



**KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

Rozprawa doktorska

**Opracowanie technologii wytwarzania polifosforanów(V) amonu
z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów płynnych**

mgr inż. Edyta Zielińska

Promotor:

prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil

Promotor pomocniczy:

dr inż. Monika Zienkiewicz

Szczecin 2022

*Serdecznie dziękuję
Pani Promotor
prof. dr hab. inż. Barbarze Grzmil
za opiekę i pomoc podczas powstawania
niniejszej pracy doktorskiej oraz
dr inż. Monice Zienkiewicz za cenne rady
i wsparcie*

Streszczenie

Celem pracy było określenie możliwości otrzymywania polifosforanu(V) amonu oraz nawozów płynnych na jego bazie, w oparciu o ekstrakcyjny kwas fosforowy wytwarzany na terenie GA ZCh „Police” S.A. Do produkcji tego kwasu wykorzystywane są surowce pochodzenia osadowego, które wnoszą ze sobą pewną ilość zanieczyszczeń mogących wpływać na proces dehydratacji i jakość otrzymywanych roztworów nawozowych.

W pierwszym etapie prac zbadano wpływ pojedynczych zanieczyszczeń takich jak Mg, Al, Fe(III) na kondensację kwasu ortofosforowego(V). Badania realizowano w układzie modelowym oraz rzeczywistym. W warunkach modelowych stwierdzono, że na proces dehydratacji największy wpływ wywierają jony Al i Fe(III). Natomiast w układach rzeczywistych, o średnich stężeniach glinu i żelaza na proces ten wpływ miały również jony magnezu, gdy ich zawartość była powyżej 1% mas. MgO.

W kolejnym etapie prac skupiono się nad otrzymywaniem polifosforanu(V) amonu w skali laboratoryjnej. Badania prowadzono z wykorzystaniem otrzymanych wcześniej kwasów polifosforowych(V). Początkowo proces prowadzono w temperaturze 40°C analizując wpływ pH na udział polifosforanów(V). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem pH wartość tego parametru malała. Następnie zastosowano bardziej intensywne chłodzenie (30°C), co pozwoliło na otrzymanie APP o wysokiej zawartości polifosforanów(V) pomimo, osiągnięcia wyższego pH.

W następnej części badań, podjęto działania związane z przygotowaniem roztworów NP i NPK z mikroelementami na bazie APP otrzymanego z EKF. W preparatyce tych nawozów konieczna była znajomość składu chemicznego roztworów wyjściowych, w szczególności występującego w znacznym stężeniu żelaza(III), glinu i magnezu, gdyż w APP część polifosforanów(V) zostaje już wykorzystana na skompleksowanie tych zanieczyszczeń, ograniczając możliwość sekwestracji mikroelementów.

Przygotowane nawozy NPK z mikroelementami (NPK 12-4-6 + 0,01% Cu + 0,01% Zn + 0,01% Mn) na bazie APP o różnym udziale polifosforanów(V), zostały wykorzystane w badaniach wazonowych w uprawie sałaty i rzodkiewki nawożonych dolistnie i doglebowo. Zaobserwowano, że stosowanie nawozu o udziale polifosforanów(V) ok. 75% korzystnie wpływa na wzrost masy badanych roślin, ponadto nawożenie dolistne było bardziej efektywne.

W kolejnym etapie prac, wytworzone roztwory zostały zbadane pod kątem ich stabilności w czasie. Oceniono, że na proces hydrolizy polifosforanów(V) otrzymanych nawozów wpływ mają: warunki magazynowania (temperatura oraz oddziaływania promieniowania słonecznego), stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementu oraz stopień rozcieńczenia APP.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykonany został bilans masowy i cieplny otrzymywania nawozów na bazie polifosforanów(V) amonu tj. nawozu NP 10-34. Oceniono, że na koszt produkcji istotnie wpływać będą stosowane surowce tj. EKF, woda amoniakalna oraz para grzewcza potrzebna w procesie dehydratacji. Uzyskane wyniki badań zostaną wykorzystane przez GA ZCh Police S.A., jako wytyczne na dalszym etapie działań związanych z wdrożeniem technologii otrzymywania nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu.

Abstract

The main goal of this study was to determine the production possibility of ammonium polyphosphate and liquid fertilizers with APP, based on phosphoric acid from GA ZCh Police S.A. Manufacturer use a raw materials of sedimentary origin to produce this acid. Such materials have a certain amount of impurities, which may affect to the dehydration process and final quality of the liquid fertilizers.

The first stage of this study, was to investigate impact of temperature, dehydration time and main impurities content (Mg, Al, Fe(III)) on phosphoric acid condensation process. Research was carried out both in model approach and real-world system. It has been found that in model system, presence of Al and Fe(III) ions from investigated impurities has the most significant impact on condensation of phosphates. In the real-world system, where Mg content was above 1% by mass MgO, Al and Fe(III) was at average concentration, the influence of Mg on the dehydration process was observed.

Next stage was to obtain ammonium polyphosphate in laboratory scale, using previously obtained polyphosphoric acids. Initially the process was carried out at 40°C analysing the influence of pH to the polyphosphates level. It was found that, with the increase of pH, the polyphosphate rate decreased. Then, more intense cooling (30°C) was applied, which allowed to obtain APP with high content of polyphosphate at higher pH.

In the next part of the research, NP and NPK fertilizers with micronutrients were prepared based on APP obtained from wet process phosphoric acid. In the preparation of these fertilizers, it is necessary to know the chemical composition of the base solutions, in particular Fe(III), Mg and Al content, because some part of polyphosphates could be already used to complex these impurities, and the limiting the possibility of the microelements sequestration

NPK fertilizers with microelements (NPK 12-4-6 + 0,01% Cu + 0,01% Zn + 0,01% Mn) based on APP with different polyphosphate level, were used in pot tests of lettuce and radishes cultivation. The solutions were used both in soil and foliar fertilization. It was observed that fertilizer with polyphosphate level at 75%, had a positive effect on the plants weight. It was determined that foliar fertilization was more effective.

The next stage was to investigate stability of the solutions. It was observed that polyphosphate hydrolysis process depended on: storage conditions (temperature and exposure to solar radiation), molar ratio of complexing agent and macronutrient, and APP dilution rate.

The final stage was to calculate mass and heat balance for the production of liquid fertilizers based on APP (NP 10-34). It was assessed that phosphoric acid, ammonia solution and heating steam have a significant impact on production costs. The obtained results will be used by GA ZCh Police S.A. as an implementation guideline for the technology of the ammonium polyphosphate liquid fertilizers production. .

Spis treści

1. Wstęp.....	17
2. Rola składników odżywczych w nawozach	19
3. Charakterystyka nawozów płynnych.....	22
3.1. Nawozy zawieszinowe.....	22
3.2. Nawozy klarowne	24
3.3. Korzyści wynikające ze stosowania nawozów płynnych	25
4. Wykorzystanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do otrzymywania nawozów płynnych	27
4.1. Otrzymywanie kwasu polifosforowego(V).....	27
4.2. Surowce wykorzystywane w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.....	31
4.3. Wpływ zanieczyszczeń na jakość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.....	35
5. Czynniki kompleksujące i ich trwałość	37
6. Polifosforany(V) jako czynniki kompleksujące mikroelementy	41
6.1. Metody otrzymywania skondensowanych fosforanów(V)	43
6.2. Otrzymywanie polifosforanu(V) amonu	46
7. Cel i zakres pracy	52
8. Charakterystyka stosowanych substratów	54
9. Stosowane metody analityczne.....	56
9.1. Oznaczanie zawartości ortofosforanów(V).....	56
9.2. Oznaczanie zawartości mocznika	56
9.3. Oznaczenie zawartości kationów (ICP-OES)	56
9.4. Oznaczanie zawartości amoniaku i azotanów.....	57
10. Sposób prowadzenia doświadczeń	58
10.1. Wytwarzanie skondensowanych fosforanów(V) w skali laboratoryjnej	58
10.2. Otrzymywanie polifosforanów(V) amonu w skali laboratoryjnej	60

10.3.	Otrzymywanie polifosforanów(V) amonu w układzie ciągłym.....	61
10.4.	Nawozy na bazie fosforanów skondensowanych.....	61
10.4.1.	Roztwory o niskiej zawartości fosforu z mikroelementami	61
10.4.2.	Roztwory o wysokiej zawartości fosforu z mikroelementami.....	62
10.4.3.	Nawozy na bazie APP-RSM.....	66
11.	Omówienie przeprowadzonych doświadczeń	67
11.1.	Dehydratacja kwasu ortofosforowego(V) w pionowym reaktorze rurowym	67
11.2.	Proces dehydratacji realizowany w reaktorze szklanym umieszczonym w czaszy grzejnej	79
11.3.	Otrzymywanie roztworu polifosforanu(V) amonu	84
11.3.1.	Otrzymywanie APP w skali laboratoryjnej.....	84
11.3.2.	Otrzymywanie roztworu APP w układzie ciągłym.....	87
11.4.	Nawozy płynne na bazie fosforanów skondensowanych.....	89
11.4.1.	Roztwory o niskiej zawartości fosforu z mikroelementami	89
11.4.2.	Roztwory o wysokiej zawartości fosforu z dodatkiem mikroelementów	95
11.4.3.	Nawozy na bazie APP i RSM	118
11.5.	Ocena stabilności kwasów polifosforowych(V) oraz roztworów nawozowych	120
11.5.1.	Wpływ czasu na hydrolizę polifosforanów(V) w kwasach polifosforowych(V)	120
11.5.2.	Stabilność roztworów polifosforanów(V) amonu otrzymanych w skali laboratoryjnej.....	123
11.5.3.	Ocena stopnia hydrolizy roztworów o niskiej zawartości fosforu z mikroelementami	125
11.5.4.	Stabilność roztworu polifosforanów(V) amonu otrzymanych w układzie ciągłym	127
11.5.5.	Ocena stabilności roztworów nawozowych o wysokiej zawartości fosforu z mikroelementami	137
11.5.6.	Ocena stopnia hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w nawozach na bazie APP+RSM.....	151

12.	Bilans masowy i cieplny otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu	154
12.1.	Bilans masowy	154
12.2.	Bilans cieplny.....	161
12.3.	Koszt wytworzenia roztworu NP 10-34.....	164
13.	Ocena przydatności otrzymanych nawozów w badaniach wazonowych	165
13.1.	Charakterystyka nawozów płynnych stosowanych w doświadczeniu wazonowym ..	165
13.2.	Warunki prowadzenia doświadczeń.....	166
13.3.	Omówienie wyników badań.....	167
14.	Propozycja wdrożenia wyników badań	172
15.	Wnioski.....	174
16.	Literatura	177
17.	Wykaz prac naukowych.....	189

Spis stosowanych skrótów:

APP – polifosforan(V) amonu

RSM – roztwór saletrano-mocznikowy

EKF – ekstrakcyjny kwas fosforowy

NP – nawóz azotowo-fosforowy

NPK – nawóz azotowo-fosforowo-potasowy

PK – nawóz fosforowo-potasowy

NS – nawóz azotowo-siarkowy

NCa – nawóz azotowo-wapniowy

PMg – nawóz fosforowo-magnezowy

EDTA – kwas etylenodiaminotetraoctowy

DTPA – kwas dietylenotriaminopentaoctowy

HEDTA – kwas hydroksyetylenodiaminotrioctowy

EDDHA – kwas etylenodiamino bis (o-hydroksyfenylooctowy

NTA – kwas nitrylotrioctowy

TPFS – tripolifosforan sodu

MER – minor element ratio, definiowany jako suma zanieczyszczeń wyrażona w postaci tlenków Fe, Mg, Al w odniesieniu do zawartości P_2O_5

MER* – zmodyfikowany indeks MER, definiowany jako suma zanieczyszczeń wyrażona w postaci tlenków Fe i Al w odniesieniu do zawartości P_2O_5

M – fosforyt pochodzenia marokańskiego

A – fosforyt pochodzenia algierskiego

I – fosforyt pochodzenia izraelskiego

SC – fosforyt pochodzenia senegalskiego gatunek C

SB – fosforyt pochodzenia senegalskiego gatunek B

KWJK – karta wymagań jakościowych produktu końcowego

p.p. – punkt procentowy

Spis rysunków:

Rysunek 1. Liniowe kwasy fosforowe: a) kwas ortofosforowy(V), b) kwas pirofosforowy, c) kwas tripolifosforowy d) liniowy kwas polifosforowy(V) [62].....	28
Rysunek 2. Usieciowane kwasy polifosforowe(V): a) kwas izopolifosforowy, b) kwas izometafosforowy, c) kwas ultrafosforowy, d) bezwodny pentatlenek fosforu [62]....	28
Rysunek 3. Schemat wyparki trójsekccyjnej, gdzie: 1-korpus, 2-pokrywa górna, 3-elektrody, 4-króciec odprowadzający opary, 5-przelew, 6a, 6b, 6c - kanały przepływowe [78].....	30
Rysunek 4. Uprozczone struktury chelatów polifosforanowych(V) [116, 117].....	41
Rysunek 5. Schemat ideowy otrzymywania TPFS metodą dwustopniową [130-133]	44
Rysunek 6. Schemat ideowy otrzymywania nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu [148]	47
Rysunek 7. Schemat instalacji do otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, gdzie R-1 – reaktor rurowy, R-2 – trójnik, P-3 - pompa o zmiennej prędkości, P-4 pompa cyrkulacyjna, P-5 pompa produktu, M-6 aparat połączony z chłodnicą, mieszalnikiem i skruberm, E-7 wymiennik ciepła [55, 79].....	48
Rysunek 8. Schemat instalacji do otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, gdzie R-1 reaktor rurowy, R-2 trójnik, E-3 wymiennik ciepła, M-4 – zbiornik do rozpuszczenia stopu, S-5 skruber, P-6 pompa cyrkulacyjna, C-7 chłodnica, P-8 pompa produktu gotowego [55, 79].....	49
Rysunek 9. Instalacja do produkcji nawozu o składzie 9-32-0 [152].....	50
Rysunek 10. Schemat instalacji kondensacji kwasu ortofosforowego(V): 1- pompa tłocząca powietrze, 2 – zawór regulacyjny, 3 - regulator temperatury, 4 – termopara pomiarowa, 5 – reaktor szklany z rusztem w części środkowej, 6 – szklane naczynko reakcyjne, 7 – piec pionowy rurowy, 8 – płuczka z wodą, Tp – temp. pieca, Tz – temp. zadana, Tk – temp. kondensacji	58
Rysunek 11. Schemat instalacji do kondensacji EKF w skali kilkudziesięciu gramów: 1 - reaktor szklany, 2-mieszadło, 3-termopara, 4 - taśma izolująca, 5 - czasza grzejna, 6 - regulator temperatury, 7 - płuczka z wodą, 8 - płuczka z pierścieniami Raschiga, 9 - pompa	60
Rysunek 12. Wpływ dodatku żelaza(III) na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V)	68
Rysunek 13. Wpływ dodatku glinu na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V).....	69
Rysunek 14. Wpływ dodatku magnezu na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V).....	70

Rysunek 15. Zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych (30 min. nagrzewania oraz 60 min przebywania w temperaturze 300°C).....	72
Rysunek 16. Zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych (45 min. nagrzewania oraz 60 min przebywania w temperaturze 300°C).....	74
Rysunek 17. Zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych (45 min. nagrzewania oraz 45 min przebywania w temperaturze 300°C).....	76
Rysunek 18. Wykres Pareto efektów zmiennej zależnej y_1 (zawartość ortofosforanów(V)).....	78
Rysunek 19. Wykres Pareto efektów zmiennej zależnej y_2 (udział polifosforanów(V)).....	78
Rysunek 20. Zależność temperatury mieszaniny reakcyjnej i czasu grzejnej dla próbki kwasu Maroko 2 oznaczonej symbolem A	80
Rysunek 21. Zależność temperatury mieszaniny reakcyjnej i czasu grzejnej dla próbki kwasu Maroko 2 oznaczonej symbolem F	81
Rysunek 22. Zależność temperatury mieszaniny reakcyjnej i czasu grzejnej dla próbki kwasu Maroko 2 oznaczonej symbolem I.....	81
Rysunek 23. Wpływ MER* na udział polifosforanów(V) w produktach kondensacji z procesu realizowanego w reaktorze szklanym umieszczonym w czaszy grzejnej.....	83
Rysunek 24. Zawartość polifosforanów(V) w produktach amonizacji kwasów Maroko 2, Maroko 3 i Izrael w zależności od pH roztworu.....	84
Rysunek 25. Udział polifosforanów(V) w nawozach z mikroelementami o niskiej zawartości fosforu otrzymanych z APP Maroko 3 oraz APP Izrael	94
Rysunek 26. Porównanie oczekiwanej i oznaczonej zawartości cynku w roztworach APP z dodatkiem cynku	97
Rysunek 27. Porównanie zawartości cynku w dniu wytworzenia roztworów APP+Zn oraz po 5 miesiącach magazynowania.....	98
Rysunek 28. Wpływ dodatku $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ na udział polifosforanów(V) w analizowanych roztworach.....	99
Rysunek 29. Porównanie oczekiwanej i oznaczonej zawartości miedzi w roztworach APP z dodatkiem miedzi	103
Rysunek 30. Porównanie zawartości miedzi w dniu wytworzenia roztworów oraz po 5 miesiącach magazynowania.....	104

Rysunek 31. Wpływ dodatku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na udział polifosforanów(V) w analizowanych roztworach.....	105
Rysunek 32. Porównanie oczekiwanej i rzeczywistej zawartości manganu w roztworach APP z dodatkiem manganu	109
Rysunek 33. Porównanie zawartości manganu w dniu wytworzenia roztworów oraz po 5 miesiącach magazynowania.....	110
Rysunek 34. Wpływ dodatku $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na udział polifosforanów(V) w analizowanych roztworach.....	111
Rysunek 35. Wpływ dodatku KCl oraz pojedynczych mikroelementów w nawozach NPK oraz NPK z mikroelementami na bazie APP	115
Rysunek 36. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w kwasach polifosforowych(V) otrzymanych w warunkach laboratoryjnych.....	122
Rysunek 37. Wpływ czasu na udział polifosforanów(V) w APP otrzymanym w salki laboratoryjnej.....	124
Rysunek 38. Wpływ czasu na udział polifosforanów(V) w nawozach NP i NPK z mikroelementami.....	127
Rysunek 39. Zmiana udziału polifosforanów(V) w roztworach APP w czasie magazynowania w przezroczystych kanistrach	133
Rysunek 40. Zmiana udziału polifosforanów(V) w roztworach APP w czasie magazynowania w nieprzezroczystych kanistrach	134
Rysunek 41. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 1 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach	135
Rysunek 42. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 2 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach	135
Rysunek 43. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 3 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach	136
Rysunek 44. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 4 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach	136
Rysunek 45. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+Zn.....	138
Rysunek 46. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+Cu	144
Rysunek 47. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+Mn.....	145

Rysunek 48. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+KCl oraz APP+KCl z mikroelementami	150
Rysunek 49. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+RSM.....	153
Rysunek 50. Schemat ideowy otrzymywania nawozu NP 10-34.....	156
Rysunek 51. Wyniki pomiaru masy badanych roślin przy nawożeniu dolistnym	169
Rysunek 52. Wyniki pomiaru masy badanych roślin przy nawożeniu doglebowym.....	170
Rysunek 53. Wpływ nawożenia na zawartość chlorofilu w badanych roślinach	171

Spis Tabel:

Tabela 1. Zawartość mikroelementów w roślinach oraz ich rola w rozwoju roślin[27-30].....	20
Tabela 2. Główne zasoby złóż fosforowych [89].....	32
Tabela 3 Skład chemiczny fosforytów [62, 83, 87, 91].....	34
Tabela 4. Stałe trwałości kompleksowania dla wybranych czynników kompleksujących, wyrażone w postaci $\log\beta$ [101, 105-107]	38
Tabela 5. Wpływ pH roztworu na warunkową stałą równowagi kompleksów [120, 122]	42
Tabela 6. Charakterystyka ekstrakcyjnych kwasów fosforowych wykorzystanych w procesie dehydratacji.....	55
Tabela 7. Założona wartość pH produktów amonizacji kwasów polifosforowych(V) - APP	61
Tabela 8. Założona zawartość poszczególnych składników w nawozach na bazie APP Maroko 3 oraz APP Izrael	62
Tabela 9. Założona zawartość poszczególnych składników w nawozach o wysokiej zawartości fosforu z dodatkami Zn(II).....	63
Tabela 10. Założona zawartość poszczególnych składników w nawozach o wysokiej zawartości fosforu z dodatkami Cu i Mn(II).....	64
Tabela 11. Założona zawartość składników w nawozach o wysokiej zawartości fosforanów(V) NPK oraz NPK z dodatkiem pojedynczych mikroelementów.....	65
Tabela 12. Założony skład nawozów APP-RSM	66
Tabela 13. Wpływ dodatku zanieczyszczeń na proces kondensacji kwasu ortofosforowego(V) o czystości odczynnikowej.....	67
Tabela 14. Charakterystyka produktów kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych w temperaturze 300°C, (30 min. nagrzewania i 60 min. przebywania w zadanej temperaturze)	71
Tabela 15. Charakterystyka produktów kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych w temperaturze 300°C (45 min. nagrzewania i 60 min. przebywania w zadanej temperaturze)	73
Tabela 16. Charakterystyka produktów kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych w temperaturze 300°C (45 min. nagrzewania i 45 min. przebywania w zadanej temperaturze)	75
Tabela 17. Wpływ czasu przebywania w zadanej temperaturze i temperatury na dehydratację na przykładzie kwasu Maroko/Senegal C 50:50	77

Tabela 18. Wyniki kondensacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego otrzymanego z fosforytu Maroko 2.....	80
Tabela 19. Wyniki kondensacji EKF w temperaturze 320°C (80 min. nagrzewania, 100 min. przebywania w zadanej temperaturze).....	82
Tabela 20. Uśredniona charakterystyka zmieszanych kwasów polifosforowych(V) otrzymanych z EKF w szklanej kolbie okrągłodennej	82
Tabela 21. Wpływ pH na zawartość fosforanów(V) w produktach amonizacji kwasów polifosforowych(V).....	86
Tabela 22. Skład chemiczny roztworów APP przygotowanych przez Łukasiewicz-INS.....	87
Tabela 23. Udział poszczególnych form fosforanów(V) w próbkach APP	88
Tabela 24. Skład uśrednionych roztworów APP wytworzonych w skali laboratoryjnej	89
Tabela 25. Skład otrzymanych roztworów NP i NPK z mikroelementami.....	92
Tabela 26. Średni skład chemiczny roztworów na bazie APP Maroko 3 oraz APP Izrael	93
Tabela 27. Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych z cynkiem wprowadzanym w postaci ZnSO ₄ w dniu ich wytworzenia.....	96
Tabela 28. Stosunek molowy pirofosforanów do Zn oraz Σ Zn, Al, Mg, Fe w roztworach APP+Zn.....	100
Tabela 29. Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych z miedzią wprowadzoną w postaci CuSO ₄ w dniu ich wytworzenia.....	102
Tabela 30. Stosunek molowy pirofosforanów do Cu i do Σ Cu, Al, Mg, Fe w roztworach APP-Cu	106
Tabela 31. Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych z manganem wprowadzanym w postaci MnSO ₄ w dniu ich wytworzenia.....	108
Tabela 32. Stosunek molowy pirofosforanów do Mn i Σ Mn, Al, Mg, Fe w roztworach APP+Mn	112
Tabela 33 Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych na bazie APP - NPK oraz NPK z pojedynczymi mikroelementami	114
Tabela 34. Stosunek molowy pirofosforanów do pojedynczych mikroelementów w nawozach NPK oraz do sumy mikroelementów i zanieczyszczeń	116
Tabela 35. Oznaczony skład chemiczny roztworów APP-RSM.....	119
Tabela 36. Zawartość azotu w roztworach po około 10 miesiącach od ich wytworzenia.....	119
Tabela 37. Wpływ czasu magazynowania na stopień hydrolizy kwasów polifosforowych(V) Maroko 3a oraz Maroko 3b.....	121

Tabela 38. Wpływ czasu na zawartość fosforanów(V) w APP otrzymanym w skali laboratoryjnej.....	123
Tabela 39. Zestawienie zawartości fosforanów(V) w nawozach NP i NPK z mikroelementami w trakcie magazynowania.....	125
Tabela 40. Zestawienie wyników analiz hydrolizy polifosforanów(V) w poszczególnych roztworach APP magazynowanych w przezroczystych zbiornikach.....	129
Tabela 41. Zestawienie wyników analiz hydrolizy polifosforanów(V) w poszczególnych roztworach APP magazynowanych w nieprzezroczystych zbiornikach.....	131
Tabela 42. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w nawozach APP+Zn.....	139
Tabela 43. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w roztworach APP+Cu.....	142
Tabela 44. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w nawozach APP+Mn.....	146
Tabela 45. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w nawozach NPK i NPK z pojedynczymi mikroelementami.....	148
Tabela 46. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów w nawozach APP+RSM.....	152
Tabela 47. Wymagany skład ekstrakcyjnego zatężonego kwasu fosforowego.....	154
Tabela 48. Wymagania jakościowe w odniesieniu do kwasu polifosforowego(V).....	155
Tabela 49. Wymagania jakościowe w odniesieniu do wody amoniakalnej.....	155
Tabela 50. Oczekiwany skład nawozu na bazie polifosforanu(V) amonu.....	156
Tabela 51. Bilans masowy produkcji nawozu NP 10-34.....	157
Tabela 52. Bilans masowy w przeliczeniu na 1 Mg produktu NP 10-34.....	159
Tabela 53. Ciepło właściwe oraz entalpia tworzenia związków.....	162
Tabela 54. Bilans cieplny procesu otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu.....	163
Tabela 55. Wskaźniki zużycia surowców niezbędnych do produkcji nawozu NP 10-34.....	164
Tabela 56. Koszt wytworzenia nawozu NP 10-34.....	164
Tabela 57. Skład ocenianych nawozów płynnych oraz nawozu porównawczego INSOL U.....	165
Tabela 58. Wpływ sposobu nawożenia na zawartość makro i mikroskładników w rzodkiewce.....	168
Tabela 59. Wpływ sposobu nawożenia na zawartość makro i mikroskładników w sałacie.....	168

1. Wstęp

W celu zapewnienia prawidłowego rozwoju roślin oraz uzyskania pożądanego jakościowo plonu, konieczne jest dostarczenie im odpowiednich składników pokarmowych takich jak azot, fosfor, potas, mangan, cynk, miedź czy bor. Zapotrzebowanie na te pierwiastki uzależnione jest od rodzaju uprawy oraz od właściwości gleby, na której się je prowadzi. Poprzez stosowanie nawozów zawierających określone dawki składników pokarmowych, wprowadzane są pierwiastki, które występują w glebie w niedostatecznej ilości, gdyż zostały pobrane już przez roślinę czy też uległy stratom np. w wyniku wymywania przy erozji powietrznej. Nawożenie jest również ukierunkowane na działania związane z poprawą żyzności gleby, zdrowotności uprawianych roślin oraz ograniczeniem stosowanych pestycydów poprzez zwiększenie odporności roślin na niektóre szkodniki i choroby [1- 3].

Na podstawie doświadczeń i obserwacji wielu pokoleń rolników opracowane zostały zasady nawożenia, które obowiązywały na przestrzeni wieków. Wraz z rozwojem przemysłu nawozowego na świecie, zaczęto się również skupiać na badaniach, które miały na celu określenie odpowiednich potrzeb pokarmowych roślin. Posłużyły one do opracowania tzw. zasad dobrej praktyki rolniczej (ang. *Good Agricultural Practice*) [4-6]. Zasady te określają normy postępowania oraz zalecenia techniczne pozwalające na wyprodukowanie roślin, przy minimalnym obciążaniu dla środowiska. Reguły dobrej praktyki rolniczej ujmują działania mające na celu m.in.: ochronę wód, gleby czy atmosfery narażonych na oddziaływanie związane z produkcją roślinną. Wśród zasad dobrej praktyki rolniczej znajdują się również wytyczne odnośnie odpowiedniego zarządzania gospodarstwem, w tym kontrolę stanu gleb pod kątem jej pH oraz zawartości podstawowych składników pokarmowych. Gospodarka składnikami mineralnymi dostarczonymi z nawozami powinna się zatem opierać na bilansach tych składników, które powinny być w formie dostępnej dla roślin [3,7].

Rozwój technologii produkcji rolniczej jest złożony i zależy od uwarunkowań środowiskowych, ekonomicznych i społecznych, które wpływają na jej dynamikę [8]. Wśród zadań pozytywnie oddziałujących na zwiększenie produkcji roślinnej, przy jednoczesnym zminimalizowaniu negatywnego wpływu na środowisko można wymienić [9-13]:

- a) dostosowanie dawek nawozów do potrzeb poszczególnych upraw poprzez regularną analizę gleby i uzupełnianie brakujących składników odżywczych,
- b) wprowadzenie szerokiej gamy produktów nawozowych dostosowanych do indywidualnych potrzeb roślin ze względu na zawartość składników pokarmowych,

- c) szersze stosowanie nawozów w formie płynnej pozwalających na równomierne oraz dokładne dostarczenie składników odżywczych niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin,
- d) wprowadzanie nawozów o określonym składzie chemicznym, w szczególności pod kątem metali ciężkich takich jak kadm, ołów, chrom i rtęć, których limity zostały określone na podstawie wieloletnich badań dotyczących bioakumulacji metali ciężkich w glebach uprawnych [14, 15],
- e) stosowanie nawozów przeznaczonych do nawożenia specjalistycznego jak np. nawozy dolistne, zawierające mikroskładniki w postaci schelatowanej, nawozy o spowolnionym działaniu dostarczające odpowiednie dawki składników odżywczych w czasie,
- f) wzbogacenie istniejących nawozów o dodatki funkcjonalne jak np. inhibitory ureazy i nityfikacji czy też pożyteczne dla roślin mikroorganizmy.

W ostatnich latach obserwowany jest wzrostowy trend zużycia nawozów na świecie co jest bezpośrednio związane z rosnącą liczbą ludności oraz zwiększoną konsumpcją żywności. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego w latach 2019/2020 oraz FAO STAT, średnie zużycie nawozów mineralnych i środków wapniowych na przestrzeni ostatnich 10 lat wzrosło o ok. 10% [16, 17]. W Polsce oraz UE zużywane są głównie stałe nawozy w formie zgranulowanej, jednakże widoczny jest trend wzrostowy konsumpcji nawozów płynnych, które głównie stanowią roztwory saletrzano-mocznikowe (RSM). Szacuje się, że do 2030 roku, popyt na nawozy mineralne powinien się utrzymywać na podobnym poziomie. Na rynkach amerykańskich, poza RSM istotne znaczenie ma roztwór polifosforanu(V) amonu, który stanowi alternatywę dla stałych nawozów azotowo-fosforowych. Nawozy tego typu uznawane są za nowoczesne produkty, które pozwalają na równomierne dostarczenie roślinom substancji odżywczych. Roztwory nawozowe na bazie APP o najczęściej spotykanym składzie to NP 10-34 oraz NP 11-37. Konsumpcja tego typu nawozów dominuje głównie w Stanach Zjednoczonych, gdzie rocznie stosuje się ok. 1,5 mln Mg APP, co stanowi ok. 80% globalnego zużycia tego typu nawozu. Nawozy płynne w postaci APP w większych ilościach wykorzystywane są również w Kanadzie (60 tys. Mg APP) oraz Rosji (175 tys. Mg APP) [18].

2. Rola składników odżywczych w nawozach

Z żywieniowego punktu widzenia, kluczową rolę w uprawie roślin pełni grupa pierwiastków, określanych mianem niezbędnych, które muszą spełniać poniższe kryteria [19]:

- bez tego składnika roślina nie przejdzie pełnego cyklu rozwojowego,
- składnik ten musi być wykorzystywany w procesach metabolicznych roślin,
- działanie tego pierwiastka nie może być zastąpione żadnym innym.

W zależności od zapotrzebowania na składniki pokarmowe wyróżnia się makro i mikroelementy. Makroelementy obecne są w roślinach na ogół w ilościach powyżej 0,1% mas. w odniesieniu do suchej masy. Do tej grupy zalicza się przede wszystkim te, które znajdują się głównie w nawozach nieorganicznych: azot (N), fosfor (P), potas (K) wapń (Ca), magnez (Mg), siarka (S) a także węgiel (C). obecny w nawozach organicznych.

Azot jest uznawany za najbardziej efektywny makroelement wpływający na rozwój roślin. Pierwiastek ten jest roślinom niezbędny w dużych ilościach, stanowi składnik białek, chlorofilu i DNA. Azot wchodzi również w skład enzymów, dlatego odgrywa istotną rolę w metabolizmie roślin, odpowiedzialny jest także za wydłużanie się komórek rośliny i rozwój liści. Nadmierne nawożenie roślin azotem wiąże się ze zwiększeniem ich podatności na ataki szkodników i choroby. Zbyt duża ilość azotu w glebie prowadzi również do obniżenia wartości biologicznych roślin np. przez wzrost stężenia azotanów(V), zmniejszenie zawartości tłuszczu w nasionach oleistych, skrobi w bulwach ziemniaka czy też cukru w korzeniach buraka cukrowego. Objawy zbyt dużej ilości azotu, to niewspółmiernie szybki wzrost liści oraz ich ciemnozielone odbarwienie. Głównymi objawami niedoboru azotu jest m.in. żółknięte liście, spowolnienie wzrostu, intensywny rozwój korzeni oraz odbarwienie łodygi na purpurowy kolor [3, 20-23].

Fosfor odgrywa istotną rolę w procesach fotosyntezy oraz asymilacji roślin, zapewnia m.in. transport energii w komórkach rośliny. Odpowiednia ilość fosforu zwiększa odporność roślin na niektóre choroby, natomiast jego działanie plonotwórcze polega m.in. na stymulowaniu rozwoju korzeni czy też zwiększeniu prędkości przekształcania azotu w formie mineralnej i aminokwasów w białko. Niedostateczna ilość fosforu w glebie będzie się wiązać z uszkodzeniem liści oraz zahamowaniem wzrostu korzeni. Do objawów niedoboru fosforu zalicza się odbarwienie liści w na kolor czerwony lub fioletowy, ich obumieranie lub zwijanie. Nadmiar fosforu w glebie utrudnia z kolei pobieranie cynku, miedzi i magnezu [24-26].

Potas, wykorzystywany jest w budowie białek, cukrów, tłuszczu oraz witamin. Pierwiastek ten jest również niezbędny w procesach fotosyntezy oraz transporcie składników odżywczych wewnątrz roślin. Niedobory potasu, są dość rzadkie jednakże jego niedostatek objawiać się będzie

całkowitym zahamowaniem wzrostu roślin, żółknięciem brzegów liści, opóźnieniem kwitnienia. Zbyt duża ilość potasu w glebie przekładać się będzie na zmniejszenie pobierania innych pierwiastków głównie sodu, boru i magnezu [3, 20, 25].

Drugą grupę składników odżywczych stanowią mikroelementy, których ilość w roślinie jest niemal 1000-krotnie mniejsza. W tej grupie wyróżnia się żelazo (Fe), mangan (Mn), cynk (Zn), bor (B), miedź (Cu), molibden (Mo), chlor (Cl) oraz nikiel (Ni). Wpływ poszczególnych mikroskładników na rozwój rośliny przedstawiono w tabeli 1

Tabela 1. Zawartość mikroelementów w roślinach oraz ich rola w rozwoju roślin[27-30]

Pierwiastek	Zawartość (mg/kg)	Rola oraz objawy niedoboru
żelazo	50-700	Pełni funkcje katalityczne, jest głównym składnikiem enzymów: cytochromów, ferredoksyny, dysmutazy ponadtlenkowej, katalazy, peroksydazy, reduktazy azotanowej. Jest aktywatorem syntezy chlorofilu i niektórych białek. Niedobór objawia się chlorozą (zaburzenia w wytwarzaniu chlorofilu) na powierzchni liści.
mangan	50-400	Jest składnikiem wielu enzymów uczestniczących w reakcjach dekarboksylacji, hydrolizy i utleniania. Bierze udział w procesie fotolizy wody oraz aktywuje wiele enzymów biorących udział w metabolizmie cukrów, białek i lipidów. Niedobór objawia się w postaci mozaikowej chlorozy, nekrozy międzyżyłkowej (obumieranie części blaszki liściowej, związane z powstawaniem dziur), zahamowaniem wzrostu roślin, opadaniem liści.
cynk	1-7	Składnik wielu enzymów, uczestniczy w metabolizmie cukrów oraz w syntezie białek, wchodzi w skład rybosomów. Niedostatek powoduje zaburzenia wzrostu objawiający się skróceniem międzywęzła (odcinek łodygi pomiędzy miejscami wyrastania dwóch kolejnych liści lub okółków liści), zmniejszoną powierzchnią blaszek liściowych oraz jasnozielonymi przebarwieniami starszych liści.
bor	1-34,5	Zapotrzebowanie roślin na bor jest różne i w przypadku roślin jednoliściennych jak np. tulipany, storczyki, cebula, palma kokosowa, jest ono mniejsze niż w przypadku roślin dwuliściennych – mniszek lekarski, pomidor, tymianek.

