powietrza o wilgotności względnej 50% i 65% był niewielki i wynosił odpowiednio 0,5% i 3,5% po 4 dniach ekspozycji (Rys. 90). Natomiast wpływ powietrza o wyższej wilgotności względnej - 80% i 95% był wyraźny. Po 4 dobach oddziaływania przyrost masy nawozu wynosił odpowiednio 56% i 136%. Wzrost masy nawozu związany był z jego higroskopijnością. Granule po upływie doby stawały się miękkie a wokół nich tworzyła się widoczna otoczka fazy ciekłej.



Rys. 90. Wpływ czasu oraz względnej wilgotności powietrza na stopień przyrostu masy nawozu NP (produkt I)

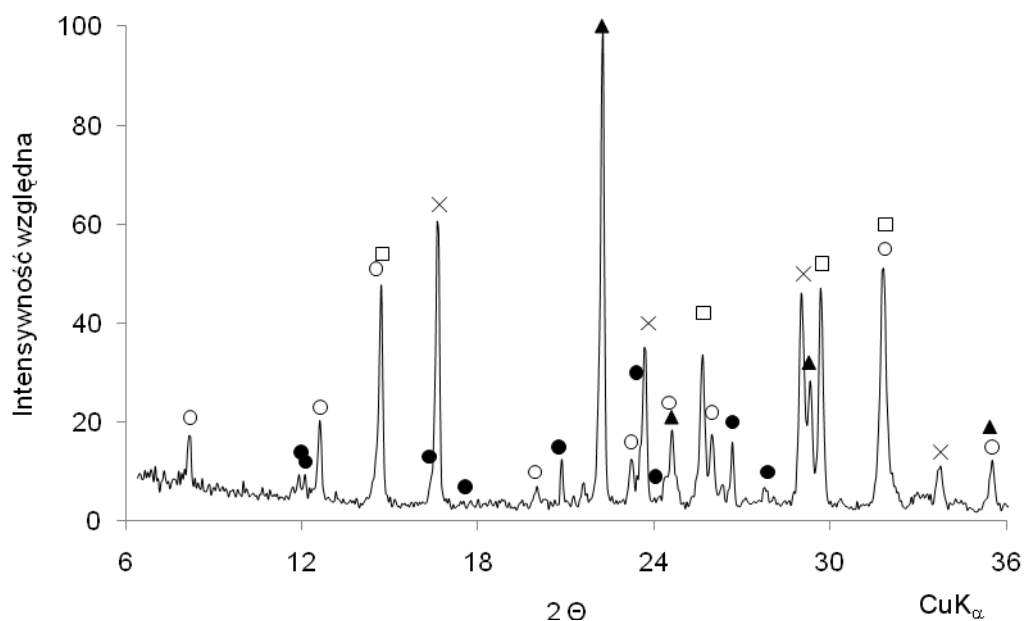
Nawóz ten sprawdzono również pod kątem tendencji do zbrylania. Przez 14 dni próbkę o masie 1 kg umieszczona była pod ciężarem 50 kg, co odpowiadało naciskowi 12 m hałdy nawozu. Na tej podstawie stwierdzono, że produkt ma dobre właściwości magazynowe, gdyż powstałe nieliczne zbrylenia były nietrwałe.

Za pomocą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej w zgranulowanym nawozie NP zidentyfikowano: mocznik jako główną fazę oraz średnie ilości $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Obecne były również małe ilości adduktów - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ i $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Tabela 36, Rys. 91).

Tabela 36. Identyfikacja faz krystalicznych w otrzymanych granulowanych nawozach NP

Nr	Numer odpowiadającego procesu	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Czas magazynowania [dni]
I	27 periodyczny	*		*	Δ	Δ	o		4
II	27 periodyczny	*		*	Δ	Δ	o		11
IV	37 periodyczny					o	⌘	*	7
V	47 periodyczny					o	⌘	*	9
VI	9 ciągły	Δ	*	Δ		o		⌘	2
		Δ	*	Δ		o		⌘	50

o - główna faza, * - średnia ilość fazy, Δ - niewielka ilość fazy, ⌘ - śladowa faza



Rys. 91. Dyfraktogram nawozu NP otrzymanego w I procesie granulacji:
 ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
 ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

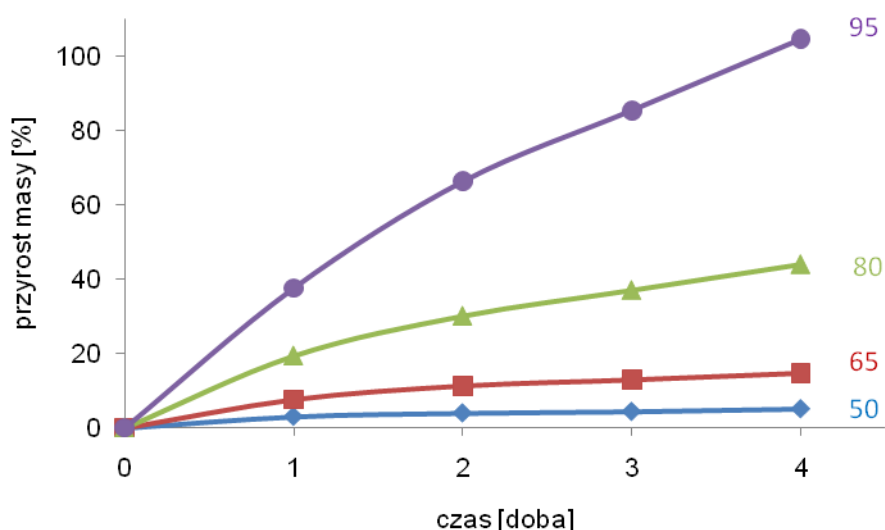
Drugą próbę granulacji przeprowadzono wykorzystując zawrót zawierający magnezyt. Przygotowano go z wysuszonego i rozdrobnionego nawozu NP z doświadczenia 27 (jak poprzednio) oraz magnezytu. Udział magnezytu w zawrocie wynosił 11% wag. Suchy, rozdrobniony nawóz NP i magnezyt, po mechanicznym wymieszaniu, wprowadzano do bębna granulatora. Następnie dozowano wodę (spryskiwanie wsadu) w celu zgranulowania wprowadzonego materiału. Operację tą powtarzano dwukrotnie, a uzyskany granulat po wyodrębnieniu frakcji 1,6-5 mm stanowił zawrót do granulacji właściwej (Tabela 33). W granulacji tej świeżą nadawę stanowiła pulpa NP otrzymana według eksperymentu 27 po 6 h reakcji. Zawartość w niej wolnych kwasów wynosiła 5% wag. P_2O_5 . Stopień rozkładu fosforytu był równy 87,9%, Zawartość w pulpie fosforanów całkowitych wynosiła 18,3% wag. P_2O_5 , przyswajalnych 16% wag. P_2O_5 i rozpuszczalnego w wodzie 15,8% wag. P_2O_5 . Całkowita zawartość azotu była równa 17,3% wag., przy stopniu rozkładu mocznika 8,7% (Tabela 34).

Pulpę NP mieszano z zawrotem w stosunku wagowym 1:5. Czas granulacji wynosił 7 minut (Tabela 35). Granulacja przebiegała bez oklejania się nawozu na ściankach bębna. Otrzymany produkt zawierał 19,8% wag. P_2O_5 oraz 16,6% wag. azotu. Zawartość w nim fosforanów rozpuszczalnych w wodzie wynosiła 16,9% wag.

P_2O_5 , a przyswajalnych 17,2% wag. P_2O_5 . Stopień rozkładu mocznika był równy 7,2%. Nie wykryto obecności wolnych kwasów w tym nawozie (analiza po 5 dniach od granulacji).

Analiza sitowa wysuszonego produktu wykazała, że 74% wag. stanowiły ziarna o wymiarach 1,6-5 mm, 12% wag. podziarno (<1,6 mm) oraz 14% wag. nadziano (>5mm) (Tabela 33). W badaniach wytrzymałości statycznej granul stwierdzono, że zniszczenie granul nawozu zachodziło pod wpływem średniego nacisku wynoszącego 4,3 kg (poprzednio 5,2 kg).

Umieszczenie granul nawozu NP 17-17 w atmosferze o wilgotności względnej 50% spowodowało wzrost jego masy o 3% w ciągu pierwszej doby, a do 5% po 4 dobach (Rys. 92). Wpływ powietrza o wyższej wilgotności względnej 65 - 95% był widoczny w coraz wyższym stopniu. Po upływie 1 doby pod granulami poddanymi oddziaływaniu powietrza o najwyższej wilgotności względnej pojawiły się otoczki fazy ciekłej. Po upływie 2 i 4 dni otoczki pojawiły się także pod granulami przetrzymywanymi w powietrzu o wilgotności względnej 80 i 65%.



Rys. 92. Wpływ czasu oraz względnej wilgotności powietrza na stopień przyrostu masy nawozu NP (produkt II)

Metodą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej wykazano w nawozie NP obecność 5 faz krystalicznych (Tabela 36). Główną fazą był tak jak poprzednio $(NH_2)_2CO$. Określono także średni udział takich faz jak: $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ i $NH_2H_2PO_4$

oraz niewielki $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Skład fazowy tego granulatu był identyczny jak uzyskanego w pierwszej próbie granulacji.

Trzecią próbę granulacji wykonano w odniesieniu do nawozu o składzie odpowiadającym produktowi otrzymanemu w eksperymencie 37, w którym stosunek molowy reagentów $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosił 1:4,4:2,9:20,2:1,3. Zawrót wykonano z wysuszonych produktów z doświadczenia 37 i uzupełniono produktem z eksperymentu 42. W celu wytworzenia zawrotu przeprowadzono dwukrotną granulację rozdrobnionego materiału. W ten sposób uzyskano zawrót nawozu NP 17:21. Zawartość w nim fosforanów przyswajalnych przez rośliny wynosiła 19,2% wag. P_2O_5 (udział 92% w stosunku do P_2O_5 całkowitego), rozpuszczalnych w wodzie 18,9% wag. P_2O_5 (udział 91%). Stopień rozkładu mocznika wynosił 3,5%. Zawrót ten nie zawierał wolnych kwasów (Tabela 34).

Pulwę nawozu NP do procesu granulacji wytworzono tak jak w doświadczeniu 37, tzn. do pulpy superfosfatowej wprowadzono mocznik dwoma strumieniami: w postaci pulpy mocznikowo-fosfogipsowej o temperaturze 50°C i stosunku molowym reagentów jak 4:1, i resztę mocznika w postaci sypkiej (czas reakcji 4 h). Zawierała ona 4,4% wag. P_2O_5 jako wolnych kwasów. Całkowita zawartość w niej fosforanów wynosiła 16,3% wag. P_2O_5 . Stopień rozkładu fosforytu był równy 90%. Zawartość azotu amidowego w pulpie wynosiła 16,6% wag., a azotu amonowego 0,2% wag. (Tabela 34).

W III właściwej granulacji stosunek surowców suchych (zawrotu) do pulpy wynosił 7:1. Czas granulacji wynosił 3 minuty (Tabela 35), gdyż po dłuższym czasie całość wsadu oklejała się na ściankach bębna. Produkt po wyjęciu z granulatora, pozostawiono do wysuszenia. Uzyskany nawóz NP był jednak silnie higroskopijny, co uniemożliwiło jego odpowiednie wysuszenie na powietrzu i przeprowadzenie analizy sitowej.