		Uczestniczy w procesie wzrostu łagiewki pyłkowej oraz syntezie ściany komórkowej roślin. Niedobory objawiają się kruchością liści oraz łamliwością zazwyczaj liści młodych. Ponadto przy niedoborach obserwowana jest nekroza (obumieranie) wierzchołków wzrostu pędu, korzeni i łyka roślin, zamieranie kwiatów, brak zawiązywania owoców, nekroza łyka.
miedź	2,5-12	Jest składnikiem wielu enzymów uczestniczących w procesie fotosyntezy oraz metabolizmie związków azotowych i cukrów, uczestniczy również w procesie lignifikacji (drewnienie) ściany komórkowej. Główne objawy niedoboru to nekrotyczne plamy (plamistość liści), niebieskozielona barwa liści, niekiedy brak turgoru (napięcia ściany komórkowej), zaburzenia w formowaniu organów generatywnych (narządy płciowe roślin)
molibden	0,2-2,9	Jest odpowiedzialny za metabolizm azotowy co jest związane z jego udziałem w reduktazie azotanowej (kataliza redukcji azotanów w cytoplazmie i chloroplastach) i nitrogenazie (enzym bakteryjny związany z asymilacją azotu). Deficyty objawiają się w postaci redukcji rozwoju blaszki liściowej, chlorozą młodych liści, deformacją pędów, wstrzymaniem brodawkowania i wzrostu roślin motylkowatych.
chlor	10-5500	Pomimo jego wysokiej obecności w roślinach, do prawidłowego wzrostu roślin niezbędne są znacznie mniejsze ilości rzędu 0,35-1,06 mg/kg s.m. Chlor ma wpływ przede wszystkim na proces fotosyntezy w tzw. reakcji Hilla (reakcja rozkładu wody). Ponadto, stymuluje enzymy oraz spełnia istotną rolę w osmoregulacji komórek (zestaw procesów zaangażowanych w regulację stężenia soli). Niedobory chloru są prawie niespotykane, ale objawiają się łatwą reutilizacją (proces przenoszenia pierwiastków z liści starych do młodych)
nikiel	0,1-1,0	Zapotrzebowanie roślin na nikiel jest niewielkie, ale pierwiastek ten jest składnikiem dehydrogenaz i ureazy oraz bierze udział w pobieraniu żelaza i wiązaniu azotu atmosferycznego. W przypadku niedoboru stwierdza się akumulację mocznika w roślinach.

3. Charakterystyka nawozów płynnych

Rozporządzenie *Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009* z dnia 5 czerwca 2019 definiuje produkt nawozowy jako substancję, mieszaninę, mikroorganizm bądź inny materiał, którego przeznaczeniem jest dostarczenie roślinom lub grzybom składników pokarmowych lub ma na celu poprawę efektywności pobierania tych składników. Rozporządzenie 2019/1009 wskazuje, także że produkty nawozowe mogą występować w postaci stałej lub ciekłej. Ciekłe produkty nawozowe rozumiane są jako zawiesina lub roztwór, przy czym zawiesina jest dyspersyjnym układem dwufazowym, gdzie cząstki stałe zawieszono są w fazie ciekłej. Roztwór, z kolei jest płynem w którym nie występuje faza stała [31].

3.1. Nawozy zawiesinowe

Nawozy zawiesinowe są roztworami, w których cząsteczki stałe zawieszono są w nasyconym roztworze soli i utrzymywane są w dość stabilny sposób. poprzez zastosowanie substancji pęczniących np. bentonitu czy gliny attapulgitowej [32-34]. Wymagane jest aby skład nawozów zawiesinowych był jednorodny w całej objętości i nie ulegał zmianom do momentu aplikacji. Technologia produkcji nawozów zawiesinowych umożliwia wytworzenie roztworów o wysokim stężeniu składników, w pewnym stopniu niezależnie od ich rozpuszczalności i czystości stosowanych surowców [35, 36]. Do produkcji nawozów zawiesinowych wykorzystuje się kwas: ortofosforowy(V), siarkowy(VI), polifosforowy(V), amoniak, roztwory mocznika, azotanu(V) amonu, siarczanu(VI) amonu i inne [36]. Nawozy tego typu wytwarzane są w postaci tzw. zawiesin bazowych do których bezpośrednio przed aplikacją wprowadzane są dodatkowe makro i mikroelementy. Bazowe zawiesiny, na ogół nie są magazynowane przez długi czas i wymagają okresowego mieszania. Z uwagi na możliwość zastosowania surowców o niższej czystości, w produkcji nawozów zawiesinowych wykorzystywane są strumienie uboczne lub odpadowe, które posiadają niezbędne dla roślin składniki odżywcze [37].

Najczęściej spotykanymi nawozami zawiesinowymi są wieloskładnikowe nawozy azotowo-fosforowe (NP), fosforowo-potasowe (PK), azotowo-fosforowo-potasowe (NPK) a także nawozy specjalistyczne typu: NS, NCa, PMg, mączki nawozowe w formie zawiesiny. Proces otrzymywania nawozów zawiesinowych może być prowadzony w sposób periodyczny z wykorzystaniem RSM, surowca fosforowego oraz chlorku potasu lub siarczanu(VI) potasu. Wszystkie komponenty, po rozdrobnieniu są ze sobą mieszane, a następnie nawóz jest filtrowany, celem oddzielenia cząstek stałych o średnicy powyżej 2 mm. Odfiltrowana faza stała jest

rozdrabniana i zawracana do mieszalnika. Nawóz po filtracji trafia do zbiorników magazynowych. W zależności od ilości dozowanych substratów nawóz może zawierać 0-16% mas. N, 9-10% mas. P_2O_5 oraz 0-15% mas. K_2O [36-38]. Jako źródło fosforu istnieje również możliwość zastosowania odpadów fosforanowo-sodowo-potasowych z produkcji polietrów, dodatek ten pełnił również rolę czynnika stabilizującego zawiesinę [37, 39].

Produkcja nawozów zawieszinowych pozwala m.in. na zagospodarowanie roztworu macierzystego powstającego podczas produkcji fosforanu(V) mocznika. Proces zakłada neutralizację amoniakiem roztworu macierzystego, przy jednoczesnym wprowadzeniu siarczanu(VI) amonu do uzyskania stosunku masowego N: P_2O_5 jak 2:3. Proces neutralizacji jest egzotermiczny (temp. ok. 95-110°C) i wymaga szybkiego schłodzenia do temperatury 40-45°C aby zapobiec powstawaniu dużych kryształów fazy stałej, wpływających niekorzystnie na stabilność zawiesiny. W końcowym etapie produkcji do nawozu dodawany jest czynnik stabilizujący zawiesinę. Proces ten pozwala na uzyskanie nawozów zawieszinowych o składzie NP 16-24, NP 14-21, NP 12-18 czy też NP 10-15, które mogą być uzupełniane mikroelementami takimi jak B, Cu, Fe, Mn, Zn [40-42].

Istnieje również możliwość produkcji nawozów zawieszinowych mineralno-organicznych, gdzie do produkcji wykorzystywane są poreakcyjne szlamy torfowe. Zawarte w torfie składniki odżywcze mogą być cennymi składnikami nawozów. Płynne odpady torfowe mieszano z mocznikiem, siarczanem(VI) amonu oraz czynnikiem stabilizującym zawiesinę. Uzyskane nawozy zawieszinowe zawierały ok. 15% mas. azotu oraz cechowały się dobrymi właściwościami aplikacyjnymi (lepkość w zakresie 20-40 cP, gęstość 1250 kg/m³) [34, 43].

Kluczową rolę w nawozach zawieszinowych odgrywają związki stabilizujące zawiesinę, które hamują sedymentację fazy stałej zawieszonej w roztworze. Oczekuje się, że wprowadzane do nawozu stabilizatory będą tworzyły żel np. w postaci igiełkowej siatki, który wpłynie na zwiększenie lepkości ośrodka hamując osadzanie się cząstek stałych zawieszonych w roztworze. Moc żelu jest uzależniona od rodzaju zastosowanego czynnika oraz sposobu jego rozprowadzenia w zawieszynie. Istotne jest również, aby wprowadzane substancje stabilizujące cechowały się niską zawartością metali ciężkich oraz brakiem negatywnego oddziaływania na kompleks sorpcyjny gleby, gdyż może to spowalniać lub hamować pobieranie składników odżywczych przez rośliny. Do tego celu najkorzystniejsze są minerały krzemianowe o budowie warstwowo-wstęgowej składające się głównie z Si, Al, O oraz w niewielkim stopniu Fe, Ca, Mg, K, Na [44-46].

Główne problemy związane ze stosowaniem nawozów zawieszinowych wynikają z ograniczonego czasu przechowywania ze względu na powolną sedymentację. W związku z tym zachodzi konieczność wytwarzania ich w pobliżu miejsca aplikacji. Ponadto, mogą występować

pewne problemy związane z zarastaniem zbiorników magazynujących w wyniku sedymentacji czy też zatykaniem się dysz przeznaczonych do aplikacji nawozów [47, 48].

3.2. Nawozy klarowne

W przypadku nawozów klarownych, wszystkie składniki pokarmowe są całkowicie rozpuszczone w roztworze. Tego typu nawozy w odróżnieniu od roztworów zawieszinowych osiągają nieco niższe stężenia składników pokarmowych [49], jednakże możliwe jest ich magazynowanie przez dłuższy czas bez konieczności okresowego mieszania. Z tego powodu nawozy klarowne są znacznie częściej produkowane w skali przemysłowej. Wśród najpopularniejszych typów nawozów klarownych należy wskazać kolejno [3]:

- 1) Roztwory saletrzano-mocznikowe zawierają zwykle od 28% mas. do 32% mas. azotu. Produkcja RSM może się odbywać w układzie ciągłym lub stopniowym, w których odpowiednie ilości stężonych roztworów mocznika i azotanu(V) amonu są ze sobą mieszane. W procesie ciągłym poszczególne składniki RSM są stale dozowane do układu mieszalników, w których na bieżąco kontrolowane jest pH, przepływ strumieni i gęstość. Uzyskany produkt jest chłodzony i magazynowany. W procesie stopniowym surowce podawane są porcjami do mieszalników. Istnieje możliwość dozowania surowców w stanie stałym jednak wymaga to odpowiedniej recyrkulacji i wymiany ciepła. W celu ochrony zbiorników wykonanych ze stali węglowej stosuje się dodatkowo inhibitory korozji. Azot w RSM występuje w formie amidowej, azotanowej(V) i mocznikowej [22, 50-54].
- 2) Wodne roztwory mocznika stanowią ciekawą gamę nawozów azotowych. Stężenie azotu może być dobrane indywidualnie do wymagań dokarmianego gatunku oraz fazy rozwoju rośliny. Azot w formie mocznikowej wykazuje niewielkie właściwości parzące w porównaniu z saletrą amonową lub RSM stąd też roztwory mocznika są często wykorzystywane do dokarmiania dolistnego. Optymalne stężenie mocznika w roztworach przeznaczonych do dokarmiania dolistnego wynosi 18-20% mas. [55].
- 3) Wieloskładnikowe roztwory płynne NP oraz NPK.
- 4) Roztwory mikroelementów zawierające jeden lub więcej mikroelementów, w odpowiednio niskich stężeniach, które mogą być wykorzystywane do dokarmiania dolistnego np. wodne roztwory siarczanu(VI) miedzi, cynku, żelaza [34, 56].
- 5) Specjalistyczne nawozy płynne, które stanowią roztwory wodne wzbogacone o kwasy humusowe, bakterie np. o działaniu biostymulującym, czy też nawozy

wieloskładnikowe z mikroelementami. Nawozy specjalistyczne w odróżnieniu od nawozów uniwersalnych/bazowych posiadają skład dostosowany do indywidualnych potrzeb danej rośliny [55].

3.3. Korzyści wynikające ze stosowania nawozów płynnych

Rolnicy mogą wybierać pomiędzy nawozami granulowanymi a płynnymi w celu zapewnienia optymalnego rozwoju plonów. Jednakże w przypadku stosowania nawozów płynnych dostrzegalne są pewne korzyści polegające na [32, 47, 57]:

- 1) Łatwej, jednolitej aplikacji. Nawozy granulowane wymagają zastosowania właściwego rozsiewania, co nie zawsze pozwala na uzyskanie odpowiedniego rozprowadzenia nawozu. Nawozy płynne, są aplikowane bardziej równomiernie dzięki czemu wszystkie rośliny otrzymują te same składniki pokarmowe w podobnym stężeniu.
- 2) Szybkości działania. Roztwory nawozowe natychmiast po aplikacji przenikają do gleby przez co rośliny mają szybszy dostęp do składników odżywczych. Taka forma nawożenia jest korzystna w szczególności na początku sezonu, aby zapewnić odpowiednio intensywny wzrost korzeni roślin. Ponadto płynna forma nawozu zapewnia szybkie i skuteczne działanie w szczególności w warunkach niedostatecznej wilgotności gleby.
- 3) Mniejszej stracie składników odżywczych. Z uwagi na stosowane opryski oraz ograniczony kontakt z glebą (w szczególności dla nawozów dolistnych) makro i mikroskładniki obecne w nawozie w dużo mniejszym stopniu ulegają unieruchomieniu czy też stratom. Stosowanie oprysków nawozami płynnymi może dawać lepsze efekty w stosunku do nawożenia nawozami granulowanymi. Dlatego też, zużycie składników pokarmowych, głównie mikroskładników, w postaci nawozu płynnego może być niższe.
- 4) Możliwości mieszania różnych rodzajów nawozów płynnych. Niektóre płynne nawozy bardzo dobrze się ze sobą mieszają, przez co rolnicy mogą we własnym zakresie przygotować odpowiednie składy roztworów dostosowane do indywidualnych potrzeb roślin.
- 5) Możliwości dokarmiania roślin w fazie rozwojowej. Nawozy w formie stałej stosowane są przedsięwnie lub w trakcie wczesnego rozwoju zasiewów. Z powodu strat oraz unieruchamiania składników odżywczych w glebie, na ogół nie mogą być efektywnie wykorzystywane w późniejszym czasie w szczególności w kolejnych stadiach intensywnego wzrostu roślin.

- 6) Możliwości łączenia liczby aplikacji. W większości przypadków nawozy płynne mogą być łączone ze środkami ochrony roślin, dzięki czemu rolnicy mogą ograniczyć ilość wyjazdów związanych z aplikacją odpowiedniego preparatu. W przypadku nawozów granulowanych nie ma takiej możliwości, dlatego też rolnicy stosujący środki ochrony roślin poświęcają więcej czasu na aplikację.
- 7) Możliwości stosowania różnych form nawożenia. Nawozy płynne mogą być stosowane doglebowo jak tradycyjne nawozy granulowane, ale też mogą być wykorzystywane do dolistnego dokarmiania roślin.

Nawozy płynne są zróżnicowane pod kątem właściwości fizycznych i chemicznych. Przy wyborze odpowiedniego roztworu kluczowy jest skład chemiczny nawozu a także jego przeznaczenie. Dużą grupę nawozów płynnych stanowią roztwory przeznaczone do dolistnego dokarmiania roślin. Taka forma nawożenia wykonywana jest w postaci drobnokroplistego oprysku gwarantującego odpowiednie pokrycie cieczą powierzchni liści oraz łodyg. Nawet niewielki nadmiar nawozów dolistnych nie powoduje poparzeń czy też podrażnień tkanek rośliny. Środki tego typu wykorzystywane są głównie do szybkiego dokarmiania roślin, ale nie zastępują podstawowego nawożenia doglebowego [3, 58].

4. Wykorzystanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do otrzymywania nawozów płynnych

Roztwory na bazie polifosforanu(V) amonu cieszą się coraz większą popularnością wśród rolników. Nawozy płynne zawierające w swoim składzie polifosforany(V) cechują się zdolnością do tworzenia łatwo rozpuszczalnych kompleksów. Dzięki temu w skład nawozu można wprowadzić znaczną ilość mikroelementów bez konieczności dodawania związków organicznych. Roztwory fosforanów(V) skondensowanych pozwalają również na osiągnięcie wyższego maksymalnego stężenia składników pokarmowych niż ma to miejsce w nawozach zawierających ortofosforany(V) [59-61].

Polifosforan(V) amonu jest solą kwasu polifosforowego(V) otrzymanego w procesie dehydratacji kwasu ortofosforowego(V) lub też w wyniku polikondensacji fosforanu(V) mocznika. Polifosforany(V) mogą występować w postaci liniowych łańcuchów ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$) fosforanowych bądź też pierścieniowych ($H_nP_nO_{3n}$) [62, 63]. Związki o strukturach liniowych wykazują lepsze właściwości kompleksujące niż pierścieniowych, przez to liniowe polifosforany(V) są bardziej pożądane w produkcji nawozów płynnych. Nawozy płynne na bazie polifosforanu(V) amonu stanowią mieszaninę fosforanów(V) orto, piro, tripoli i wyższych. Udział wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V), w dostępnych na rynku nawozach APP wynosi na ogół od 60% do 75% [59].

Najczęściej do produkcji polifosforanu(V) amonu wykorzystywany jest kwas polifosforowy(V) otrzymany w wyniku kondensacji kwasu ortofosforowego(V) termicznego bądź kwasu ekstrakcyjnego uzyskanego z czystych surowców pochodzenia magmowego [64].

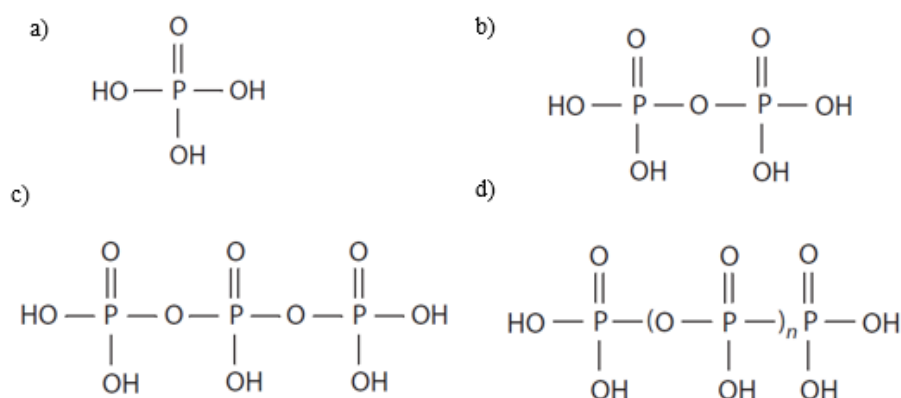
4.1. Otrzymywanie kwasu polifosforowego(V)

Kwas polifosforowy(V) tak jak już wspomniano powyżej, wytwarzany jest przez kondensację kwasu ortofosforowego(V). Największe ilości kwasu polifosforowego(V) wykorzystywane są do produkcji nawozów płynnych. Wyróżnia się trzy główne grupy skondensowanych fosforanów(V) [62, 64, 65]:

- a. polifosforany(V) o strukturze liniowej i wzorze ogólnym $H_{n+2}(P_nO_{2n+1})$ gdzie $n \geq 2$ np. kwas pirofosforowy, kwas tripolifosforowy itd. Kwasy polifosforowe(V) mogą osiągać bardzo długie struktury liniowe. W roztworach, w których stężenie P_2O_5 wynosi od 60% mas. do 81% mas. występują wyłącznie kwasy o strukturze liniowej.

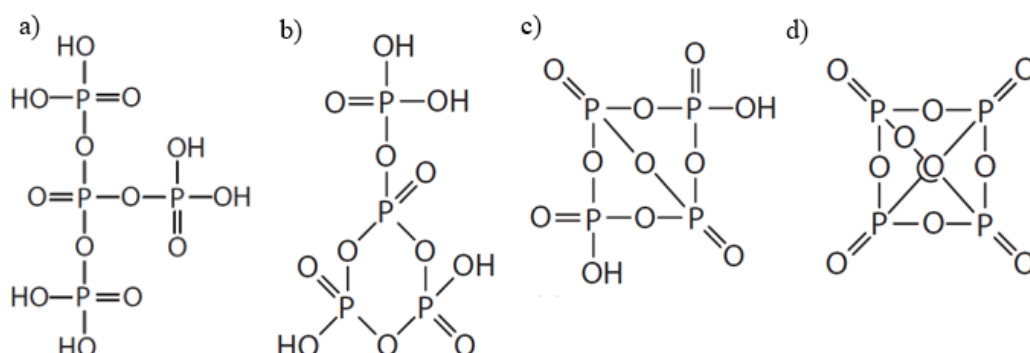
- b. Metafosforany, są to kwasy o strukturze cyklicznej i wzorze ogólnym $H_n(P_nO_{3n})$ dla $n \geq 2$ np. kwas trimetafosforowy.
- c. Fosforany usieciowane wśród których się kwasy izopolifosforowe ($H_{n+2}(P_nO_{3n+1})$ o $n \geq 4$) oraz izometafosforowe ($H_n(P_nO_{3n})$ z $3 \geq 2$)

W miarę postępu procesu dehydratacji kwasu ortofosforowego(V) cząsteczki wody są usuwane w wyniku czego powstaje połączenie pomiędzy atomem tlenu w sąsiadujących ze sobą tetraedru PO_4 . W pierwszym etapie procesu powstaje kwas pirofosforowy natomiast wraz z postępowaniem reakcji powstają coraz to dłuższe łańcuchy zanim nastąpi rozgałęzienie. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe fosforany(V) liniowe [62, 66].



Rysunek 1. Liniowe kwasy fosforowe: a) kwas ortofosforowy(V), b) kwas pirofosforowy, c) kwas tripolifosforowy d) liniowy kwas polifosforowy(V) [62]

Przy wyższych poziomach kondensacji dochodzi do rozgałęzień i tworzą się kwasy usieciowane. Końcowym produktem procesu dehydratacji jest bezwodny pentatlenek fosforu [62, 66].



Rysunek 2. Usieciowane kwasy polifosforowe(V): a) kwas izopolifosforowy, b) kwas izometafosforowy, c) kwas ultrafosforowy, d) bezwodny pentatlenek fosforu [62]

W przemyśle nawozowym zastosowania mają najczęściej polifosforany(V) o krótkich liniowych łańcuchach, które mogą być wykorzystane do tworzenia związków kompleksowych z metalami dwu i trójwartościowymi [67, 68].

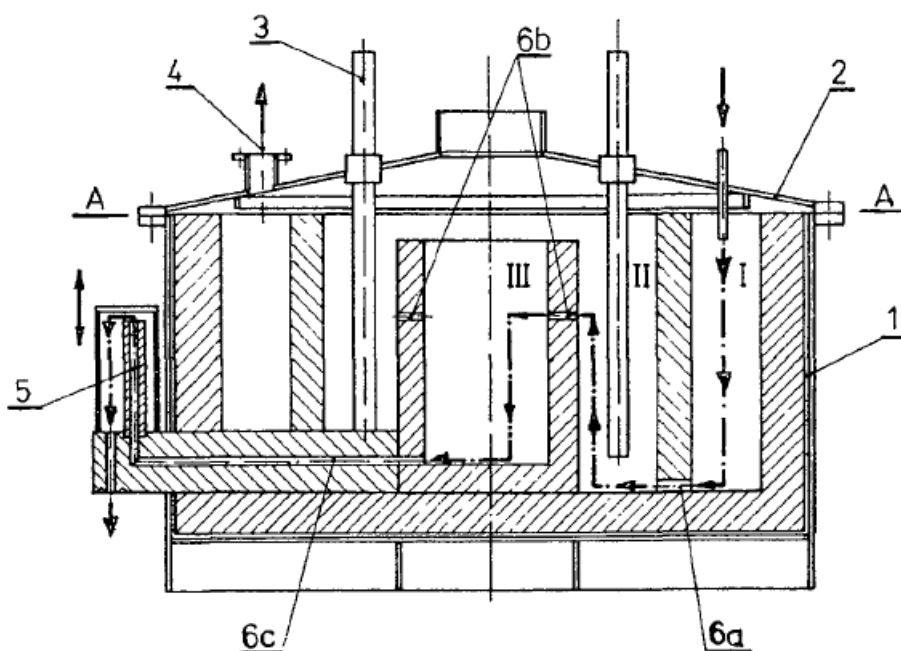
Metody produkcji kwasu polifosforowego(V) można podzielić w następujący sposób [62]:

- Rozpuszczanie stałego P_2O_5 w kwasie ortofosforowym(V). Reakcja jest egzotermiczna a jej przebieg jest gwałtowny. Uzyskany w procesie kwas jest silnie korozyjny, z tego powodu aparatura jest wykładana teflonem, grafitem lub tantalem. Metoda ta stosowana jest w małej skali [69, 70].
- Zateżnianie termicznego kwasu ortofosforowego(V), o wysokiej czystości otrzymywanego w procesie wysokotemperaturowym z fosforu białego i absorpcji P_2O_5 w obiegowym roztworze kwasu [71, 72].
- Zateżnianie ekstrakcyjnych kwasów fosforowych:
 - a) Z zastosowaniem jako źródła ciepła gorących gazów, powstałych w wyniku spalania gazu ziemnego (temp. ok. 600-700°C). Gorący strumień gazów przepływa przeciwnie do kierunku przepływu kwasu przez kolumnę z grafitowymi półkami wypełnionymi pierścieniami Raschiga, podczas gdy ciekły kwas spływa grawitacyjnie w dół kolumny stopniowo się zateżniając [73, 74].
 - b) Metodą elektrotermiczną polegającą na dozowaniu kwasu ortofosforowego(V) do kaskady grafitowych zbiorników (wyparek). Wyparki wyposażone są w elektrody, które dostarczają energię elektryczną niezbędną do ogrzania kwasu. Proces otrzymywania kwasu polifosforowego(V) w metodzie elektrotermicznej, w zależności od pożądanego stężenia kwasu, wymaga dostarczenia energii elektrycznej od 0,325 kWh/ kg kwasu do 0,953 kWh/kg kwasu [62, 75].
 - c) Z wykorzystaniem mikrofal jako źródła energii wywołujących polimeryzację kwasu ortofosforowego(V). Produkcja kwasu polifosforowego(V) tą metodą jest ciągle rozwijana i ocenia się ją jako proces bardziej efektywny energetycznie w stosunku do pozostałych rozwiązań [76, 77].

Powyższe metody produkcji kwasu polifosforowego(V) mogą być w różny sposób modyfikowane. W przypadku podejścia wykorzystującego jako źródło ciepła gorące gazy, firma Prayon Technologies zaproponowała modyfikację tej metody w celu poprawy wydajności oraz zmniejszeniu emisji zanieczyszczeń. Proces według nowego podejścia zakłada, że gazy ze spalania paliwa osiągają temperaturę 1700°C, a polimeryzacja kwasu ortofosforowego(V) jest prowadzona w temperaturze powyżej 350°C, w wyniku czego następuje natychmiastowe usunięcie

wody w postaci pary wodnej wymieszanej z przepływającym gazem. Zaproponowane rozwiązanie pozwala na prowadzenie procesu w ustalonej temperaturze i wydłużenie czasu eksploatacji aparatów [62, 74].

W innym rozwiązaniu zaproponowano modyfikację metody elektrotermicznej, zastępując układ kilku wyparek, jedną wyparką wielosekcyjną. Urządzenie to składa się z trzech sekcji tj.: podgrzewania wstępnego (I), grzewczej (II) oraz wewnętrznej tzw. stabilizującej (III), które usytuowane są koncentrycznie. Kwas ortofosforowy doprowadzany jest do sekcji I, w której w temperaturze ok. 200°C zachodzi jego dehydratacja, następnie kierowany jest do wysokotemperaturowej sekcji II, gdzie w temperaturze powyżej 400°C kontynuowany jest proces polikondensacji. Po opuszczeniu sekcji wysokotemperaturowej, kwas trafia do sekcji III, której zadaniem jest stabilizacja składu poprzez wydłużenie czasu przebywania medium w wysokiej temperaturze. Proces polikondensacji kwasu ortofosforowego(V) prowadzi się do uzyskania wysokiej zawartości polifosforanów(V) [63, 78].



Rysunek 3. Schemat wyparki trójsekccyjnej, gdzie: 1-korpus, 2-pokrywa górna, 3-elektrody, 4-króciec odprowadzający opary, 5-przelew, 6a, 6b, 6c - kanały przepływowe [78]

Najczęściej do produkcji kwasu polifosforowego(V) wykorzystuje się termiczny kwas ortofosforowy(V) lub kwas ekstrakcyjny otrzymany z surowców o niskiej zawartości zanieczyszczeń tzn. apatytów. Kwas polifosforowy(V) przeznaczony do celów nawozowych zawiera od 60% mas. do 76% mas. P_2O_5 [65]. W temperaturze pokojowej kwas polifosforowy(V) zestala się i niemożliwe jest jego dalsze przetwarzanie, dlatego też konieczne jest, aby był on

utrzymywany w temperaturze 40-60°C. Wraz ze wzrostem stężenia P_2O_5 w kwasie wzrasta jego lepkość, na którą wpływa między innymi obecność glinu i żelaza w wyjściowym kwasie ortofosforowym(V) w przypadku zastosowania kwasów ekstrakcyjnych. Kwas polifosforowy(V) wykazuje również zdolność do absorbowania wilgoci z otoczenia w efekcie, czego, może dochodzić do przyspieszonej hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V). Z tego powodu konieczne jest aby zbiorniki magazynowe były szczelnie zamknięte. Ponadto kwas polifosforowy(V) cechuje się wysoką korozyjnością. Wyparki przeznaczone do procesu głębokiego zateżniania wykonywane są zazwyczaj z grafitu lub ze stopów niklowo-chromowo-żelazowych np. Hastelloy G3 lub Sanicro 28, natomiast rury i wymienniki ciepła ze stopów niklowo-chromowo-molibdenowych np. Inconel 625. Kwas polifosforowy(V), w zależności od zastosowanego surowca wyjściowego ma barwę od ciemnozielonej lub brązowej po prawie czarną [64, 65].

Skondensowane fosforany(V) z czasem ulegają hydrolizie do form ortofosforanów(V). W badaniach nad stabilnością płynnych nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, przedstawiono, że w roztworach o wysokim udziale skondensowanych form fosforanów(V) czas po jakim wytrącały się osady w postaci $Mg(NH_4)_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$ lub $MgAl(NH_4)_5(P_2O_7)_2F_2 \cdot 6H_2O$ był znacznie dłuższy niż w roztworach o niskim stopniu polimeryzacji. W przypadku nawozów płynnych, otrzymywanych z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego najbardziej istotnymi czynnikami, które mogą mieć wpływ na hydrolizę jest pH roztworu, zawartość zanieczyszczeń oraz temperatura. W prowadzonych dotychczas badaniach nad stabilnością polifosforanów(V) obserwowano, że wraz ze spadkiem pH roztworów oraz wzrostem temperatury proces hydrolizy zachodził szybciej. Początkowy efekt hydrolizy polega na zwiększeniu ilości niżej skondensowanych fosforanów(V) w roztworze. Dla APP o pH ok. 6, proces ten przebiega na tyle wolno, że roztwór może być magazynowany przez dłuższy okres bez utraty swoich właściwości nawozowych [79-82].

4.2. Surowce wykorzystywane w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Do produkcji EKF wykorzystywane są surowce pochodzenia osadowego (fosforyty) lub magmowego (apatyty) [83]. Złóża osadowe powstają w wyniku sedymentacji materiału okruchowego, organicznego czy chemicznego głównie w środowisku wodnym. Osady poddawane są działaniu procesu diagenety (zlepiania), podczas którego maleje odległość pomiędzy poszczególnymi ziarnami osadu. Diageneza wiąże się z łączeniem składników spoiwem, który

najczęściej stanowi krzemionka, węglany, związki żelaza, ily. Marokańskie złoża fosforytów powstały w wyniku osadzania się morskich organizmów, dlatego też poza fosforanami(V) w surowcu obecne są również wtórne minerały takie jak kwarc, kalcyt, dolomit. Proces powstawania tych surowców jest wynikiem interakcji złożonych procesów biochemicznych zachodzących w określonych warunkach środowiskowych. Najczęściej skały osadowe akumulowały się na brzegach mórz i oceanów [84-88].

Prawie wszystkie skały magmowe zawierają fosfor, który występuje w formie apatytu. Pochodzenie apatytów może być wyjaśniane efektem krystalizacji magm krzemianowych i węglanowych czy też częściowym topnieniem skał węglanowo-alkalicznych. Obecność apatytu w rudzie związana jest ze stężeniem w niej krzemionki, wraz z jej wzrostem zawartość apatytu maleje [85, 87].

Szacuje się, że około 85-90% wykorzystywanej rudy fosforowej jest pochodzenia osadowego, złoża te stanowią również ok. 90% światowych zasobów surowców fosforonośnych. Kopalnie fosforytów są zlokalizowane głównie w Afryce, w szczególności w Afryce Północnej (Maroko, Algieria, Tunezja, Syria, Egipt) oraz w Chinach. Większość fosforytów bezpośrednio po wydobyciu posiada niewystarczającą zawartość fosforu dlatego konieczne jest ich wzbogacenie. Metody wzbogacenia fosforytów skupiają się głównie na ich płukaniu najczęściej połączonym z flotacją lub prażeniem. Szacuje się, że światowe zasoby rudy fosforowej wynoszą około 296 miliardów Mg, W tabeli 4 przedstawiono główne zasoby rudy fosforowej na świecie [89].

Tabela 2. Główne zasoby złóż fosforowych [89]

Lokalizacja	Zasoby, mln Mg	Udział, %
Maroko	170 000	57
USA	49 000	17
Chiny	16 800	6
RPA	7 700	3
Pakistan	7 000	2,3
Rosja	4 300	1,5
Australia	3 500	1,2
Egipt	3 400	1,2

Pomimo zabiegów związanych z wzbogaceniem rudy, fosforyty zróżnicowane są pod względem zawartości P_2O_5 , zanieczyszczeń takich jak Mg, Fe(III), Al oraz metali ciężkich

(głównie kadmu, chromu i niklu). Złóża fosforytów różnią się między sobą składem nie tylko w zależności od regionu, a nawet w obrębie lokalnej kopalni, stąd konieczność regularnego analizowania składu wydobywanych surowców [89].

Złóża apatytów, mogą występować w postaci fluoroapatytu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\cdot\text{F}$), hydroksyapatytu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\cdot\text{OH}$) oraz chloroapatytu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\cdot\text{Cl}$). Ruda apatytowa zawiera około 75% mas. fluoroapatytu, która po wzbogaceniu wzrasta do 90-94% mas. Koncentrat taki zawiera ok. 39,4% mas. P_2O_5 oraz niewielkie ilości metali ciężkich, na znacznie niższym poziomie niż ma to miejsce w rudach pochodzenia osadowego. Kwas ortofosforowy(V) otrzymany w wyniku przeróbki apatytów cechuje się wysokim stopniem czystości. Największe złoża surowców pochodzenia magmowego znajdują się na półwyspie Kola, w Kanadzie, Norwegii, Szwecji [90, 91].

Skład chemiczny fosforytów oraz apatytów ma istotne znaczenie w produkcji EKF. Zawartość P_2O_5 w rudzie determinuje możliwość jej przerobu, dlatego też złoża mogą być określane jako bogate lub ubogie w fosfor. Na jakość złóż fosforowych wpływ mają również zanieczyszczenia w nich obecne. Wśród najistotniejszych substancji kontrolowanych w rudach należy wskazać wapń, żelazo, glin, magnez, krzem, fluor oraz metale ciężkie. Większość zanieczyszczeń wpływa na reaktywność zarówno fosforytów jak i apatytów a także przekłada się na jakość otrzymanych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych oraz nawozów. Jednym z czynników branych pod uwagę przy ocenie jakości złóż jest stosunek masowy $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, pożądane jest aby nie osiągał on wysokich wartości, gdyż wraz z jego wzrostem, konieczne będzie zużycie większych ilości kwasu siarkowego(VI) do wytworzenia EKF. Złoża fosforowe zawierają również pewne ilości glinu i żelaza, których wysokie stężenie utrudnia produkcję fosforanu(V) amonu oraz wytrącają się one z EKF w postaci trudno rozpuszczalnych soli. W komercyjnych złożach łączna zawartość tych zanieczyszczeń wyrażona w postaci tlenków nie powinna przekraczać 3% mas. [89].

W tabeli 3, przedstawiono przykładową charakterystykę chemiczną fosforytów i apatytów. Należy zauważyć, że są to złoża wzbogacone, czyli takie, które mogły zostać przemyte i oddzielone od skały płonnej przez flotację, sortowane i zagęszczane, czasami kalcynowane do produktu nadającego się do sprzedaży. Analiza składu surowców fosforowych może być niewystarczająca, aby ocenić czy dany materiał będzie mógł być wykorzystywany w obrębie danej instalacji do produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów. Z tego powodu, przed dokonaniem wyboru danego surowca lub ich mieszanki, konieczne przeprowadzenie badań laboratoryjnych z jego zastosowaniem, a także próby pilotażowe produkcji (ekstrakcja, filtracja,

zateżanie), które pozwolą na dobranie odpowiednich warunków prowadzenia procesu technologicznego [50].

Tabela 3 Skład chemiczny fosforytów [62, 83, 87, 91]

Parametr		Rosja	Afryka Południowa	Maroko	USA, Floryda	Senegal	Togo	Chiny
P ₂ O ₅	% mas.	38,9	36,8	33,4	34,3	36,7	36,7	35,9
Al ₂ O ₃		0,4	0,2	0,4	1,1	1,1	1,0	0,98
Fe ₂ O ₃		0,3	0,3	0,2	1,1	0,9	1,0	1,7
MgO		0,1	1,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,21
F		3,3	2,2	4,0	3,9	3,7	3,8	2,3
SiO ₂		1,1	2,6	1,9	3,7	5,0	4,5	9,9
CaO		50,5	52,1	50,6	49,8	50,0	51,2	35,5
As	ppm	10	13	13	11	18	12	9
Cd		1,2	1,3	13	9	53	53	2
Hg		33	0,1	0,1	0,02	0,2	0,6	0,6
Ni		2	2	35	28	-	-	-
Pb		3	11	10	17	5	5	6
Cr		19	1	200	60	6	101	18

Szacuje się, że wydobycie fosforytów i apatytów będzie stale rosło i w 2026 roku wyniesie 72 mln Mg co stanowi ok. 4% wzrost w stosunku do 2021 roku jest to bezpośrednio związane z rosnącym zapotrzebowaniem na nawozy. Największa eksploatacja tych złóż jest obserwowana w Chinach, przy czym surowce te są praktycznie w całości wykorzystywane na potrzeby chińskich przedsiębiorstw. Dane statystyczne wskazują również, że zużycie rudy fosforanowej w Chinach stanowi ok. 40% globalnego zapotrzebowania. Znaczącym odbiorcą rudy fosforanowej jest również USA ok. 11%, kraje afrykańskie ok. 10% (głównie Maroko) oraz kraje bałtyckie ok. 6,3% a także Bliski Wschód ok. 4,6% [89].

Wydobywane fosforyty i apatyty w większości są wykorzystywane w produkcji EKF oraz nawozów fosforowych takich jak fosforanu(V) amonu czy superfosfat. Produkcja nawozów fosforowych odpowiada za około 77% zużycia wydobywanych tych surowców [89].

4.3. Wpływ zanieczyszczeń na jakość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

W procesie otrzymywania EKF, zanieczyszczenia z surowca fosforonośnego przedostają się zarówno do kwasu jak i fosfogipsu. Ich obecność w kwasie ma istotne znaczenie dla jego dalszego przetwarzania. Wśród głównych zanieczyszczeń, które przemieszczają się z surowca do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego należy wymienić [62, 92]:

- a) Glin – wszystkie, komercyjnie dostępne fosforyty posiadają w swoim składzie glin, który w ok.75-90% przechodzi do EKF. Wraz ze wzrostem zawartości glinu rośnie gęstość oraz lepkość kwasu utrudniając jego przetwarzanie. W zatężonych EKF może on się wytrącać w postaci ortofosforanów(V). Niemniej jednak obecność glinu, pozytywnie wpływa na filtrację kwasu. Glin reaguje również z jonami fluoru, tworząc kompleksy, będące inhibitorami korozji.
- b) Żelazo – praktycznie w całości przechodzi do EKF. Podobnie jak glin, w zatężonych kwasach może wytrącać się w postaci ortofosforanów(V) powodując straty P_2O_5 . Wysoka zawartość żelaza będzie wpływać negatywnie na lepkość kwasu.
- c) Magnez – podobnie jak żelazo, niemal w całości przechodzi z surowca do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Obecność magnezu w kwasach jest niepożądana z uwagi na jego wpływ na wzrost lepkości oraz tworzenie nierozpuszczalnych osadów. Zanieczyszczenia w postaci glinu, żelaza i magnezu są często wyrażane jako *Minor Elements Ratio* (MER), który jest definiowany jako:

$$MER (\%) = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO}{P_2O_5} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO oraz P_2O_5 są wyrażone w % mas.

W zależności od poziomu glinu, żelaza i magnezu w surowcach zastosowanych do produkcji EKF wartość indeksu MER może wynosić od kilku do kilkunastu procent.

- d) Fluor – zawartość fluoru w surowcu wyjściowym może stanowić nawet 4% mas. W trakcie procesu ekstrakcji do gazów odlotowych przechodzi HF i SiF_4 , z których w procesie absorpcji powstaje H_2SiF_6 .
- e) Węglany – obecność ich w surowcu wyjściowym jest problematyczna z uwagi na to, że w trakcie ekstrakcji tworzy się piana wynikająca z uwalniania się ditlenku węgla z mieszaniny reakcyjnej. W praktyce aby kontrolować przebieg reakcji, konieczne jest dodawanie środków przeciwpiennych.

- f) Chlorki – pomimo tego, że sam proces otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą moką jest korozyjny i wymaga użycia stali kwasoodpornej to zbyt wysoka zawartość chlorków (powyżej 0,1% mas.) będzie jednak powodować korozję tej stali.
- g) Metale ciężkie Cd, As, Pb, Hg – nawozy w szczególności fosforowe muszą spełnić określone limity zawartości metali ciężkich. EKF przeznaczony do produkcji nawozów wieloskładnikowych zwykle nie jest poddawany żadnej szczególnej obróbce celem zmniejszenia zawartości metali ciężkich. Poziomy metali ciężkich w surowcu muszą być takie, aby umożliwiły wytwarzanie nawozów zgodną z obowiązującym prawem.

Na ogół w produkcji nawozów wieloskładnikowych, gdzie wykorzystywany jest ekstrakcyjny kwas fosforowy, nie jest wymagana jego wysoka czystość. Jednakże nadmierna zawartość zanieczyszczeń może powodować problemy i ograniczenia związane z otrzymywaniem fosforanów(V) amonu czy kwasu polifosforowego(V) w wyniku powstawania nierozpuszczalnych związków glinu, żelaza i magnezu [62, 64, 92-94].

5. Czynniki kompleksujące i ich trwałość

Nawozy płynne, stosowane w dokarmianiu roślin powinny charakteryzować się odpowiednią zawartością i wzajemnym stosunkiem składników odżywczych w zależności od wymagań pokarmowych i fazy rozwojowej rośliny. Osiągnięcie odpowiednio wysokiej zawartości mikroelementów w nawozach, wiąże się na ogół z koniecznością wprowadzenia związków kompleksujących. Mikroelementy w tych nawozach powinny występować w formie skompleksowanej, natomiast ligand związku sekwestrującego powinien być biodegradowalny [31, 95]. Odpowiednio dobrane związki kompleksowe umożliwiają zarówno utrzymanie danego pierwiastka w roztworze jak również jego pobieranie przez rośliny. Wśród najczęściej wykorzystywanych czynników kompleksujących mikroelementy w nawozach można wskazać [96-99]:

- a) Kwasy: cytrynowy, mrówkowy askorbinowy, propionowy, winowy, bursztynowy, mlekowy, glukonowy, salicylowy oraz ich sole;
- b) Kwasy: etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA), hydroksyetylenodiaminotrioctowy (HEDTA), etylenodiamino bis (o-hydroksyfenylooctowy (EDDHA);
- c) Kwas nitrylotrioctowy (NTA);
- d) Ligninosulfoniany;
- e) Aminokwasy białkowe naturalne i syntetyczne takie jak. glicyna, cysteina, kwas glutaminowy;
- f) Polifosforany.

Kompleksowanie jonu centralnego (M) przez liczbę moli (n) ligandu (L) w danym roztworze można przedstawić równaniem [100-102]:



Związki kompleksowe na ogół powstają etapami, dla których sumaryczną trwałość kompleksu (β_n) można wyrazić w postaci iloczynu stałych równowagi dla poszczególnych etapów kompleksowania (k_1, k_2, \dots, k_n) [100-103]:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n \quad (3)$$

W przypadku gdy β_n osiąga wartości powyżej 10^8 uznaje się uzyskany związek kompleksowy za trwały. Z uwagi na wysokie wartości stałych trwałości danego kompleksu, najczęściej przedstawiane są one w skali logarytmicznej [101, 104].

Tabela 4. Stałe trwałości kompleksowania dla wybranych czynników kompleksujących, wyrażone w postaci $\log\beta$ [101, 105-107]

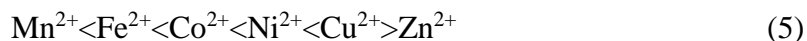
Czynnik kompleksujący	Rodzaj ligandu	Jon metalu					
		Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺
EDTA	ML	14,04	16,5	18,8	14,33	25,1	8,6
	MHL	17,2	20,9	21,8	17,2	26,0	12,6
	M(OH)L		19,5	21,2		31,6	
Kwas cytrynowy	ML		11,4	18,0	15,5	25,0	19,29
	MHL	19,7	20,8	22,3	19,1	27,8	
	MH ₂ L	24,2	25,0		24,2	28,4	23,7
	MH ₃ L			28,3			
P ₂ O ₇ ⁴⁻	ML		8,7	6,7	-		5,7
	ML ₂		11,0	9,0			
	M(OH)L		13,1				
	MH ₂ L ₂					39,2	
	M(HL) ₂					22,2	
P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	ML	8,04	8,35	9,3	2,54		7,05
	MHL	13,90	13,9	14,9			13,27
	MH ₂ L					18,8	
	MH ₂ L ₂					34,6	

Istotną rolę w powstawaniu związków kompleksowych odgrywa stężenie jonów wodorowych. Wartość pH roztworu wpływa na reakcje uboczne tworzenia kompleksu tj. protonowanie ligandu, powstawanie hydrokompleksów oraz kompleksów protonowanych. W przypadku przebiegu reakcji ubocznych pod uwagę należy wziąć tzw. warunkowe stałe równowagi zależne od pozornego stężenia jonów metalu związanych z ligandem (M') oraz pozornego stężenia ligandu (L') [101, 103-104]:

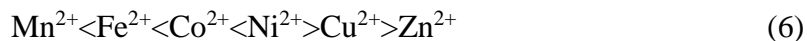
$$\beta'_n = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (4)$$

W przypadku rozważania wpływu pH na warunkowe stałe trwałości różnych jonów metali dwuwartościowych z EDTA, w zakresie pH od 2 do 10 stwierdzono że warunkowe stałe równowagi wzrastają, co jest związane ze zmniejszaniem się protonowania ligandu. Natomiast, po osiągnięciu wyższych wartości pH, warunkowe stałe trwałości kompleksów zaczynają spadać z uwagą na powstawanie hydroksykompleksów [100].

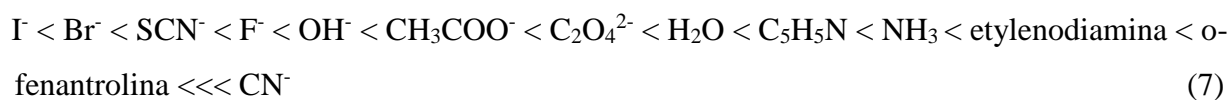
Jony metali dwuwartościowych wykazują określoną zdolność do tworzenia związków kompleksowych i można je uszeregować następująco [101]:



Powyższy szereg, jest słuszny w przypadku, gdy liczba koordynacyjna powstającego kompleksu będzie równa 4. Kolejność w szeregu, może być wytłumaczona zmniejszającym się rozmiarem jonów od jonów Mn^{2+} (0,091 nm) do cynku (0,083 nm) a także stabilizacją energii pola krystalicznego, która rośnie od żelaza(II) do miedzi(II). Odwrócony znak nierówności za miedzią(II) jest spowodowany tym, że orbitale d jonów Zn^{2+} są zapełnione i w trakcie tworzenia się kompleksu nie jest uwalniana energia stabilizacji. W przypadku, gdy liczba koordynacyjna wzrośnie do 6, jony metali dwuwartościowych w powstających związkach kompleksowych mogą być przedstawione w kolejności [101-102]:



Ligandy z kolei mogą zostać uszeregowane według rosnącego natężenia ich pola elektrycznego i predyspozycji do rozszczepiania orbitali jest to tzw. szereg spektrochemiczny [102, 103]:



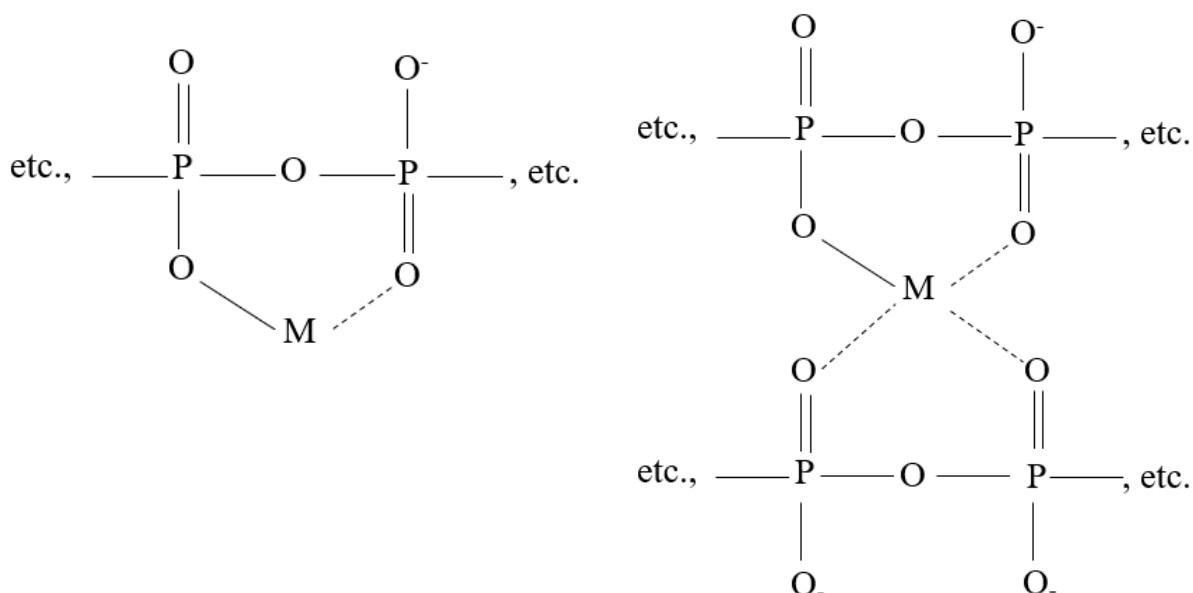
Powstające związki kompleksowe są wyjątkowo trwałe w przypadku gdy ligand charakteryzuje się właściwościami chelatującymi. Chelaty mogą powstawać z ligand zawierających co najmniej dwa atomy donorowe, gdyż w wyniku ich koordynacji tworzy się pierścień. Liczba atomów tworzących pierścień wpływa również na trwałość danego chelatu, do najbardziej trwałych chelatów zalicza się te zawierające pięcio- lub sześcioczłonowe pierścienie. Na trwałość chelatów wpływa również ilość powstających pierścieni. Trwałość związków kompleksowych powstałych z ligandów wielokleszczowych jest znacznie wyższa (o kilka rzędów) w stosunku do związków otrzymanych z ligandów jednokleszczowych [101].

Związki kompleksowe mają szerokie zastosowanie w przemyśle oraz życiu codziennym. Związki te stosowane są m.in. w proszkach do prania, używane do zmiękczenia wody z uwagi na łatwe łączenie się z jonami wapnia i magnezu czy też jako środki konserwujące żywność. Jednym z najczęściej stosowanych w przemyśle nawozowym związków kompleksujących jest EDTA, DTPA, HEDTA, EDDHA itp. [49, 95, 108]. Związki te tworzą trwałe kompleksy m.in. z jonami Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , które mogą być wprowadzane do roztworów nawozowych [109, 110]. W zależności od zastosowanego czynnika kompleksującego dany mikroelement, osiągnięta jest różna trwałość powstającego kompleksu w nawozach płynnych. Przykładowo znacznie lepszy stopień schelatowania manganu(II) i cynku uzyskiwano przy zastosowaniu kwasu cytrynowego w stosunku do EDTA czy DTPA. Z kolei w przypadku chelatów miedzi(II) oraz żelaza korzystniejsze rezultaty osiągnięto stosując EDTA [111-112]. Istnieją jednak pewne pośrednie i bezpośrednie skutki wprowadzania EDTA, EDDHA do środowiska, ponieważ są one klasyfikowane jako substancja, które nie ulega w pełni biodegradacji i mogą kumulować się w środowisku [113-115].

6. Polifosforany(V) jako czynniki kompleksujące mikroelementy

Idea gospodarki o obiegu zamkniętym oraz rosnąca świadomość ludności w kontekście akumulacji niektórych substancji w środowisku, sprawia że coraz większą popularnością cieszą się produkty biodegradowalne. Jako czynniki kompleksujące mikroelementy w nawozach najczęściej stosuje się EDTA oraz DTPA, które nie są w pełni biodegradowalne i akumulują się w glebie [113, 115]. Alternatywą dla tych związków kompleksujących mogą być polifosforany(V), które w środowisku ulegają hydrolizie do form przyswajalnych przez rośliny tzn. ortofosforanów(V) [95, 116].

Jedną z najbardziej istotnych funkcji nawozów na bazie polifosforanów(V) jest ich zdolność do rozpuszczania i zapobiegania wytrącaniu dwu- i trójwartościowych związków metali w postaci ortofosforanów(V). W nawozach płynnych na bazie ortofosforanów(V), w których nie ma możliwości ograniczenia obecności jonów glinu, żelaza i magnezu, nawet przy niskich stężeniach tych zanieczyszczeń, wytrącają się nierozpuszczalne osady. Właściwości sekwestracyjne polifosforanów(V) pozwalają na uzyskanie stabilnych w czasie roztworów, w których wprowadzone zanieczyszczenia związane są w postaci kompleksów polifosforanowych. Biorąc pod uwagę łańcuchową strukturę skondensowanych fosforanów, możliwe jest powstawanie pierścieni chelatowych, pomiędzy sąsiednimi tetraedrami PO_4 [79, 117].



Rysunek 4. Uprozczone struktury chelatów polifosforanowych(V) [116, 117]

Trwałość związków kompleksowych, w których ligandem są skondensowane fosforany(V), zależy m.in. od pH roztworu, siły jonowej, ładunku kompleksowanego kationu, promienia jonowego, liczby koordynacyjnej, długości łańcucha polifosforanowego(V) a także stężenia związku kompleksującego [118-120].

Wpływ pH na warunkowe stałe równowagi kompleksów przykładowych mikroelementów, przy stałej sile jonowej roztworów równej 0,5 mola/dm³ przedstawiono w tabeli 5. Dla pH roztworów o wartości 6 oraz 7,5 stałe warunkowe były znacznie wyższe niż przy pH 4,5 niezależnie od użytego związku kompleksującego [121].

Tabela 5. Wpływ pH roztworu na warunkową stałą równowagi kompleksów [120, 122]

Związek kompleksujący	pH	Zn ²⁺		Mn ²⁺		Co ²⁺	
		Typ ligandu	logβ'	Typ ligandu	logβ'	Typ ligandu	logβ'
pirofosforan	4,5	M(H ₂ L) ₂	3,25	MH ₂ L	3,17	MH ₂ L	2,67
	6,0	M(H ₂ L) ₄	18,71	-	-	M(H ₂ L) ₃	11,83
	7,5	M(HL) ₄	18,98	-	-	M(HL) ₃	16,95
tripolifosforan	4,5	M(H ₂ L) ₃	12,54	M(H ₂ L) ₂	8,05	M(H ₂ L) ₃	12,17
	6,0	M(HL) ₂	15,90	M(HL) ₂	8,39	M(HL) ₂	13,56
	7,5	M(HL) ₃	18,00	M(HL) ₂	10,95	M(HL) ₃	21,90

W przypadku stosowania polifosforanów(V) na stabilność otrzymywanego związku wpływa m.in. długość łańcucha polifosforanu(V) oraz lokalizacja jonu metalu wiążącego atom tlenu w tetraedrze PO₄. Wiązanie tlenu i metalu grupy PO₄ jest trwałe ale zmiana pH może spowodować rozerwanie łańcucha polifosforanowego(V). Z tego powodu niektóre metale wpływają na hydrolizę skondensowanych fosforanów w roztworach [79, 120].

Badania nad sekwestracją metali, wykazały że pirofosforany są lepszymi czynnikami kompleksującymi jony Fe³⁺, tripolifosforany z kolei Mg²⁺ a szkliwa fosforanowe jony Ca²⁺ w stosunku do pozostałych związków fosforowych. W przypadku sekwestracji jonów Ca²⁺ im dłuższy jest łańcuch polifosforanowy ligandu, tym większa jest trwałość kompleksu. Z tego powodu do pełnego związania jonów wapnia w roztworze konieczny jest 6-krotny nadmiar P₂O₇⁴⁻ oraz 3 krotny nadmiar P₃O₁₀⁵⁻ [120, 122].

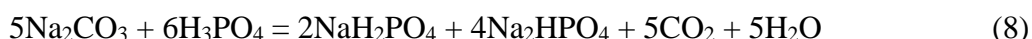
Polifosforany mogą być wykorzystywane do kompleksowania manganu w roztworach wodnych. Potencjał sekwestracji zależy od pH wody, ponieważ reakcja przebiega najlepiej w warunkach alkalicznych, gdyż hydroliza skondensowanych form fosforanowych przebiega

wtedy wolniej [120, 123]. W zależności od stopnia kondensacji danego fosforanu, możliwy będzie inny stopień sekwestracji jonów manganu(II). W przypadku roztworów wodnych, do związania 5 moli manganu(II) wymagane będzie dostarczenie 2 moli tripolifosforanu. Z kolei stosując 1 mol pirofosforanów możliwe będzie związanie 2 moli manganu(II). W roztworach zawierających różne zanieczyszczenia poszczególne jony mogą ze sobą konkurować w tworzeniu kompleksów polifosforanowych, w efekcie wiązanie manganu(II) może być bardziej złożonym procesem [124, 125].

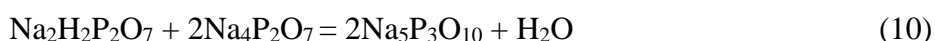
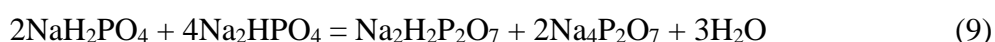
6.1. Metody otrzymywania skondensowanych fosforanów(V)

Kompleksy polifosforanowe(V) z mikroelementowe mogą być wytwarzane równolegle z procesem prowadzenia polikondensacji wodorootofosforanu(V), jednakże proces ten jest skomplikowany a powstające produkty są niejednorodne i zawartości sekwestrowanych metali są na niskim poziomie. Z tego powodu, korzystniejszym rozwiązaniem jest sekwestracja metali w roztworach piro i tripolifosforanów otrzymanych we wcześniejszym etapie [126, 127].

Kompleksy skondensowanych fosforanów(V) mają zastosowanie m.in. jako środki obniżające twardość wody, konserwujące żywność czy też nośnik mikroelementów w nawozach płynnych. Tripolifosforan sodu (TPFS) wykorzystywany jest głównie jako substancja konserwująca żywność oraz składnik środków piorących. Z uwagi na jego właściwości sekwestracyjne i tworzenie rozpuszczalnych kompleksów, szczególnie z jonami wapnia i magnezu, obniża twardość wody. W klasycznej metodzie TPFS otrzymywany jest dwuetapowo. W pierwszym etapie, prowadzona jest neutralizacja kwasu ortofosforowego(V) węglanem sodu lub wodorotlenkiem sodu w wyniku czego otrzymuje się sole wodorootofosforanowe(V) [128]:

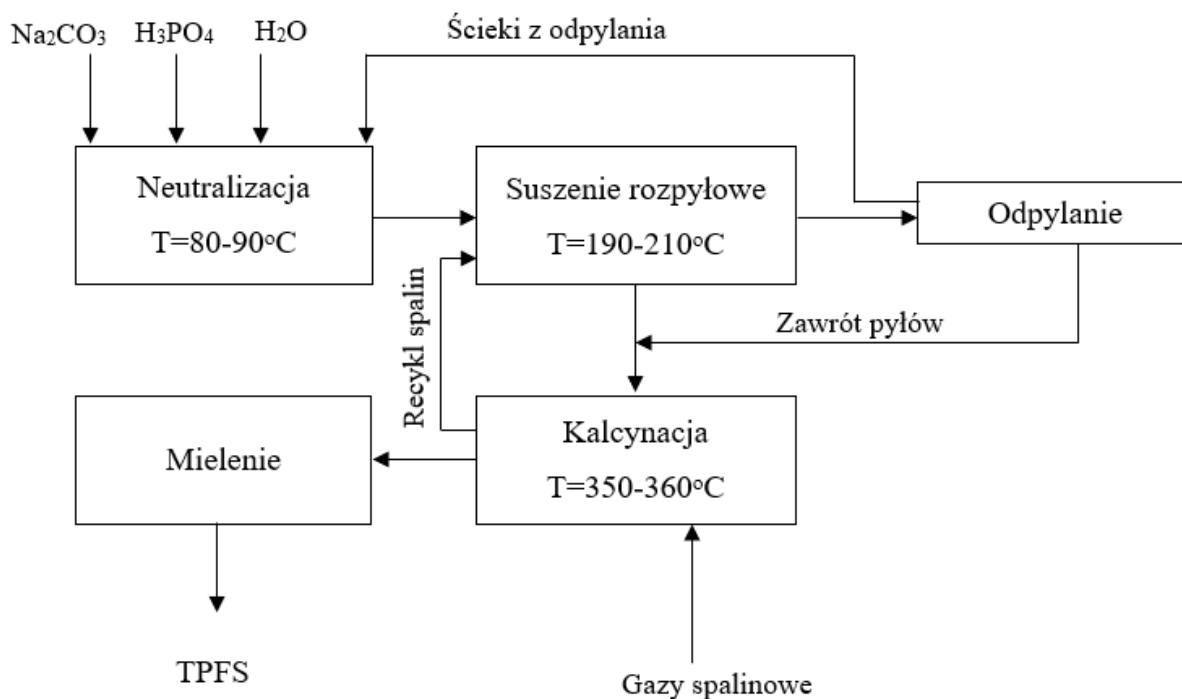


W kolejnym etapie następuje suszenie i kalcynacja w trakcie, którego wytworzone sole ulegają początkowo kondensacji do diwodoropirofosforanu oraz pirofosforanu sodu, a następnie w temperaturze 350-360°C powstaje tripolifosforan sodu [128]:



Tripolifosforan sodu występuje w dwóch odmianach polimorficznych: faza I (wysokotemperaturowa), faza II (niskotemperaturowa) oraz w postaci heksahydratu. Podczas produkcji TPFS trudno jest uzyskać tylko jedną z faz, stąd też finalny produkt jest na ogół

zanieczyszczony w niewielkim stopniu drugą z faz a także małymi ilościami pirofosforanu i metafosforanu sodu. Jest to uzależnione warunkami prowadzonego procesu suszenia i kalcynacji (czas i temperatura) a także stosunkiem molowym $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ w użytych surowców [129]. Zawartość poszczególnych faz w produkcie można jednak kontrolować poprzez sterowanie temperaturą kalcynacji [130-133].

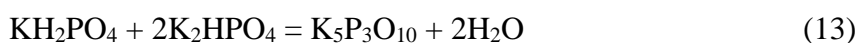
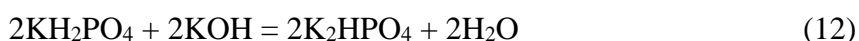
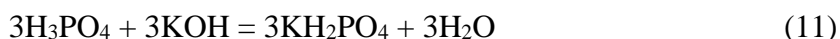


Rysunek 5. Schemat ideowy otrzymywania TPFS metodą dwustopniową [130-133]

Do produkcji TPFS wykorzystywany jest termiczny kwas ortofosforowy(V) lub ekstrakcyjny kwas fosforowy po wcześniejszym oczyszczeniu [118, 134-135]. Zawartość zanieczyszczeń w EKF stosowanym w procesie otrzymywania TPFS ma jednak kluczowe znaczenie na jego powstanie i przemiany fazowe. Wpływ danego zanieczyszczenia był na ogół obserwowany gdy jego stężenie osiągnęło wartość powyżej 0,5% mas. Obecność glinu i żelaza, sprzyjała przemianie z fazy II do I w temperaturach niższych niż ma to miejsce w przypadku kwasu ortofosforowego(V) pochodzącego z procesu termicznego. Z kolei stężenie siarczanów(VI) w zakresie 0,1-1% mas., hamuje przemianę fazową. Istotny wpływ ma również fluor w postaci H_2SiF_6 , który w obecności glinu ogranicza tworzenie się fazy I, pomimo zwiększenia temperatury kalcynacji do 500°C [136-137].

Proces otrzymywania trifosforanu(V) potasu, może być prowadzony w sposób podobny jak TPFS z uwzględnieniem etapu neutralizacji oraz kalcynacji. Jako substraty wykorzystuje się

kwas ortofosforowy(V) o czystości spożywczej (kwas termiczny) a także roztwór wodorotlenku potasu o stężeniu 45% mas.. W wyniku reakcji substratów otrzymuje się mieszaninę KH_2PO_4 oraz K_2HPO_4 a sama reakcja przebiega w temperaturze 50-60°C. Uzyskany roztwór jest następnie suszony w suszarni rozpyłowej i kierowany dalej do etapu kalcynacji. W trakcie kalcynacji w temperaturze ok. 400°C zachodzi reakcja polikondensacji fosforanów, w efekcie czego uzyskuje się trifosforan(V) potasu [138-140]:



Proces wytwarzania $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ może być też prowadzony z wykorzystaniem kwasu polifosforowego(V) zawierającego ok. 60% mas. P_2O_5 oraz bezwodnego chlorku potasu. Reakcję realizuje się w temperaturze ok. 200°C w obecności katalizatora, w której poza polifosforanem(V) potasu powstaje także chlorowódz, wymagający ciągłego odbierania z mieszaniny reakcyjnej [141-142].

W procesie otrzymywania polifosforanu(V) cynku wykorzystywany jest kwas ortofosforowy(V) o wysokiej czystości, który zobojętniany jest tlenkiem cynku w temperaturze ok. 150°C przez 30 minut. Powstały na tym etapie $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ jest następnie poddawany procesowi kondensacji w temperaturze 300°C. Uzyskane polifosforany stanowią produkty pośrednie, które są rozpuszczane w wodzie tworząc zawiesinę. Końcowym etapem procesu jest neutralizacja uzyskanej zawiesiny NH_3 lub CaCO_3 oraz suszenie i granulacja [143].

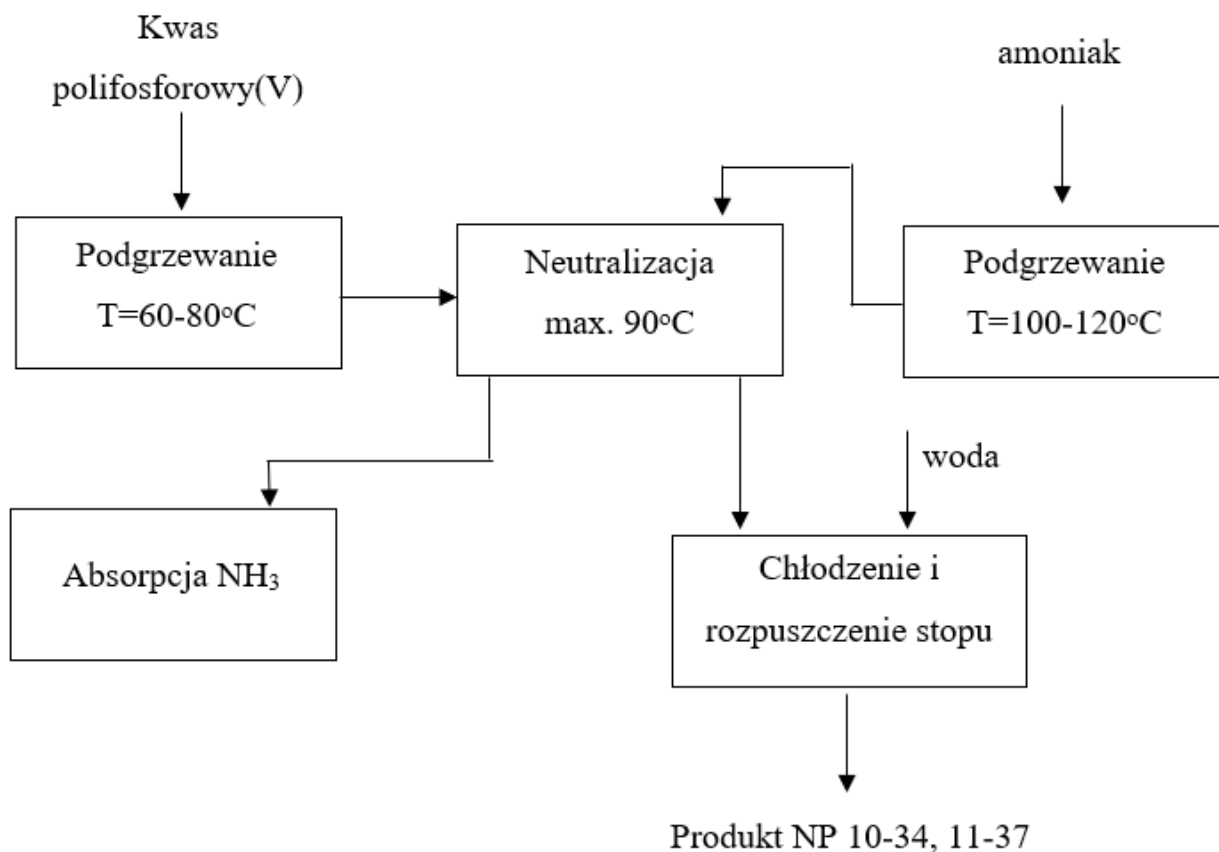
Proces otrzymywania skondensowanych fosforanów(V) zawierających miedź, może przebiegać w sposób podobny. Jako substraty stosuje się wodorotlenek miedzi(II) oraz kwas ortofosforowy(V) o stężeniu 46% mas. P_2O_5 dozowanym w stosunku masowym Cu:P wynoszącym 1:2 lub 1:3. Mieszaninę umieszcza się w piecu muflowym w temperaturze 150°C, gdzie przebywa przez ok. 90 min w celu odparowania wody. W kolejnym etapie mieszanina jest ogrzewana do 300°-400°C, w zależności od pożądanego stopnia kondensacji polifosforanów(V). Uzyskane skondensowane fosforany(V), analogicznie jak w przypadku polifosforanów(V) zawierających cynk, wymagają rozpuszczenia, neutralizacji, suszenia i granulacji [144].

6.2. Otrzymywanie polifosforanu(V) amonu

Polifosforan(V) amonu otrzymywany jest głównie w wyniku amonizacji kwasu polifosforowego(V) [77, 79, 148,]. Proces amonizacji prowadzony jest najczęściej w reaktorze rurowym, gdzie ciekły lub gazowy amoniak reaguje z kwasem podawanym przeciwnie [145]. Reakcja ta jest egzotermiczna i w zależności od zastosowanego czynnika amonizującego może wynieść ok. 650 kJ/kg produktu (amoniak ciekły) lub ok. 6200 kJ/kg produktu (amoniak gazowy) [148]. Zbyt wysoka temperatura reakcji neutralizacji, może powodować hydrolizę skompleksowanych wyżej fosforanów(V). Wykonane badania doświadczalne wykazały, że najwyższe zawartości polifosforanów(V) uzyskuje się w układach, w których temperatura reakcji nie przekracza 90°C [146-148].