Zawartość w tym produkcie wolnych kwasów wynosiła 3,8% wag. P_2O_5 , mimo wykonania analizy po 6 dniach od przeprowadzenia procesu granulacji. Całkowita zawartość fosforanów w uzyskanym granulacie wynosiła 21,1% wag. P_2O_5 , fosforanów przyswajalnych 19,5% wag. P_2O_5 (udział 92% całkowitego) oraz fosforanów rozpuszczalnych w wodzie 19,3% wag. P_2O_5 , (udział 91,5%). Całkowita

zawartość azotu w nawozie wynosiła 17,8% wag. Stopień rozkładu mocznika był równy ok. 4% (Tabela 34).

Ze względu jednak na trudności z wysuszeniem granulatu nawozu nie określono jego składu fazowego.

Czwartą próbę granulacji przeprowadzono w odniesieniu do produktu o składzie odpowiadającym nawozowi z doświadczenia 47, tzn. NP 16-11,5. Stosunek molowy reagentów $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosił 1:2,1:6:20,2:1,3. Do przygotowania zawrotu zostały wykorzystane wysuszone produkty z wcześniej wykonanych procesów 47 i 48. Świeżą nadawę do granulacji właściwej stanowiła pulpa uzyskana według procedury zastosowanej w doświadczeniu 47. Otrzymano pulpę, w której stopień rozkładu fosforytu wynosił 90%, a zawartość P_2O_5 całkowitego - 12,3% wag. Całkowita zawartość azotu wynosiła 15,1% wag. Stopień rozkładu mocznika wynosił 2%. Stężenie wolnych kwasów w pulpie było równe 12,1% wag. P_2O_5 (Tabela 34).

W granulacji tej stosunek wagowy zawrotu do pulpy wynosił 8:1. Zawrót z pulpą kierowano do granulatora. Czas granulacji wynosił 4 minuty (Tabela 35), gdyż tak jak w poprzednim procesie po dłuższym czasie mokre cząstki nawozu oklejały ściany bębna.

W otrzymanym nawozie 60% wag. granul miała średnicę w przedziale 1,6-5 mm, 7,2% wag. poniżej 1,6 mm, a 32,3% wag. powyżej 5 mm (Tabela 33). Zawartość składników pokarmowych w tym produkcie wynosiła 16,3% wag. P_2O_5 oraz 16,5% wag. azotu. Stopień rozkładu mocznika wynosił 6%. Nawóz ten nie zawierał wolnych kwasów. Zawartość fosforanów przyswajalnych wynosiła 15,5% wag. P_2O_5 , a rozpuszczalnych w wodzie 14,4% wag. P_2O_5 (Tabela 34).

W zgranulowanym produkcie wykazano obecność tylko 3 faz krystalicznych. Główną fazą był $\text{CaSO}_4\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ określono średni udział $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ i śladowy $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Tabela 36).

Ze względu na korzystne właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu ale trudności z granulacją, został on wykorzystany jako zawrót w kolejnej V próbie granulacji.

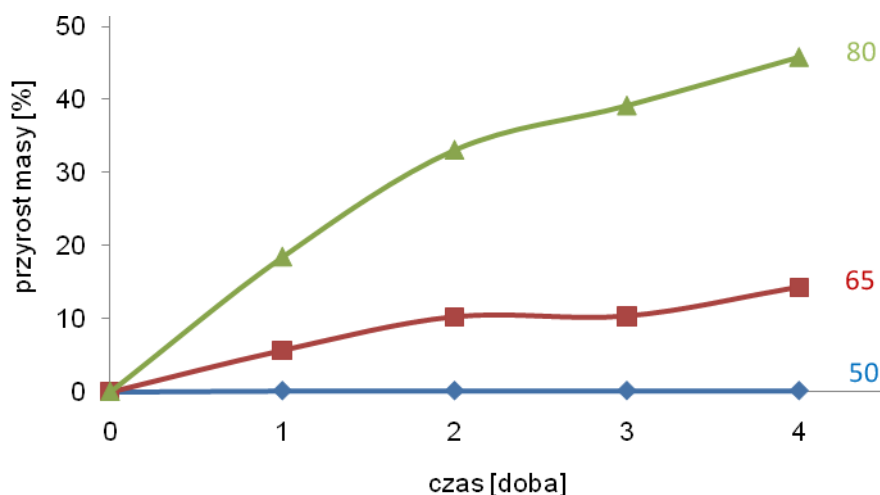
Pulpę będącą świeżą nadawą i równocześnie pełniącą rolę lepiszcza uzyskano tak jak poprzednio, według sposobu zastosowanego w doświadczeniu 47. Skład pulpy był zbliżony do wytworzonej w poprzednim przypadku. W próbie tej w

celu uniknięcia wcześniej występujących problemów z granulacją zastosowano wyższy stosunek wagowy zawrotu do świeżej pulpy, wynoszący 10:1 (Tabela 35). Czas granulacji wynosił 10 minut. Otrzymano produkt o granulach okrągłych i jednolitej powierzchni.

Całkowita zawartość fosforanów w zgranulowanym produkcie wynosiła 16,6% wag. P_2O_5 , przyswajalnych przez rośliny 15,5% wag. P_2O_5 oraz rozpuszczalnych w wodzie 14,4% wag. P_2O_5 (Tabela 34). Zawartość azotu amidowego w nawozie NP była równa 15,9% wag., a azotu amonowego 0,7% wag., co odpowiadało stopniu rozkładu mocznika wynoszącemu 4%. W otrzymanym nawozie nie występowały wolne kwasy, mimo ich obecności w pulpie zastosowanej do granulacji. Kwasy te zostały związane w trakcie suszenia na powietrzu trwającym 2 dni.

Analiza sitowa wysuszonego produktu (Tabela 33) wykazała, że 47,2% wag. stanowiły ziarna o wymiarach 1,6-5 mm 2,3% wag. podziarno (<1,6 mm) oraz 50,5% wag. nadziarno (>5mm).

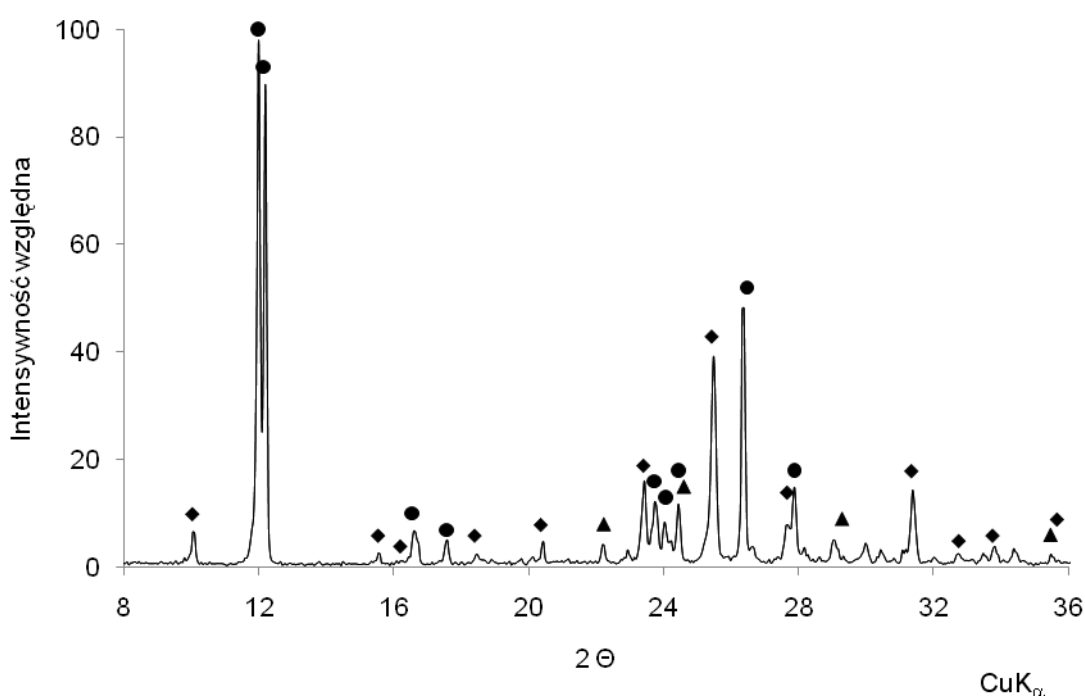
Stwierdzono, że omawiany nawóz NP. był odporny na oddziaływanie powietrza o wilgotności względnej 50% (Rys. 93). Natomiast pod wpływem powietrza o wyższej wilgotności względnej 65% i 80% jego masa wzrastała po 2 dobach odpowiedni o 10% i 33%. W tym drugim przypadku pod granulkami nawozu pojawiły się otoczki z fazy ciekłej.



Rys. 93. Wpływ czasu oraz względnej wilgotności powietrza na stopień przyrostu masy nawozu NP (produkt V)

Badanie wytrzymałości statycznej granul na zgniatanie dyskwalifikowało jednak ten nawóz do zastosowania w celach nawozowych. Średni nacisk na pojedynczą granulę powodujący jej zniszczenie wyniósł tylko 0,2 kg.

Skład fazowy wytworzonego, granulowanego nawozu NP 15-17 nie odbiegał od produktu uzyskanego w poprzedniej czwartej próbie granulacji. Podobnie zidentyfikowano 3 fazy krystaliczne. Dominującą - addukt mocznika z siarczanem(VI) wapnia. Udział fosforanu(V) mocznika był niższy, a wolnego mocznika śladowy (Rys. 94, Tabela 36).



Rys. 94. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego z V procesu granulacji: ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

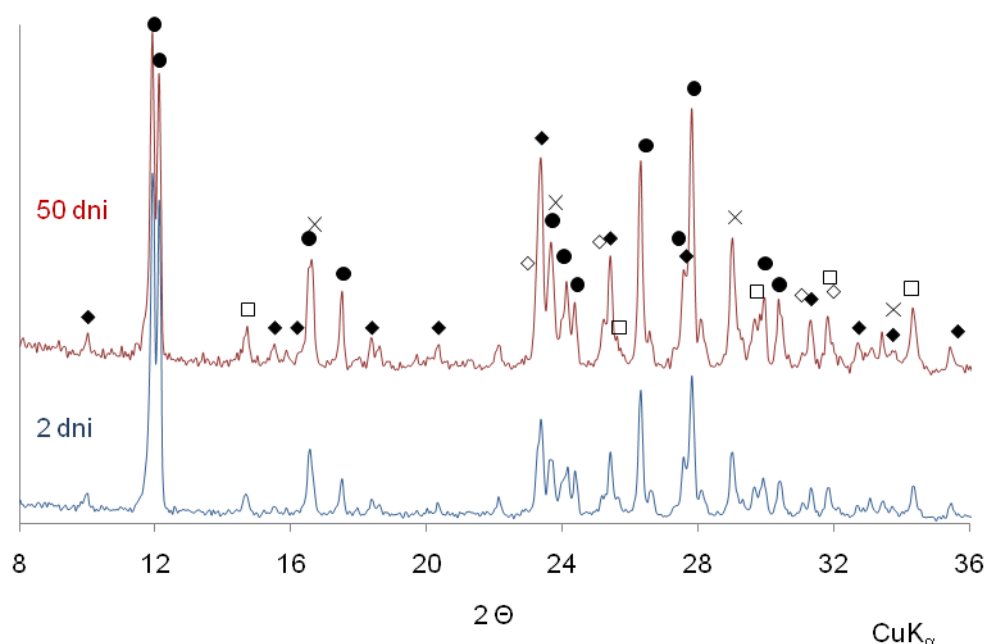
Ostatnią próbę granulacji przeprowadzono wykorzystując pulpę z doświadczenia 9, prowadzonego w sposób ciągły. Produktem był nawóz o formule NP 17-9,5. Do jego wytworzenia użyto $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w stosunku molowym jak 1:1,7:4,6:20,2:0,8. Do granulacji wykorzystano zawrót (75% frakcji 1,6-5 mm i 25% frakcji < 1,6 mm, Tabela 33), którego 30% wag. stanowił nawóz zawierający addukty mocznika, a 70% wag. produkt z doświadczenia 7 prowadzonego w sposób półciągły oraz świeżą pulpę. Zawrót przygotowano w taki sam sposób jak do wcześniejszych procesów, natomiast

świeżą nadawę do granulacji otrzymano wprowadzając do pulpy superfosfatowej część mocznika w formie pulpy mocznikowo-fosfogipsowej o temperaturze 50°C, o stosunku molowym reagentów jak 4:1 i resztę w postaci sypkiej. Pulpę z zawrotem mieszano w stosunku wagowym 1:7, a następnie granulowano przez 5 minut (Tabela 35).