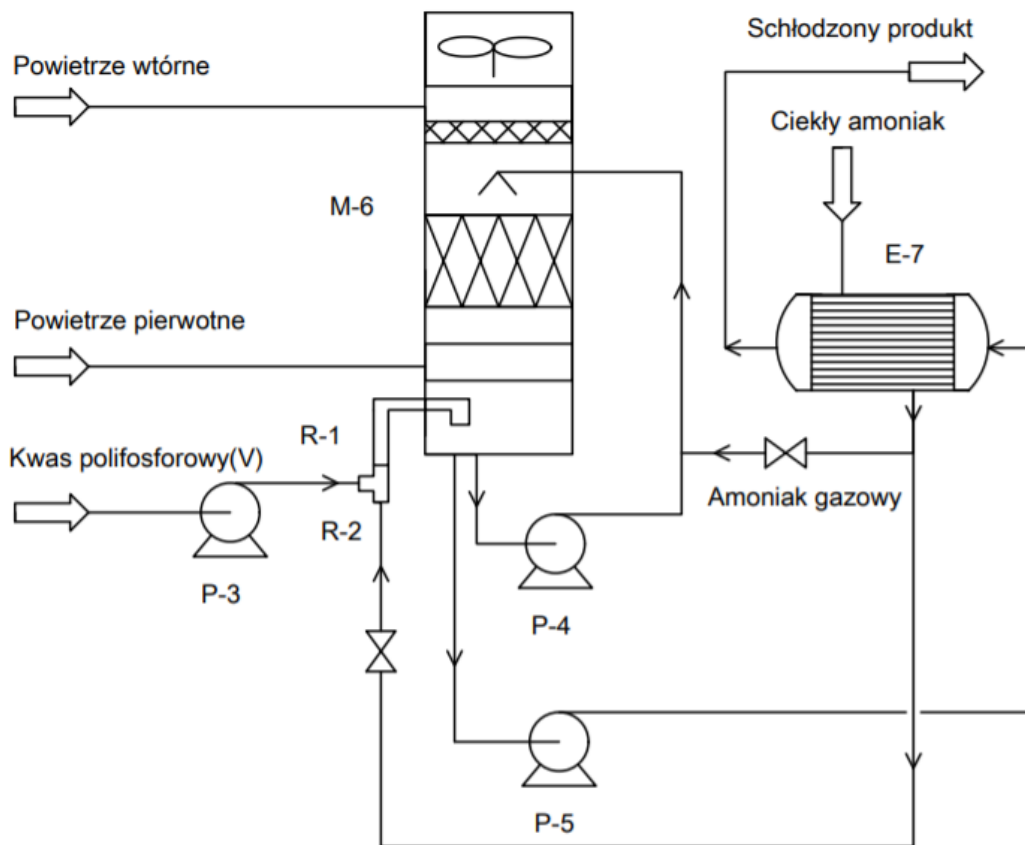
Finalny skład produktów w dużej mierze zależy od wykorzystanych substratów. W procesie amonizacji niekiedy zamiast kwasu polifosforowego(V) stosowany jest kwas ortofosforowy(V). H_3PO_4 o stężeniu ok. 55% mas. P_2O_5 poddawany jest reakcji z bezwodnym amoniakiem i ogrzewany do temperatury 205°C pod ciśnieniem 0,2 MPa. Wysoka temperatura sprzyja odparowaniu wody i kondensacji fosforanów(V), w efekcie czego powstaje bezwodna masa polifosforanu(V) amonu. Powstała masa wymaga następnie rozpuszczenia w wodzie i oddzielenia nierozpuszczalnych osadów. Stopień kondensacji polifosforanu(V) amonu otrzymanego z kwasu ortofosforowego(V) jest na ogół niewysoki i nie przekracza 55%. W celu uzyskania wyższych stopni kondensacji produktu, częściej korzysta się z kwasu polifosforowego(V) [77, 149-151].

Na rysunku 6 przedstawiono schemat ideowy produkcji nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu. Kwas polifosforowy(V) o stężeniu ok. 68-70% mas. P_2O_5 dozowany jest do zbiornika gdzie ogrzewany jest do ok. 60-80°C. Następnie kwas ten transportowany jest do reaktora rurowego gdzie podawany jest gazowy amoniak o temperaturze 100-120°C, w przeciwnie do wpływającego kwasu polifosforowego(V). Powstający w reaktorze rurowym stop APP, transportowany jest ruchem tłokowym ku górze reaktora rurowego trafia finalnie do zbiornika gdzie mieszany jest z wodą w celu uzyskania roztworów nawozowych o składzie NP 10-34 lub NP 11-37 [148].



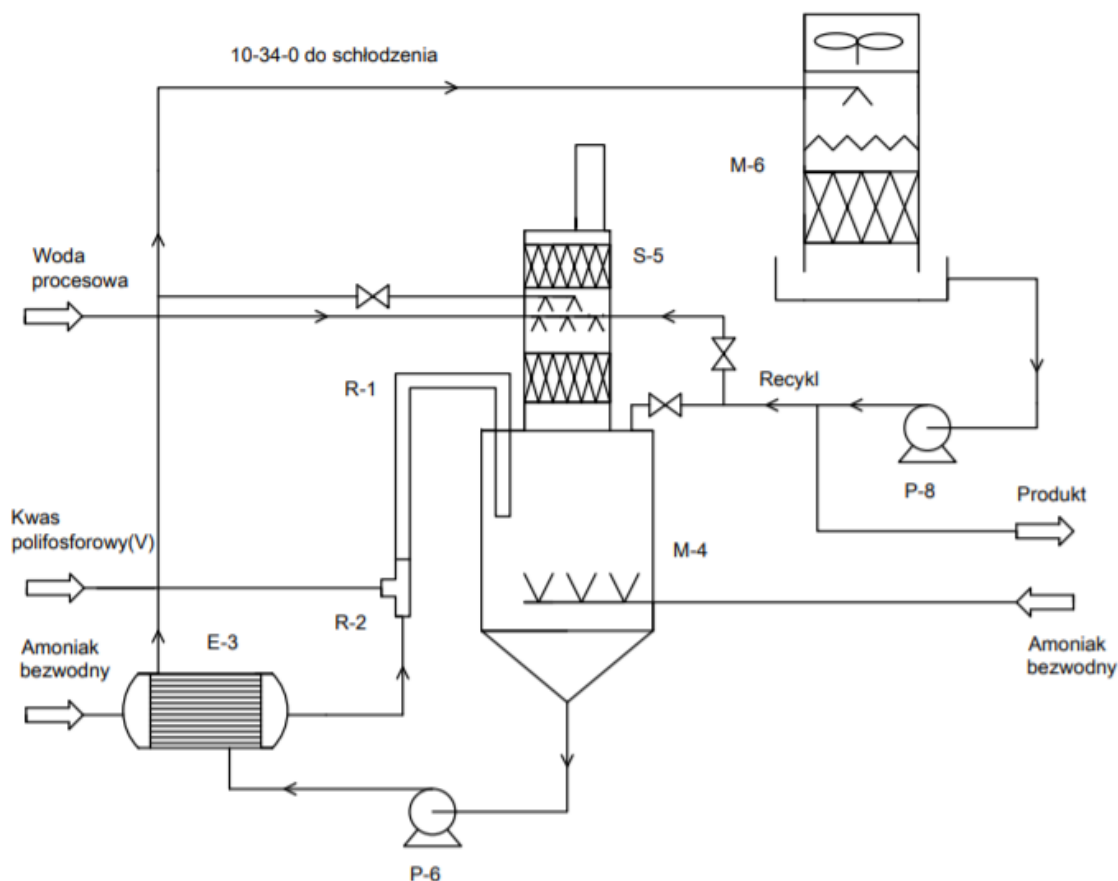
Rysunek 6. Schemat ideowy otrzymywania nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu [148]

Na rysunku 7 oraz 8 przedstawiono przykładowe schematy instalacji do otrzymywania nawozów NP 10-34 oraz NP 11-37. Rozwiązanie przedstawione na rysunku 7, cechuje się tym, że stop polifosforanu(V) amonu po opuszczeniu reaktora rurowego trafia do aparatu stanowiącego połączenie mieszalnika, chłodnicy i skrubera. W górnej części aparatu, wypełnionej pierścieniami Palla roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia stopu polifosforanu(V) amonu jest cyrkulowany i chłodzony przepływającym powietrzem. Gotowy produkt odbierany jest u dołu aparatu skąd kierowany jest do wymiennika ciepła, tam następuje jego schłodzenie przed przesłaniem roztworu do zbiornika magazynowego [55, 79].



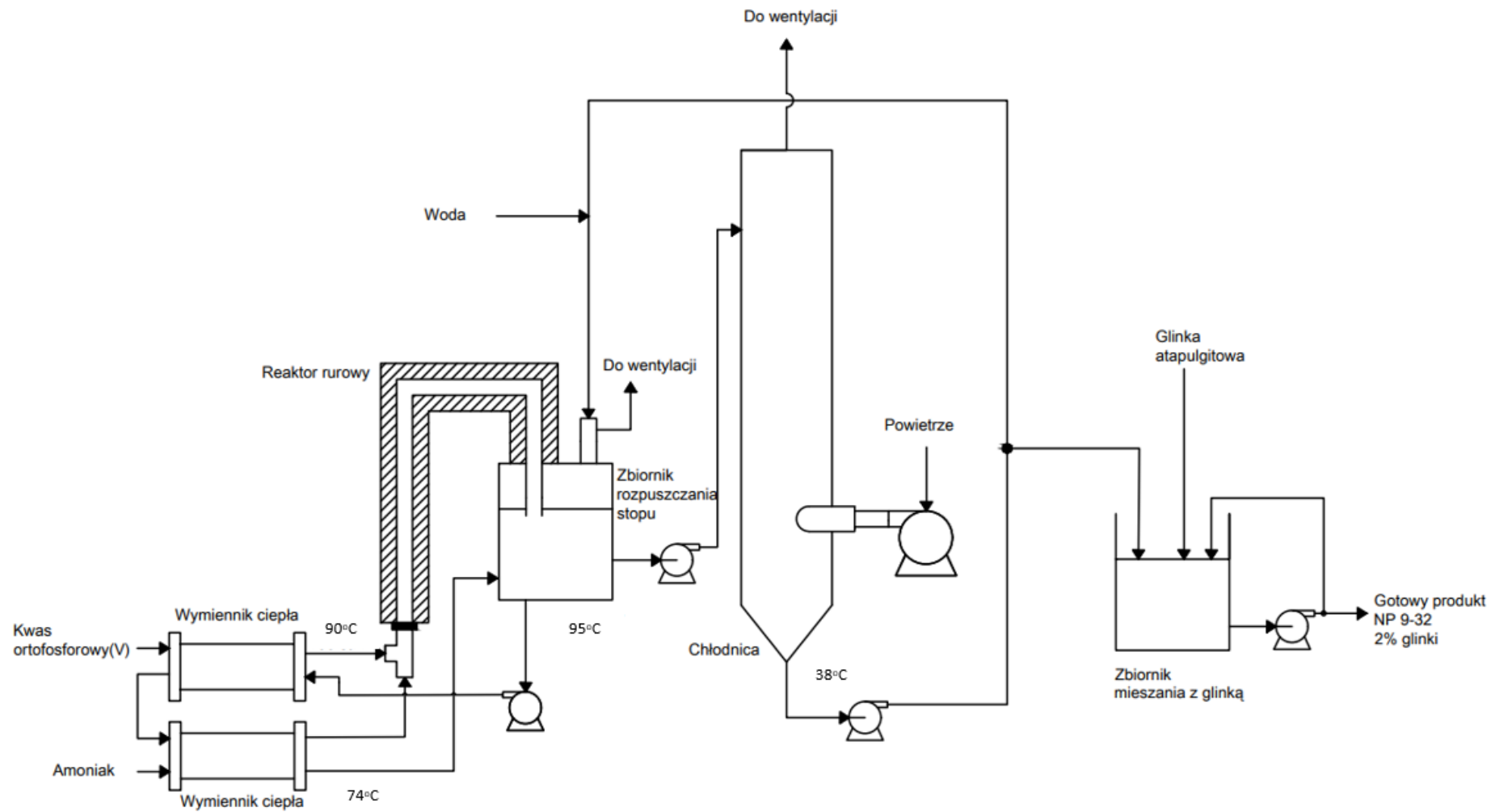
Rysunek 7. Schemat instalacji do otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, gdzie R-1 – reaktor rurowy, R-2 – trójnik, P-3 - pompa o zmiennej prędkości, P-4 pompa cyrkulacyjna, P-5 pompa produktu, M-6 aparat połączony z chłodnicą, mieszalnikiem i skruberem, E-7 wymiennik ciepła [55, 79]

W alternatywnym rozwiązaniu, przedstawionym na rysunku 8, stop polifosforanu(V) amonu po opuszczeniu reaktora rurowego trafia do zbiornika, w którym panuje temperatura ok. 80°C. Utrzymanie takiej temperatury w zbiorniku, w którym rozpuszczany jest stop sprzyja odparowaniu i przegrzaniu bezwodnego amoniaku, który został doprowadzony do reaktora rurowego. Rozwiązania, w których stosuje się oddzielny zbiornik do rozpuszczenia stopu polifosforanu(V) amonu, pozwalają na uzyskanie produktów o wyższym stopniu kondensacji w stosunku do instalacji z układem kombinowanym z chłodnicą, skruberem i mieszalnikiem. Jednym z powodów takiego efektu jest wysoka temperatura amoniaku, który trafia do reaktora rurowego oraz podawanie amoniaku do zbiornika (M-4) [55, 79].



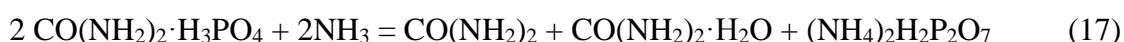
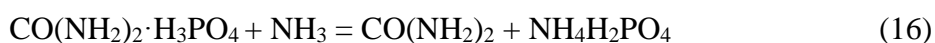
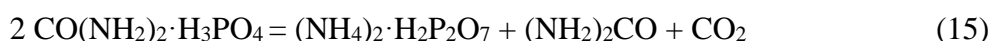
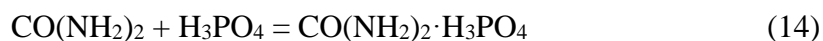
Rysunek 8. Schemat instalacji do otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, gdzie R-1 reaktor rurowy, R-2 trójnik, E-3 wymiennik ciepła, M-4 – zbiornik do rozpuszczenia stopu, S-5 skruber, P-6 pompa cyrkulacyjna, C-7 chłodnica, P-8 pompa produktu gotowego [55, 79]

Technologia produkcji nawozu NP 9-32 opracowana przez amerykańską firmę Tennessee Valley Authority. APP opiera się na reakcji kwasu ortofosforowego(V) o stężeniu 54% mas. P_2O_5 z amoniakiem (rysunek 9). Proces przebiega w reaktorze rurowym, do którego doprowadzany jest podgrzany kwas i gazowy amoniak. Stop APP kierowany jest następnie do zbiornika rozpuszczania i wstępnie chłodzony. Gorąca ciecz podawana jest do chłodnicy wyparnej. Schłodzony roztwór trafia następnie do zbiornika mieszania gdzie dozowana jest glina attapulgitowa i przebywa tam około 30 minut. Dodatek gliny w ilości 2% mas. pozwala na eliminację stałych zanieczyszczeń dzięki temu produkt można przechowywać przez kilka miesięcy a krystalizacja nie zachodzi do temperatury $-26^{\circ}C$. Otrzymany nawóz charakteryzuje się pH równym 6 oraz składem NP 9-32, przy czym tylko 25% P_2O_5 występuje w postaci polifosforanów [152].



Rysunek 9. Instalacja do produkcji nawozu o składzie 9-32-0 [152]

Nawozy płynne zawierające skondensowane fosforany(V) mogą być też otrzymywane w wyniku polikondensacji fosforanu(V) mocznika. Proces ten może przebiegać dwuetapowo, z wytworzeniem produktu pośredniego, którym jest krystaliczny fosforan(V) mocznika powstałego w wyniku reakcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego oraz mocznika. Fosforan(V) mocznika, następnie poddawany jest kondensacji do związków polifosforanowych(V) w temperaturze 120-150°C [153].



Gwałtowny wzrost temperatury, który sprzyja procesowi dehydratacji, jest efektem egzotermicznej reakcji neutralizacji amoniakiem. Proces ten trwa do momentu uzyskania w produkcie stosunku molowego $\text{NH}_3:\text{P}$ na poziomie 1,1-1,4. Uzyskany nawóz zawiesinowy zawierający 14% mas. azotu oraz 29% mas. P_2O_5 , składa się z ortofosforanu(V) amonu, polifosforanu(V) amonu, mocznika i niewielkich ilości biuretu [153-156].

7. Cel i zakres pracy

Dokonany przegląd literaturowy wskazuje, że w ostatnich latach obserwuje się wzrostowy trend związany z konsumpcją nawozów płynnych. Ze stosowaniem tego typu produktów wiąże się wiele korzyści m.in.: istnieje możliwość jednolitej aplikacji, są mniejsze straty składników odżywczych czy też umożliwiają stosowanie różnych form nawożenia. Konsumenci coraz częściej poszukują jednak nawozów, które można dostosować do indywidualnych potrzeb danej uprawy. Poza głównymi składnikami odżywczymi (N, P, K) rośliny potrzebują również mikroelementów takich jak Zn, Cu, Mn czy B. Wprowadzenie do nawozów płynnych odpowiedniej ilości mikroskładników wymaga na ogół zastosowania czynników kompleksujących. Nawozy płynne zawierające w swoim składzie polifosforany(V) charakteryzują się zdolnością do tworzenia łatwo rozpuszczalnych kompleksów. Z tego powodu do nawozu można wprowadzić znaczną ilość mikroelementów bez konieczności dodawania kompleksów organicznych. Ponadto, polifosforany(V) wpisują się w wymagania dotyczące biodegradowalności, gdyż wyżej skondensowane fosforany(V) z czasem hydrolizują do postaci ortofosforanów(V), które są źródłem fosforu niezbędnego do prawidłowego rozwoju roślin.

W procesie produkcji APP (polifosforanu(V) amonu) wykorzystuje się głównie kwas ortofosforowy(V) otrzymany w procesie termicznym lub kwasy ekstrakcyjne otrzymane w wyniku rozkładu apatytów. Kwasy te cechują się wysokim stopniem czystości w odróżnieniu do EKF wytwarzanych z surowców pochodzenia osadowego. W literaturze brakuje informacji odnośnie wymagań jakościowych stawianych EKF jako surowcu do produkcji kwasu polifosforowego(V) oraz jak zanieczyszczenia obecne w wyjściowym kwasie mogą wpływać na proces jego dehydratacji.

Polifosforany(V) obecne w APP z czasem ulegają hydrolizie do niżej skondensowanych form w trakcie magazynowania. Oczekuje się, by roztwory na bazie polifosforanu(V) amonu cechowały się niewielkim stopniem hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) podczas kilkumiesięcznego okresu przechowywania. Producenci gwarantują, że w roztworach APP, wyprodukowanych w oparciu o ortofosforowy(V) kwas termiczny, udział polifosforanów(V) na poziomie 65% utrzymuje się przez ok. 5 miesięcy.

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości wykorzystania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego otrzymywanego z surowców pochodzenia osadowego, produkowanego na terenie GA ZCh „Police” S.A., do wytwarzania polifosforanu(V) amonu oraz nawozów płynnych na jego bazie a także określenie stabilności tych roztworów.

Badania podzielono na kilka etapów, które obejmowały:

- 1) określenie wpływu zanieczyszczeń na proces kondensacji kwasu ortofosforowego(V). Przyjęto, że w pierwszej kolejności zbadane zostanie oddziaływanie pojedynczych zanieczyszczeń, wprowadzanych do kwasu o czystości odczynnikowej w postaci tlenków Fe(III), Mg, Al, na udział polifosforanów(V) produktach kondensacji. Następnie zweryfikowano uzyskane rezultaty w procesie kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych produkowanych na terenie GA ZCh. „Police” S.A.;
- 2) wytworzenie roztworu polifosforanu(V) amonu z kwasów polifosforowych(V) otrzymanych we wcześniejszym etapie;
- 3) opracowanie formuł nawozowych NP i NPK z mikroelementami na bazie przygotowanego polifosforanu(V) amonu. W ramach tego działania podjęto również próbę określenia odpowiedniego stosunku molowego czynnika kompleksującego do mikroelementu, który umożliwi uzyskanie klarownych roztworów stabilnych w czasie magazynowania;
- 4) określenie wpływu czasu przechowywania kwasów polifosforowych(V) oraz poszczególnych roztworów nawozowych na przebieg procesu hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) czyli zmianę w nich udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V);
- 5) wykonanie bilansu masowego i cieplnego produkcji nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu oraz określenie jednostkowego kosztu wytwarzania tego roztworu;
- 6) ocenę przydatności wybranego roztworu nawozowego na bazie polifosforanu(V) amonu z mikroelementami w nawożeniu dolistnym oraz doglebowym w odniesieniu do wytypowanych roślin.

8. Charakterystyka stosowanych substratów

W badaniach związanych z otrzymywaniem skondensowanych fosforanów(V) wykorzystano następujące substraty:

- kwas ortofosforowy(V) 85% mas. – H_3PO_4 cz.d.a. Chempur
- ekstrakcyjne kwasy fosforowe (EKF) produkowane przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. (tabela 6)
- tlenek żelaza(III) – Fe_2O_3 , cz. Chempur
- tlenek glinu(III) – Al_2O_3 , cz.d.a. POCh – Gliwice
- tlenek magnezu – MgO , cz. POCh – Gliwice
- 24,9% mas. r-r wody amoniakalnej cz.d.a. POCh Gliwice
- siarczan(VI) potasu – K_2SO_4 , cz.d.a. POCh Gliwice
- chlorek potasu – KCl , cz.d.a. POCh Gliwice
- siarczan(VI) miedzi(II) pięciowodny – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cz.d.a. POCh Gliwice
- siarczan(VI) cynku(II) siedmiowodny – $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ cz.d.a. POCh Gliwice
- siarczan(VI) manganu(II) jednowodny – $MnSO_4 \cdot H_2O$ cz.d.a. POCh Gliwice
- mocznik granulowany (46% mas. N) produkowany przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A.
- roztwór saletrzano-mocznikowy (28% mas. N) produkowany przez Grupę Azoty Zakłady Azotowe Puławy S.A.

Ekstrakcyjne kwasy fosforowe, zostały przygotowane w oparciu o rozkład różnych gatunków fosforytów takich jak Maroko, Algier, Senegal C, Senegal B czy Izrael. W większości przypadków, kwasy te otrzymano z mieszanek dwóch lub trzech fosforytów o różnym udziale masowym poszczególnych surowców. Z uwagi na to, że fosforyty pochodzące z tego samego źródła (kopalni) nie zawsze charakteryzują się jednakową zawartością fosforu oraz zanieczyszczeń, przeanalizowano, każdy z otrzymanych kwasów. W celu rozróżnienia trzech EKF otrzymanych wyłącznie z fosforytu marokańskiego, ponumerowano je jako 1, 2 i 3.

Ekstrakcyjne kwasy fosforowe wykorzystywane w badaniach charakteryzowały się zawartością fosforanów(V) całkowitych na poziomie 23,72-52,99% mas. P_2O_5 . EKF były zróżnicowane pod względem zawartości zanieczyszczeń - indeks MER wyniósł od 3,2% do 14,9%. Najniższą zawartość zanieczyszczeń w postaci MER oznaczono w EKF otrzymanym z mieszanki fosforytów Maroko : Senegal C o stosunku masowym 70:30, natomiast najwyższą w kwasie wytworzonym z fosforytu Senegal B.

Tabela 6. Charakterystyka ekstrakcyjnych kwasów fosforowych wykorzystanych w procesie dehydratacji

Lp.	EKF z fosforytu	Udział masowy surowców	P ₂ O ₅	SO ₄	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Si	Cr	Ni	Cd	MER	MER*
			% mas.							mg/kg			%	
1	M:SC	80:20	36,3	2,79	1,36	0,53	1,04	0,07	0,19	-	-	30	8,07	5,23
2	SC	100	47,7	3,11	1,26	0,96	0,33	0,11	0,07	-	-	20	5,35	4,65
3	M:A:SC	70:15:15	47,1	4,11	1,51	1,33	0,57	0,06	0,03	-	-	34	7,24	5,94
4	A:SC	50:50	48,2	4,05	1,04	0,83	1,54	0,02	0,1	-	-	17	7,07	3,88
5	M 1	100	49,4	1,9	1,2	0,58	1,24	0,02	0,14	-	-	20	6,11	3,60
6	M:SC	50:50	49,4	3,84	1,24	0,45	1,01	0,02	0,11	328	40	21	5,47	3,42
7	SB	100	42,60	4,85	2,44	3,52	0,38	-	0,11	484	127	50	14,9	14,0
8	SB:M	50:50	50,71	2,14	1,40	0,97	0,57	-	0,13	418	85	30	5,8	4,7
9	M:SC	70:30	50,65	1,94	0,65	0,43	0,54	-	0,18	245	46	22	3,2	2,13
10	M 2	100	52,00	-	1,48	0,52	0,52	-	-	349	50	26	4,8	3,85
11	M 3	100	52,95	-	1,18	0,60	0,44	0,24	0,11	345	75	35	4,2	3,37
12	I	100	47,88	-	1,08	0,30	0,76	0,42	0,08	157	40	19	4,5	2,87
13	M:SC	90:10	23,72	1,56	0,31	0,24	0,39	0,29	0,41	134	22	10	3,96	2,95
14	M:SC ^b	90:10	24,0	1,77	0,31	0,25	0,4	0,3	0,40	141	20	1	4,0	2,95

gdzie: M – Maroko, A – Algier, I – Izrael, SC – Senegal C, SB – Senegal B; ^b EKF po usunięciu kadmu

9. Stosowane metody analityczne

Wyjściowe ekstrakcyjne kwasy fosforowy oraz otrzymane w kolejnych etapach nawozy płynne na bazie wyżej skondensowanych fosforanów(V) analizowano wykorzystując następujące metody analityczne:

- kolorymetryczną (oznaczanie ortofosforanów(V) oraz mocznika),
- emisyjną spektrometrię ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES) (Al, Fe, Mg, Cr, Cd, Mn, Cu, Zn, Si, oraz K)
- potencjometryczną z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej (oznaczanie NH_3 , NO_3^-)

9.1. Oznaczanie zawartości ortofosforanów(V)

Oznaczenia zawartości ortofosforanów(V) wykonano za pomocą metody spektrofotometrycznej wanadowo-molibdenianowej. W środowisku kwaśnym mieszanina molibdenianu(VI) amonu i metawanadanu(V) amonu wraz z fosforanami(V) w formie orto tworzy heteropolikwas fosforowanadolibdenowy. Powoduje to zabarwienie się roztworu na żółto-pomarańczowo. Intensywność zabarwienia mierzono przy długości fali 460 nm. Oznaczenie prowadzono wobec próby odniesienia, ze względu na to, iż same odczynniki także powodują nieznaczne zabarwienie roztworu. W kwasach polifosforowych(V) określano zawartość ortofosforanów(V) oraz całkowitych i z ich różnicy wyznaczano zawartość skondensowanych form fosforanów(V) W celu określenia całkowitej zawartości fosforanów przeprowadzano na gorąco hydrolizę spolimeryzowanych form fosforanów(V) do ortofosforanów(V) w obecności kwasu azotowego(V)[157].

9.2. Oznaczanie zawartości mocznika

Oznaczenie zawartości mocznika wykonano metodą spektrofotometryczną opartą na barwnej reakcji mocznika z p-(dimetyloamino)benzaldehydem, zachowując pH roztworu ok. 5,0. Pomiar wykonywano przy długości fali również 435 nm [157].

9.3. Oznaczenie zawartości kationów (ICP-OES)

Metodę emisyjnej spektrometrii ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES), wykorzystano do oznaczenia: Si, Fe, Al, Mg, Ca, K, Cr, Ni, Cd. Większość pierwiastków w stanie wzbudzenia emituje energię o określonej długości fali. Metoda ICP-OES polega na rejestracji zmian takich

emisji po wprowadzeniu próbki do plazmy. Zastosowanie plazmy wzbudzonej indukcyjnie umożliwia uzyskanie temperatury do ok. 10000K. Tak wysoka temperatura powoduje tworzenie wolnych atomów i jonów w obszarze plazmy, w której próbka wprowadzona w postaci aerozolu przebywa ok. 2 ms. W takich warunkach proces odparowania i desolwatacji przebiega niemal całkowicie uzyskując wysoką efektywność atomizacji. Metoda umożliwia pomiar do 75 pierwiastków, przy niskich limitach detekcji [157-158].

9.4. Oznaczanie zawartości amoniaku i azotanów

Stężenie jonów amonu jako NH_3 oznaczono z wykorzystaniem metody potencjometrycznej, przy użyciu jonoselektywnej elektrody amonowej w środowisku alkalicznym ($\text{pH} > 11$). Na granicy faz membrany jonoselektywnej i badanego roztworu mierzono wytworzony potencjał, przy czym na potencjał elektrody składa się potencjał dyfuzyjny wynikający z procesów zachodzących wewnątrz membrany oraz potencjał na granicy faz, powstały w wyniku wymiany jonowej badanego roztworu i materiału membrany [157-158].

Do oznaczenia zawartości jonów azotanu(V) wykorzystano metodę potencjometryczną z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody azotanowej i porównawczej elektrody kalomelowej [157-158].

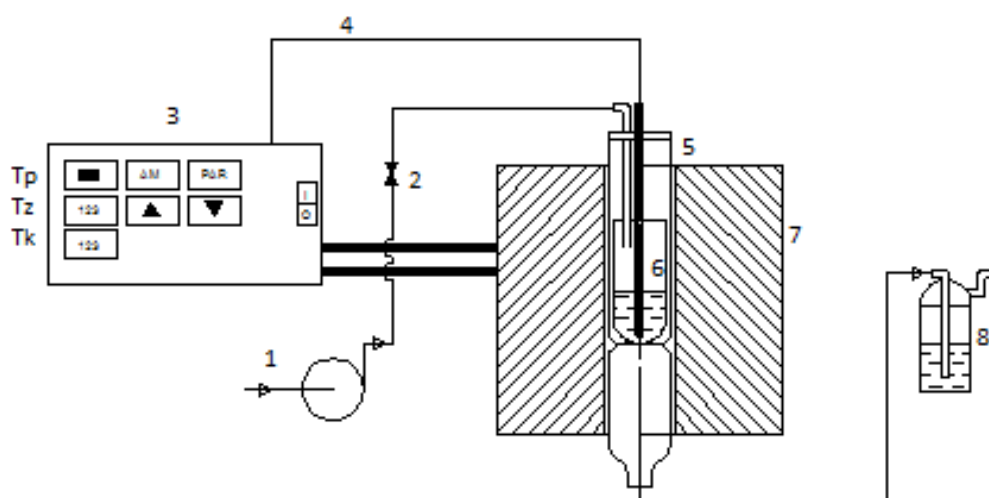
10. Sposób prowadzenia doświadczeń

10.1. Wytwarzanie skondensowanych fosforanów(V) w skali laboratoryjnej

Proces kondensacji kwasu ortofosforowego(V) prowadzono:

- a) w skali kilku gramów w piecu elektrycznym wyposażonym w szklany ruszt oraz
- b) w skali kilkudziesięciu gramów w reaktorze umieszczonym w czaszy grzejącej.

Do otrzymywania kwasu polifosforowego(V) w skali kilku gramów, wykorzystano piec elektryczny typu FRH-40/250/10100 z automatycznym układem sterująco-regulującym. Zasadniczym elementem instalacji (rysunek 10) był pionowy reaktor szklany z rusztem w części środkowej (5), na którym umieszczane było naczynko reakcyjne (6). Od góry do reaktora szklanego doprowadzano powietrze w celu odbioru wydzielających się podczas procesu gazów (pary wodnej, HF, SiF₄). Gazy odlotowe odprowadzano do płuczki absorpcyjnej (8) wypełnionej wodą. Pomiar temperatury kwasu, prowadzono za pomocą termopary umieszczonej w szklanej osłonie zanurzonej w masie reakcyjnej.



Rysunek 10. Schemat instalacji kondensacji kwasu ortofosforowego(V): 1- pompa tłocząca powietrze, 2 – zawór regulacyjny, 3 - regulator temperatury, 4 – termopara pomiarowa, 5 – reaktor szklany z rusztem w części środkowej, 6 – szklane naczynko reakcyjne, 7 – piec pionowy rurowy, 8 – płuczka z wodą, Tp – temp. pieca, Tz – temp. zadana, Tk – temp. kondensacji

Proces kondensacji w skali kilku gramów w pierwszym etapie badań, realizowano dla kwasu ortofosforowego(V) o czystości odczynnikowej, do którego w określonej ilości dodawano

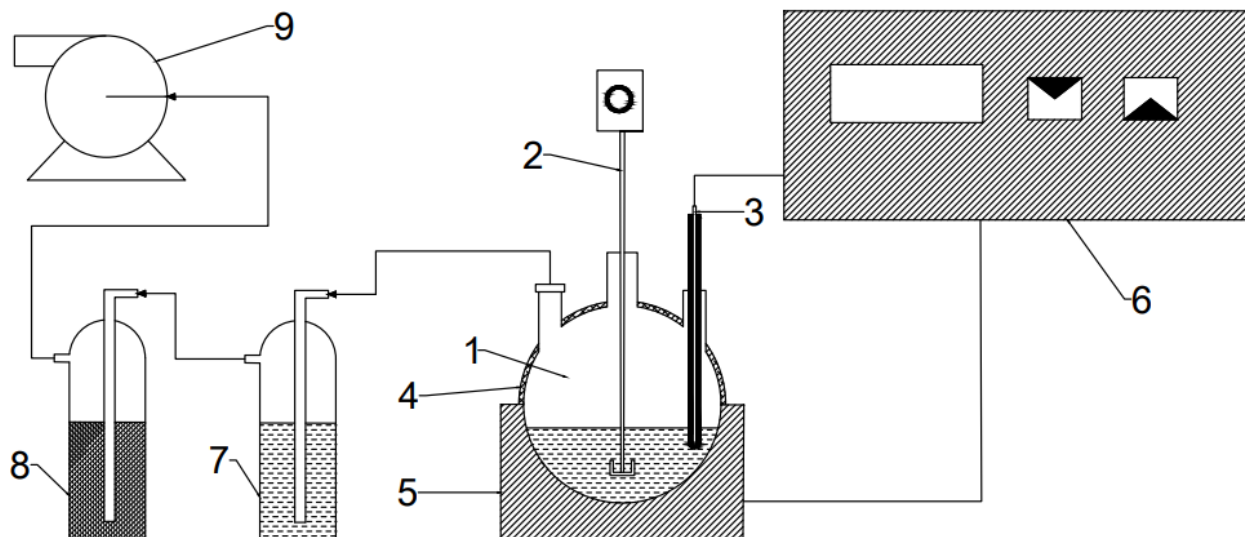
zanieczyszczenia w postaci Fe_2O_3 (od 0,2% mas. do 2,4% mas.), Al_2O_3 (0,2-3,2% mas.) oraz MgO (od 0,2% mas. do 2,6% mas.). Badania dehydratacji kwasu odczynnikowego prowadzono w temperaturze 300°C w czasie 60 minut, przy czym czas dochodzenia układu reakcyjnego do tej temperatury wynosił 30 minut. W przypadku kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych realizowanych w tej samej temperaturze, zmieniano czas reakcji od 45 min. do 60 min. W zależności od przyjętego wariantu czas nagrzewania kwasu wyniósł od 30 min. do 45 min. Procesowi polikondensacji w powyższych warunkach poddawano EKF przedstawione w tabeli 6 poz. 1-9. Kwasy te charakteryzowały się zawartością fosforanów całkowitych pomiędzy 36,3% mas. P_2O_5 a 50,71 % mas. P_2O_5 oraz wskaźnikiem MER i MER* w zakresie 3,2-14,9% oraz 2,13-14% odpowiednio.

W celu określenia wpływu temperatury i czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej w zadanej temperaturze na dehydratację kwasu, przeprowadzono dodatkową serię badań kondensacji EKF otrzymanego z mieszanki surowców Maroko i Senegal C o udziale masowym 50:50. Kwas ten cechował się stosunkowo niską zawartością zanieczyszczeń (MER=5,6%; MER*=3,42%). Ustalono, że proces kondensacji w tym przypadku zostanie zrealizowany w trzech różnych temperaturach tj. 200°C , 250°C oraz 300°C oraz czasie dehydratacji wynoszącym 45-135 min.

Zarówno, kwas ortofosforowy(V) o czystości odczynnikowej, do którego dodawano zanieczyszczenia, jak i EKF wprowadzany był w ilości 20 cm^3 , do naczynka reakcyjnego, które znajdowało się na ruszcie szklanym wewnątrz pieca rurowego. Wyjątkiem były jedynie EKF otrzymane z fosforytu Algier. Zaobserwowano, że w trakcie kondensacji tych kwasów następowało silne pienienie w zakresie temperatur $210\text{-}230^\circ\text{C}$, w związku z czym w doświadczeniach zmniejszono wyjściową ilość tego kwasu do 10 cm^3 .

Proces wytwarzania kwasu polifosforowego(V) w skali kilkudziesięciu gramów prowadzono w szklanym reaktorze umieszczonym w czaszy grzejnej. Rysunek 11, przedstawia schemat instalacji. W kolbie o objętości ok. 500 cm^3 , umieszczano ok. 200 cm^3 EKF, który poddawano procesowi dehydratacji. Na tym etapie badań zostały wykorzystane EKF zestawione w tabeli 6 poz. 10-12. Kwasy zawierały od 47,88% mas. P_2O_5 do 52,95% mas. P_2O_5 oraz zanieczyszczenia wyrażone jako MER 4,2%-4,8% i MER* 2,87-3,85%. W celu uniknięcia skraplania pary wodnej na ściankach reaktora w trakcie procesu owinięto go taśmą grzewczą. Gazy odlotowe (para wodna, HF, SiF_4) odprowadzano gumowym wężykiem do dwóch płuczek pierwszej wypełnionej wodą i drugiej z pierścieniami Raschiga, w celu zabezpieczenia pompy. Kwas znajdujący się w reaktorze przez cały czas trwania procesu, mieszany był mieszadłem kotwiczowym. Kontrolę temperatury pomiędzy reaktorem a czaszą grzejną, realizowano poprzez

termorezystor Pt100, który podłączony był do urządzenia regulującego temperaturę. W mieszaninie reakcyjnej umieszczona była również termopara TP-201 typu k NiCr-NiAl, która mierzyła aktualną temperaturę mieszaniny reakcyjnej.



Rysunek 11. Schemat instalacji do kondensacji EKF w skali kilkudziesięciu gramów: 1 - reaktor szklany, 2-mieszadło, 3-termopara, 4 - taśma izolująca, 5 - czasza grzejna, 6 - regulator temperatury, 7 - płuczka z wodą, 8 - płuczka z pierścieniami Raschiga, 9 - pompa

10.2. Otrzymywanie polifosforanów(V) amonu w skali laboratoryjnej

Kwas polifosforowy(V) wytworzony w reaktorze w większej skali, został wykorzystany do przygotowania polifosforanu(V) amonu. Proces zobojętniania, prowadzono w szklanym reaktorze, do którego wprowadzano kwas polifosforowy(V) o masie 100 g a następnie dozowano stopniowo 25% mas. roztwór wody amoniakalnej do uzyskania oczekiwanego pH, zgodnie z tabelą 7. Z uwagi na egzotermiczny charakter reakcji reaktor umieszczony był w krystalizatorze, z wodą i lodem lub mocznikiem, w celu ochłodzenia mieszaniny reakcyjnej do temperatury 30-40°C. Było to konieczne, w celu uniknięcia hydrolizy wyżej skondensowanych form fosforanowych(V) do ortofosforanów(V).

Tabela 7. Założona wartość pH produktów amonizacji kwasów polifosforowych(V) - APP

Lp.	Kwas polifosforowy(V) otrzymany w oparciu o fosforyt	pH uzyskanego APP
1	Maroko 2	5
2		5,7
3	Maroko 3	4,5
4		5
5		5,5
6	Izrael	4,5
7		5,5
8		6,5

10.3. Otrzymywanie polifosforanów(V) amonu w układzie ciągłym

W ramach projektu „Opracowanie technologii wytwarzania nowego typu nawozów płynnych w oparciu o surowce fosforonośne pochodzenia osadowego”, współfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. zleciła do Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych (Łukasiewicz-INS) przygotowanie roztworów APP z ekstrakcyjnych kwasów fosforowych z mieszanki fosforytów Maroko : Senegal C o udziale masowym 90:10. Partia tego kwasu, oznaczona jako M:SC (poz. 14 tabela 6) przed przekazaniem do Instytutu została dodatkowo oczyszczona z kadmu w ramach prac własnych Grupy Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A [159].

Produkcję polifosforanu(V) amonu w układzie ciągłym prowadzono z wykorzystaniem trójsekcyjnej wyparki elektrotermicznej w etapie otrzymywania kwasu polifosforowego(V). Jako czynnik amonizujący zastosowano 25% mas. roztwór wody amoniakalnej [78, 160].

10.4. Nawozy na bazie fosforanów skondensowanych

10.4.1. Roztwory o niskiej zawartości fosforu z mikroelementami

Polifosforan(V) amonu wytworzony w skali kilkudziesięciu gramów, został wykorzystany do przygotowania nawozów płynnych NP i NPK o zawartości fosforu na poziomie 3% mas. P_2O_5 . W poniższych tabelach przedstawiono założony skład nawozów. Przyjęto, że zawartość azotu będzie uzupełniana mocznikiem, natomiast jako źródło potasu wykorzystany zostanie siarczan(VI) potasu (do APP Maroko 3) oraz chlorek potasu (do APP Izrael). Nawozy na bazie

APP Maroko 3 doprowadzono do pH=4,5 oraz pH=6 za pomocą roztworów HCl lub NaOH. w przypadku roztworów APP Izrael wartość pH regulowano do poziomu równego 6.

Tabela 8. Założona zawartość poszczególnych składników w nawozach na bazie APP Maroko 3 oraz APP Izrael

Lp.	Nazwa Nawozu	pH	N całkowity	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cu.	Zn.	Mn.
			% mas.			ppm		
1	NP _{Maroko3}	4,5	0,84	3,0	0	200	100	200
		6,0	0,84	3,0	0	200	100	200
2	NP _{Maroko3} + mocznik	4,5	11,0	3,0	0	200	100	200
		6,0	11,0	3,0	0	200	100	200
3	NPK _{Maroko3} + mocznik	4,5	11,0	3,0	6 ¹⁾	200	100	200
		6,0	11,0	3,0	6 ¹⁾	200	100	200
4	NP _{Izrael} + mocznik	6,0	11,0	3,0	0	400	200	400
5	NPK _{Izrael} + mocznik	6,0	11,0	3,0	6 ²⁾	400	200	400

¹⁾potas wprowadzony w postaci K₂SO₄

²⁾potas wprowadzony w postaci KCl

Bazując na założonym składzie nawozów płynnych obliczono masy poszczególnych składników. Odważoną ilość roztworu APP wprowadzono do zlewki z mieszadłem magnetycznym. Następnie do APP dodawano mikroskładniki, które wcześniej zostały rozpuszczone w niewielkiej ilości wody. Spostrzeżono, że w początkowym etapie dozowania roztworu mikroelementów, powstawały kłaczkę, które ulegały rozpuszczeniu. W dalszej kolejności, jeżeli było to wymagane dodawano pozostałe składniki tj. mocznik, K₂SO₄ lub KCl. Ciecz uzupełniano wodą do założonej całkowitej masy roztworu. w trakcie procesu przygotowywania nawozów kontrolowano pH. W celu osiągnięcia założonego poziomu pH, przed jego uzupełnieniem wodą, regulowano pH poprzez dodatek HCl lub NaOH.

10.4.2. Roztwory o wysokiej zawartości fosforu z mikroelementami

Roztwory APP 1, APP 2 oraz APP 4, które zostały wytworzone w większej ilości (pkt. 10.3), wykorzystano do przygotowania nawozów NP o wysokiej zawartości fosforu z pojedynczymi mikroelementami oraz nawozów NPK i NPK z mikroelementami. W celu określenia maksymalnej zawartości mikroelementów, przy której nawozy są stabilne przez

min. 3 miesiące oraz nie wytrącają się z nich osady, do poszczególnych roztworów APP dodawano siarczan(VI) cynku, miedzi oraz manganu(II) w różnych ilościach. Podobnie jak w przypadku nawozów o niskiej zawartości fosforu, APP umieszczano w naczyniu z mieszadłem magnetycznym, do którego stopniowo dozowano roztwór danego mikroelementu.

10.4.2.1. Nawozy NP z dodatkiem pojedynczych mikroelementów

W celu przygotowania roztworów odważono po 70 g APP o różnym udziale polifosforanów(V). w przypadku nawozów NP z cynkiem, do poszczególnych cieczy bazowych wprowadzono roztwór ZnSO₄ w ilości wymaganej do uzyskania stężenie cynku na poziomie od 1% mas. do 3% mas. Dla cieczy zawierających miedź do poszczególnych APP wprowadzono roztwór CuSO₄ w ilości, pozwalającej na uzyskanie stężenia w zakresie 1,6% mas. do 2,4% mas. Cu. Z kolei w przypadku nawozów z manganem, do APP dozowano roztwór MnSO₄, który pozwoliłby na uzyskanie stężenia manganu na poziomie 0,2-0,6% mas w tabelach 9 i 10 przedstawiono założony skład roztworów.

Tabela 9. Założona zawartość poszczególnych składników w nawozach o wysokiej zawartości fosforu z dodatkami Zn(II)

Lp.	Nazwa roztworu	Nazwa bazowego APP	N całkowity	P ₂ O ₅ % mas.	Zn(II)
1	APP+Zn(1)	APP 2	8	25	2,7
2	APP+Zn(2)	APP 2	8	25	2,0
3	APP+Zn(3)	APP 2	10	30	1,8
4	APP+Zn(4)	APP 2	10	30	1,1
5	APP+Zn(5)	APP 1	8	25	3,0
6	APP+Zn(6)	APP 1	8	25	2,7
7	APP+Zn(7)	APP 1	10	30	1,9
8	APP+Zn(8)	APP 1	10	30	1,7
9	APP+Zn(9)	APP 1	10	30	1,0
10	APP+Zn(10)	APP 4	9	25	3,0
11	APP+Zn(11)	APP 4	9	25	2,7
12	APP+Zn(12)	APP 4	10	30	1,9
13	APP+Zn(13)	APP 4	10	30	1,7
14	APP+Zn(14)	APP 4	10	30	1,0

Tabela 10. Założona zawartość poszczególnych składników w nawozach o wysokiej zawartości fosforu z dodatkami Cu i Mn(II)

Lp.	Nazwa roztworu	Nazwa bazowego APP	N całkowity	P ₂ O ₅ % mas.	Cu	Lp.	Nazwa roztworu	Nazwa bazowego APP	N całkowity	P ₂ O ₅ % mas.	Mn(II)
1	APP+Cu(1)	APP 1	7	22	2,4	1	APP+Mn(1)	APP 1	9	32	0,6
2	APP+Cu(2)	APP 1	7	22	2,0	2	APP+Mn(2)	APP 1	9	32	0,5
3	APP+Cu(3)	APP 1	8	25	1,7	3	APP+Mn(3)	APP 1	10	34	0,3
4	APP+Cu(4)	APP 1	8	25	1,6	4	APP+Mn(4)	APP 1	10	34	0,2
5	APP+Cu(5)	APP 2	7	22	2,4	5	APP+Mn(5)	APP 2	9	32	0,6
6	APP+Cu(6)	APP 2	7	22	2,0	6	APP+Mn(6)	APP 2	9	32	0,5
7	APP+Cu(7)	APP 2	8	25	1,8	7	APP+Mn(7)	APP 2	10	34	0,3
8	APP+Cu(8)	APP 2	8	25	1,7	8	APP+Mn(8)	APP 2	10	34	0,2
9	APP+Cu(9)	APP 4	8	25	2,4	9	APP+Mn(9)	APP 4	10	35	0,6
10	APP+Cu(10)	APP 4	8	25	2,0	10	APP+Mn(10)	APP 4	10	35	0,5
11	APP+Cu(11)	APP 4	9	30	1,8	11	APP+Mn(11)	APP 4	10	35	0,3
12	APP+Cu(12)	APP 4	9	30	1,7	12	APP+Mn(12)	APP 4	10	35	0,2

10.4.2.2. Nawozy NPK oraz NPK z pojedynczymi mikroelementami

Następnie przygotowano kompozycje nawozowe NPK oraz NPK z mikroelementami. Do skomponowania roztworów NPK wykorzystano APP 2 odważone w ilości ok. 70 g. Do APP wprowadzano chlorek potasu w różnych ilościach, aby uzyskać stężenie 2% mas. K₂O, 3% mas. K₂O oraz 4% mas. K₂O. W przypadku nawozów NPK z mikroelementami założono, że:

- 1) NPK z cynkiem, będą miały stężenie cynku na poziomie 1,6-1,9 % mas. Zn oraz zawartość potasu ok. 2 % mas. K₂O
- 2) NPK z miedzią, będą zawierać Cu w zakresie 1,6-1,8% mas. Cu oraz stężenie potasu ok. 2% mas. K₂O
- 3) NPK z manganem, będą posiadać Mn na poziomie 0,1-0,2% mas. Mn oraz stężenie potasu ok. 2 % mas. K₂O.

W tabeli 11, przedstawiono założony skład tych roztworów. Mikroelementy oraz KCl przed wprowadzeniem do roztworu rozpuszczano w niewielkiej ilości wody. W trakcie przygotowywania niektórych roztworów, wytrącały się osady, które były oddzielane na filtrze.

Tabela 11. Założona zawartość składników w nawozach o wysokiej zawartości fosforanów(V) NPK oraz NPK z dodatkiem pojedynczych mikroelementów

Lp.	Nazwa roztworu	N całkowity	P ₂ O ₅	K ₂ O	Zn(II)	Cu	Mn(II)
		% mas.					
1	APP+KCl+Zn(1)	8	22	2	1,9		
2	APP+KCl+Zn(2)	7	22	2	1,8		
3	APP+KCl+Zn(3)	8	22	2	1,75		
4	APP+KCl+Zn(4)	8	25	2	1,6		
5	APP+KCl+Mn(1)	8	25	2			0,2
6	APP+KCl+Mn(2)	9	30	2			0,1
7	APP+KCl+Cu(1)	7	20	2		1,8	
8	APP+KCl+Cu(2)	7	20	2		1,7	
9	APP+KCl+Cu(3)	7	20	2		1,65	
10	APP+KCl+Cu(4)	7	20	2		1,6	
11	APP+KCl(1)	8	25	4			
12	APP+KCl(2)	8	25	3			
13	APP+KCl(3)	9	30	2			

10.4.3. Nawozy na bazie APP-RSM

W celu określenia możliwości wytworzenia nawozów na bazie APP-RSM, w oparciu o założenia przedstawione w tabeli 12, przygotowano nawozy o różnym udziale procentowym APP. Do przygotowania roztworów wykorzystano APP 4 o wysokim udziale polifosforanów(V) oraz RSM-28. Ciecze mieszały się ze sobą bardzo dobrze i w trakcie ich przygotowywania nie obserwowano powstawania osadów.

Tabela 12. Założony skład nawozów APP-RSM

Lp.	Oznaczenie roztworu	Udział masowy substratów, %.		N	P ₂ O ₅
		APP 4	RSM-28		
1	W1	81	19	15	30
2	W2	43	57	20	16
3	W3	19	81	25	7
4	W4	13	87	26	5
5	W5	8	92	26,5	3
6	W6	4	96	27	1,5

11. Omówienie przeprowadzonych doświadczeń

11.1. Dehydratacja kwasu ortofosforowego(V) w pionowym reaktorze rurowym

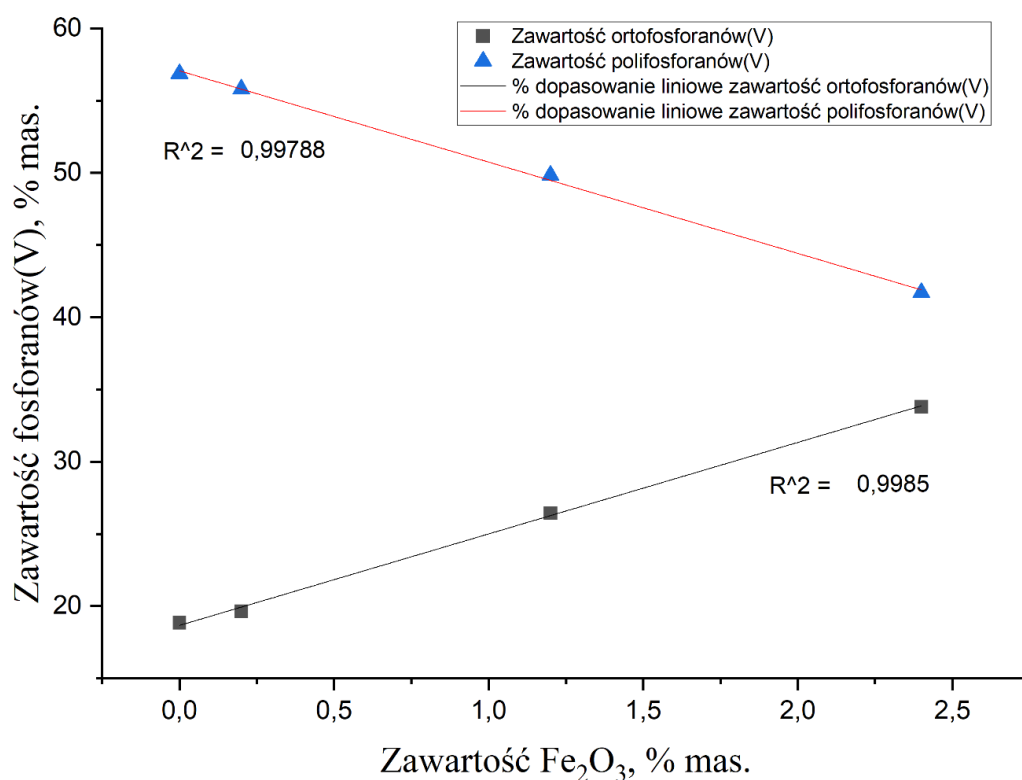
Wpływ dodatku zanieczyszczeń na proces dehydratacji H_3PO_4 o czystości odczynnikowej przedstawiono w tabeli 13. Do kwasu ortofosforowego(V) cz.d.a. wprowadzano kolejno różne ilości zanieczyszczeń i następnie każdy z nich poddawano procesowi dehydratacji zachowując takie warunki jak: 60 min. przebywania w temperaturze $300^\circ C$ oraz czas nagrzewania do zadanej temperatury równy 30 min. W doborze wielkości wprowadzanego dodatku oparto się na dostępnych danych literaturowych charakteryzujących ekstrakcyjne kwasy fosforowe pod kątem zawartości zanieczyszczeń [64].

Tabela 13. Wpływ dodatku zanieczyszczeń na proces kondensacji kwasu ortofosforowego(V) o czystości odczynnikowej

Rodzaj Zanieczyszczenia	Zawartość zanieczyszczenia w kwasie wyjściowym, % mas.	Zawartość fosforanów(V), % mas. P_2O_5			Udział polifosforanów(V), %
		Całkowite	Orto-	Poli-	
Fe_2O_3	0,2	75,44	19,64	55,8	73,97
	1,2	76,28	26,43	49,85	65,35
	2,4	75,52	33,81	41,71	55,23
Al_2O_3	0,2	77,78	19,22	58,56	75,29
	1,8	77,45	21,05	56,4	72,82
	3,2	76,37	32,86	43,51	56,97
MgO	0,2	79,27	20,27	59	74,43
	1,4	79,54	20,87	58,67	73,76
	2,6	77,18	22,67	54,51	70,63
H_3PO_4 cz.d.a.	0	75,72	18,84	56,88	75,12

W pierwszej kolejności przeanalizowano wpływ dodatku żelaza(III) na proces polikondensacji H_3PO_4 . Przeprowadzone zostały trzy doświadczenia, w których do kwasu odczynnikowego dodano po 0,2% mas., 1,2% mas. oraz 2,4% mas. Fe_2O_3 . W wyniku dehydratacji

tak otrzymanych kwasów uzyskano produkty o zawartości fosforanów(V) całkowitych 75,44-76,28% mas., ortofosforanów(V) 19,64-33,81% mas. oraz polifosforanów(V) od 41,71% mas. do 55,8% mas. P_2O_5 . Udział w nich polifosforanów(V) wyniósł od 55,23% do 73,97%. Zaobserwowano, że zawartość polifosforanów(V) oraz ich udział maleje w produktach dehydratacji, wraz ze wzrostem w nich stężenia dodatku $Fe(III)$. W porównaniu do produktów dehydratacji H_3PO_4 cz.d.a., widać, że już niewielki dodatek Fe_2O_3 na poziomie 0,2% mas. do kwasu wyjściowego powoduje obniżenie udziału polifosforanów(V) o ok. 1,15 p.p. Zwiększenie stężenia Fe_2O_3 do 1,2% mas. skutkowało dalszym obniżeniem udziału polifosforanów(V) o 9,8 p.p. w przypadku wprowadzenia do H_3PO_4 cz.d.a. 2,4% mas. Fe_2O_3 osiągnięto najniższy udział wyżej skondensowanych fosforanów(V) w produkcie dehydratacji różniący się o 19,89 p.p. Na rysunku 12 przedstawiono wpływ dodatku tlenku żelaza(III) na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V).

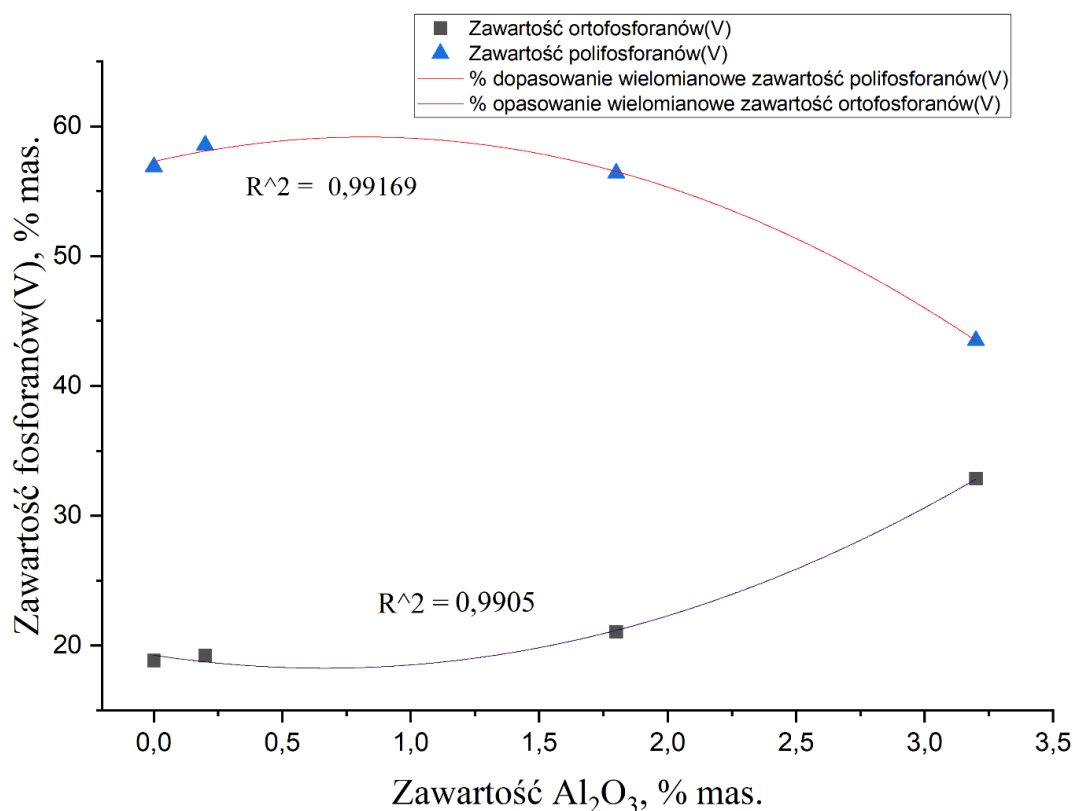


Rysunek 12. Wpływ dodatku żelaza(III) na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V)

Następnie zbadano wpływ dodatku glinu na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V) cz.d.a. Do H_3PO_4 cz.d.a. dodawano po 0,2% mas., 1,8% mas. oraz 3,2% mas. Al_2O_3 , który następnie poddawano procesowi dehydratacji. Zawartość fosforanów(V) całkowitych w otrzymanych produktach polikondensacji była na zbliżonym poziomie i wyniosła

ok. 77-78% mas. P_2O_5 . Jednakże, stężenie ortofosforanów(V) oraz polifosforanów(V) zmieniało się odpowiednio już w zakresie 19,22-32,86% mas. P_2O_5 oraz 43,51-58,56% mas. P_2O_5 .

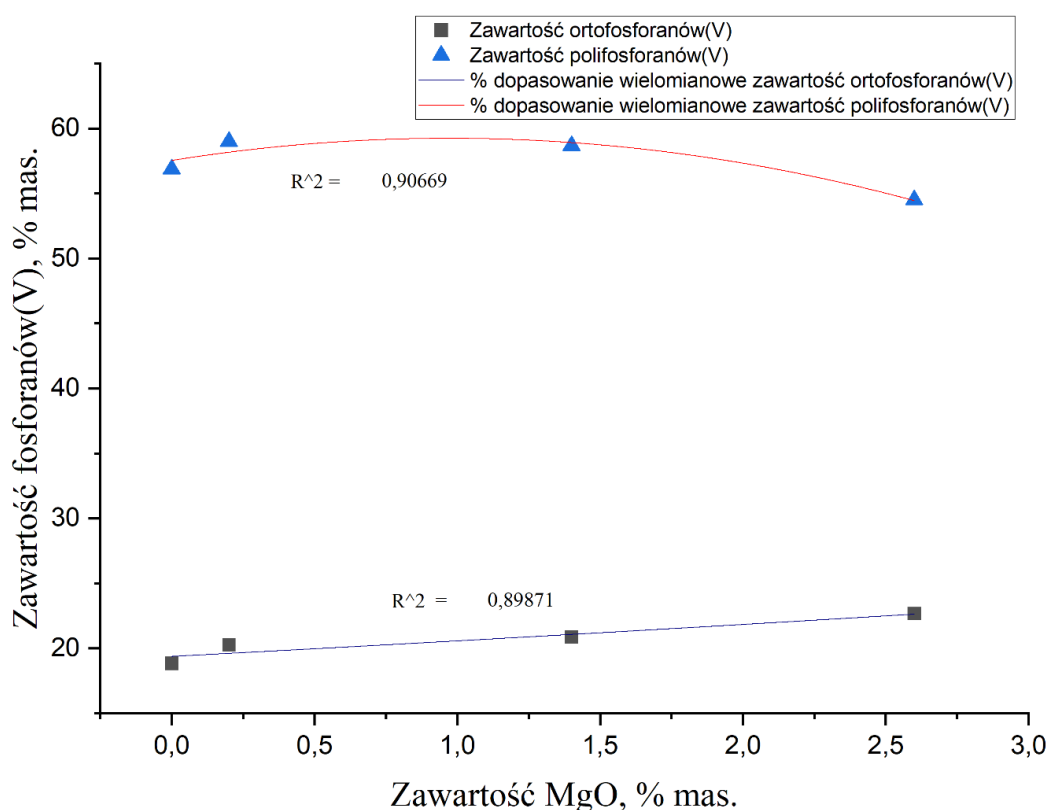
Rysunek 13 przedstawia wpływ dodatku glinu na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V). Podobnie jak w przypadku dodatku żelaza(III) zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia glinu w kwasie wyjściowym maleje udział polifosforanów(V). Dodatek 0,2% mas. Al_2O_3 nie spowodował praktycznie żadnych różnic w zakresie udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V). Niemniej jednak wzrost stężenia Al_2O_3 do 1,8% mas. w kwasie wyjściowym sprawił już, że udział polifosforanów(V) w produktach dehydratacji zmalał o 2,3 p.p. Zwiększenie stężenia Al_2O_3 do 3,2% mas. przyczyniło się już do spadku udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V) aż o 18,15 p.p.



Rysunek 13. Wpływ dodatku glinu na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V)

W kolejnym kroku dokonano oceny wpływu dodatku magnezu do kwasu ortofosforowego(V) cz.d.a. na proces jego polikondensacji. Tlenek magnezu do kwasu wprowadzano w ilości 0,2% mas., 1,4% mas. oraz 2,6% mas. Produkty dehydratacji H_3PO_4 z dodatkiem Mg, cechowały się zawartością fosforanów(V) całkowitych rzędu ok. 77-80% mas. P_2O_5 , ortofosforanów(V) na poziomie ok. 20-23% mas. P_2O_5 oraz polifosforanów(V) – ok. 55-59% mas. P_2O_5 . Rysunek 14 przedstawia wpływ dodatku magnezu na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V). Zaobserwowano, że w odróżnieniu do dodatku żelaza(III) oraz glinu,

obecność magnezu nie powodowała tak dużych różnic w udziale fosforanów(V) skondensowanych w produktach polifosforanów(V). Stężenie MgO na poziomie 0,2% mas. w H₃PO₄ wyjściowym spowodowało spadek udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V) o niespełna 0,69 p.p. Wzrost zawartości MgO w kwasie wyjściowym do 1,4% mas. spowodował nieznaczne obniżenie udziału polifosforanów(V) o 1,36 p.p. w produktach dehydratacji. Z kolei wzrost stężenia MgO do 2,6% mas., skutkowało spadkiem udziału skondensowanych fosforanów(V) o ok. 4,49 p.p.



Rysunek 14. Wpływ dodatku magnezu na proces dehydratacji kwasu ortofosforowego(V)

Biorąc pod uwagę omówione wyniki procesu dehydratacji H₃PO₄ odczynnikowego z poszczególnymi zanieczyszczeniami, uznano, że równanie (18) opisujące indeks MER, może zostać zmodyfikowane, do postaci:

$$MER^* = \frac{Fe_2O_3 + Al_2O_3}{P_2O_5} \cdot 100\% \quad (18)$$

gdzie: P₂O₅, Fe₂O₃ oraz Al₂O₃ wyrażono jako % mas.

Wpływ glinu, żelaza(III) oraz magnezu na proces kondensacji kwasu ortofosforowego(V) o czystości odczynnikowej został przedstawiony w artykule Przem. Chem. 98/6 (2019) [161].

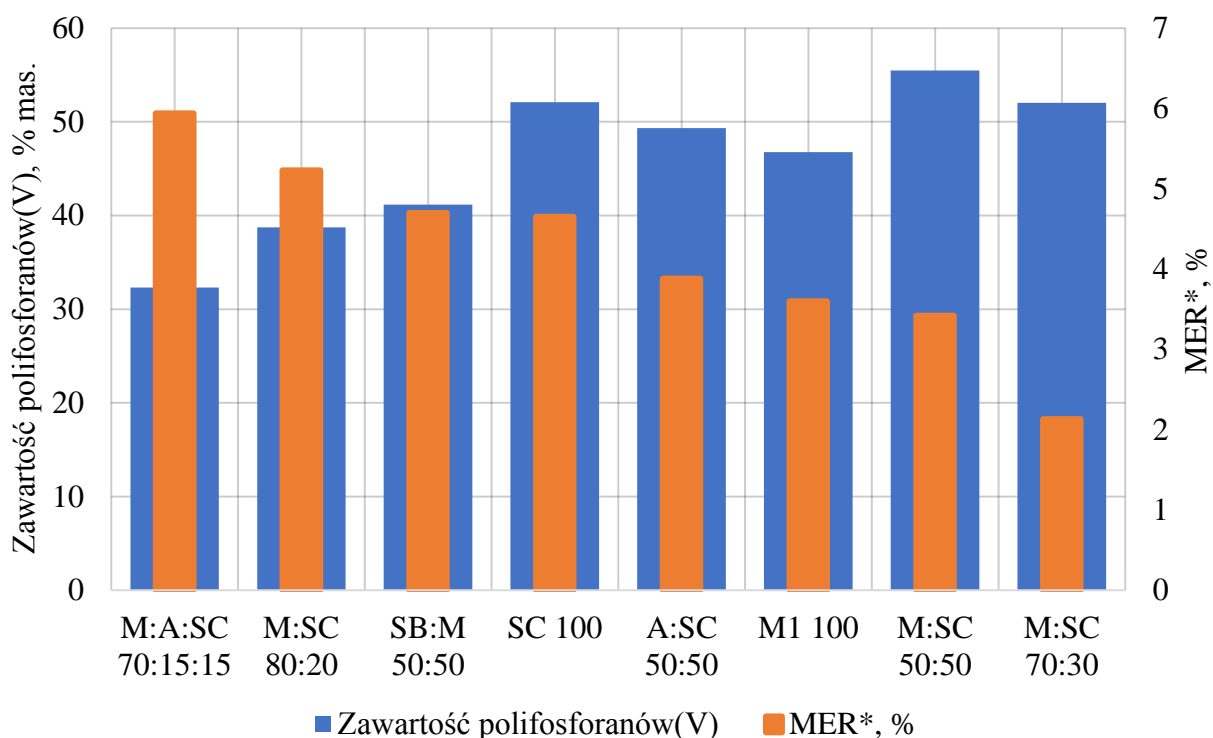
Wpływ poszczególnych zanieczyszczeń na proces dehydratacji H_3PO_4 , został następnie zweryfikowany w badaniach z wykorzystaniem ekstrakcyjnych kwasów fosforowych. w badaniach korzystano z kwasów otrzymanych z różnych mieszanek fosforytów (tabela 6, kwasy poz. 1-9), które charakteryzowały się różnym udziałem zanieczyszczeń wyrażonym w postaci indeksów MER (3,2-8,7%) oraz MER*(2,13-5,94%). Zawartość fosforanów całkowitych w kwasach wyjściowych wynosiła od 36,3% mas. P_2O_5 do 50,65% mas. P_2O_5 .

Proces polikondensacji EKF prowadzono w analogicznych warunkach jak w powyżej omówionych doświadczeniach (30 min. nagrzewania, 60 min. przebywania kwasu w temperaturze 300°C). W uzyskanych produktach zawartość P_2O_5 całkowitego wyniosła ok.62-75% mas. P_2O_5 , a udział w nich polifosforanów(V) wahał się od 52,3% do 73,9% (tabela 14). Najwyższą zawartość polifosforanów(V) na w zakresie 52,04-55,48% mas. P_2O_5 uzyskano dla kwasów wytworzonych z fosforytów Senegal C, mieszanek fosforytów Maroko : Senegal C o udziale masowym 50:50 oraz Maroko : Senegal C o stosunku 70:30. Kwasy te cechowały się indeksem MER < 5,47% oraz MER* < 4,65%.

Tabela 14. Charakterystyka produktów kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych w temperaturze 300°C, (30 min. nagrzewania i 60 min. przebywania w zadanej temperaturze)

Nr.	EKF z fosforytu	Udział masowy surowców	Zawartość fosforanów(V), % mas. P_2O_5			Udział poli(V), %	Kwas wyjściowy	
			Całkowite	Orto-	Poli-		MER %	MER* %
1	M:SC	80:20	66,20	27,47	38,73	58,5	8,07	5,23
2	M:A:SC	70:15:15	61,78	29,47	32,31	52,3	7,24	5,94
3	SC	100	72,57	20,47	52,10	71,8	5,35	4,65
4	M1	100	69,61	22,85	46,76	67,2	6,11	3,60
5	M:SC	50:50	75,08	19,60	55,48	73,9	5,47	3,42
6	A:SC	50:50	71,92	22,57	49,35	68,6	7,07	3,88
7	SB:M	50:50	67,94	26,76	41,17	60,6	5,8	4,7
8	M:SC	70:30	74,29	22,26	52,04	70,0	3,2	2,13

Na rysunku 15 przedstawiono wpływ zanieczyszczeń wyrażonych w postaci indeksu MER* na zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji.



Rysunek 15. Zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych (30 min. nagrzewania oraz 60 min przebywania w temperaturze 300°C)

Analizując powyższy wykres można dostrzec zależność pomiędzy wpływem sumy zawartości głównych zanieczyszczeń, tzn. związków żelaza(III) i glinu w wyjściowych EKF na stopień ich kondensacji. W kwasach o wysokim indeksie MER* osiągnęto najniższe zawartości polifosforanów(V), podczas gdy w produktach dehydratacji bardziej czystych kwasów stężenia wyżej skondensowanych fosforanów(V) były wyższe. W kwasach uzyskanych z fosforytów Maroko 1 oraz Algier : Senegal C o stosunku masowym 50:50 pomimo stosunkowo niskiego indeksu MER* wynoszącego odpowiednio 3,6% oraz 3,88% osiągnięto nieco mniejszy udział polifosforanów(V) w produktach dehydratacji, co może mieć związek z dość wysoką zawartością MgO (1,54% mas.) w kwasach wyjściowych.