W gotowym produkcie zawartość poszczególnych składników była następująca: 12,9% wag. P_2O_5 , przyswajalnych - 10,6% wag P_2O_5 , rozpuszczalnych w wodzie - 10,3% wag. P_2O_5 , azotu całkowitego - 18,4% wag. (96% formy amidowej). W nawozie tym stwierdzono obecność wolnych kwasów na poziomie 8,8% wag. P_2O_5 (Tabela 33).

Granulat po 2 tygodniach leżakowania zawierał 4% wilgoci. Nie udało się skutecznie przeprowadzić pomiaru wytrzymałości dynamicznej tego nawozu, gdyż oblepił on kule i ścianki aparatu. Analiza wytrzymałości statycznej wykazała, że nawóz był bardzo miękki. Jego wytrzymałość mieściła się w zakresie 0,1-0,5 kg. Nawóz ten wysuszony na wolnym powietrzu do zawartości wilgoci 1,8% wag. średnią twardość miał na poziomie 1,3 kg, a po przeprowadzonej analizie na wytrzymałość dynamiczną 94,5% wag. granul zatrzymała się na sicie > 2 mm.

Analizując skład fazowy produktu wykazano obecność w nim dwóch adduktów mocznika z kwasem fosforowym(V) i siarczanem(VI) wapnia oraz półwodnego siarczan(VI) wapnia (Rys. 95, Tabela 36). Stwierdzono, że czas magazynowania nie wpłynął na ilość $CaSO_4 \cdot 4(NH_2)_2CO$ i $CaSO_4$ w produkcie, natomiast zawartość krystalicznej formy $H_3PO_4 \cdot 4(NH_2)_2CO$ oraz $NH_4H_2PO_4$ nieznacznie wzrosła. Ze względu na niską wytrzymałość nawozu na zgniatanie zrezygnowano z oznaczenia jego krytycznej wilgotności względnej.



Rys. 95. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w wyniku VI procesu granulacji (po 2 i 50 dniach): □ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◇ - CaSO_4 , ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Na podstawie omówionych procesów granulacji stwierdzono, że na instalacji ½ technicznej powinien być przetestowany nawóz NP 18-18,5. Otrzymano go dozując mocznik do pulpy wytworzonej w wyniku rozkładu fosforytu kwasami, przy zastosowaniu reagentów o stosunku molowym $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wynoszącym 1:4,4:2,9:15,1 (I produkt granulacji). Produkt z tego procesu charakteryzował się bowiem dobrymi właściwościami fizykochemicznymi oraz pożądanym składem fazowym, gdyż obok wolnego mocznika zawierał także jego addukty.

9.4. Otrzymywanie granulowanego nawozu NP na instalacji ½ technicznej

Jak już wspomniano na instalacji ½ technicznej postanowiono przeprowadzić proces otrzymywania granulowanego nawozu NP 18-18,5, który wcześniej wytworzono w rozwiązaniu periodycznym, a następnie sprawdzono jego zdolność do granulacji w skali laboratoryjnej. Nawóz ten wytworzono w procesie, w którym rozdrobniony mocznik dozowano do pulpy superfosfatowej będącej produktem

rozkładu rudy fosforytowej mieszaniną kwasów siarkowego(VI) i ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V).

Granulowany nawóz NP otrzymano na instalacji ½ technicznej w INS w Puławach [79,80], w oparciu o wskaźniki produkcyjne pulpy superfosfatowej MSP 30 (mieszanina $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz CaSO_4) produkowanej w Z.Ch. „Police” S.A., przy założeniu pełnego stopnia przereagowania fosforytu. Stosunek molowy reagentów $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wynosił 1:3,3:4,1:16,5.

Podczas przygotowania pulpy superfosfatowej (rozkład fosforytu kwasami H_2SO_4 i H_3PO_4) zwracano szczególną uwagę na utrzymywanie temperatury procesu, poniżej 90°C. Następnie do pulpy MSP 30 o temperaturze 80°C dodawano zmielony mocznik o temperaturze pokojowej. Po zadozowaniu mocznika temperatura pulpy obniżała się do 30°C (gęstość = 1,8 kg/dm³, pH = 2,05). Następnie tak przygotowaną pulpę nawozową ogrzewano w łaźni wodnej do temperatury 75°C i wprowadzano do granulatora łopatkowego. Proces granulacji prowadzono w temperaturze ok. 50-60°C. W etapie granulacji wykorzystywano zawrót o wielkości ziaren od 3 do 5 mm. Stosunek wagowy pulpy do zawrotu zmieniano w zakresie 1:5-1:8, przy czym najlepsze wyniki uzyskano przy stosunku 1:6. Oba strumienie wprowadzano do granulatora łopatkowego, w którym zawrót był zwilżany i zachodziła wstępna granulacja. Następnie nawóz zsypywał się grawitacyjnie do granulatora talerzowego, w którym zachodziła właściwa granulacja. W kolejnym etapie procesu granule suszono, chłodzono i segregowano. Strumień nawozu o określonym składzie granulometrycznym kierowano do zasobnika zawrotu, zasilającego granulator łopatkowy. Proces granulacji trwał ok. 5 h. W tym czasie określono optymalne warunki jego prowadzenia. W procesie granulacji w celu „pogrubienia” nawozu (zwiększenia udziału frakcji powyżej 3 mm) wprowadzono parę wodną do granulatora talerzowego. Natomiast nadmierne zwilżanie zawrotu świeżą pulpą w granulatorze łopatkowym (efekt „tłustego” nawozu spowodowany dużą zawartością wolnych kwasów w pulpie 9,6% w przeliczeniu na P_2O_5), powodujące niekorzystne obklejanie boków tego granulatora wyeliminowano zwiększając udział zawrotu w nadawie z 1: 5 do 1:7. Dodatkowo do granulatora talerzowego dodawano amoniak, który zobojętniając wolne kwasy wspomagał proces granulacji. Amoniak dodawano w ilości 0,7 kg NH_3 /h, przy stosunku pulpy do zawrotu 1:6-1:8 i wielkości produkcji 25 kg/h.

Operację suszenia granul nawozu prowadzono w układzie przeciwpłdowym. Temperatura powietrza na wlocie do suszarni wynosiła 120°C, a na wylocie 70°C. Zastosowano łagodne warunki suszenia z obawy o nadtapianie wsadu i oblepianie ścian aparatu. Natomiast granulat amonizowany zawierający mniej nieprzereagowanych kwasów suszono w temperaturze wyższej. Temperatura na wylocie z aparatu wynosiła 90-94°C. Nie zaobserwowano nadtapiania nawozu i oklejania nim ścian suszarni. W Tabeli 37 zestawiono zawartości poszczególnych składników w otrzymanych nawozach.

Uzyskano nawozy NP 19-13,5 i 20-13,5. Zawartość azotu amonowego w produkcie drugim była nieco wyższa, gdyż w etapie granulacji wprowadzano amoniak w celu zobojętnienia nieprzereagowanych kwasów i podwyższenia pH nawozu. Stopień rozkładu mocznika na podstawie zawartości azotu amonowego w produkcie pierwszym można oszacować na ok. 12%. Udział w produktach fosforanów przyswajalnych w stosunku do całkowitych wynosił 77-78%. Tak niska wartość wynikała ze sposobu przygotowania zawrotu. Surowiec fosforowy rozpuszczano bowiem mieszaniną gorących nierozcieńczonych kwasów siarkowego(VI) (95% wag. H_2SO_4) i ekstrakcyjnego fosforowego(V) (39% wag. P_2O_5). W wyniku takiego postępowania mogła tworzyć się na ziarnach fosforytu zwarta otoczka $CaSO_4$ hamująca dalszy rozkład surowca fosforowego. Spodziewany udział P_2O_5 przyswajalnego do P_2O_5 całkowitego powinien wynosić co najmniej 85% (na podstawie badań laboratoryjnych i doświadczeń Z.Ch. Police S.A. w produkcji POLIWAPu na pulpie MSP 30). Udział w nawozie siarki rozpuszczalnej w wodzie w stosunku całkowitej wynosił 38-44%. Zawartość wilgoci w omawianych nawozach była typowa dla nawozów „pulpowych” i wynosiła 3-4% wag. H_2O (Tabela 37).

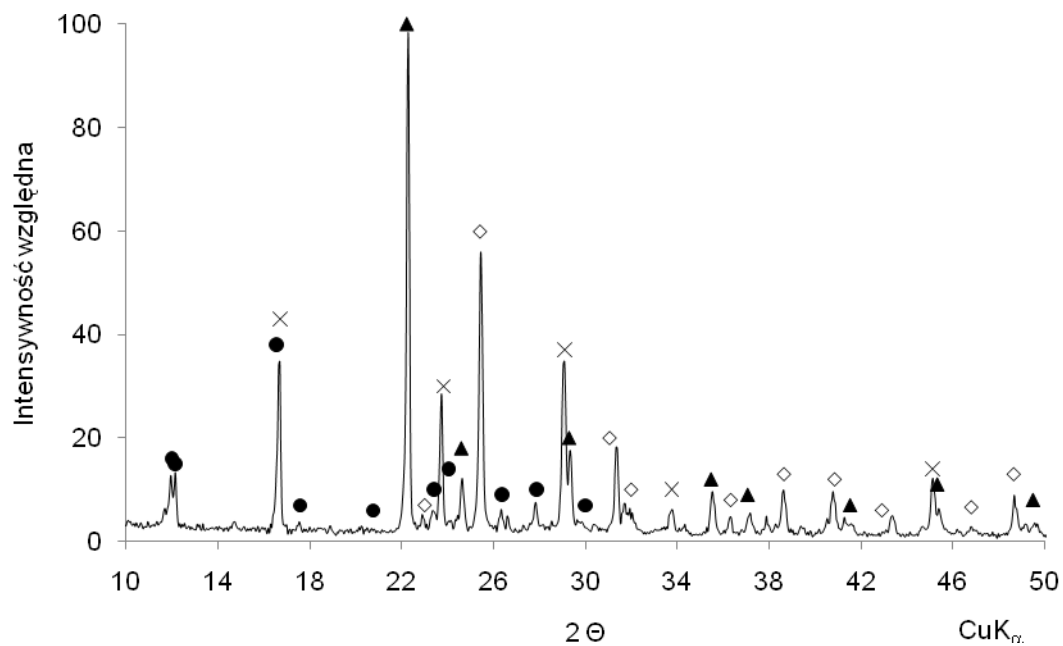
Tabela 37. Skład chemiczny oraz granulometryczny nawozów granulowanych wytworzonych na instalacji ½ technicznej

Lp.	Parametr	NP 19-13,5	NP 20-13,5 amonizowany
1	P_2O_5 całkowite, % wag.	17,5	17,3
2	P_2O_5 przyswajalne, % wag.	13,6	13,6
3	N całkowity, % wag.	19,1	20
4	N amidowy, % wag.	16,9	17,1

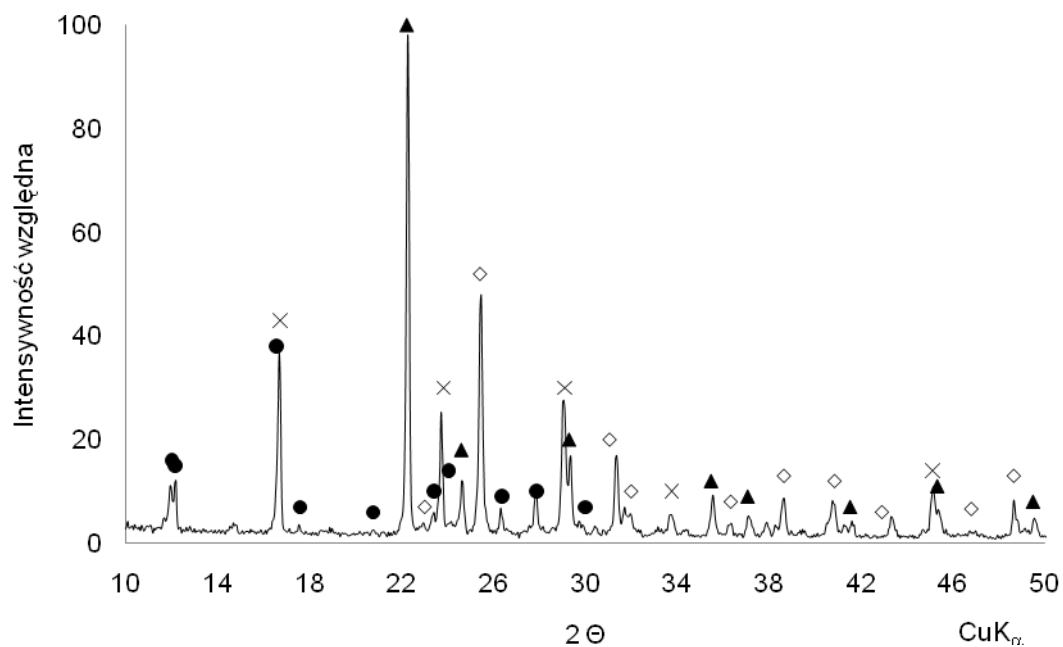
Lp.	Parametr	NP 19-13,5	NP 20-13,5 amonizowany
5	CaO, % wag.	15,6	13,2
6	SO ₃ rozp. w wodzie, % wag.	6,72	5,9
7	SO ₃ całkowity, % wag.	15,43	15,43
8	wolne kwasy, % wag. P ₂ O ₅	0	0
9	H ₂ O, % wag.	3,1	3,9
10	pH	4,48	4,46
11	Pozostałość na sicie:		
12	4 mm, %	2	
13	3,15 – 4 mm, %	12,1	
14	2 - 3,15 mm; %	70,6	
15	1 - 2 mm, %	15,2	
16	pon. 1 mm, %	0,1	

W otrzymanych granulowanych nawozach NP stwierdzono obecność czterech faz krystalicznych: $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oraz CaSO_4 (Rys. 96 i Rys. 97), przy czym w obu przypadkach fazą główną był mocznik. Nie zidentyfikowano fazy odpowiadającej $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ chociaż powinna ona występować w produktach otrzymanych z wykorzystaniem pulp superfosfatowych. Należy więc wysunąć wniosek, że związki te występowały w formie bezpostaciowej.

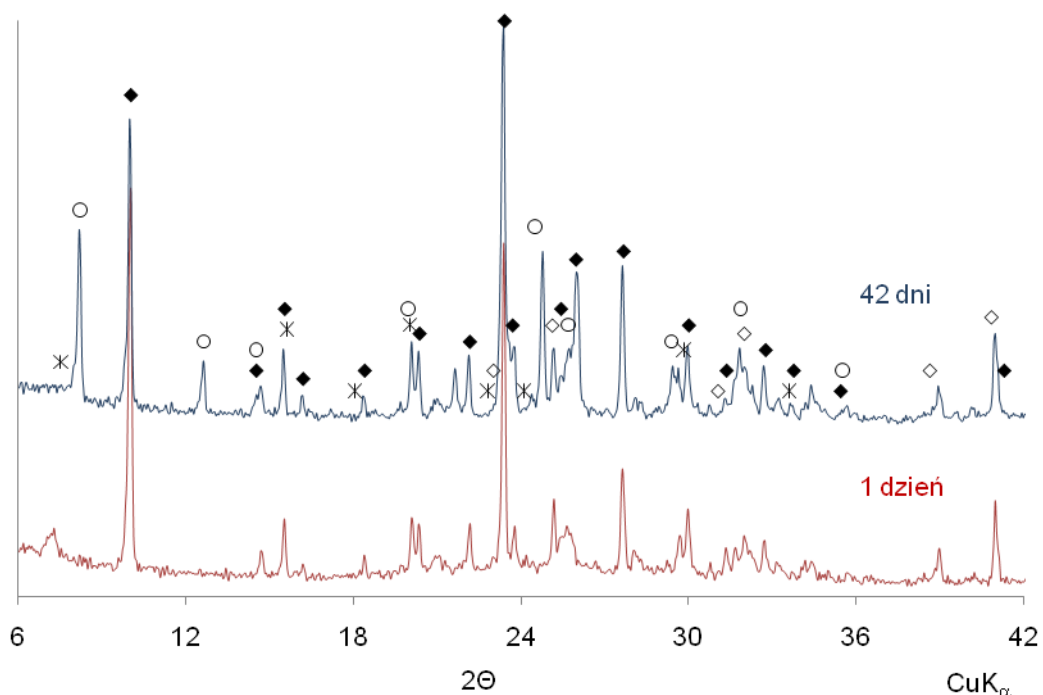
Potwierdzeniem takiego założenia były badania wcześniejsze. Przykładowo w świeżym nawozie otrzymanym w doświadczeniu, w którym mocznik dodawano do pulpy otrzymanej z rozkładu surowca fosforowego prowadzonego tylko ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V) zidentyfikowano takie fazy jak: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, CaSO_4 i $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (doś. 5, Tabela 18). Natomiast po 42 dniach magazynowania w nawozie tym stwierdzono obecność nowej fazy krystalicznej odpowiadającej $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Rys. 98). W czasie przechowywania nawozu zachodził bowiem proces krystalizacji tego związku.



Rys. 96. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w na instalacji ½ technicznej: ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◇ - CaSO_4 (po 3 dniach)



Rys. 97. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego na instalacji ½ technicznej - nawóz amonizowany: ▲ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◇ - CaSO_4 (po 3 dniach)

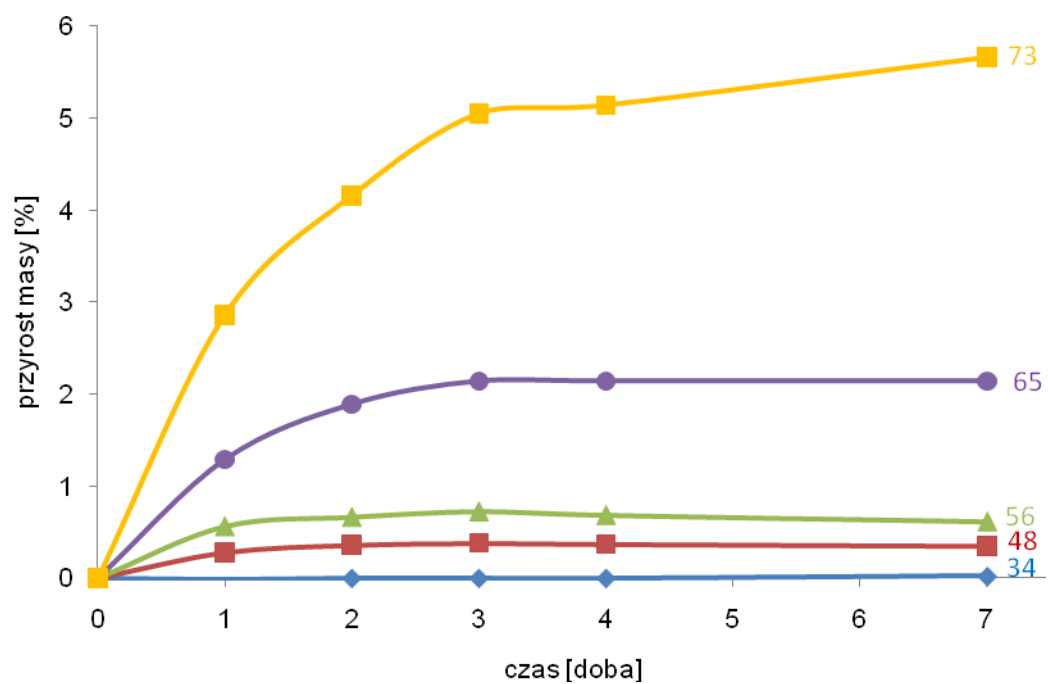


Rys. 98. Dyfraktogram produktu otrzymanego w wyniku dozowania mocznika po czasie 1h do pulpy superfosfatowej (doświadczenie 5, Tabela 18, analiza po 1 i 42 dniach):
 ○ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ◇ - CaSO_4 , ◆ - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ✕ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Stwierdzono, że wytworzony granulowany nawóz NP 20-13,5 charakteryzował się umiarkowaną higroskopijnością. Wraz ze wzrostem względnej wilgotności powietrza przyrost masy nawozu był odpowiednio większy. Wzrost masy nawozu o ok. 2% zaobserwowano gdy wilgotność względna powietrza wynosiła 65% (Rys. 99).

Badania wytrzymałości statycznej wykazały, że otrzymany nawóz był trwały, porównywalny do nawozów pulpowych typu PK i POLIWAPu znajdujących się w ofercie handlowej Z.Ch. Police S.A. Średnia twardość nawozu (frakcja 2,8-3,15 mm) przy zawartości wody 3,9% wag. H_2O wynosiła ok. 4 kg. Wyniki wytrzymałości dynamicznej wykazały, że zawartość pyłów we frakcji 2,8-3,15 mm po analizie wyniosła ok. 5% w stosunku do wyjściowej masy badanej próbki.

W Tabeli 38 porównano wyniki analiz składu chemicznego nawozu otrzymanego w warunkach laboratoryjnych i jego odpowiednika wytworzonego na instalacji ½ technicznej.