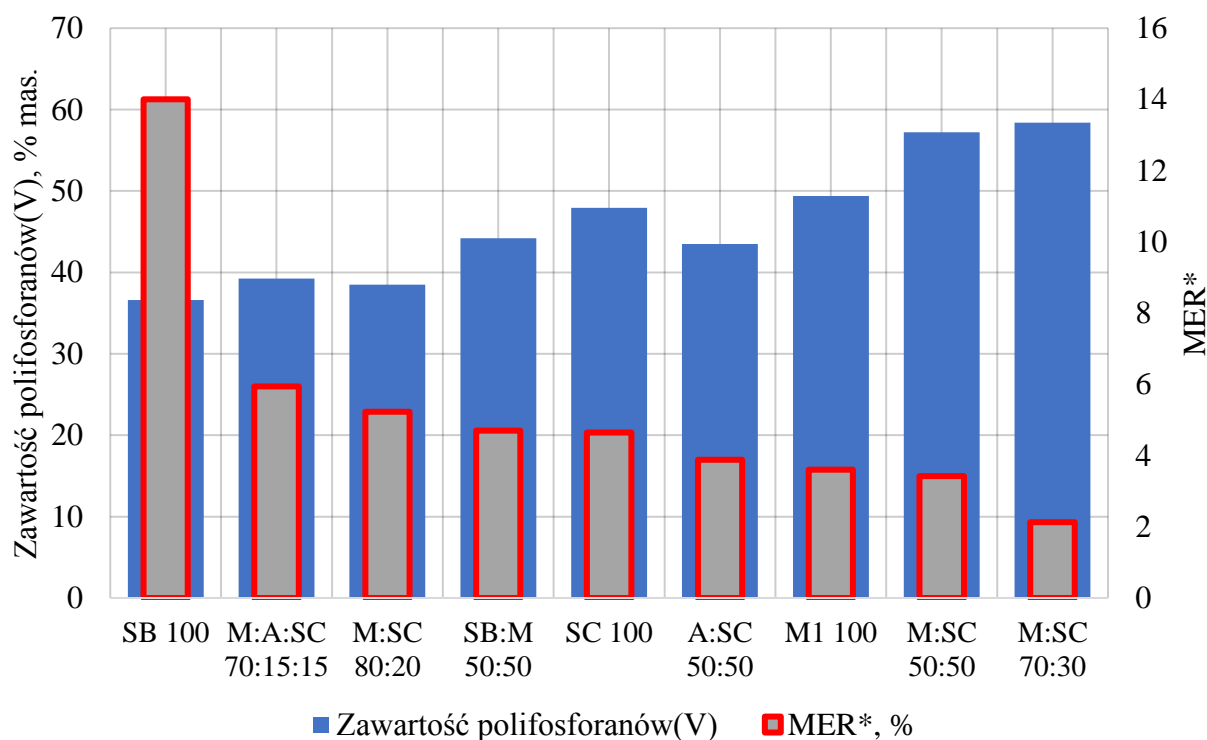
W kolejnym etapie prac wydłużono czas nagrzewania kwasów w reaktorze (z 30 min. do 45 min.). Charakterystykę produktów dehydratacji EKF w tych warunkach zaprezentowano w tabeli 15. Wydłużenie czasu nagrzewania reagenta nie spowodowało istotnych różnic w zawartości fosforanów(V) całkowitych w produktach. Odnotowano jednak wzrost udziału polifosforanów(V) w większości analizowanych głęboko zateżonych kwasów. W produktach dehydratacji H₃PO₄ otrzymanego z fosforytów Maroko : Senegal C o stosunku masowym 70:30 uzyskano najwyższą zawartość fosforanów(V) całkowitych na poziomie 76,77% mas. P₂O₅ oraz

najwyższy udział form poli równy 76,1%. Kwas polifosforowy(V) cechował się również stosunkowo niską zawartością ortofosforanów(V) - 18,36% mas. P₂O₅. Podobną ilość fosforanów(V) całkowitych i ortofosforanów(V) oznaczono w produktach polikondensacji kwasu otrzymanego z fosforytów Maroko : Senegal C 50:50, (76,12% mas. P₂O₅ oraz 18,92% mas. P₂O₅). Wysoki stopień kondensacji (kwas z fosforytów Maroko : Senegal C 70:30, Maroko : Senegal 50:50 oraz Maroko 1) uzyskano w przypadku EKF, w których MER i MER* były na niskim poziomie. W kwasie Senegal B odnotowano najwyższą zawartość zanieczyszczeń (indeks MER 14,9%) co wpłynęło na jego niski stopień dehydratacji. Mimo tego wytworzony kwas polifosforowy(V) po zakończeniu procesu, bardzo szybko się zestalił co nie było obserwowane dla pozostałych produktów kondensacji. Napotkano również problemy, związane z przygotowaniem naważki kwasu podczas oznaczania zawartości fosforanów(V). Z tego powodu podjęto decyzję o zaniechaniu dalszych badań związanych z dehydratacją tego kwasu.

Tabela 15. Charakterystyka produktów kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych w temperaturze 300°C (45 min. nagrzewania i 60 min. przebywania w zadanej temperaturze)

Nr.	Kwas wyprodukowany w oparciu o fosforyt	Udział masowy surowców	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			Udział poli(V), %	Kwas wyjściowy	
			Całkowite	Orto-	Poli-		MER %	MER* %
1	M:SC	80:20	65,74	27,23	38,51	58,6	8,07	5,23
2	M:A:SC	70:15:15	62,06	22,83	39,23	63,2	7,24	5,94
3	SC	100	71,03	23,12	47,92	67,5	5,35	4,65
4	M1	100	67,97	18,60	49,37	72,6	6,11	3,60
5	M:SC	50:50	76,12	18,92	57,20	75,1	5,47	3,42
6	A:SC	50:50	70,68	27,20	43,48	61,5	7,07	3,88
7	SB	100	61,96	25,35	36,61	59,1	14,9	14,0
8	SB: M	50:50	68,50	24,29	44,21	64,5	5,8	4,7
9	M:SC	70:30	76,77	18,36	58,41	76,1	3,2	2,13

Zawartość polifosforanów(V) w poszczególnych produktach dehydratacji była na różnym poziomie. Na rysunku 16 przedstawiono zależność pomiędzy zawartością polifosforanów(V) w produktach dehydratacji a indeksem MER* w kwasach wyjściowych.



Rysunek 16. Zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych (45 min. nagrzewania oraz 60 min przebywania w temperaturze 300°C)

Na powyższym wykresie, można dostrzec wpływ zanieczyszczeń w postaci indeksu MER* na zawartość wyżej skondensowanych fosforanów(V) w otrzymanych kwasach polifosforowych(V). Najniższe stężenie polifosforanów(V) (36,61% mas. P_2O_5) oznaczono w produktach dehydratacji kwasów EKF otrzymanych z fosforytu Senegal B, który jak wspomniano powyżej cechował się wysoką zawartością zanieczyszczeń. Wraz ze spadkiem indeksu MER* w kwasach wyjściowych na ogół osiągnano coraz to wyższe zawartości polifosforanów(V) w produktach dehydratacji. Obserwowano w tym wariancie podobną zależność jak dla produktów dehydratacji uzyskanych w krótszym czasie dochodzenia reagentów do założonej temperatury. Produkty kondensacji kwasu otrzymanego z fosforytów Algier : Senegal C o udziale masowym 50:50, charakteryzowały się stosunkowo niską zawartości polifosforanów(V) - 43,44% mas. P_2O_5 - pomimo, że wyjściowy kwas cechował się niskim stężeniem żelaza i glinu. Kwas uzyskany z rozkładu mieszaniny wymienionych fosforytów zawierał się jednak stosunkowo wysoką ilość magnezu (1,54% mas. MgO) co mogło wpłynąć na przebieg procesu dehydratacji.

W kolejnym wariancie doświadczeń skrócono czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 300°C do 45 min i pozostawiono czas nagrzewania równy 45 min. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 16. Uzyskane kwasy polifosforowe(V), cechowały się całkowitą

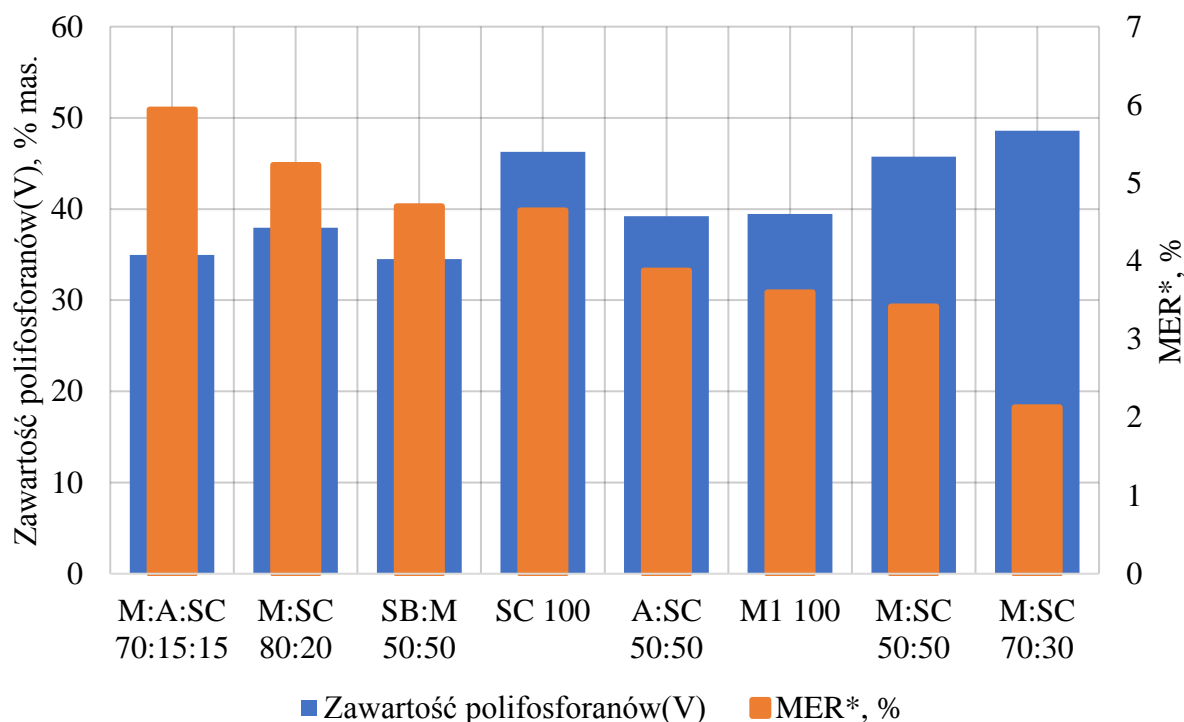
zawartością fosforanów(V) całkowitych w przedziale ok. 64-73% mas. P₂O₅. Najwyższe stężenie oznaczono w produktach kondensacji kwasu wyprodukowanego z fosforytu Maroko : Senegal C o udziale masowym 70:30. Nieco niższą zawartość fosforanów(V) całkowitych uzyskano w produktach dehydratacji kwasów wytworzonych z fosforytów Senegal C, Maroko : Senegal C o udziale 50:50 oraz Algier : Senegal o udziale masowym 50:50. Zawartość w nich ortofosforanów(V) wynosiła od 24,27% mas. P₂O₅ do 29,6% mas. P₂O₅. Analizując wpływ zanieczyszczeń na kondensację EKF w podobnych warunkach, zaobserwowano, że najwyższy stopień polimeryzacji uzyskano w produktach dehydratacji kwasów o najniższym MER tj. kwasów wytworzonych w oparciu o fosforyty Maroko : Senegal C w stosunku 70:30 (MER=3,2%), Senegal C (MER=5,35%) oraz Maroko : Senegal C o udziale masowym 50:50 (MER=5,47%).

Tabela 16. Charakterystyka produktów kondensacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych w temperaturze 300°C (45 min. nagrzewania i 45 min. przebywania w zadanej temperaturze)

Nr.	Kwas wyprodukowany w oparciu o fosforyt	Udział masowy surowców	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			Udział poli(V), %	Kwas wyjściowy	
			Całkowite	Orto-	Poli-		MER %	MER* %
1	M:SC	80:20	67,52	29,57	37,95	56,2	8,07	5,23
2	M:A:SC	70:15:15	63,87	28,93	34,95	54,7	7,24	5,94
3	SC	100	70,55	24,27	46,28	65,6	5,35	4,65
4	M1	100	64,44	24,97	39,47	61,3	6,11	3,60
5	M:SC	50:50	70,06	24,32	45,74	65,3	5,47	3,42
6	A:SC	50:50	68,83	29,60	39,22	57,0	7,07	3,88
7	SB:M	50:50	62,92	28,43	34,49	54,8	5,8	4,7
8	M:SC	70:30	73,27	24,68	48,59	66,3	3,2	2,13

Przeanalizowano również wpływ zanieczyszczeń wyrażonych w postaci indeksu MER* na stopień polikondensacji ortofosforanów(V) (rysunek 17). Podobnie jak w poprzednich wariantach najwyższą zawartość polifosforanów(V) uzyskano w produktach dehydratacji EKF cechujących się niską zawartością zanieczyszczeń – Maroko : Senegal C o udziale masowym 70:30 (MER=3,2%, MER*=2,13%). Ten wyjściowy kwas cechował się również niskim stężeniem

magnezu – 0,54% mas. MgO. Stosunkowo wysoką ilość polifosforanów(V) na poziomie 46,28% mas. P₂O₅ zidentyfikowano także w produktach dehydratacji kwasu Senegal C.



Rysunek 17. Zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych (45 min. nagrzewania oraz 45 min przebywania w temperaturze 300°C)

W większości analizowanych przypadków, wraz z wydłużeniem czasu prowadzenia procesu do 60 min. zawartość polifosforanów(V) w produktach dehydratacji wzrastała. W sytuacji, gdy czas nagrzewania próbki do założonej temperatury, skrócono z 45 min. do 30 min., to w produktach kondensacji kwasów: Maroko : Algier : Senegal C o stosunku mas, 70:15:15, Maroko 1, Maroko: Senegal C 50:50, Maroko : Senegal C 70:30 oraz Senegal B : Maroko 50:50, zaobserwowano spadek zawartości polifosforanów(V) o od 1,7% do 6,9%. W otrzymanych produktach dehydratacji kwasów powstałych z fosforytów Senegal C i mieszanki Algier : Senegal C w stosunku 50:50, odnotowano wzrost zawartości polifosforanów(V) mimo skrócenia czasu nagrzewania próbki. Niemniej jednak zawartość fosforanów(V) całkowitych w tych kwasach była zbliżona do wartości uzyskanych przy dłuższym czasie nagrzewania mieszaniny reakcyjnej.

W przypadku, gdy w wyjściowych EKF zawartość glinu i żelaza (MER* powyżej 3,4%) nie była na wysokim poziomie, a stężenie w nich magnezu było powyżej 1% mas. MgO, obserwowano, że na udział polifosforanów(V) w produktach kondensacji kwasów wpływ ma również magnez. Było to szczególnie widoczne w odniesieniu do produktów kondensacji kwasów

wytworzonych z mieszanki fosforytów Maroko: Senegal C w stosunku mas. 80:20 oraz Algier : Senegal C 50:50. Stwierdzono, więc że w przypadku EKF o średniej lub wysokiej zawartości związków glinu i żelaza, należy uwzględnić także podwyższone stężenie magnezu, opisując wpływ zanieczyszczeń na właściwości kwasów polifosforowych(V).

Celem kolejnego etapu badań było określenie stopnia oddziaływania temperatury i czasu na udział polifosforanów(V) w produktach dehydratacji EKF na przykładzie kwasu otrzymanego z fosforytów Maroko : Senegal C w stosunku mas. 50:50. Badania wpływu wymienionych parametrów na proces dehydratacji EKF, prowadzono opierając się na eksperymentalnym planowaniu i analizowaniu doświadczeń dla planu frakcyjnego trójwartościowego $3^{(k-p)}$, w którym zmiennymi niezależnymi procesu były temperatura (x_1) oraz czas (x_2), a zmiennymi zależnymi zawartość ortofosforanów(V) (y_1) i udział form polifosforanowych (y_2) w produktach [162]. Proces prowadzono przy stałym czasie nagrzewania próbki kwasu równym 45 min oraz różnych wariantach temperatury ($250 \pm 50^\circ\text{C}$) i czasu dehydratacji (90 ± 45 min). Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 17 oraz na rysunkach 18 i 19.

Tabela 17. Wpływ czasu przebywania w zadanej temperaturze i temperatury na dehydratację na przykładzie kwasu Maroko/Senegal C 50:50

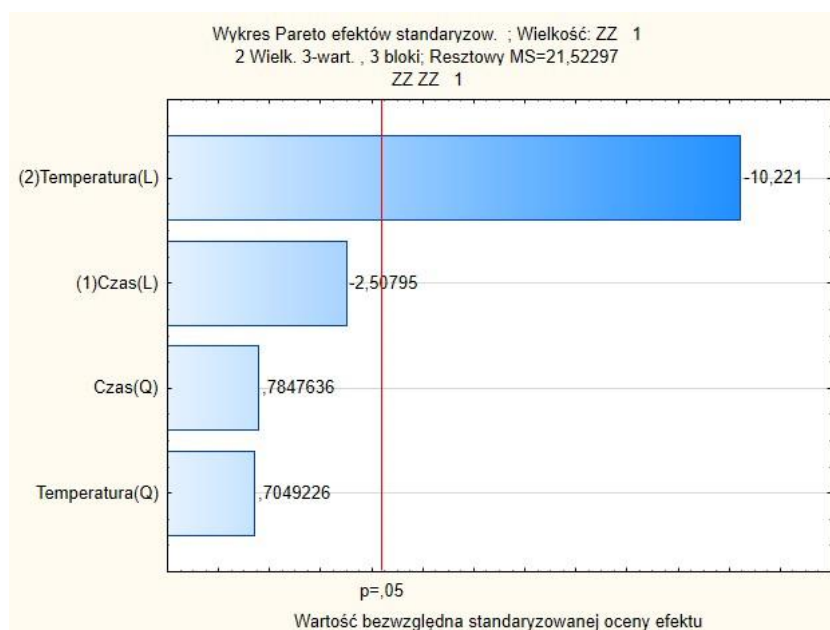
Nr.	Temperatura	Czas przebywania	Zawartość fosforanów(V), % mas. P_2O_5			Udział polifosforanów(V) %
			Całkowite-	Orto-	Poli-	
1	300	45	70,06	24,32	45,74	65,3
2	300	90	74,71	17,75	56,96	76,2
3	300	135	75,79	11,07	64,72	85,4
4	250	45	65,45	44,54	20,91	31,9
5	250	90	67,49	31,66	35,83	53,1
6	250	135	68,58	30,42	38,17	55,6
7	200	45	60,75	56,85	3,6	6
8	200	90	62,04	56,72	5,46	8,8
9	200	135	63,26	55,09	7,52	12,7

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury, w kwasach polifosforowych(V) rośnie zawartość fosforanów(V) całkowitych oraz udział polifosforanów(V) (tabela 17). Udział wyżej skondensowanych fosforanów(V), w zależności od zadanej temperatury (200°C , 250°C lub 300°C) wahał się w przedziale:

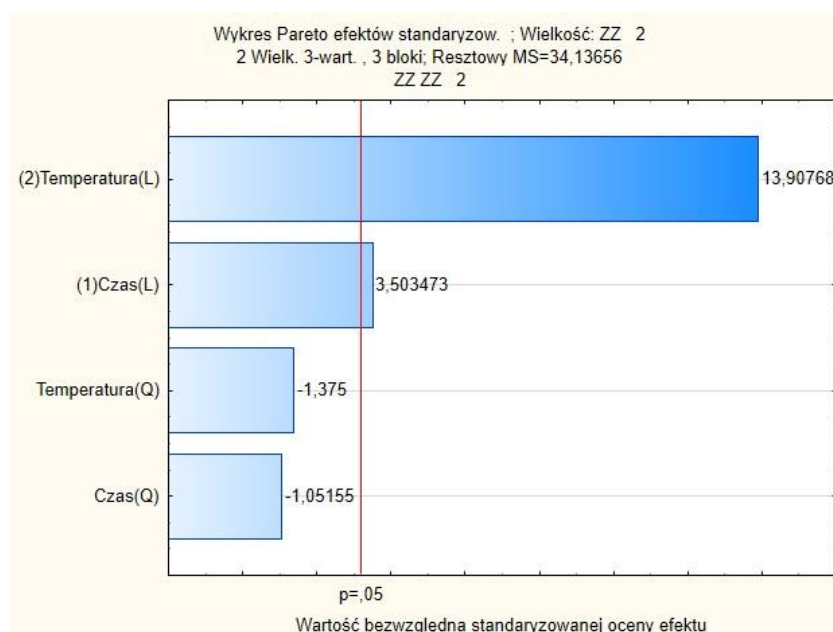
- 6-65,3% dla czasu przebywania 45 min.;

- 8,8-76,2% dla czasu przebywania 90 min.;
- 12,7-85,4% dla czasu przebywania 135 min.

Podobną relację obserwowano ze zmianą temperatury procesu kondensacji, wraz z jej wzrostem podwyższał się udział polifosforanów(V) w produktach. Dla temperatury dehydratacji równej 200°C udział polifosforanów(V) wyniósł od 6-12,7%; dla temperatury 250°C wynosił on odpowiednio 32-56%; natomiast dla temperatury równej 300°C 65,3-85,4%. Wyniki z przeprowadzonych badań przedstawiono za pomocą wykresów Pareto (rysunek 18 i 19).



Rysunek 18. Wykres Pareto efektów zmiennej zależnej y_1 (zawartość ortofosforanów(V))



Rysunek 19. Wykres Pareto efektów zmiennej zależnej y_2 (udział polifosforanów(V))

Analiza statystyczna pozwoliła ustalić, że na zmienną zależną y_1 (zawartość ortofosforanów(V)) w produktach istotny wpływ miała tylko temperatura kondensacji. Ujemny znak efektu x_1 na poziomie -10,221 dla temperatury, oznacza że zawartość ortofosforanów(V) była najwyższa, gdy kondensacja zachodziła w najniższej z badanych temperatur procesu (200°C). W przypadku zmiennej zależnej y_2 (udział polifosforanów(V)) istotny wpływ wykazano zarówno dla temperatury jak i czasu prowadzenia procesu, przy czym wyraźnie większy efekt uzyskano dla zmiennej niezależnej związanej z temperaturą kondensacji. Znak w obu efektach uzyskanych w wyniku analizy był dodatni $x_1=13,09768$ oraz $x_2=3,503473$ – oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury jak i czasu nastąpił wzrost udziału polifosforanów(V) w otrzymanych kwasach polifosforowych(V).

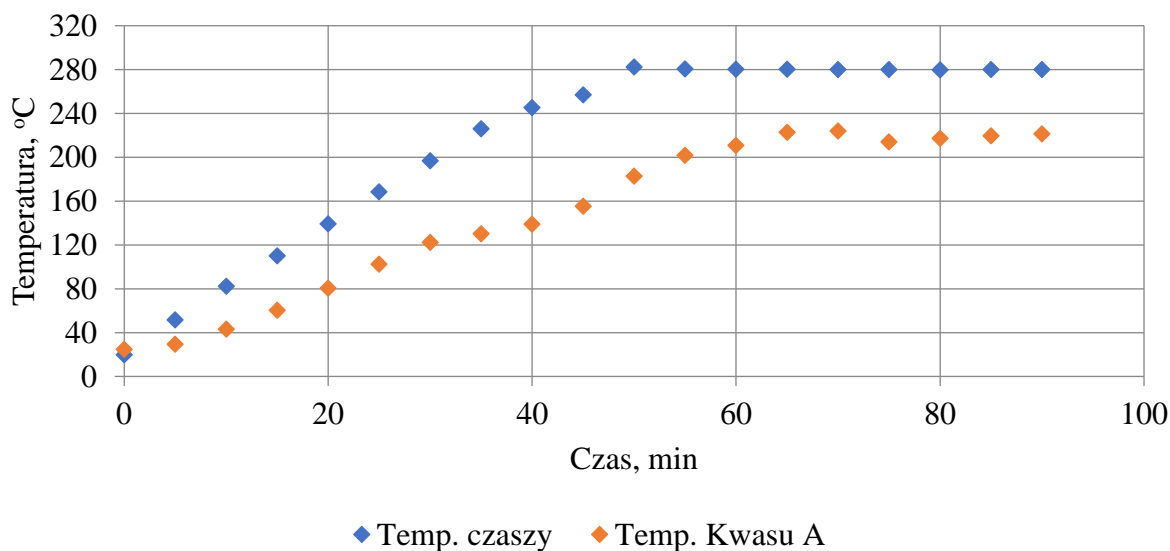
11.2. Proces dehydratacji realizowany w reaktorze szklanym umieszczonym w czaszy grzejnej

Bezpośrednie przeniesienie sposobu i parametrów prowadzenia doświadczeń w piecu rurowym typu FRH-40/250/10100 do innego układu reakcyjnego, było trudne do zrealizowania. W piecu rurowym ogrzewana była cała powierzchnia reaktorka a ilość mieszaniny reakcyjnej była ok. 10 krotnie mniejsza niż w szklanej kolbie okrągłodennej umieszczonej w elektrycznej czaszy grzejnej. Z tego powodu w pierwszej kolejności podjęto próbę określenia warunków prowadzenia procesu w nieco większej skali. Reaktor początkowo podgrzewany był wyłącznie w części dolnej, znajdującej się w czaszy grzejnej, efektem tego było skraplanie się pary wodnej na ściankach reaktora, która wydzielala się podczas procesu dehydratacji. W związku, z czym w celu uniknięcia strat ciepła, reaktor powyżej czaszy owinięto taśmą grzewczą, w efekcie zminimalizowano skraplanie się pary wodnej. Odbiór pary wodnej oraz wydzielających się oparów HF i SiF₄ z wnętrza reaktora, był kontrolowany przez dobór odpowiedniego przepływu powietrza. W chwili, gdy obserwowano wyraźne zatrzymanie wzrostu temperatury mieszaniny reakcyjnej, zwiększano podciśnienie, przez co zmieniała się szybkość przepływu powietrza oraz odbioru pary wodnej. Aby uniknąć nadmiernego chłodzenia roztworu, w chwili, gdy temperatura procesu zaczynała rosnać powyżej ustalonej, szybkość przepływu powietrza zmniejszano do niezbędnego minimum. Czas niezbędny do uzyskania zadanej temperatury procesu, znacznie się różnił od tego jaki osiągnano w badaniach realizowanych w piecu rurowym i wahał się od 90 min. do 120 min. Wyniki uzyskane z kondensacji kwasu Maroko 2, w zależności od końcowej temperatury kwasu wynoszącej od 220°C do 314°C zestawiono w tabeli 18.

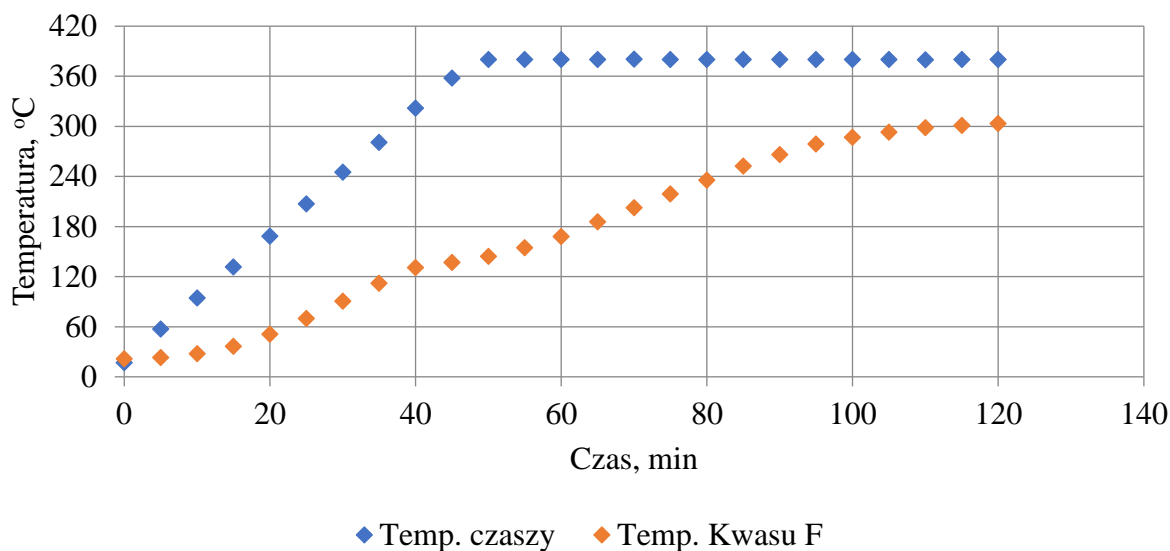
Tabela 18. Wyniki kondensacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego otrzymanego z fosforytu Maroko 2

Lp.	Nazwa kwasu	Końcowa temp. kwasu, °C	Czas przebywania w temp. końcowej, min	Czas procesu, min	Zawartość P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli, %
					Całkowite	Orto	Poli	
1	A	220	30	90	74,56	47,66	26,90	36,08
2	B	290	30	120	69,11	38,95	30,16	43,64
3	C	295	30	120	73,61	31,81	41,80	56,79
4	D	300	30	120	73,19	33,42	39,77	54,34
5	E	315	30	140	71,82	30,08	41,74	58,12
6	F	280	35	90	75,32	19,27	56,05	74,42
7	G	285	35	90	73,46	24,54	48,92	66,59
8	H	270	50	195	74,63	31,89	42,74	57,27
9	I	305	50	120	76,48	13,01	63,47	82,99

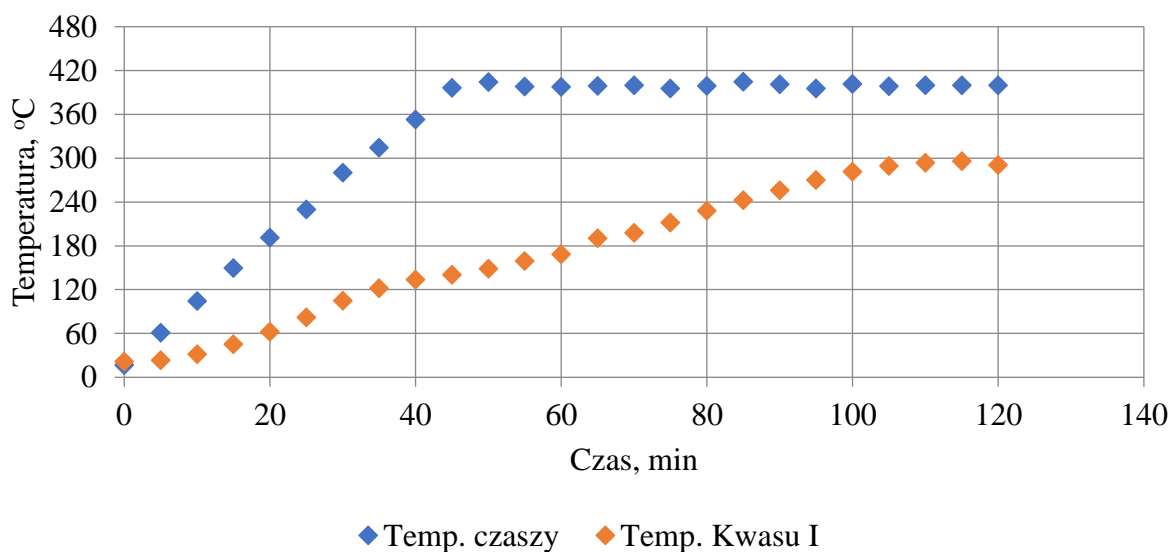
W celu ogrzania mieszaniny reakcyjnej do założonej temperatury, konieczne było ustawienie znacznie wyższej temperatury czaszy grzejnej. Na rysunkach 20-22 przedstawiono przykładowe zależności pomiędzy temperaturami.



Rysunek 20. Zależność temperatury mieszaniny reakcyjnej i czaszy grzejnej dla próbki kwasu Maroko 2 oznaczonej symbolem A



Rysunek 21. Zależność temperatury mieszaniny reakcyjnej i czaszy grzejnej dla próbki kwasu Maroko 2 oznaczonej symbolem F



Rysunek 22. Zależność temperatury mieszaniny reakcyjnej i czaszy grzejnej dla próbki kwasu Maroko 2 oznaczonej symbolem I

Ustalono, że korzystniejsze rezultaty w odniesieniu do dehydratacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego tj. udział w produktach polifosforanów(V) na poziomie ok. 83% uzyskano gdy proces przebiegał w temperaturze 305°C i przy czasie przebywania w tej temperaturze równym 50 min.

Na podstawie uzyskanych wyników z powyższych doświadczeń proces dehydratacji pozostałych EKF, prowadzono utrzymując stałe parametry procesu: temperatura 320°C, czas

przebywania kwasu w tej temperaturze 100 min, przy szybkości ogrzewania 4°C/min. Wyniki kondensacji kwasów otrzymanych z fosforytów Maroko 3 oraz Izrael przedstawiono w tabeli 19. Otrzymane kwasy polifosforowe(V) charakteryzowały się wysokim udziałem polifosforanów na poziomie 76,46% (Maroko 3a), 82,9% (Maroko 3b), 83,8% (Izrael a), 74,3% (Izrael b) oraz 89,4% (Izrael c). Zawartość fosforanów(V) całkowitych w produktach dehydratacji wynosiła ok. 67-74 % mas. P₂O₅.

Tabela 19. Wyniki kondensacji EKF w temperaturze 320°C (80 min. nagrzewania, 100 min. przebywania w zadanej temperaturze)

Rodzaj Kwasu	Zawartość P ₂ O ₅ , %mas.			Udział poli, %
	Całkowite	Orto	Poli	
Kwas Maroko 3a	69,28	16,31	52,97	76,46
Kwas Maroko 3b	66,68	11,43	55,25	82,86
Kwas Izrael a	69,70	11,31	58,39	83,77
Kwas Izrael b	73,53	18,90	54,63	74,30
Kwas Izrael c	73,40	7,78	65,62	89,40

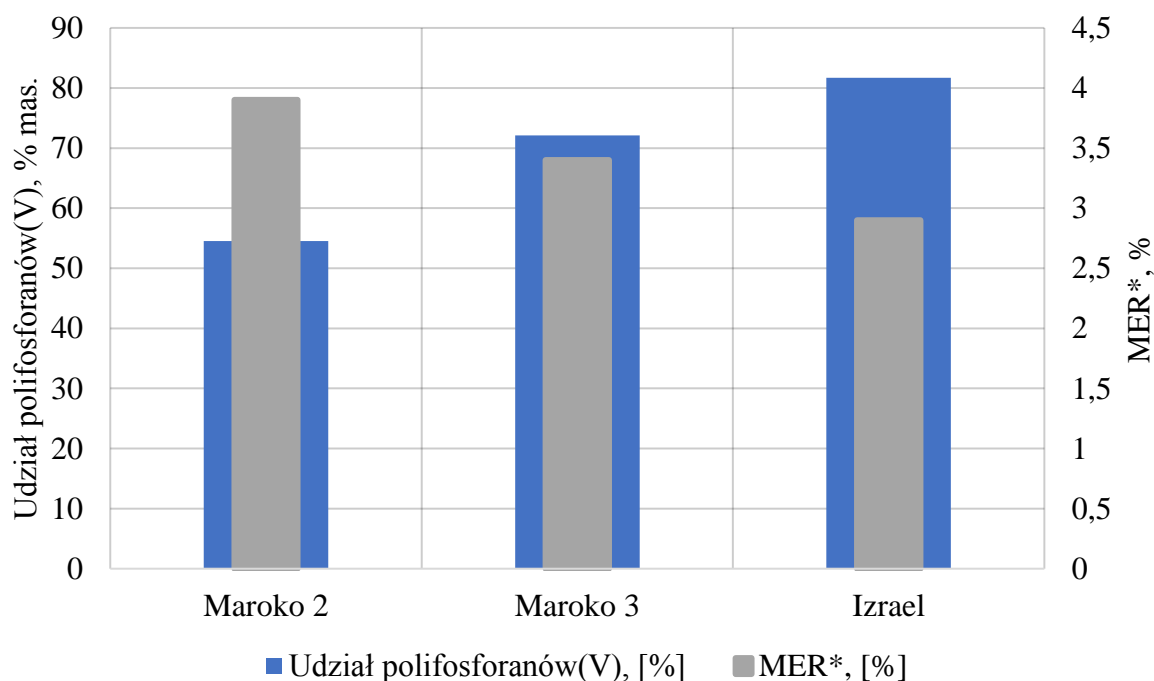
Z uwagi na niewielkie ilości otrzymywanych kwasów polifosforowych(V), produkty dehydratacji danego EKF były ze sobą zmieszane. W tabeli 20 przedstawiono analizę zawartości fosforanów(V) w kwasach po ich uśrednieniu.

Tabela 20. Uśredniona charakterystyka zmieszanych kwasów polifosforowych(V) otrzymanych z EKF w szklanej kolbie okrągłodennej

Nr.	Kwas wytworzony w oparciu o fosforyt	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			Udział polifosforanów(V), %	Kwas wyjściowy	
		Całkowite	Orto-	Poli-		MER, %	MER*, %
1	Maroko 2	70,05	31,85	38,0	54,53	4,8	3,9
2	Maroko 3	67,87	18,9	48,97	72,13	4,2	3,4
3	Izrael	69,50	12,71	56,79	81,72	4,5	2,9

Najwyższą zawartością polifosforanów(V) na poziomie 56,8% mas. P_2O_5 oraz udziałem polifosforanów(V) równym 81,72%, charakteryzował się produkt dehydratacji uzyskany dla uśrednionej mieszaniny kwasów polifosforowych(V) otrzymanych z EKF Izrael, o indeksie $MER=4,5\%$ oraz $MER^*=2,9\%$. Kwas ten, w trakcie procesu dehydratacji intensywnie pienił się, co nie występowało w przypadku pozostałych EKF. Wobec tego, konieczne było zastosowanie bardziej intensywnego mieszania oraz częstej regulacji strumienia przepływającego powietrza. Najniższy stopień kondensacji uzyskano z kolei dla uśrednionej mieszaniny kwasów polifosforowych(V) powstałych z dehydratacji EKF wytworzonych z surowca Maroko 2. Mieszanina ta cechowała się zawartością fosforanów(V) całkowitych na poziomie 70,05% mas. P_2O_5 oraz udziałem polifosforanów(V) równym 54,3%. EKF otrzymany z surowca Maroko 2, w porównaniu z pozostałymi kwasami cechował się najwyższym indeksem $MER=4,8\%$ oraz $MER^*=3,9\%$.