Rys. 99. Wpływ względnej wilgotności powietrza i czasu na przyrost masy nawozu amonizowanego NP 20-13,5

Tabela 38. Porównanie składu chemicznego granulowanego nawozu NP wytworzonego w warunkach laboratoryjnych i na ½ technicznej instalacji w INS w Puławach

Warunki	Opis	Zawartość [%wag.]/udział [%]									
		P ₂ O ₅					N				Wolne kwasy jako P ₂ O ₅ [% wag.]
		całkowite [% wag]	rozp. w cytrynianie		rozp. w wodzie		w formie amonowej		w formie amidowej		
			[% wag.]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	[% wag]	udział [%]	[% wag.]	udział [%]	
laboratorium	zawrót	22,5	17,9	79,6	16,5	73,3	3	16,6	15,1	83,4	0
	pulpa	18,4	16,2	88	15,8	85,9	1,1	7,2	14,1	92,8	4,5
	produkt I	21,8	17,8	81,7	16,4	75,2	2,8	15,5	15,3	84,5	0
instalacja 1/2 techniczna	pulpa	16,1	15,3	95,0			0,3	1,7	16,9	98,3	9,64
	produkt NP 19-13,5	17,5	13,6	77,7			2,2	11,5	16,9	88,5	0
	produkt NP 20-13,5, amonizowany	17,3	13,6	78,6			2,8	14,1	17,1	85,9	0

10. Wnioski

Na podstawie wyników z przeprowadzonych doświadczeń dotyczących badań otrzymywania tzw. pulp superfosfatowych i nawozów typu NP sformułowano następujące wnioski:

- 1 W celu uzyskania wysokiego stopnia rozkładu surowca fosforowego działaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) lub jego mieszaniną z kwasem siarkowym(VI) konieczne jest rozdrobnienie tego surowca do wielkości ziarn $< 0,16$ mm (udział frakcji ok. 71% wag.).
- 2 Proces rozkładu surowca fosforowego należy prowadzić w temperaturze $\leq 80^{\circ}\text{C}$, gdyż powyżej tej temperatury następuje zahamowanie reakcji ze względu na pokrywanie ziarn surowca zwartą otoczką siarczanu(VI) wapnia.
- 3 Stopień rozkładu fosforytu wzrastał wraz ze wzrostem stosunku molowego kwasów do fosforytu oraz obniżeniem udziału kwasu fosforowego(V) na korzyść bardziej reaktywnego H_2SO_4 .
- 4 Wzrost udziału kwasu siarkowego(VI) w mieszaninie kwasów wpływał na wzrost zawartości przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów oraz obniżenie wolnych kwasów w nawozach.
- 5 Kolejność i sposób wprowadzania surowców miały wpływ na właściwości fizykochemiczne i skład fazowy otrzymywanych nawozów NP.
- 6 Nie można otrzymać nawozu NP o dobrych właściwościach fizycznych (gęsta, nie mazista pulpa, łatwa do wysuszenia) i wysokiej zawartości azotu w wyniku rozkładu fosforytu tylko kwasem fosforowym(V).
- 7 Główną fazą krystaliczną w większości produktów uzyskanych w reakcji rozkładu surowca fosforowego tylko kwasem fosforowym(V) był fosforan mocznika, a w pozostałych mocznik.
- 8 Korzystnymi właściwościami charakteryzowały się produkty z procesów, w których mocznik dozowano do mieszaniny reakcyjnej otrzymanej z rozkładu fosforytu mieszaniną H_3PO_4 i H_2SO_4 .
- 9 Obecność fosfogipsu w mieszaninie substratów powodowała wzrost udziału $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w mieszaninie faz w nawozie NP oraz przyspieszała tężenie pulpy.

- 10 Korzystnym okazało się wprowadzanie do pulpy superfosfatowej mocznika w postaci pulpy z fosfogipsem o stosunku molowym jak 4:1 zawierającej $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i w związku z tym przyspieszającej krystalizację tej fazy w reaktorze rozkładu fosforytu kwasami.
- 11 Dodatek magnezytu powodował obniżenie ilości wolnych kwasów w mieszaninie reakcyjnej w trakcie procesu oraz w produkcie, wynikało to z wiązania wolnych kwasów z tlenkiem magnezu z rozkładu magnezytu.
- 12 Zawartość azotu amonowego nie zależała wyraźnie od ilości wprowadzanego mocznika.
- 13 Wzrost zawartości mocznika w nawozie powodował wzrost jego higroskopijności oraz obniżenie wytrzymałości statycznej granul.
- 14 W zależności od składu nadawy otrzymano produkty o zróżnicowanej zawartości azotu i fosforu. Zawartość P_2O_5 całkowitego w nawozach zmieniała się w przedziale 4,5-33,6% wag., fosforanów przyswajalnych przez rośliny 3,5-32,8% wag., rozpuszczalnych w wodzie 2,6-32,3% wag. oraz azotu 4,4-22,0% wag. W wytworzonych nawozach stosunek wagowy $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ wynosił 0,14-5,45.
- 15 Czas magazynowania produktów sprzyjał wiązaniu mocznika w addukty oraz krystalizacji $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.
- 16 Nawozami o najlepszych właściwościach fizykochemicznych i składzie fazowym były: NP 13,5-22, NP 18-18,5, NP 17-17, NP 16,5-15, NP 18-10,5 uzyskane przy stosunku molowym $\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynoszącym 1:7,2:1,5:6,6:1,4, 1:4,4:2,9:15,1:0-1,4, 1:2,1:6:20,2:1,34.
- 17 Ciągły sposób realizacji procesu wpłynął korzystnie zarówno na skład chemiczny (zawartość poszczególnych form fosforanów i azotu) jak i fazowy (mocznik związany w addukty) otrzymanego nawozu.
- 18 Zwiększanie udziału mocznika w nawozie wymagało zwiększenia stosunku wagowego zawrotu do świeżej nadawy (pulpy) w procesie granulacji.
- 19 Optymalny czas granulacji wynosił 5 min, wydłużenie bowiem tego czasu powodowało wzrost udziału nadziarna w otrzymanych produktach.
- 20 W laboratoryjnym granulatorze bębnowym otrzymano tylko jeden nawóz NP 18-18,5 o pożądanej wytrzymałości statycznej i dynamicznej granul.
- 21 W skali $\frac{1}{2}$ technicznej (reaktor, granulator łopatkowy, granulator talerzowy, suszarnia) otrzymano granulowany nawóz NP 20-13,5 o pożądanej twardości

(wytrzymałości statycznej) i odporności na ścieranie (wytrzymałość dynamiczna). W produkcie tym wystąpiły cztery fazy krystaliczne: $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oraz CaSO_4 . Nie wykazano formy krystalicznej $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

11. Zastosowanie badanego procesu w produkcji nawozu NP na bazie mocznika w ZCh „Police” SA

W ZCh „Police” wieloskładnikowe nawozy kompleksowe produkuje się według technologii Dorr-Olivier i Fisons. Na instalacji Fisons mocznik dozuje się, oprócz innych surowców do granulatora. W proponowanym rozwiązaniu mocznik wprowadza się do reaktora. Ze względu na istniejącą infrastrukturę można by dostosować do produkcji nawozów NP na bazie mocznika instalację Dorr-Olivier. Pulpa superfosfatowa (rozkład surowca fosforowego kwasami) wytwarzana jest na sąsiednim Wydziale i doprowadzana jest rurociągami do granulatora, gdzie zostaje naniesiona na zawrót. Powstały granulat jest suszony, segregowany i chłodzony. Przystosowanie istniejącej linii produkcyjnej polegałoby na postawieniu zasobnika mocznika zaopatrzonego w wagę oraz podajnik regulujący przepływ surowca do reaktora pulpy superfosfatowej. Zasobnik zasilany byłby okresowo. W realizacji projektu (wielkości zasobnika) należałoby zwrócić uwagę na ryzyko zbrylania się mocznika w zasobniku w wyniku chłonięcia wilgoci z otoczenia.

Spis tabel

Tabela 1. Stopień wykorzystania substancji odżywczych z nawozów [8].....	14
Tabela 2. Tabela mieszania nawozów mineralnych [4]	30
Tabela 3. Opis wybranych typów nawozów wieloskładnikowych [22].....	33
Tabela 4. Skład chemiczny surowców wykorzystywanych w I etapie badań.....	50
Tabela 5. Skład surowców fosforonośnych	51
Tabela 6. Warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp superfosfatowych	56
Tabela 7. Stosunki molowe reagentów użytych w procesach wytwarzania pulp superfosfatowych	57
Tabela 8. Warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp nawozowych typu NP sposobem periodycznym oraz masy wprowadzanych reagentów	63
Tabela 9. Stosunki molowe substratów w procesach otrzymywania pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny	67
Tabela 10. Dozowania substratów oraz warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp nawozowych NP sposobem półciągłym i ciągłym	74
Tabela 11. Stosunki molowe substratów wykorzystanych w procesach otrzymywania nawozu NP sposobem półciągłym i ciągłym	75
Tabela 12. Warunki prowadzenia procesu granulacji	78
Tabela 13. Dozowania reagentów oraz warunki prowadzenia procesu otrzymywania pulp nawozowych NP do procesu granulacji	78
Tabela 14. Zużycie surowców w procesie wytwarzania nawozu NP 18-18,5.....	80
Tabela 15. Zawartość poszczególnych składników w pulпах superfosfatowych otrzymywanych sposobem periodycznym.....	84
Tabela 16. Wpływ temperatury i czasu procesu na zawartość poszczególnych form azotu w produkcie	90
Tabela 17. Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria I	95
Tabela 18 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria I.....	98
Tabela 19 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria II	108
Tabela 20 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria II..	111
Tabela 21 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria III.....	113
Tabela 22 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria III	117

Tabela 23 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria IV	122
Tabela 24 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria IV	123
Tabela 25 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria V.....	126
Tabela 26 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań-wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria V	130
Tabela 27 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria VI	150
Tabela 28 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria VI	153
Tabela 29 Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozowych NP otrzymanych sposobem periodycznym - seria VII	157
Tabela 30 Skład fazowy produktów otrzymanych w drugim etapie badań - wytwarzanie pulp nawozowych typu NP w sposób periodyczny - seria VII	161
Tabela 31. Zawartość poszczególnych składników w produktach nawozów NP otrzymanych w procesie półciągłym i ciągłym	166
Tabela 32. Skład fazowy produktów nawozowych NP otrzymanych w procesie półciągłym i ciągłym	168
Tabela 33. Zestawienie wyników analizy sitowej zawrotów i produktów z kolejnych prób granulacji	179
Tabela 34. Zestawienie wyników badań z kolejnych prób granulacji	180
Tabela 35. Zestawienie warunków granulacji z poszczególnych doświadczeń.....	181
Tabela 36. Identyfikacja faz krystalicznych w otrzymanych granulowanych nawozach NP	183
Tabela 37. Skład chemiczny oraz granulometryczny nawozów granulowanych wytworzonych na instalacji ½ technicznej	193
Tabela 38. Porównanie składu chemicznego granulowanego nawozu NP wytworzonego w warunkach laboratoryjnych i na ½ technicznej instalacji w INS w Puławach	198