W przypadku produktów dehydratacji kwasu Maroko 3, uzyskano w nim zawartość polifosforanów(V) ok. 49% mas. P_2O_5 oraz udział polifosforanów(V) na poziomie ok. 72%. Wyściowy EKF cechował się wyższą zawartością zanieczyszczeń, w szczególności żelaza i glinu, niż EKF otrzymany z surowca izraelskiego ($MER=4,2\%$; $MER^*=3,4\%$) (rysunek 23).

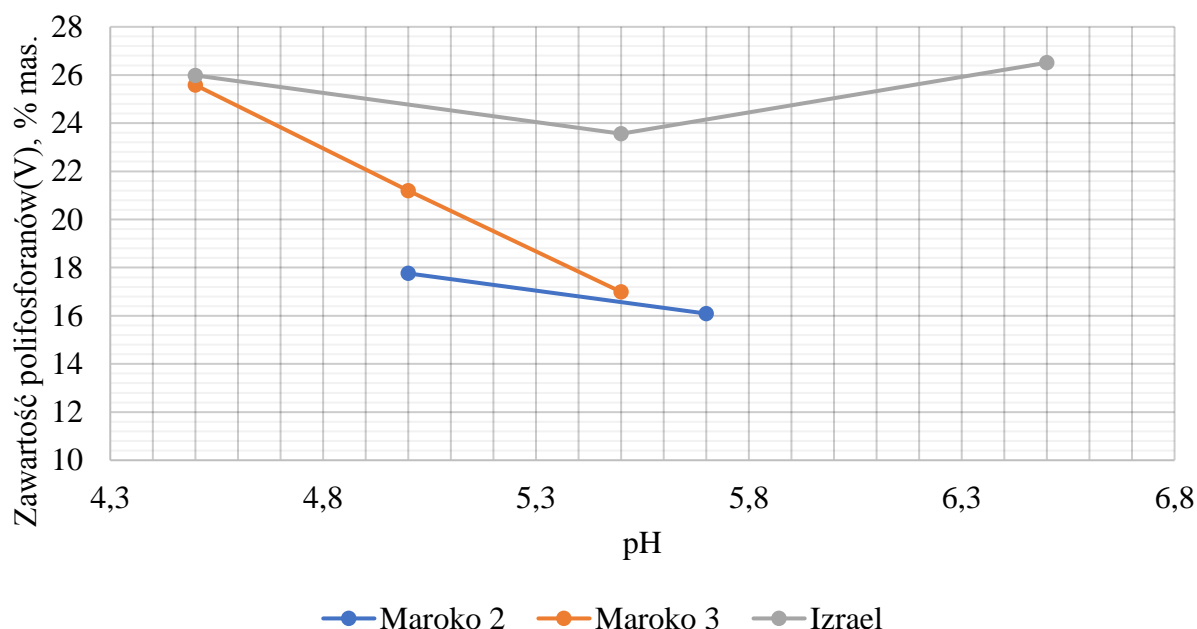


Rysunek 23. Wpływ MER^* na udział polifosforanów(V) w produktach kondensacji z procesu realizowanego w reaktorze szklanym umieszczonym w czaszy grzejnej

11.3. Otrzymywanie roztworu polifosforanu(V) amonu

11.3.1. Otrzymywanie APP w skali laboratoryjnej

Kwasy polifosforowe(V), z procesu dehydratacji prowadzonego w szklanej kolbie okrągłodennej umieszczonej w czaszy grzejnej, po zmieszaniu (tabela 20) zostały poddane amonizacji. W tabeli 21 przedstawiono zawartość poszczególnych form fosforanów(V) w otrzymanych roztworach APP. W zależności od pH danego roztworu, udział w nich polifosforanów(V) wynosił od 48,46% do 80,63%. Zawartość fosforanów(V) całkowitych była na zbliżonym poziomie i wahała się pomiędzy 32,86% mas. P_2O_5 a 35,83% mas. P_2O_5 . Natomiast azotu w poszczególnych mieszaninach wyniosło od 7,57% mas. do 10,4% mas., i było to uwarunkowane pH danego roztworu (rysunek 24).



Rysunek 24. Zawartość polifosforanów(V) w produktach amonizacji kwasów Maroko 2, Maroko 3 i Izrael w zależności od pH roztworu

Analizując wpływ pH na zawartość polifosforanów(V) w produktach amonizacji, zaobserwowano, że w zakresie pH od 4,5 do 5,7 stężenie w nich polifosforanów(V) malało, wynikowa wzrastała zawartość ortofosforanów(V). W przypadku amonizacji kwasu polifosforowego(V) Izrael do pH równego 6,5 uzyskano odwrotną zależność tj. udział ortofosforanów(V) był na znacznie niższym poziomie niż w produktach amonizacji tego kwasu do pH 4,5 oraz 5,5. Równocześnie zawartość polifosforanów(V) w tym roztworze, była znacznie

wyższa niż w przypadku APP Izrael o pH 4,5 czy 5,5. Rezultat ten osiągnięto dzięki zastosowaniu w tym doświadczeniu bardziej intensywnego chłodzenia.

Proces amonizacji w prawie wszystkich przypadkach prowadzono w temperaturze 40°C. Obserwowano, że wraz ze wzrostem pH danego roztworu, wzrastał stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w danym nawozie. Dla APP Maroko 2 o pH=5 stopień hydrolizy wyniósł 2,75% natomiast dla nieco wyższego pH=5,7 był on już na poziomie 11,13%. Podobne zależności zauważono w odniesieniu do roztworów APP Maroko 3, w których stopień hydrolizy wyniósł odpowiednio 1,03% (pH=4,5), 17,16% (pH=5) oraz 28,32% (pH=5,5). W przypadku otrzymywania nawozów APP Izrael amonizację dla pH=4,5 (stopień hydrolizy równy 8,20%) oraz pH=5,5 (stopień hydrolizy wyniósł 18,39%) również prowadzono w temperaturze 40°C. Jednakże w ostatnim wariantcie w celu uzyskania roztworu o pH=6,5, najwyższym z zaplanowanych zastosowano bardziej intensywne chłodzenie i temperatura reakcji wyniosła około 30°C. W efekcie otrzymano roztwór APP o wysokim udziale polifosforanów(V) rzędu 80,63% i niskim stopniu hydrolizy równym 1,33%.

Przypuszcza się, że hydrolizę polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w reakcji amonizacji można ograniczyć poprzez właściwy sposób prowadzenia procesu czyli zastosowanie intensywnego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej oraz odpowiedniej szybkości dozowania wody amoniakalnej. Na zawartość polifosforanów(V) w roztworach APP, istotnie wpływa również ich początkowe stężenie w wyjściowym kwasie polifosforowym(V).

W omawianych doświadczeniach uzyskano nawozy od NP 7,5-33 do NP 10-35 zawierające w swoim składzie wyżej skondensowane fosforany(V).

Tabela 21. Wpływ pH na zawartość fosforanów(V) w produktach amonizacji kwasów polifosforowych(V)

Lp	Nazwa roztworu	pH otrzymanego APP	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			Udział polifosforanów(V), %	Stopień hydrolizy, %	Zawartość azotu, % mas.
			Całkowite	Orto-	Poli-			
1	Uśredniony kwas polifosforowy(V) Maroko 2		70,05	31,85	38,0	54,53	0,00	
2	APP Maroko 2	5	33,49	15,73	17,76	53,03	2,75	7,57
3		5,7	33,2	17,11	16,09	48,46	11,13	8,37
4	Uśredniony kwas polifosforowy(V) Maroko 3		67,87	18,9	48,97	72,13	0,00	
5	APP Maroko 3	4,5	35,83	10,25	25,58	71,39	1,03	8,73
6		5	35,48	14,28	21,2	59,75	17,16	9,17
7		5,5	32,86	15,87	16,99	51,70	28,32	9,30
8	Uśredniony kwas polifosforowy(V) Izrael		69,50	12,71	56,79	81,72	0,00	
9	APP Izrael	4,5	34,63	8,65	25,98	75,02	8,20	8,42
10		5,5	35,33	11,74	23,56	66,69	18,39	9,83
11		6,5	32,88	6,37	26,51	80,63	1,33	10,40

11.3.2. Otrzymywanie roztworu APP w układzie ciągłym

Biorąc pod uwagę wyniki badań wpływu zanieczyszczeń zawartych w EKF na proces ich polikondensacji i udział polifosforanów(V) w uzyskanych kwasach polifosforowych(V), do prac zleconych do Łukasiewicz-INS, wytypowano ekstrakcyjny kwas fosforowy otrzymany z mieszanki fosforytu Maroko : Senegal C o udziale masowym 90:10, charakteryzujący się MER ok. 4,% oraz MER*=2,4%. Przed przekazaniem kwasów do badań została wyodrębniona partia kwasu, w której obniżono zawartość kadmu poprzez zastosowanie środków strącających kadm, cynk i miedź (ACCOPHOS®800) co było jedyną istotną różnicą w składzie przekazanych kwasów. Wymienione EKF zostały poddane procesowi polikondensacji w trójsekcyjnej wyparce elektrotermicznej a następnie amonizacji w wyniku, czego zostały przygotowane 4 partie roztworów APP. Jako czynnik amonizujący stosowano wodę amoniakalną a reakcję prowadzono w reaktorze zbiornikowym w sposób ciągły. W tabeli 22, przedstawiono skład chemiczny otrzymanych roztworów.

Tabela 22. Skład chemiczny roztworów APP przygotowanych przez Łukasiewicz-INS.

Parametr	Jednostka	Roztwory			
		APP 1	APP 2	APP 3	APP 4
P ₂ O ₅ całk.	% mas.	34,50	34,96	36,61	37,46
P ₂ O ₅ orto,		6,1	7,6	5,4	6,24
P ₂ O ₅ poli,		28,4	27,36	31,21	31,22
Udział polifosforanów(V)	%	82,3	78,3	85,2	83,3
N _{og}	% mas.	10,02	10,11	10,62	10,66
Fe		0,08	0,097	0,028	0,042
Mg		0,054	0,056	0,018	0,03
Ca		0,014	0,021	0,007	0,007
Al		0,031	0,037	0,011	0,016
SO ₄ ²⁻		0,16	0,21	0,03	0,06
F		0,02	0,01	0,01	0,02
Cl		0,01	0,01	0,01	0,01
Cr		86,0	98	32	46
Na	96	89	178	148	
TiO ₂	38,0	36,0	13,0	19	
As	ppm	<1	<1	<1	<1
Cd		<1	<1	<1	<1
Cu		<1	<1	<1	<1
K		25	33	17	17

Si		54	53	38	46
Ni		24,0	27	9	13
Zn		22,0	26	7,0	11
gęstość	g/cm ³	1,403	1,402	1,403	1,403
pH		5,8	5,7	5,8	5,6

Roztwory APP charakteryzowały się zieloną barwą, przy czym jej odcień był zróżnicowany. Ciecze oznaczone jako APP 1 oraz APP 2 cechowały się wyraźnie ciemniejszą zieloną barwą w stosunku do roztworów APP 3 oraz APP 4. Różnica w kolorze mogła wynikać z obecności w wyjściowym ekstrakcyjnym kwasie fosforowym, użytym do wytworzenia APP 3 oraz APP 4, pozostałości preparatu stosowanego do usunięcia kadmu (ACCOPHOS®800).

Wykonawca prac dokonał również analizy zawartości poszczególnych form fosforanów(V) w przygotowanych roztworach APP. Stwierdzono w nich występowanie znacznych ilości fosforanów(V) skondensowanych w formie pirofosforanów. Stanowiły one od 34,11% do 40,79% wyżej skondensowanych form. W przypadku tripolifosforanów, ich udział wahał się pomiędzy 20,92% a 25,55%. Polifosforany wyższe, w poszczególnych roztworach, stanowiły od 15,27% do 27,30%. Wyniki z wykonanych badań przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Udział poszczególnych form fosforanów(V) w próbkach APP

Forma fosforanów(V)	Udział. %			
	APP 1	APP 2	APP 3	APP 4
ortofosforany	17,25	22,18	14,26	16,87
pirofosforany	40,79	41,62	34,11	35,54
tripolifosforany	23,13	20,92	24,33	25,55
fosforany wyższe	18,83	15,27	27,30	22,04
łącznie polifosforany	82,75	77,81	85,74	83,13

11.4. Nawozy płynne na bazie fosforanów skondensowanych

11.4.1. Roztwory o niskiej zawartości fosforu z mikroelementami

Roztwory polifosforanu(V) amonu, stanowią tzw. ciecze bazowe, które mogą być wykorzystywane do przygotowania nawozów płynnych z mikroelementami, jednakże wprowadzenie dodatkowych składników do układu może wiązać się z wytrącaniem z nich soli [79, 116, 163].

Do przygotowania nawozów płynnych na bazie fosforanów skondensowanych wykorzystano APP wytworzone we wcześniejszym etapie badań (pkt. 11.3.1.). W tabeli 24 zestawiono skład wymieszanych ze sobą roztworów APP w zależności od fosforytu wykorzystanego do otrzymania EKF.

Tabela 24. Skład uśrednionych roztworów APP wytworzonych w skali laboratoryjnej

Nr.	Nazwa roztworu	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			Udział polifosforanów(V), %	Zawartość azotu, % mas.
		Całkowite	Orto-	Poli-		
1	Uśrednione APP Maroko 3	35,15	14,08	21,07	59,94	9,83
2	Uśrednione APP Izrael	35,28	9,72	25,56	72,34	9,65

Uśrednione roztwory APP, charakteryzowały się zbliżoną zawartością fosforanów(V) całkowitych oraz azotu. Zawartość ortofosforanów(V) w uśrednionym nawozie APP Maroko 3, była 1,4 razy wyższa, co przełożyło się na ok. 1,4 razy niższy w nim udział polifosforanów(V). Było to bezpośrednio związane ze składem poszczególnych roztworów APP przed zmieszaniem (tabela 21).

W pierwszej kolejności przygotowane zostały nawozy o zawartości całkowitej fosforanów(V) na poziomie ok. 3% mas. P₂O₅ w oparciu o założenia przedstawione w tabeli 8 (pkt. 10.4.1). Ponadto założono, że azot w dwóch nawozach (NP_{Maroko3} o pH=4,5 oraz 6,0) będzie na poziomie wynikającym tylko z jego zawartości w wyjściowym roztworze APP, tzn 0,84% mas. W pozostałych cieczach, w których azot uzupełniano mocznikiem, jego zawartość powinna wynieść 11% mas. Przyjęto, że zawartość potasu zarówno w NPK_{Maroko3} jak i NPK_{Izrael} powinna być na poziomie 6% mas. K₂O, przy czym do roztworów z APP Maroko 3 wprowadzano go w postaci K₂SO₄ a do APP Izrael jako KCl. Założono również, że we wszystkich nawozach na

bazie APP Maroko 3, stężenie miedzi i manganu wyniesie ok. 200 ppm, a cynku ok. 100 ppm. W roztworach wytworzonych z APP Izrael, zawartość mikroelementów miała być już nieco wyższa – 400 ppm dla Cu i Mn odpowiednio oraz 200 ppm dla Zn. Działanie to miało na celu wstępne określenie wpływu dodatku mikroelementów, potasu (w postaci siarczanu(VI) potasu lub chlorku potasu) oraz obecności mocznika w niektórych roztworach, na właściwości fizykochemiczne wszystkich nawozów płynnych, tzn. na ewentualne wytrącanie się w nich fazy stałej w czasie magazynowania oraz na zawartość polifosforanów(V).

Składy nawozów płynnych NP i NPK z dodatkiem mikroelementów do przygotowania, których wykorzystano uśrednione roztwory APP przedstawiono w tabeli 25. Zawartość azotu oraz fosforu we wszystkich nawozach na bazie APP Maroko 3 oraz APP Izrael była zbliżona do założonej (ppkt. 10.4.1, tabela 8) Stężenie potasu było na nieco niższym poziomie niż pierwotnie założono (6% mas. K_2O), przy czym w roztworach, w których zawarty był chlorek potasu osiągnięto wyższe stężenie tego składnika (4,39% mas. w $NPK_{Izrael}+mocznik$ pH=6). W roztworach NPK na bazie APP Maroko 3, stężenie potasu wyniosło 3,77% mas. K_2O ($NPK_{Maroko3}+mocznik$ o pH=4,5) oraz 3,61% mas. K_2O ($NPK_{Maroko3}+mocznik$ o pH=6).

Zawartość wprowadzonych mikroelementów w niektórych odbiegała od założeń. W prawie wszystkich nawozach otrzymanych z APP Maroko 3 z wyjątkiem $NPK_{Maroko3} + mocznik$, zawartość miedzi wynosiła 214-239 ppm, (założono ok. 200 ppm). W nawozie $NPK_{Maroko3} + mocznik$ uzyskano nieco niższą zawartość tego pierwiastka na poziomie 191 ppm. Z kolei w nawozach na bazie APP Izrael, stężenie Cu przekroczyło jej założoną zawartość (400 ppm) i było powyżej 440 ppm. Stężenie cynku w prawie wszystkich roztworach, przekroczyło założoną wartość (100 ppm dla APP Maroko 3 oraz 200 ppm dla APP Izrael). Jedynie w $NPK_{Maroko3}+mocznik$ o pH=4,5 uzyskano zbliżoną zawartość Zn. W pozostałych cieczach otrzymanych z APP Maroko 3, stężenie cynku wynosiło ok. 200 ppm. W roztworach przygotowanych z APP Izrael, zawartość tego pierwiastka znacznie przekroczyło założone wartości (200 ppm) i wyniosła ponad 300 ppm. Wyższa zawartość miedzi oraz cynku, może wynikać z obecności tych pierwiastków w bazowych roztworach APP. W przypadku manganu(II), jego oznaczona zawartość również odbiegała od założonej w niektórych roztworach. Zawartość tego pierwiastka w roztworach na bazie APP Maroko 3 do poziomu 200 ppm uzyskano dla roztworów $NP_{Maroko3} +mocznik$ pH=4,5 oraz 6,0 (243 ppm oraz 196 ppm odpowiednio) a także $NPK_{Maroko3}+mocznik$ o pH=6,0 (228 ppm). W pozostałych cieczach przygotowanych z APP Maroko 3, stężenie Mn(II) było poniżej 180 ppm. W żadnym z nawozów wytworzonych z APP Izrael nie udało się osiągnąć stężenia Mn(II) powyżej 250 ppm (założono 400 ppm).

Oczekiwany stosunek molowy polifosforanów(V) przeliczonych na pirofosforany do sumy wprowadzonych mikroelementów (Cu(II), Zn, Mn(II)), w badanych roztworach powinien wynieść od ok.17 do ok. 10. W roztworach rzeczywistych oceniono, że stosunek molowy wyniósł 19,0 do 9,6. Im wyższa była wartość stosunku molowego, tym mniejsze było rzeczywiste stężenie wprowadzanych mikroelementów. Zaobserwowano, że w nawozach na bazie APP Izrael, wartości oczekiwanego i rzeczywistego stosunku molowego były do siebie zbliżone. W przypadku NPK_{Izrael} + mocznik o pH=6, wartość rzeczywista stosunku molowego czynnika kompleksującego do sumy Zn, Cu(II) oraz Mn(II) wynosiła 9,56 (oczekiwano 9,66). Niewielką różnicę stosunku molowego obserwowano także w roztworze NP_{Izrael} + mocznik pH=6, gdzie oczekiwano stosunku molowego rzędu 9,44 a w rzeczywistości był on na poziomie 9,9. Świadczy o tym, że sumaryczna ilość mikroelementów oznaczona w roztworze była mniejsza od założonej. W prawie wszystkich cieczach z wyjątkiem NPK_{Maroko3}+mocznik o pH=4,5, rzeczywista wartość stosunku molowego była na mniejszym poziomie i wynosiła 13,86 do 12,03. Było to efektem, oznaczenia w tych roztworach większej sumarycznej ilości mikroelementów niż pierwotnie przyjęto. W przypadku nawozu NPK_{Maroko3}+mocznik o pH=4,5, rzeczywisty stosunek molowy, był wyższy od oczekiwanego i wyniósł 18,99. Nawóz ten cechował się najniższą zawartością polifosforanów(V), co mogło ograniczyć możliwość wprowadzenia większej ilości mikroskładników. Można przypuszczać, że obecne w tym roztworze wyżej skondensowane fosforany(V) osiągnęły maksymalną możliwość sekwestracji mikroelementów, przez co pomimo wprowadzenia takiej samej ilości Cu(II), Zn i Mn(II) jak w pozostałych przypadkach, oznaczono ich mniejszą sumaryczną ilość.

Należy jednak zaznaczyć, że w powyższych rozważaniach nie wzięto pod uwagę zawartości głównych zanieczyszczeń obecnych w wyjściowych EKF (tabela 6). W związku z tym w tabeli 21, zamieszczono obliczone teoretyczne zawartości jonów Fe, Al i Mg, które powinny być obecne w roztworach NP i NPK zamieszczonych w tabeli 25, przy czym odniesiono się do wartości średnich charakteryzujących ich skład. Na podstawie wykonanych obliczeń stwierdzono, że stosunek molowy $P_4O_7^{2-}$ do sumy wymienionych jonów metali wynosił ok. 4. W odniesieniu tylko do wprowadzonych mikroelementów był on znacznie wyższy i przyjmował wartości ok. 13 (APP Maroko 3) i ok. 10 (APP Izrael).

W związku powyższym, aby uzyskać klarowne w trakcie preparatyki i stabilne w czasie magazynowania nawozy NP lub NPK o zawartościach mikroelementów podanych w tabeli 25, przy całkowitej zawartości fosforanów(V) ok. 3% mas. P_2O_5 i polifosforanów(V) ok. 2% mas. P_2O_5 , należy zachować stosunek molowy czynnika kompleksującego (pirofosforanu) do sumy kationów sekwestrowanych minimum ok. 4. W związku z tym konieczne jest określenie zawartości kationów wielowartościowych w wykorzystywanym do preparatyki nawozów płynnych roztworze APP otrzymanym na bazie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

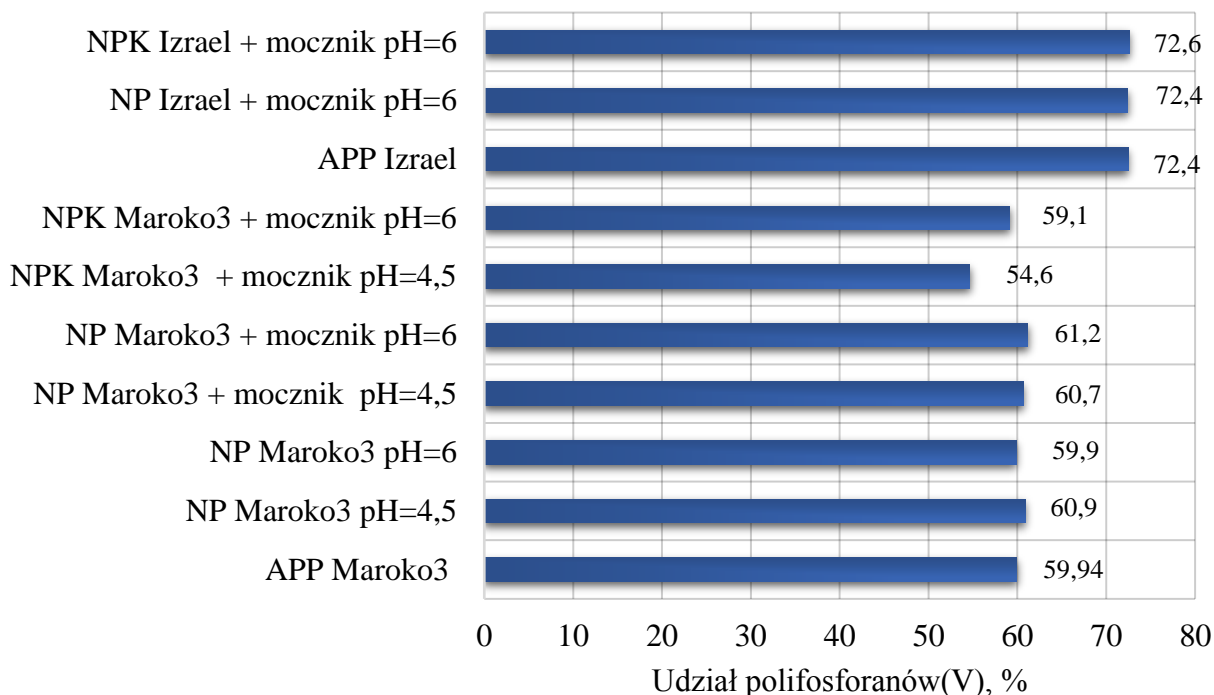
Tabela 25. Skład otrzymanych roztworów NP i NPK z mikroelementami

Lp.	Nazwa roztworu	pH	N, % mas.	P ₂ O ₅ , % mas.			K ₂ O, % mas.	Zn	Cu(II)	Mn(II)	Stosunek molowy P ₂ O ₇ ⁴⁻ / Σ Zn, Cu(II), Mn(II)	
				całkowite	orto	poli					ppm	
1	NP _{Maroko3}	4,5	0,8	2,99	1,17	1,82	0	174	214	177	15,42	13,86
2	NP _{Maroko3}	6,0	0,72	2,99	1,20	1,79	0	229	227	130	15,16	13,36
3	NP _{Maroko3} + mocznik	4,5	10,95	3,23	1,26	1,96	0	211	233	243	16,60	12,20
4	NP _{Maroko3} + mocznik	6,0	10,97	2,86	1,11	1,75	0	199	231	196	14,82	12,03
5	NPK _{Maroko3} + mocznik	4,5	10,92	3,13	1,42	1,71	3,77	85	191	112	14,48	18,99
6	NPK _{Maroko3} + mocznik	6,0	11,55	3,35	1,37	1,98	3,61	220	239	228	16,77	12,37
7	NP _{Izrael} + mocznik	6,0	10,77	3,08	0,85	2,23	0	320	494	176	9,44	9,90
8	NPK _{Izrael} + mocznik	6,0	11,31	3,14	0,85	2,28	4,39	348	447	244	9,66	9,56

Tabela 26. Średni skład chemiczny roztworów na bazie APP Maroko 3 oraz APP Izrael

Lp.	Nazwa roztworu	P ₂ O ₅ ,% mas.			Zn	Cu(II)	Mn(II)	Fe	Mg	Al	Stosunek molowy P ₂ O ₇ ⁴⁻ / ΣZn, Cu(II), Mn(II), Fe, Mg, Al
		całkowite	orto	poli	ppm						
1	NP i NPK z mikroelementami na bazie APP Maroko 3	3,1	1,26	1,84	186	223	181	482	155	185	4,10
2	NP i NPK z mikroelementami na bazie APP Izrael	3,1	0,9	2,3	334	471	210	491	298	103	3,86

Na rysunku 25 przedstawiono udział polifosforanów(V) w poszczególnych nawozach z dodatkiem mikroelementów. Udział ich, kształtował się na zbliżonym poziomie jak w wyjściowych roztworach APP. Na tej podstawie można wnioskować, iż w trakcie przygotowywania roztworów nie zachodził proces hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V).



Rysunek 25. Udział polifosforanów(V) w nawozach z mikroelementami o niskiej zawartości fosforu otrzymanych z APP Maroko 3 oraz APP Izrael

Obserwując, udział polifosforanów(V) oraz wartość uzyskanego rzeczywistego stosunku molowego czynnika kompleksującego do sumy mikroelementów w poszczególnych roztworach, można stwierdzić, że różnica pomiędzy nawozami otrzymanymi z wyjściowego EKF wytworzonego z fosforytu Maroko 3 i Izrael była widoczna. W nawozach płynnych przygotowanych z EKF wyprodukowanego z fosforytu Maroko 3, zawartość polifosforanów(V) była znacznie niższa. Ten wyjściowy kwas cechował się wyższą zawartością zanieczyszczeń wyrażoną jako MER* wynoszącą ok. 3,37%. W konsekwencji, roztwory NP i NPK przygotowane z APP Maroko 3, charakteryzowały się niższą zawartością polifosforanów(V), co przyczyniło się do skompleksowania mniejszej ilości wprowadzanych mikroelementów (roztwór NPK_{Maroko3+mocznik} o pH=4,5).

11.4.2. Roztwory o wysokiej zawartości fosforu z dodatkiem mikroelementów

W celu określenia zdolności wytworzonych polifosforanów(V) do kompleksowania mikroelementów w roztworach o wysokiej zawartości fosforanów(V), do APP 1, APP 2, APP 3 oraz APP 4 wprowadzano pojedynczo Zn, Cu lub Mn w postaci siarczanów(VI). Założone składy roztworów przedstawiono w tabeli 9 i 10 (pkt. 10.4.2.1). Do przygotowania nawozów wykorzystano APP 1, APP2 oraz APP 3, które różniły się między sobą udziałem polifosforanów(V) (tabela 22). Założona zawartość fosforanów(V) całkowitych w roztworach NP z pojedynczymi dodatkami mikroelementów wyniosła 25-30% mas. P_2O_5 , a azotu 8-10% mas. Zgodnie z wytycznymi stężenie cynku w roztworach APP+Zn miało wynieść 1-3% mas. Zn, w nawozach APP+Cu zawartość miedzi planowano otrzymać na poziomie 1,6-2,4% mas, Cu a w mieszaninach APP+Mn stężenie manganu(II) powinno wynosić 0,2-0,6% mas. Mn.

W tabeli 27 przedstawiono skład mieszanin otrzymanych po dodaniu do roztworów APP $ZnSO_4$. Roztwory charakteryzowały się zawartością fosforanów(V) całkowitych w zakresie ok. 24-32% mas. P_2O_5 , azotu ok. 8-10% mas. N oraz cynku w zakresie od 0,47-1,82 % mas. Zn. Udział w nich polifosforanów(V) wynosił od 67,6% do 78,6%. W zależności od ilości wprowadzanego $ZnSO_4$, pH roztworów nieznacznie malało i finalnie wynosiło od 5,06 do 5,55. Stężenie zanieczyszczeń wprowadzonych z APP w przeliczeniu na Fe_2O_3 , Al_2O_3 oraz MgO było na niskim poziomie, indeksy MER oraz MER* nie przekroczyły 1%.

Zaobserwowano, że w niektórych roztworach bezpośrednio po ich wytworzeniu wytrącały się osady. Na ogół były to ciecze, w których założone stężenie Zn miałyby być na poziomie ok. 2,7-3 % mas. Zn (tabela 9, Lp. 1, 5-6, 10-11). W takich mieszaninach, po wcześniejszym oddzieleniu osadów, oznaczano znacznie niższe stężenie cynku od założonego. Przykładowo w APP+Zn(5) stężenie Zn miało wynosić 3% mas., podczas gdy w rzeczywistości oznaczono tylko 0,47% mas. Zn. Z kolei w nawozach, do których dodano nieco mniejsze ilości cynku (oczekiwane stężenie Zn miałyby być na poziomie ok. 1,9-2% mas. Zn, Lp.2, 7, 12; tabela 10) osady nie wytrącały się bezpośrednio po przygotowaniu roztworów, lecz dopiero po ok. 3 tygodniach magazynowania. W pozostałych roztworach, w których oznaczona zawartość Zn była zbliżona do założonej, nie obserwowano wytrącania się osadów (rysunek 26).