Spis rysunków

Rys. 1. Uproszczony obieg fosforu i przemiany związków fosforu w glebie [3] (P - fosfor)....	16
Rys. 2. Obieg azotu w glebie [45]	27
Rys. 3. Reakcje biochemiczne związane z zastosowaniem inhibitorów nitrifikacji i urazy [44]	28
Rys. 4. Schemat instalacji otrzymywania granulowanego nawozu wieloskładnikowego z mocznikiem w Malezji [47], 1 - zasobniki wagi, 2 - waga zasobnikowa, 3 - dozownik, 4 - granulador bębnowy, 5 - komora spalania, 6 - skrubler Venturiego, 7 - suszarnia, 8 - chłodnica, 9 - młyn łańcuchowy, 10 - odsiewacz obrotowy, 11 - kruszarka, 12 - cyklon, 13 - mokry skrubler.....	35
Rys. 5. Uproszczony schemat instalacji produkcji nawozów wieloskładnikowych w Z.Ch."Police" S.A., 1 - zbiornik przejściowy kwasu fosforowego; 2 - reaktor rurowy; 3 - wieża rozpyłowa; 4 - zasobnik zawrotu; 5 - kruszarki nadziana; 6 - zasobnik soli potasowej; 7 - zasobnik mocznika; 8 - przenośnik taśmowy zawrotu; 9 - kosz zasypowy; 10 - granulador; 11 - suszarnia; 12 - sita wibracyjne gorące; 13 - chłodnica; 14 - sita wibracyjne zimne; 15 - bęben powlekający; 16 - zbiornik środka powlekającego; 17 - zgarniak wieży rozpyłowej.....	38
Rys. 6. Schemat instalacji produkcyjnej USP [23], 1 - zbiornik mocznika, 2 - zbiornik kwasu siarkowego(VI), 3 - mieszalnik, 4 - zbiornik fosforytu, 5 - mieszalnik łopatkowy, 6 - obrotowa komora superfosfatowa, 7 - skrubler gazów odlotowych, 8 - woda uzupełniająca, 9 - gazy odlotowe do komina, 10 - USP pylisty do granulowania.....	40
Rys. 7. Schemat blokowy procesu wytwarzania granulowanych nawozów typu UNP [19]	44
Rys. 8. Urządzenie do badania ścieralności granulek nawozów	54
Rys. 9. Prężność pary wodnej nad wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) o różnym stężeniu w temperaturze 20°C [75]	55
Rys. 10. Schemat aparatury prowadzenia procesu wytwarzania pulp superfosfatowych i nawozowych NP, 1 - reaktor okresowy, 2 - urządzenie sterująco-regulujące, 3 - termopara, 4 - mieszadło mechaniczne, 5 - taśma grzejna, 6 - grzałka, 7 - płuczka z wodą, 8 - odkraplacz, 9 - pompa odciągająca gazy odlotowe	59
Rys. 11. Aparatura doświadczalna	59
Rys. 12. Mieszadło po modyfikacji.....	59
Rys. 13. Reaktor do prowadzenia procesu otrzymywania nawozu NP	61
Rys. 14. Termostat do przygotowywania mieszaniny fosfogipsu z mocznikiem	61
Rys. 15. Granulador laboratoryjny do procesów granulacji	76
Rys. 16. Proces granulacji: A - przygotowanie zawrotu, B i C - przygotowanie wsadu do granulatora, D i E - granulacja	77
Rys. 17. Schemat instalacji ½ technicznej wytwarzania nawozów granulowanych w INS w Puławach, 1 - reaktor rurowy, 2 - zbiornik buforowy zawrotu, 3 - dozownik zawrotu, 4 - granulador łopatkowy, 5 - granulador talerzowy, 6 - suszarka bębnowa, 7 - sita wibracyjne, 8 - przenośnik taśmowy, 9 - przenośnik kubelkowy, 10 - zbiornik surowców płynnych, 11 - pompa, 12 - zbiornik kwasów mineralnych, 13 - zbiornik surowców stałych, 14 - dozownik surowców stałych, 15 - butle z amoniakiem	80
Rys. 18. Zmiana objętości pulpy TSP 48 po zakończeniu procesu periodycznego.....	82
Rys. 19. Wpływ stopnia rozdrobnienia fosforytu i czasu reakcji na udział w pulpie TSP 48 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form P ₂ O ₅ (proces periodyczny): 1 -	

- udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt mielony (doś. 2), 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt mielony (doś. 2), 3 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt niemielony (doś. 1), 4 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt niemielony (doś. 1)..... 83
- Rys. 20. Wpływ stopnia rozdrobnienia fosforytu, temperatury procesu i czasu reakcji na udział w pulpie MSP 30 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form P_2O_5 (proces periodyczny): 1 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt mielony, $T = 80^\circ C$ (doś. 5), 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt mielony, $T = 80^\circ C$ (doś. 5), 3 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt niemielony, $T = 80^\circ C$ (doś. 3), 4 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt niemielony, $T = 80^\circ C$ (doś. 3), 5 - udział P_2O_5 przyswajalnych, fosforyt niemielony, $T = 115^\circ C$ (doś. 4), 6 - udział P_2O_5 rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt niemielony, $T = 115^\circ C$ (doś. 4), 86
- Rys. 21. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze i czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie TSP 48 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (proces ciągły): 1 - udział P_2O_5 przyswajalnego, czas przebywania 2 h (doś. 1), 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie, czas przebywania 2 h (doś. 1), 3 - udział P_2O_5 przyswajalnego, czas przebywania 1 h (doś. 2), 4 - udział P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie, czas przebywania 1 h (doś. 2)..... 88
- Rys. 22. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze oraz czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie MSP 30 przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (proces ciągły): 1 - P_2O_5 przyswajalne, 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie 88
- Rys. 23. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze i czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie MSP 30 przyswajalnych form fosforanów (proces ciągły): 1 - czas przebywania 2 h (doś. 3), 2 - czas przebywania 1 h (doś. 4), 3 - czas przebywania 0,5 h (doś. 5), 4 - czas przebywania 0,4 h (doś. 6)..... 89
- Rys. 24. Wpływ czasu przebywania reagentów w reaktorze i czasu prowadzenia procesu na udział w pulpie MSP 30 rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (proces ciągły): 1 - czas przebywania 2 h (doś. 3), 2 - czas przebywania 1 h (doś. 4), 3 - czas przebywania 0,5 h (doś. 5), 4 - czas przebywania 0,4 h (doś. 6) 89
- Rys. 25. Wpływ czasu reakcji i temperatury procesu na udział azotu amidowego w produktach: 1 - $70^\circ C$, 2 - $80^\circ C$, 3 - $90^\circ C$ 91
- Rys. 26. Wpływ stężenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów przyswajalnych: 1 - stężenie H_3PO_4 37,83% wag. P_2O_5 (doś. 4), 2 - stężenie H_3PO_4 39,48% wag. P_2O_5 (doś. 5), 3 - stężenie H_3PO_4 41,20% wag. P_2O_5 (doś. 7)..... 92
- Rys. 27. Wpływ stężenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - stężenie H_3PO_4 37,83% wag. P_2O_5 (doś. 4), 2 - stężenie H_3PO_4 39,48% wag. P_2O_5 (doś. 5), 3 - stężenie H_3PO_4 41,20% wag. P_2O_5 (doś. 7)..... 93
- Rys. 28. Wpływ stężenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - stężenie H_3PO_4 37,83% wag. P_2O_5 (doś. 4), 2 - stężenie H_3PO_4 39,48% wag. P_2O_5 (doś. 5), 3 - stężenie H_3PO_4 41,20% wag. P_2O_5 (doś. 7) 93
- Rys. 29. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów przyswajalnych: 1 - 25,62 mola $CO(NH_2)_2$ /mol fosforytu (doś. 1), 2 -

13,52 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ /mol fosforytu (doś. 3), 3 - 6,41 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ /mol fosforytu (doś. 11).....	101
Rys. 30. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - 25,62 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ /mol fosforytu (doś. 1), 2 - 13,52 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ /mol fosforytu (doś. 3), 3 - 6,41 mola $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ /mol fosforytu (doś. 11).....	101
Rys. 31. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na stopień jego rozkładu:	102
Rys. 32. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów przyswajalnych: 1 - kwas po 1h do (fosforyt+mocznik), doś. 10, 2 - fosforyt po 1 h do (kwas+mocznik), doś. 12	104
Rys. 33. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu reakcji na udział w produktach fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - kwas po 1h do (fosforyt+mocznik), doś. 10, 2 - fosforyt po 1 h do (kwas+mocznik), doś. 12	104
Rys. 34. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - kwas po 1h do (fosforyt+mocznik), doś. 10, 2 - fosforyt po 1 h do (kwas+mocznik), doś. 12	105
Rys. 35. Wpływ czasu reakcji na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów w produktach (doś. 16): 1 - udział P_2O_5 przyswajalnego, 2 - udział P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie	110
Rys. 36. Wpływ czasu reakcji na zawartość N amonowego i amidowego w pulpie (doś. 16)	110
Rys. 37. Analiza składu fazowego produktu z doświadczenia 16: Ж - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - CaSO_4 , - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	111
Rys. 38. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział przyswajalnych form fosforanów w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)	112
Rys. 39. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)	115
Rys. 40. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na rozkład mocznika w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)	116
Rys. 41. Wpływ dodatku magnezytu lub fosfogipsu oraz czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów w pulpie: 1 - pulpa NP bez dodatków (doś. 18), 2 - pulpa NP z dodatkiem magnezytu (doś. 19), 3 - pulpa NP z dodatkiem fosfogipsu (doś. 20)	116
Rys. 42. Porównanie dyfraktogramów produktów nawozowych otrzymanych w doświadczeniach 18, 19 i 20: - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	118
Rys. 43. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu C (po 1 dniu przechowywania): - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	120
Rys. 44. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu A (po 1 dniu przechowywania): - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120

- Rys. 45. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów oraz czasu procesu na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów: 1 - udział fosforanów przyswajalnych, mocznik+CaSO₄·2H₂O po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 21, 2 - udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, mocznik+CaSO₄·2H₂O po 1 h do (fosforyt+kwasy), doś. 21, 3 - udział fosforanów przyswajalnych, fosforyt+mocznik po 1 h do (kwasy+ CaSO₄·2H₂O), doś. 22, 4 - udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, fosforyt+mocznik po 1 h do (kwasy+ CaSO₄·2H₂O), doś. 22 123
- Rys. 46. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 21 (po 3 i 189 dniach): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, + - CaSO₄·nH₂O, X - NH₄H₂PO₄, - CO(NH₂)₂, - H₃PO₄·(NH₂)₂CO, - CaSO₄·4(NH₂)₂CO 124
- Rys. 47. Wpływ stosunku molowego mocznika do sumy kwasów siarkowego(VI) i..... 135
- Rys. 48. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 31 (po 7 dniach przechowywania): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·0,5H₂O, - CO(NH₂)₂, - H₃PO₄·(NH₂)₂CO, - CaSO₄·4(NH₂)₂CO 136
- Rys. 49. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 32 (po 4 dniach przechowywania): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·0,5H₂O, - H₃PO₄·(NH₂)₂CO, X - NH₄H₂PO₄ 136
- Rys. 50. Wpływ czasu reakcji i dodatku magnezytu na zawartość wolnych kwasów w mieszaninie reakcyjnej: 1 - proces bez dodatku magnezytu (doś. 33), 2 - proces z dodatkiem magnezytu (doś. 34) 139
- Rys. 51. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 35 (po 8 dniach przechowywania): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·0,5H₂O, - CO(NH₂)₂, X - NH₄H₂PO₄ 139
- Rys. 52. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 35 (po 72 dniach przechowywania): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·0,5H₂O, - CO(NH₂)₂, X - NH₄H₂PO₄ 140
- Rys. 53. Wpływ temperatury procesu na stopień rozkładu mocznika i stopień przereagowania fosforytu (doś. 38, 39, 40)..... 141
- Rys. 54. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 36 (po 1 dniu): - CaSO₄·0,5H₂O, - CO(NH₂)₂, X - NH₄H₂PO₄ 143
- Rys. 55. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 38 (po 5, 57 i 153 dniach): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·0,5H₂O, - CO(NH₂)₂, X - NH₄H₂PO₄, - CaSO₄·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·2H₂O 143
- Rys. 56. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 39 (po 13 dniach): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·0,5H₂O, - CO(NH₂)₂, X - NH₄H₂PO₄, - CaSO₄·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·2H₂O, - H₃PO₄·(NH₂)₂CO 144
- Rys. 57. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 40 (po 9 dniach): - Ca(H₂PO₄)₂·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·0,5H₂O, - CO(NH₂)₂, X - NH₄H₂PO₄, - CaSO₄·4(NH₂)₂CO, - CaSO₄·2H₂O, - H₃PO₄·(NH₂)₂CO 144
- Rys. 58. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów, ilości dozowanego mocznika i fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział fosforanów przyswajalnych w pulpie: 1 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), 33% więcej mocznika i fosfogipsu (doś. 37), 2 - mocznik+fosfogips(50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 41), 3 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 42)..... 146

- Rys. 59. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów, ilości dozowanego mocznika i fosfogipsu oraz czasu reakcji na udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w pulpie: 1 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), 33% więcej mocznika i fosfogipsu (doś. 37), 2 - mocznik+fosfogips(50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 41), 3 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 42)..... 146
- Rys. 60. Wpływ sposobu wprowadzania reagentów, ilości dozowanego mocznika i fosfogipsu oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), 33% więcej mocznika i fosfogipsu (doś. 37), 2 - mocznik+ fosfogips(50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 41), 3 - mocznik+fosfogips(50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy) (doś. 42)..... 147
- Rys. 61. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 41 (po 7 dniach przechowywania): - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 147
- Rys. 62. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 42 (po 5 dniach przechowywania): - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 148
- Rys. 63. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 37 (po 6 dniach przechowywania): - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 148
- Rys. 64. Wpływ sposobu dozowania reagentów, dodatku fosfogipsu, ilości zużytego mocznika oraz czasu reakcji na udział fosforanów przyswajalnych: 1 - mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 43, 2 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 2$, doś. 45, 3 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 46, 4 - mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 47, 5 - mocznik+fosfogips (50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 48 151
- Rys. 65. Wpływ sposobu dozowania reagentów, dodatku fosfogipsu, ilości zużytego mocznika oraz czasu reakcji na udział fosforanów rozpuszczalnych w wodzie: 1 - mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 43, 2 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 2$, doś. 45, 3 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 46, 4 - mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 47, 5 - mocznik+fosfogips (50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 48 152
- Rys. 66. Wpływ sposobu dozowania reagentów, dodatku fosfogipsu, ilości zużytego mocznika oraz czasu reakcji na rozkład mocznika: 1 - mocznik po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 43, 2 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 2$, doś. 45, 3 - mocznik+fosfogips (50°C) w stos. molowym 4:1 i reszta mocznika po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 46, 4 - mocznik+fosfogips po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 47, 5 - mocznik+fosfogips (50°C) po 1 h do (fosforyt+kwasy), $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1,5$, doś. 48 152

Rys. 67. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 43 (po 3 dniach przechowywania): - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, cnd- $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	154
Rys. 68. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 46 (po 5 dniach przechowywania): - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	154
Rys. 69. Wpływ obecności magnezytu oraz czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów w pulpie nawozowej: 1-proces bez udziału magnezytu, doś. 43, 2 - proces z udziałem magnezytu, doś. 44	155
Rys. 70. Wpływ stosunku molowego mocznika do sumy H_2SO_4 i H_3PO_4 w nadawie na stosunek wagowy $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ w produktach oraz stopień rozkładu fosforytu (doś. 49 - 51).....	159
Rys. 71. Wpływ ilości wprowadzanego mocznika oraz czasu reakcji na zawartość fosforanów przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie: 1 - P_2O_5 rozp. w wodzie, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) = 2,5$, doś. 49, 2 - P_2O_5 przysw., $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) = 2,5$, doś. 49, 3 - P_2O_5 rozp. w wodzie, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2$, doś. 50, 4 - P_2O_5 przysw., $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2$, doś. 50, 5 - P_2O_5 rozp. w wodzie, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,6$, doś. 51, 6 - P_2O_5 przysw., $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,6$, doś. 51	160
Rys. 72. Wpływ czasu reakcji i stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do fosforowego(V) na zawartość wolnych kwasów w mieszaninie reakcyjnej: 1 - $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1,5$, seria V, średnia z doś. 31-33, 2 - $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:0,35$, seria VII, średnia z doś. 49-51	160
Rys. 73. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 49 (po 2 dniach przechowywania): - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	162
Rys. 74. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 51 (po 8 dniach): - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, X - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	162
Rys. 75. Wpływ sposobu prowadzenia doświadczeń oraz czasu reakcji na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie fosforanów: 1 - P_2O_5 przyswajalne, sposób periodyczny, doś. 47, 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób periodyczny, doś. 47, 3 - P_2O_5 przyswajalne, sposób półciągły, doś. 1, 4 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób półciągły, doś. 1.....	164
Rys. 76. Wpływ sposobu prowadzenia doświadczeń oraz czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - sposób periodyczny, doś. 47, 2 - sposób półciągły, doś. 1	165
Rys. 77. Wpływ sposobu prowadzenia doświadczeń oraz czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów w pulpie: 1 - sposób periodyczny, doś. 47, 2 - sposób półciągły, doś. 1	165
Rys. 78. Dyfraktogram produktu nawozowego NP otrzymanego w doświadczeniu półciągłym 1 (po 4 dniach przechowywania): - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, - CaSO_4 , - $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	168
Rys. 79. Wpływ czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika oraz zawartość wolnych kwasów w pulpie (doś. 2).....	170
Rys. 80. Dyfraktogram produktu z doświadczenia 2: - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, - $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, nln - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	171

- Rys. 81. Wpływ czasu reakcji i stosunku molowego H_2SO_4 do H_3PO_4 w nadawie na udział przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie fosforanów w produktach: 1 - P_2O_5 przyswajalne, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:0,35$, doś. 1, 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:0,35$, doś. 1, 3 - P_2O_5 przyswajalne, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:1,75$, doś. 3, 4 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie, sposób półciągły, $H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:1,75$, doś. 3 172
- Rys. 82. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w doświadczeniu 3 (po 4 dniach przechowywania): - $CO(NH_2)_2$, X - $NH_4H_2PO_4$, - $CaSO_4 \cdot 4(NH_2)_2CO$, - $H_3PO_4 \cdot (NH_2)_2CO$ 173
- Rys. 83. Wpływ ilości wprowadzonego mocznika oraz czasu reakcji na zawartość przyswajalnych i rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów (procesy półciągłe, doś. 4, 5, 6): 1 - P_2O_5 przyswajalne (doś. 4), 2 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie (doś. 4), 3 - P_2O_5 przyswajalne (doś. 5), 4 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie (doś. 5), 5 - P_2O_5 przyswajalne (doś. 6), 6 - P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie (doś. 6) 174
- Rys. 84. Wpływ stosunku molowego mocznika do sumy H_3PO_4 i H_2SO_4 na stosunek wagowy N: P_2O_5 oraz stopień rozkładu surowca fosforowego (doświadczenia 4, 5, 6) 174
- Rys. 85. Dyfraktogram produktu nawozowego z doświadczenia półciągłego 6: - $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4(NH_2)_2CO$, - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, X - $NH_4H_2PO_4$, - $CaSO_4 \cdot 4(NH_2)_2CO$ 175
- Rys. 86. Wpływ ilości wprowadzonego fosfogipsu, sposobu prowadzenia procesu i czasu reakcji na udział rozpuszczalnych w wodzie form fosforanów: 1 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,04$, proces półciągły, doś. 7, 2 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,02$, proces półciągły, doś. 8, 3 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,04$, proces ciągły, doś. 9 176
- Rys. 87. Wpływ ilości wprowadzonego fosfogipsu, sposobu prowadzenia procesu i czasu reakcji na zawartość wolnych kwasów: 1 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,04$, proces półciągły, doś. 7, 2 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,02$, proces półciągły, doś. 8, 3 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,04$, proces ciągły, doś. 9 176
- Rys. 88. Wpływ ilości wprowadzonego fosfogipsu, sposobu prowadzenia procesu i czasu reakcji na stopień rozkładu mocznika: 1 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,04$, proces półciągły, doś. 7, 2 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,02$, proces półciągły, doś. 8, 3 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O/CO(NH_2)_2 = 0,04$, proces ciągły, doś. 9 177
- Rys. 89. Dyfraktogram pulpy nawozowej otrzymanej z doświadczenia 9 prowadzonego w sposób ciągły, po 2, 4 i 6h trwania procesu: - $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4(NH_2)_2CO$, - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, - $CO(NH_2)_2$, - $H_3PO_4 \cdot (NH_2)_2CO$ 178
- Rys. 90. Wpływ czasu oraz względnej wilgotności powietrza na stopień przyrostu masy nawozu NP (produkt I) 182
- Rys. 91. Dyfraktogram nawozu NP otrzymanego w I procesie granulacji: 184
- Rys. 92. Wpływ czasu oraz względnej wilgotności powietrza na stopień przyrostu masy nawozu NP (produkt II) 185
- Rys. 93. Wpływ czasu oraz względnej wilgotności powietrza na stopień przyrostu masy nawozu NP (produkt V) 188
- Rys. 94. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego z V procesu granulacji: - $CO(NH_2)_2$, - $CaSO_4 \cdot 4(NH_2)_2CO$, - $H_3PO_4 \cdot (NH_2)_2CO$ 189
- Rys. 95. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w wyniku VI procesu granulacji (po 2 i 50 dniach): - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, X - $NH_4H_2PO_4$, - $CaSO_4 \cdot 4(NH_2)_2CO$, - $CaSO_4$, - $H_3PO_4 \cdot (NH_2)_2CO$ 191

Rys. 96. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego w na instalacji ½ technicznej: - CO (NH ₂) ₂ , X - NH ₄ H ₂ PO ₄ , - CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO, - CaSO ₄ (po 3 dniach)	195
Rys. 97. Dyfraktogram produktu nawozowego otrzymanego na instalacji ½ technicznej - nawóz amonizowany: - CO (NH ₂) ₂ , X - NH ₄ H ₂ PO ₄ , - CaSO ₄ ·4(NH ₂) ₂ CO, - CaSO ₄ (po 3 dniach)	195
Rys. 98. Dyfraktogram produktu otrzymanego w wyniku dozowania mocznika po czasie 1h do pulpy superfosfatowej (doświadczenie 5, Tabela 18, analiza po 1 i 42 dniach): m - Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4(NH ₂) ₂ CO, - CaSO ₄ , - H ₃ PO ₄ ·(NH ₂) ₂ CO, Ж - Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	196
Rys. 99. Wpływ względnej wilgotności powietrza i czasu na przyrost masy nawozu amonizowanego NP 20-13,5	197

Literatura:

- 1 Grześkowiak A., Jakubowski W., *System nawożenia „POLICE”*, Agencja Reklamowa DCS Sp. z o.o. **2004**
- 2 Krzywy E., *Nawożenie gleb i roślin*, WAR, Szczecin **2000**
- 3 Gorlach E., Mazur T., *Chemia rolna. Podstawy żywienia i zasady nawożenia roślin*, PWN, Warszawa **2001**
- 4 Kępiński J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, PWN, Warszawa **1974**
- 5 Bobrowski W., Praca zbiorowa, *Technologia związków fosforowych*, PWT, Warszawa **1958**
- 6 Schroeder J., *Technologia związków fosforowych*, PWN, Wrocław **1955**
- 7 Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa **1971**
- 8 Czuba R., Praca zbiorowa, *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*, Z.Ch.”POLICE”, Police **1996**
- 9 Koter M., *Chemia rolna*, PWN, Warszawa **1987**
- 10 Kosa, *Składniki pokarmowe-fosfor*, <http://www.ogrod-gardener.pl/4/1/2/4/2/fosfor.php>
- 11 Górecki H., Metale ciężkie w nawozach fosforowych i wieloskładnikowych, *Przem. Chem.*, **1990**, 69, 5
- 12 Górecki H., Wpływ nawozów i nawożenia na środowisko, *Przem. Chem.*, **2002**, 81, 635
- 13 Rocznik statystyczny, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa **2007**
- 14 Anonim, *Nawozy azotowe*, Zakłady Chemiczne Organika-Azot S.A. w Jaworznie, <http://ppr.pl/artykul.php?id=86235&dzial=3702>, **2004**
- 15 *Eutrofizacja jezior*, Wydawnictwo GREG, http://www.bryk.pl/teksty/liceum/biologia/ekologia/18811-eutrofizacja_jezior.html
- 16 Tengler S., Niektóre międzycząsteczkowe połączenia mocznika ze związkami nieorganicznymi, *Chemik*, **1972**, 25, 308
- 17 Tengler S., Rozdzielanie związków alifatycznych za pomocą klatratów mocznika, *Chemik*, **1966**, 19, 350
- 18 Kotuła E., Nowak R., Czteromocznikan siarczanu wapnia-nawóz azotowo-siarkowo-wapniowy jako alternatywa utylizacji fosfogipsu, *Prace Naukowe PS*, Szczecin, **1998**, 547, 91
- 19 Walawska B., NP fertilizers formed by the addition of urea into the products of phosphate rock decomposition with nitric(V) acid, *Chemistry for Agriculture*, **2003**, 3,16
- 20 *Instrukcja Technologiczna Procesowa Produkcji Nawozów NPK II*, Dokumentacja wewnętrzna Z.Ch Police S.A., materiały niepublikowane, **2001**
- 21 Nowak R., Płusa A., Litwin S., Technologia wytwarzania i jakość nawozów mineralnych produkowanych na bazie USP w zakładach Chemicznych „SIARKOPOL”, *Przem. Chem.*, **2003**, 82, 855

- 22 Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 19 października 2004r. (DZU RP nr 236, poz. 2369) do ustawy o nawozach i nawożeniu z 26 lipca 2000 r. (DZU RP nr 28, poz. 991)
- 23 Anonim, *A new route for urea-superphosphate fertilizers*, *Phosph. Potass.*, **1994**, 191, 27
- 24 Funk R. C. *Slow or Controlled Release Fertilizers*, www.ext.vt.edu/departments/envirohort/articles/misc/slowrels.html
- 25 Durski Z., Otrzymywanie krystalicznych adduktów mocznika ze związkami nieorganicznymi, *Przem. Chem.*, **1970**, 49, 483
- 26 Durski Z., Krystaliczne addukty mocznika ze związkami nieorganicznymi, *Wiadomości chemiczne*, **1971**, 25, 829
- 27 Gałdecki Z., Goliński B., Rentgenograficzne badania niektórych krystalicznych połączeń kompleksowych mocznika z siarczanami metali dwuwartościowych, *Zeszyty Naukowe PŁ Chemia*, Łódź, **1961**, 10, 15
- 28 Hodson A. P., *Sulfur coated fertilizers with improved abrasion resistance*, Pat. US 5984994, **1999**
- 29 Gryl W., Huelle M., Badanie zagęszczania w skali półtechnicznej roztworów wodnych soli kompleksowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Przem. Chem.*, **1967**, 46, 34
- 30 Grzmil B., Kowal D., Technologie wytwarzania nawozów wysokoazotowych z wykorzystaniem mocznika, *Przem. Chem.*, **2006**, 85, 823
- 31 Tomaszewska M., Jarosiewicz A., Inteligentne nawozy, *Chemik*, **2006**, 6, 328
- 32 *Nawozy wolnodziałające. Oznaczanie uwalniania składników odżywczych. Metoda dla nawozów otoczkowanych*, Norma EN 13266, **2001**
- 33 *Controlled Release Urea-Formaldehyde Liquid Fertilizer Resin*, Pat. WO 16458, **2002**
- 34 Costa G., Rizzi G., *Method for making nitrogenous and complex fertilizers in highly homogenized spherical granule form starting from urea-formaldehyde liquid resins and the fertilizer made thereby*, Pat. EP 1288179, **2001**
- 35 Nakonieczny J., *Nawóz mineralny wieloskładnikowy o spowolnionym uwalnianiu*, Pat. PL 181547, **1996**
- 36 Nakonieczny J., *Nawóz organiczno-mineralny o spowolnionym działaniu i sposób wytwarzania nawozu organiczno-mineralnego azotowego o spowolnionym działaniu*, Pat. PL 181525, **1996**
- 37 Kolesnichenko E. N., Iljakin V. S., Kolesnichenko O. E., Iljakin V. V., *Method of making complex fertilizer briquet of prolonged action*, Pat. RU 2100330, **1997**
- 38 Waligóra Z., Horyl L., Simonides J., Popławski Z., Pawlica H., Adamczyk H., *Sposób wytwarzania wolnodziałającego nawozu mocznikowego*, Pat. PL 87578, **1976**
- 39 Toshio F., Shigemitsu Y., *Coated granular fertilizer*, Pat. EP 583160, **1994**
- 40 Wolstenholme J., Pauly D., Nyborg M., Solberg E., *High efficiency controlled release phosphate-based fertilizer*, Pat. EP 0731067, **1996**

- 41 Anonim, *Zeolity*, Lenntech Water treatment & air purification Holding B.V.,
<http://www.lenntech.com/polski/zeolites-structure-types.htm>
- 42 Eberl D. D., *Controlled-Release Fertilizers Using Zeolites*,
www.usgs.gov/tech-transfer/factsheets/94-066b.html
- 43 Environment Waikato Technical Report **2004**,
www.ew.govt.nz/publications/technicalreports/documents/TR04-22.pdf
- 44 Kumar U., Jain M.C., Kumar S., Pathack H., Majumdar D., Role of nitrification inhibitors on nitrous oxide emissions in fertilized alluvial clay loam under different moisture regimes, *Current Sci.*, **2000**, 79, 224
- 45 Nelson D. W., Huber D., *Nitrification Inhibitors for Corn Production*, National Corn Handbook, Iowa State University, **2001**
- 46 Grzmil B., *Niskoodpadowy proces kompleksowego wytwarzania produktów nawozowych o regulowanej rozpuszczalności*, Prace Naukowe PS, Szczecin, **1998**, 542
- 47 Mohd. Salleh Bin Darus, Workshop Proceedings, *Urea-Based NPK Plant Design and Operating Alternatives*, International Fertilizer Development Center, Muscle Shoals, Alabama USA, **1990**, 39
- 48 Anonim, Urea-based NP and NPK fertilizers, *Phosph. Potass.*, **1975**, 76, 48
- 49 Nowak R., Płusa A., Litwin S., Technologia wytwarzania i jakość nawozów mineralnych produkowanych na bazie USP w zakładach Chemicznych „SIARKOPOL”, *Przem. Chem.*, **2003**, 82, 855
- 50 Krześlak A., Biskupski A., praca zbiorowa, *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, Przemysł Wielkotonażowych chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, **2005**
- 51 Schwob Y. A., *Process for the manufacture of phosphate-containing fertilizers*, Pat. FR 2670202, **1992**
- 52 Achard P., Ilbizian P., *Process for the production of phosphor-nitrogenous products and products thus obtained*, Pat. US 5409516, **1995**
- 53 Nowak R., Wzornik F., Czajkowski R., Pindur A., *Granulacja nawozów wieloskładnikowych na bazie USP z zastosowaniem procesu amonizacji na instalacji przemysłowej*, VI Ogólnopolskie Sympozjum. Granulacja 2001, Puławy - Kazimierz Dolny 24-25 kwietnia **2001**
- 54 Ben-Joseph E., *Process for the preparation of urea superphosphate fertilizers*, Pat. WO 42172, **2001**
- 55 Hoffmann J., Nowe kierunki wykorzystania fosforanu mocznika w technologii związków fosforowych, *Prace Naukowe ITNiNM PWR*, Wrocław, **2001**, 49 (16)
- 56 Starzycki J., Romaniec A., Minc A., Starzycka J., Wąsała T., Kotuła E., *Sposób otrzymywania wysokoskoncentrowanego nawozu typu NP lub NPK*, Pat. PL 83327, **1976**
- 57 Karonen J., Weckman A., *Method for treating fertilizer process solutions*, Pat. WO 04048, **2001**

- 58 Wojcieszek J., Wojcieszek M., Nowak R., Panek K., *Sposób wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych*, Pat. PL 93893, **1977**
- 59 Wojcieszek J., Dankiewicz J., Janiczek W., Lubelski B., Ganszczyk J., *Sposób otrzymywania złożonego nawozu typu NPK*, Pat. PL 66113, **1972**
- 60 Wojcieszek J., Dankiewicz J., Janiczek W., Lubelski B., Ganszczyk J., *Sposób wytwarzania złożonego nawozu typu NPK*, Pat. PL 65934, **1972**
- 61 Wojcieszek J., Nowak R., Turczyn A., Pachnia W., Skocz Z., Wojcieszek T., Drobotowski J., Dziarkowski R., Masztalerz P., Krużyński C., Kruszona M., Drobotowska L., *Sposób wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych typu NPKMg*, Pat. PL 147104, **1989**
- 62 Maessenhausen W., Czikkely V., Nitzschmann R., Herstellung von Düngemittelgemischen Harnstoff-salmiak und/oder Tetra-Urea-Anhydrit, Pat. DE 3816570, **1989**
- 63 Kryszafkiewicz A., Maik M., Poglądy na mechanizm wzmacniania w układzie guma-napełniacz, *Chemik*, **1981**, 34, 4
- 64 Schwob Y. A., *Process for converting gypsum to a fertilizing agent*, Pat. FR 2676730, **1992**
- 65 Serebryakov A. J., *Nitrogen-potassium fertilizer and method for manufacture thereof*, Pat. RU 2198862, **2002**
- 66 Klassien P.W., Griszajew I.G., *Podstawy techniki granulacji*, WNT, Warszawa **1989**
- 67 Biń A., *Najnowsze tendencje w zakresie badań nad procesami granulacji*, VII Ogólnopolskie Sympozjum Granulacja 2005, Puławy-Kazimierz Dolny **2005**
- 68 Kołaczkowski A., Sorich B., Granulacja nawozów - teoria i praktyka, *Przem. Chem.*, **2003**, 82, 1212
- 69 Nielssen F. T., *Manual of fertilizer processing*, Marcel Dekker, INC, New York, **1987**
- 70 Marczenko Z., *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, PWN, Warszawa, **1979**
- 71 Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów, PN-88/C-87015, **1988**
- 72 Orion Research, *Instuction Manual Ammonia Electrode*, Orion Research, Cambridge U.K., **1979**
- 73 Nawozy Sztuczne, Oznaczenie zawartości wolnych kwasów w przeliczeniu na P₂O₅, PN-85/C-87008, **1994**
- 74 *Fertilizer Manual*, International Fertilizer Development Center, **1967**
- 75 Lux H., *Technika laboratoryjna w chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, **1960**
- 76 Bojarski Z., Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, **1995**

- 77 Wskaźniki produkcyjne pulp TSP i MSP, materiały niepublikowane, własność Z. Ch. „Police” S. A.
- 78 Raporty technologiczne produkcji pulp TSP i MSP, materiały niepublikowane, własność Z. Ch. „Police” S. A.
- 79 Biskupski A., Malinowski P., *Opracowanie technologii wytwarzania nawozów wieloskładnikowych z wykorzystaniem mocznika i fosfogipsu oraz mocznika i pulpy typu MSP*, materiały niepublikowane, Puławy **2006**, własność Z. Ch. „Police” S. A.
- 80 Zienkiewicz M., Kowal D., Sprawozdanie z prób wytwarzania nawozów typu NS i NP z zastosowaniem mocznika przeprowadzonych w INS Puławy w dniach 19-21.09.2006r., materiały niepublikowane, własność Z. Ch. „Police” S.A.