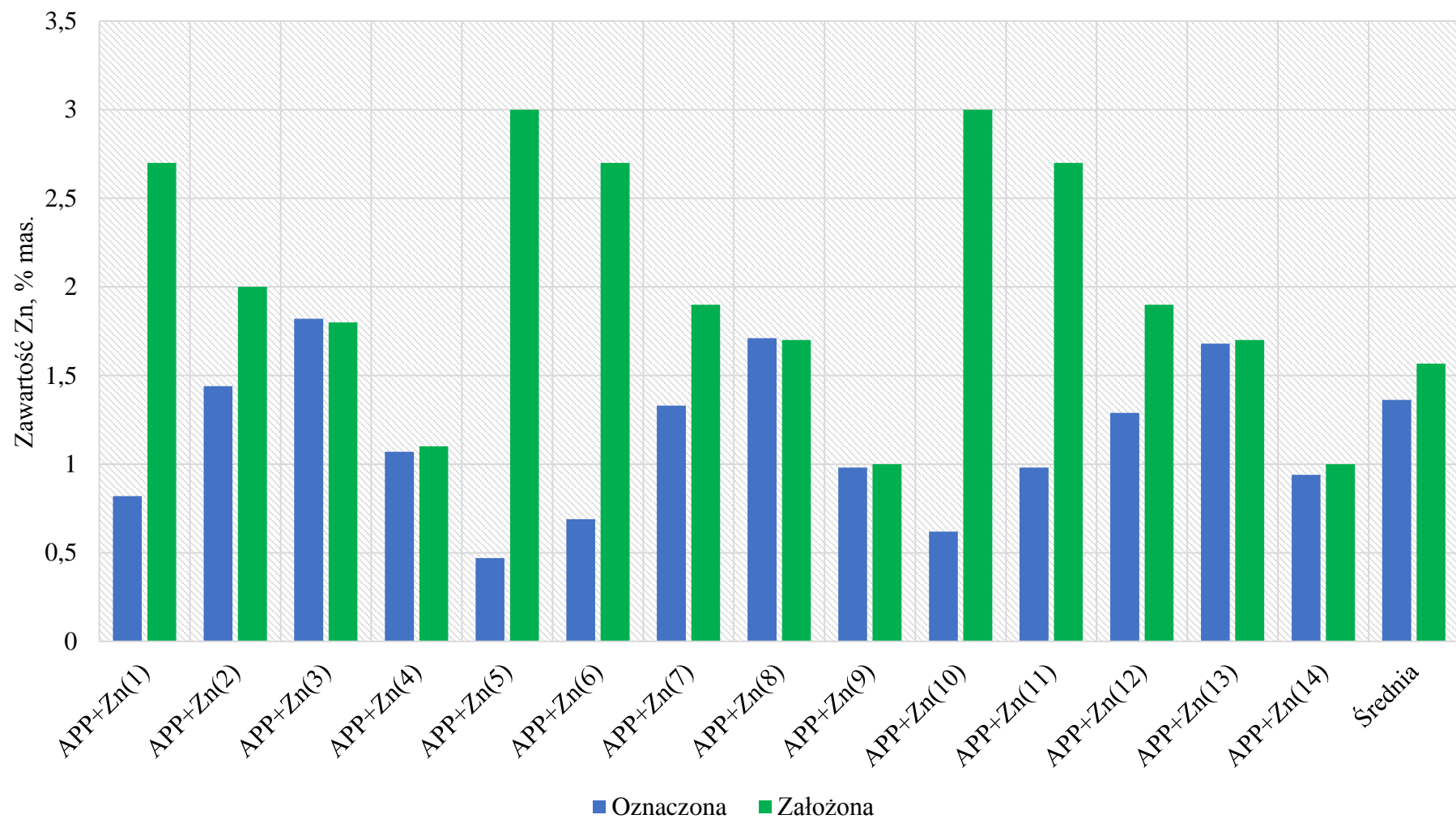
Tabela 27. Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych z cynkiem wprowadzanym w postaci ZnSO₄ w dniu ich wytworzenia

Lp.	Nazwa roztworu	Zawartość fosforanów(V), [% mas. P ₂ O ₅]			udział poli, %	N	Zn.	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	pH
		Całkowite	Orto-	Poli-							
1	APP+Zn(1) ¹⁾	24,63	7,38	17,25	70,03	7,9	0,82	0,051	0,069	0,090	5,06
2	APP+Zn(2) ²⁾	26,52	7,21	19,31	72,82	8,4	1,44	0,054	0,074	0,097	5,07
3	APP+Zn(3)	28,73	7,00	21,73	75,64	8,9	1,82	0,058	0,082	0,110	5,27
4	APP+Zn(4)	32,15	6,88	25,27	78,60	9,4	1,07	0,065	0,091	0,121	5,48
5	APP+Zn(5) ¹⁾	24,12	7,81	16,31	67,62	7,8	0,47	0,042	0,063	0,083	5,1
6	APP+Zn(6) ¹⁾	26,81	7,52	19,29	71,95	8,3	0,69	0,044	0,069	0,092	5,15
7	APP+Zn(7) ²⁾	27,69	7,37	20,32	73,38	8,6	1,33	0,047	0,071	0,096	5,31
8	APP+Zn(8)	28,45	7,29	21,16	74,38	8,91	1,71	0,048	0,075	0,098	5,38
9	APP+Zn(9)	32,1	7,18	24,92	77,63	9,52	0,98	0,055	0,083	0,110	5,55
10	APP+Zn(10) ¹⁾	26,76	8,62	18,14	67,78	8,42	0,62	0,046	0,059	0,099	5,08
11	APP+Zn(11) ¹⁾	27,23	8,51	18,72	68,75	8,6	0,98	0,049	0,066	0,105	5,12
12	APP+Zn(12) ²⁾	28,98	8,44	20,54	70,88	8,88	1,29	0,052	0,072	0,112	5,22
13	APP+Zn(13)	31,21	8,37	22,84	73,18	8,96	1,68	0,053	0,077	0,121	5,31
14	APP+Zn(14)	31,72	8,20	23,52	74,15	9,4	0,94	0,059	0,083	0,133	5,38
Średnia ³⁾		29,73	7,55	22,18	75,52	8,99	1,36	0,05	0,08	0,11	5,33

¹⁾osad w roztworze bezpośrednio po jego przygotowaniu

²⁾osad po około 3 tygodniach magazynowania

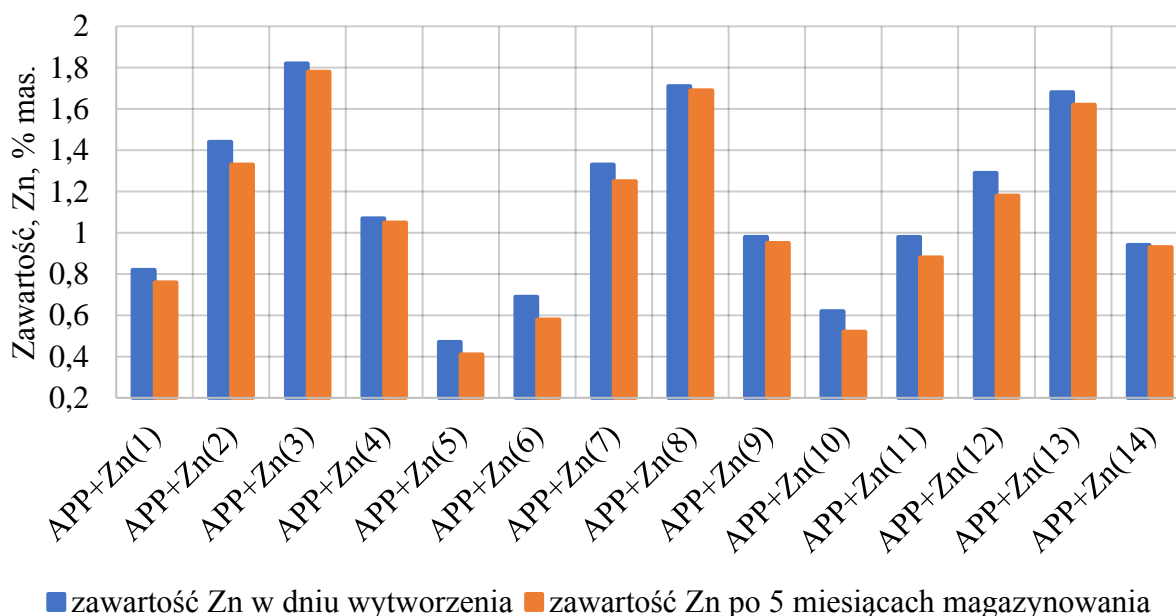
³⁾średnia nie uwzględnia roztworów, z których wytrącały się zanieczyszczenia bezpośrednio po ich przygotowaniu



Rysunek 26. Porównanie oczekiwanej i oznaczonej zawartości cynku w roztworach APP z dodatkiem cynku

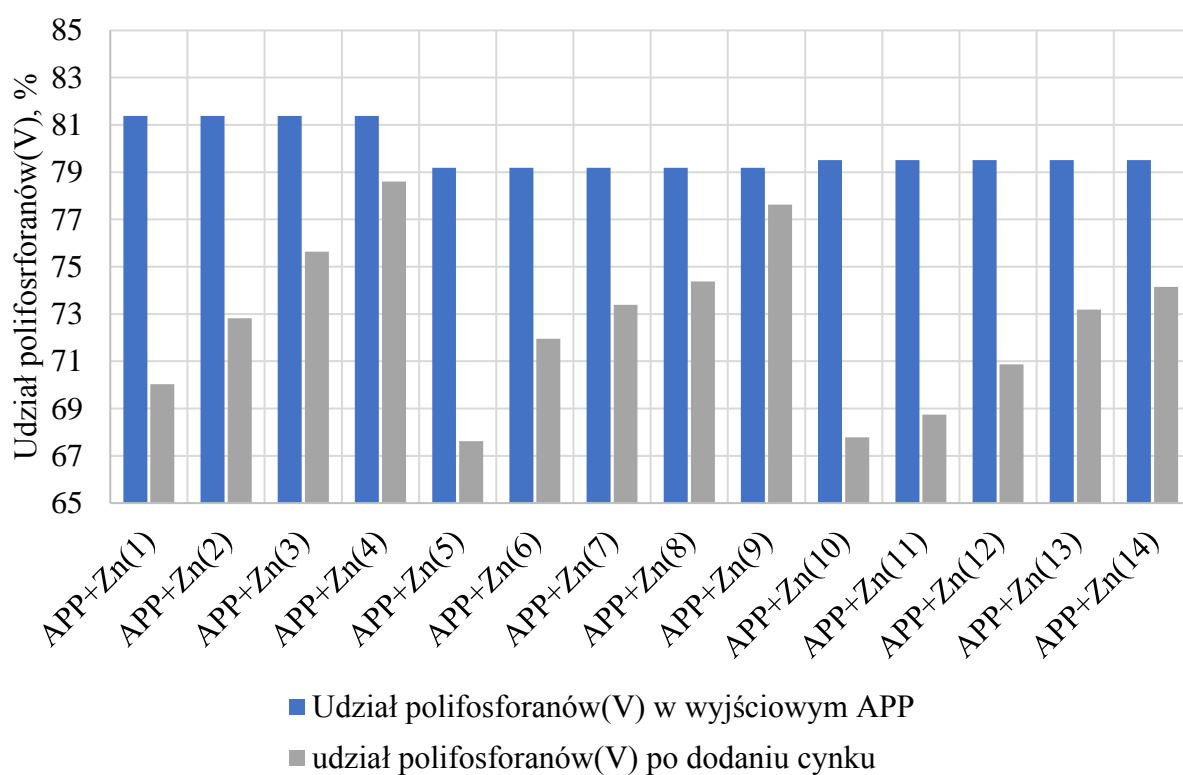
Dane literaturowe wskazują, że w przypadku wprowadzenia $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ do roztworu APP otrzymanego z kwasu odczynnikowego, możliwe jest osiągnięcie stężenia Zn na poziomie 1,3-2% mas. Zn [116, 127, 163]. Można było przypuszczać, że APP otrzymany z EKF, który niesie ze sobą pewną ilość zanieczyszczeń nie będzie tak dobrze sekwestrował mikroelementów jak APP wytworzone z kwasu o czystości odczynnikowej. Jednakże wykorzystując EKF, który zawierał niewielką ilość zanieczyszczeń możliwe było wytworzenie polifosforanu(V) amonu, pozwalającego na wprowadzenie znacznych ilości cynku. W roztworze APP+Zn(3) udało się uzyskać maksymalne stężenie cynku na poziomie 1,82% mas. Zn. Analizując oczekiwaną i oznaczoną zawartość cynku stwierdzono, że maksymalne stężenie cynku na poziomie 1,68-1,82% mas. Zn, można uzyskać przy stężeniu polifosforanów(V) w roztworze wynoszącym ok. 22-23% mas. P_2O_5 . Biorąc pod uwagę średnie zawartości poszczególnych składników w roztworach, z których nie wytrącały się osady bezpośrednio po ich wytworzeniu oceniono, że przy średnim stężeniu polifosforanów(V) wynoszącym ok. 30% mas. P_2O_5 oraz 22 % mas. P_2O_5 możliwe jest uzyskanie nawozu NP 9-30 o zawartości cynku rzędu 1,36% mas. Zn.

Po upływie około 5 miesięcy magazynowania roztworów APP+Zn, ponownie oznaczono w nich zawartość cynku. Stwierdzono, że różnica pomiędzy stężeniem cynku w dniu wytworzenia a po upływie 5 miesięcy magazynowania wynosiła od 7% do 16% w odniesieniu do roztworów, z których wytrąciły się osady oraz 1-3% dla cieczy w których nie zaobserwowano krystalizacji soli (rysunek 27).



Rysunek 27. Porównanie zawartości cynku w dniu wytworzenia roztworów APP+Zn oraz po 5 miesiącach magazynowania

Analizując wpływ dodatku $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ na udział polifosforanów(V) w otrzymanych nawozach APP+Zn, spostrzeżono, że wraz z założonym wzrostem stężenia Zn, malał w nich udział polifosforanów(V). Spadek udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V) wyniósł od 10,8 p.p do 11,7 p.p. w przypadku roztworów, do których dodano największe ilości $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ciecze, w których wytrącały się osady). Z kolei w roztworach, do których dodano niemal 2,5-krotnie mniej $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ udział polifosforanów(V) zmienił się nieznacznie, obniżając się o ok. 1,6-2,8 p.p. (rysunek 28). Hydroliza wyżej skondensowanych fosforanów(V) mogła być spowodowana dodatkiem $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, gdyż największy ubytek polifosforanów(V) obserwowano w roztworach, do których wprowadzano najwyższe ilości cynku (założone stężenie cynku 2,7-3% mas.). Przypuszcza się, że w roztworach tych osad wytrącał się w postaci $Zn_2P_2O_7$.



Rysunek 28. Wpływ dodatku $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ na udział polifosforanów(V) w analizowanych roztworach

W tabeli 28 przedstawiono stosunek molowy polifosforanów(V) przeliczonych na pirofosforany do cynku, a także sumy Zn, Mg, Al, Fe w poszczególnych roztworach nawozowych bezpośrednio po ich przygotowaniu oraz po upływie ok. 5 miesięcy. Przyjęty w obliczeniach sposób wynikał z najwyższego udziału pirofosforanów wśród różnych form fosforanów(V) skondensowanych w wykorzystywanych roztworach APP.

Tabela 28. Stosunek molowy pirofosforanów do Zn oraz Σ Zn, Al, Mg, Fe w roztworach APP+Zn

Lp.	Nazwa roztworu	Założona wartość stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Zn$	Stosunek molowy w dniu wytworzenia		Stosunek molowy po 5 miesiącach magazynowania	
			$P_2O_7^{4-}/Zn$	$P_2O_7^{4-}/\Sigma$ Zn, Al, Mg, Fe	$P_2O_7^{4-}/Zn$	$P_2O_7^{4-}/\Sigma$ Zn, Al, Mg, Fe
1	APP+Zn(1) ¹⁾	2,9	9,7	7,4	8,8	6,6
2	APP+Zn(2) ²⁾	4,4	6,2	5,2	4,9	4,1
3	APP+Zn(3)	5,6	5,5	4,7	5,0	4,3
4	APP+Zn(4)	10,6	10,9	8,3	10,1	7,7
5	APP+Zn(5) ¹⁾	2,5	16,0	10,8	15,1	9,7
6	APP+Zn(6) ¹⁾	3,3	12,9	9,5	12,9	9,1
7	APP+Zn(7) ²⁾	4,9	7,0	5,9	5,2	4,4
8	APP+Zn(8)	5,7	5,7	4,9	5,2	4,5
9	APP+Zn(9)	11,5	11,7	9,0	11,0	8,4
10	APP+Zn(10) ¹⁾	2,8	13,5	9,8	13,4	9,2
11	APP+Zn(11) ¹⁾	3,2	8,8	7,0	8,3	6,4
12	APP+Zn(12) ²⁾	5,0	7,3	6,0	5,7	4,6
13	APP+Zn(13)	6,2	6,3	5,3	5,9	5,0
14	APP+Zn(14)	10,8	11,5	8,6	10,6	7,9

¹⁾osad w roztworze bezpośrednio po jego przygotowaniu

²⁾osad po około 3 tygodniach magazynowania

Według założeń określonych w tabeli 9, stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementów powinien wynosić od 11,15 do 2,8, jednakże w roztworach, w których obserwowano powstawanie osadów nie udało się uzyskać niskich wartości stosunku molowego. W cieczach bezpośrednio po wytworzeniu stosunek molowy pirofosforanów do Zn wynosił od 16,0 do 5,5. W przypadku sumy Zn, Al, Mg, oraz Fe omawiany parametr był mniejszy i wahał się od 10 do 4,7. W cieczach po upływie 5 miesięcy, stosunek molowy zarówno pirofosforanów do cynku jak i sumy Zn, Mg, Al, Fe obniżył się. Było to związane z zachodzącą hydrolizą polifosforanów(V) w trakcie magazynowania. Najniższy stosunek molowy czynnika kompleksującego do Zn uzyskano w roztworach APP+Zn(3) oraz APP+Zn(8) i był on równy 5,5 oraz 5,7 odpowiednio. Biorąc pod uwagę dodatkowo zawartość Al, Mg, Fe stosunek molowy obniżył się do 4,7 dla APP+Zn(3) oraz 4,9 dla APP+Zn(8). Najwyższy stosunek molowy $P_2O_7^{4-}$

do cynku jak i sumy Zn, Al, Fe, Mg uzyskano dla roztworu APP+Zn(5) i wynosił on odpowiednio 16,0 oraz 10,8. Była kompozycja nawozowa, w której oznaczono najniższe stężenie cynku (0,47% mas. Zn). Ponadto, w nawozie tym obserwowano wytrącanie się osadów bezpośrednio po jego wytworzeniu. Największe różnice po ok. 5 miesiącach magazynowania w wartości stosunku molowego pirofosforanów do Zn jak i sumy Zn, Al, Fe, Mg wykazano dla roztworów APP+Zn(2), APP+Zn(7) oraz APP+Zn(12). Zmiany te wyniosły od 21,1% do 29,7%. Były to cieczy w których osady wytrącały się po około 3 tygodniach magazynowania. W roztworach tych zidentyfikowano również największą różnicę zawartości cynku bezpośrednio po wytworzeniu oraz po ok. 5 miesiącach przechowywania. W przypadku roztworów, do których wprowadzono najmniejsze ilości cynku, stosunek molowy czynnika kompleksującego do Zn oraz sumy Zn, Mg, Al, Fe praktycznie nie uległ zmianie po ok. 5 miesiącach.

Aby uzyskać klarowne w trakcie preparatyki i stabilne w czasie magazynowania nawozy NP o wysokiej zawartości cynku rzędu 1,7-1,8% mas., przy całkowitej zawartości fosforanów(V) ok. 28% mas. P_2O_5 i polifosforanów(V) ok. 22% mas. P_2O_5 , należy zachować stosunek molowy czynnika kompleksującego(pirofosforanu) do tego mikroelementu od 5,5 do 6,3 jak w roztworach APP+Zn(3), APP+Zn(8) oraz APP+Zn(13). W przypadku założenia stosunku molowego poniżej 5,0 należy się spodziewać, że będą wytrącać się osady zarówno bezpośrednio po przygotowaniu jak również w trakcie magazynowania.

W następnym etapie, podjęto działania związane z otrzymywaniem roztworów APP z miedzią, wprowadzając do roztworów $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Tabela 29 przedstawia skład otrzymanych cieczy w dniu ich wytworzenia oraz po oddzieleniu osadów, które wytrąciły się z niektórych roztworów. Zawartość w nich fosforanów(V) całkowitych wynosiła ok.22-28 % mas. P_2O_5 , przy czym stężenie ortofosforanów(V) wahało się w zakresie ok. 6-7% mas. P_2O_5 , stężenie azotu było na poziomie 6,9-8,7 % mas. N, a miedzi wynosiło od 1,69-1,91% mas. Cu. Udział polifosforanów(V) w wytworzonych roztworach APP+Cu był na poziomie ok.70-78%. Wszystkie cieczy charakteryzowały się bardzo niską zawartością zanieczyszczeń wprowadzonych z APP w przeliczeniu na Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz MgO. Podobnie jak w przypadku roztworów z cynkiem indeksy MER oraz MER* nie przekroczyły wartości 1%. Wartość pH poszczególnych roztworów wyniosła od 4,88 do 5,22.

Zauważano, że w kilku nawozach płynnych po około godzinie od ich wytworzenia na dnie naczynka pojawiały się niewielkie ilości osadów. Dotyczyło to cieczy APP+Cu(1), APP+Cu(5), APP+Cu(9), w których oczekiwano stężenia miedzi na poziomie 2,4% mas. Cu (tabela 10 Lp. 1, 5, 9). Po oddzieleniu osadów, w tych nawozach oznaczano zawartość miedzi. Była ona o ok. 30% niższa od założonej. Różnice pomiędzy oczekiwaną a oznaczoną zawartością Cu przedstawiono na rysunku 29.

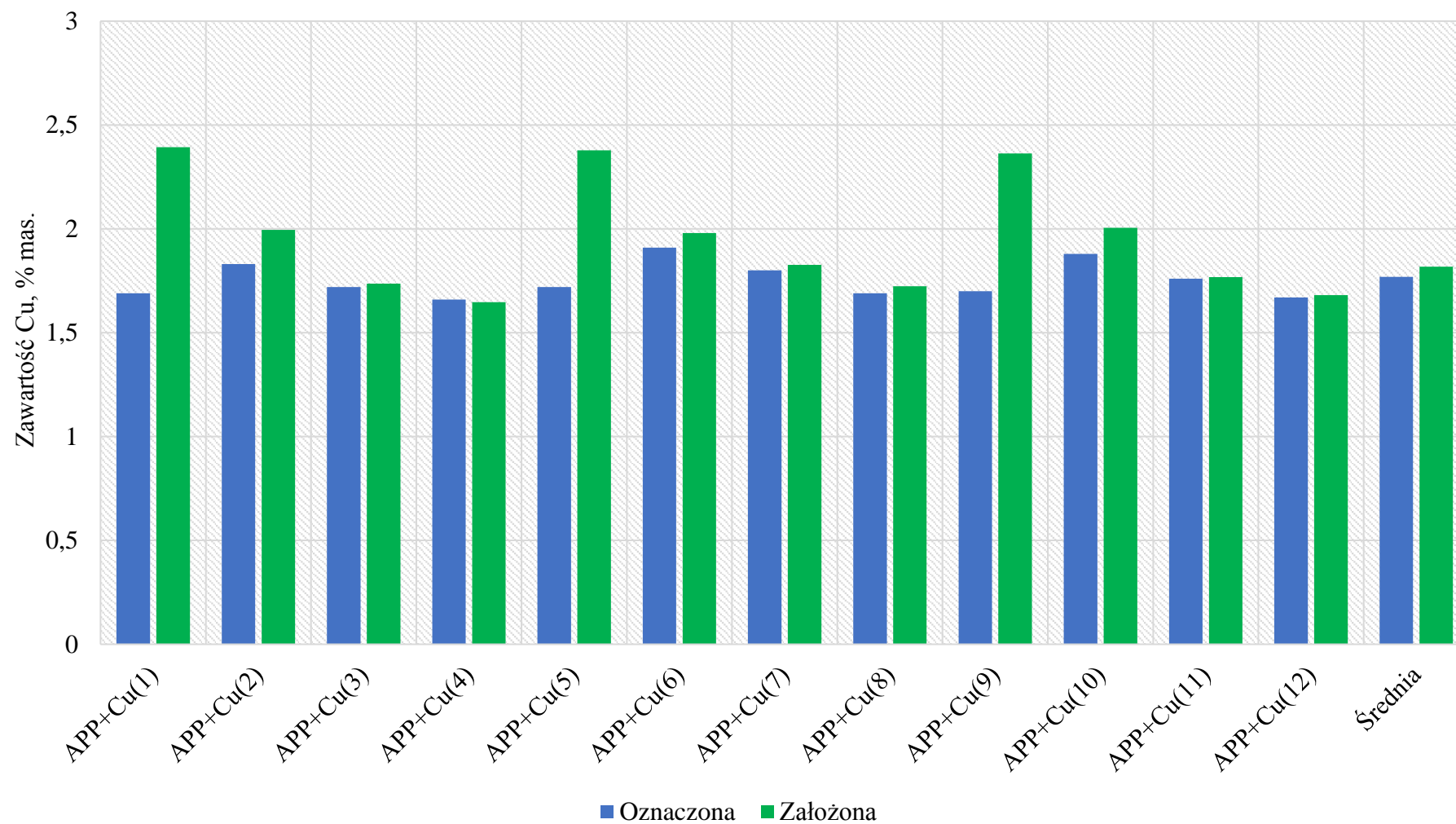
Tabela 29. Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych z miedzią wprowadzoną w postaci CuSO₄ w dniu ich wytworzenia

Lp.	Nazwa roztworu	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			Udział poli, %	N	Cu.	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	pH
		Całkowite	Orto-	Poli-							
1	APP+Cu(1) ¹⁾	22,41	6,78	15,63	69,75	6,9	1,69	0,044	0,055	0,091	4,99
2	APP+Cu(2) ²⁾	23,19	6,32	16,87	72,75	7,8	1,83	0,045	0,059	0,094	5,08
3	APP+Cu(3)	24,85	6,28	18,57	74,73	8,3	1,72	0,049	0,062	0,11	5,19
4	APP+Cu(4)	25,98	5,91	20,07	77,25	8,5	1,66	0,052	0,067	0,115	5,22
5	APP+Cu(5) ¹⁾	22,32	5,96	16,36	73,30	6,8	1,72	0,043	0,057	0,089	4,97
6	APP+Cu(6) ²⁾	23,08	5,91	17,17	74,39	7,4	1,91	0,047	0,061	0,092	5,06
7	APP+Cu(7)	24,63	5,88	18,75	76,13	7,9	1,8	0,051	0,064	0,105	5,12
8	APP+Cu(8)	25,88	5,78	20,10	77,67	8,3	1,69	0,053	0,066	0,111	5,19
9	APP+Cu(9) ¹⁾	23,98	6,78	17,20	71,73	6,92	1,7	0,046	0,054	0,088	4,88
10	APP+Cu(10) ²⁾	24,57	6,62	17,95	73,06	8,1	1,88	0,048	0,059	0,091	5,01
11	APP+Cu(11)	26,76	6,51	20,25	75,67	8,4	1,76	0,052	0,063	0,109	5,08
12	APP+Cu(12)	28,12	6,35	21,77	77,42	8,7	1,67	0,057	0,066	0,118	5,12
Średnia ³⁾		25,23	6,17	19,06	75,53	8,16	1,77	0,05	0,06	0,11	5,12

¹⁾niewielkie ilości osadu po ok. 1 godzinie od przygotowania roztworu

²⁾osad po około 2 tygodniach magazynowania

³⁾średnia nie uwzględnia roztworów, z których wytrącały się zanieczyszczenia bezpośrednio po ich przygotowaniu

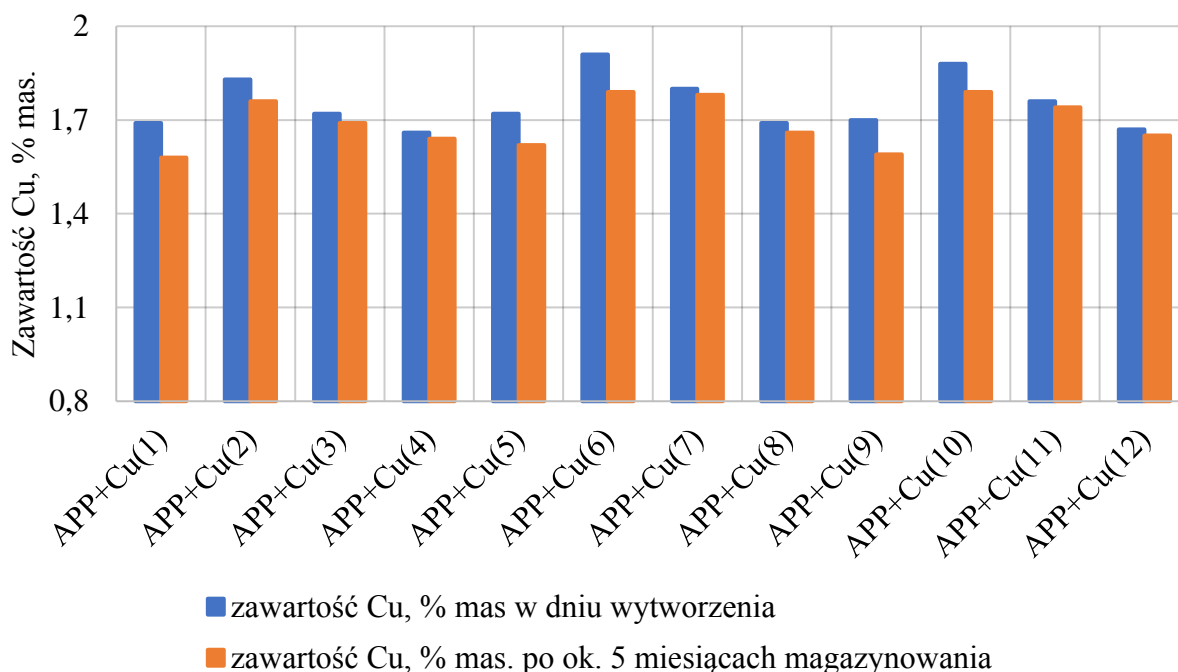


Rysunek 29. Porównanie oczekiwanej i oznaczonej zawartości miedzi w roztworach APP z dodatkiem miedzi

Roztwory, z których nie wytrąciły się osady cechowały się wysoką zawartością miedzi, wyższą o ok. 14-20% w stosunku do danych podawanych w literaturze. Jest to prawdopodobnie związane z tym, że APP wykorzystane do przygotowania roztworów opisanych w tabeli poniżej, cechowało się wyższym udziałem polifosforanów(V) tj. na poziomie ok. 79-81% podczas gdy w badaniach A. V. Slack i innych wykorzystano roztwory o udziale polifosforanów(V) wynoszącym ok. 70% [127]. Rozpatrując oczekiwaną i oznaczoną zawartość miedzi zaobserwowano, że maksymalne stężenie miedzi na poziomie 1,91% mas. Cu, można uzyskać przy stężeniu polifosforanów(V) w roztworze wynoszącym ok. 17,2% mas. P₂O₅.

Analizując, średnie zawartości miedzi w roztworach (tabela 29), oceniono, że dla stężenia polifosforanów(V) wynoszącego ok.19% mas. P₂O₅ istnieje możliwość uzyskania w roztworze zawartości Cu na poziomie 1,77% mas. Cu.

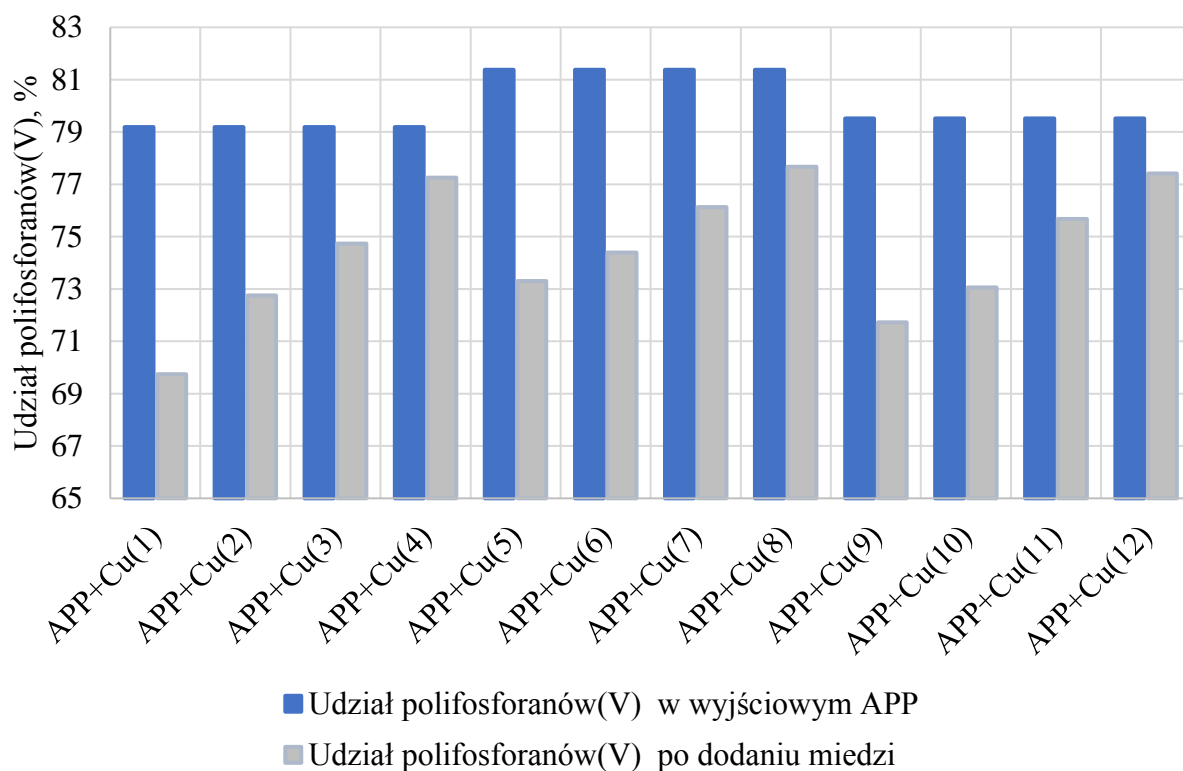
Po około 5 miesiącach od wytworzenia omawianych cieczy, ponownie oznaczono stężenie miedzi. Odnotowano, że różnica pomiędzy zawartością miedzi w roztworach, w których wytrąciły się osady wynosiła od 3,8% do 6,5% w stosunku do stężenia tego pierwiastka w dniu przygotowania danego nawozu. Dla cieczy bez osadów różnica pomiędzy stężeniami miedzi w dniu wytworzenia oraz po upływie 5 miesięcy wyniosła maks. 1,78% (rysunek 30)



Rysunek 30. Porównanie zawartości miedzi w dniu wytworzenia roztworów oraz po 5 miesiącach magazynowania

Rozpatrując wpływ dodatku CuSO₄·5H₂O na zmianę zawartości polifosforanów(V) w nawozach płynnych na bazie APP+Cu zaobserwowano, że podobnie jak w przypadku dodatku

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, udział polifosforanów(V) malał wraz z rosnącą ilością dodawanego Cu (rysunek 31). W nawozach, w których wytrąciły się osady różnica pomiędzy udziałem polifosforanów(V) w APP wyjściowym oraz APP +Cu wynosiła ok. 8-12%. Dla pozostałych roztworów, w przypadku których nie obserwowano wytrącania się osadów różnica ta była mniejsza i wynosiła 2,4-6,5%.



Rysunek 31. Wpływ dodatku $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ na udział polifosforanów(V) w analizowanych roztworach

Tabela 30 przedstawia stosunek molowy fosforanów(V) skondensowanych przeliczonych na pirofosforany do miedzi oraz sumy Cu, Mg, Al i Fe zarówno bezpośrednio po przygotowaniu roztworów APP+Cu jak i po kilku miesiącach magazynowania. Stosunek molowy czynnika kompleksującego do miedzi w dniu wytworzenia nawozów wyniósł od ok. 5,8 do ok. 4 w roztworach oraz od 5,4 do 3,3 w cieczach po 5 miesięcznym okresie magazynowania. Rozpatrując stosunek molowy pirofosforanów do sumy Cu, Mg, Al i Fe był on nieznacznie mniejszy i wynosił odpowiednio 5,03 do 3,6 dla cieczy w dniu ich wytworzenia oraz 4,66 do 2,9 po 5 miesiącach przechowywania. Najniższy stosunek molowy $P_2O_7^{4-}$ do Cu uzyskano dla nawozów, w których obserwowano wytrącanie się osadów. Jednakże stosunek molowy czynnika kompleksującego do Cu w tych roztworach osiągał wartość wyższą niż pierwotnie zakładano. Trend ten utrzymał się w trakcie 5 miesięcznego magazynowania roztworów APP+Cu.

W roztworach, w których nie obserwowano powstawania osadów, stosunek molowy $P_2O_7^{4-}$ do Cu był zbliżony do założonej wartości i wynosił od 5,84 do 4,66.

Tabela 30. Stosunek molowy pirofosforanów do Cu i do Σ Cu, Al, Mg, Fe w roztworach APP-Cu

Lp.	Nazwa roztworu	Założona wartość stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Cu$	Stosunek molowy w dniu wytworzenia		Stosunek molowy po 5 miesiącach magazynowania	
			$P_2O_7^{4-}/Cu$	$P_2O_7^{4-}/\Sigma$ Cu, Al, Mg, Fe	$P_2O_7^{4-}/Cu$	$P_2O_7^{4-}/\Sigma$ Cu, Al, Mg, Fe
1	APP+Cu(1) ¹⁾	2,92	4,14	3,68	3,30	2,90
2	APP+Cu(2) ²⁾	3,79	4,13	3,68	3,60	3,19
3	APP+Cu(3)	4,79	4,83	4,23	4,38	3,82
4	APP+Cu(4)	5,45	5,41	4,68	4,88	4,20
5	APP+Cu(5) ¹⁾	3,08	4,26	3,79	3,52	3,11
6	APP+Cu(6) ²⁾	3,88	4,02	3,60	3,44	3,05
7	APP+Cu(7)	4,60	4,66	4,10	4,14	3,63
8	APP+Cu(8)	5,22	5,32	4,62	4,78	4,14
9	APP+Cu(9) ¹⁾	3,26	4,53	4,03	3,49	3,08
10	APP+Cu(10) ²⁾	4,01	4,27	3,82	3,52	3,13
11	APP+Cu(11)	5,13	5,15	4,51	4,74	4,15
12	APP+Cu(12)	5,80	5,84	5,03	5,42	4,66

¹⁾niewielkie ilości osadu po ok. 1 godzinie od przygotowania roztworu

²⁾osad po około 2 tygodniach magazynowania

Korzystne jest, aby wymagany stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementu był jak najniższy, gdyż możliwe jest wtedy wprowadzenie do roztworu większej ilości mikroskładników. Porównując wartości stosunków molowych $P_2O_7^{4-}$ do Cu i $P_2O_7^{4-}$ do Zn w klarownych roztworach zaobserwowano, że w kompozycjach nawozowych z miedzią uzyskano niższą wartość omawianego parametru. W przypadku stosunku molowego $P_2O_7^{4-}$ do Zn na ogół osiągnęto znacznie wyższe wartości wynoszące od 11,5 do 5,5 (tabela 30). Przypuszcza się, że mogło to być spowodowane tendencją jonów miedzi do tworzenia bardziej trwałych związków kompleksowych z polifosforanami (w szczególności tripolifosforanów(V)) niż jonami cynku[164].

Największe zmiany w wartości stosunku molowego czynnika kompleksującego do jonów miedzi podczas 5 miesięcy magazynowania, zidentyfikowano w roztworach w których obserwowano wytrącanie się osadów w ciągu godziny od wytworzenia tj. APP+Cu(1), APP+Cu(5), APP+Cu(9). Różnica w omawianym parametrze w tych roztworach wynosiła ok. 22-30%.

Biorąc pod uwagę powyższe dane, stwierdzono że w celu uzyskania klarownych, stabilnych w czasie roztworów polifosforanu(V) amonu o zawartości fosforanów(V) całkowitych 25,23% mas. P_2O_5 i polifosforanów 19,66% mas. P_2O_5 jak najwyższej zawartości miedzi (ok. 1,77% mas. Cu), należy zachować stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementu na poziomie minimum ok. 5 jak w roztworach APP+Cu(3), APP+Cu(7), APP+Cu(11). W przypadku założenia, że stosunek molowy $P_2O_7^{4-}$ do Cu będzie niższy od tej wartości należy się spodziewać, że bezpośrednio po przygotowaniu roztworów lub w trakcie ich magazynowania wytrącać się będzie faza stała.

Następnie przygotowane zostały roztwory nawozowe APP+Mn (tabela 31) w oparciu o założenia przedstawione w tabeli 10, pkt. 10.4.2.1. Mn(II) wprowadzono w postaci $MnSO_4 \cdot H_2O$. Otrzymane cieczki charakteryzowały się zawartością fosforanów(V) całkowitych w zakresie ok. 32-37% mas. P_2O_5 , w tym stężenie ortofosforanów(V) wahało się pomiędzy ok. 7-9% mas. P_2O_5 . Stężenie azotu wynosiło 9,5- 10,4 % mas., a manganu(II) 0,19-0,24 % mas. Mn. Udział wyżej skondensowanych fosforanów(V) wynosił od 73,76% do 78,03%. Roztwory cechowały się prawie jednakowym pH wynoszącym 5,5-5,58.

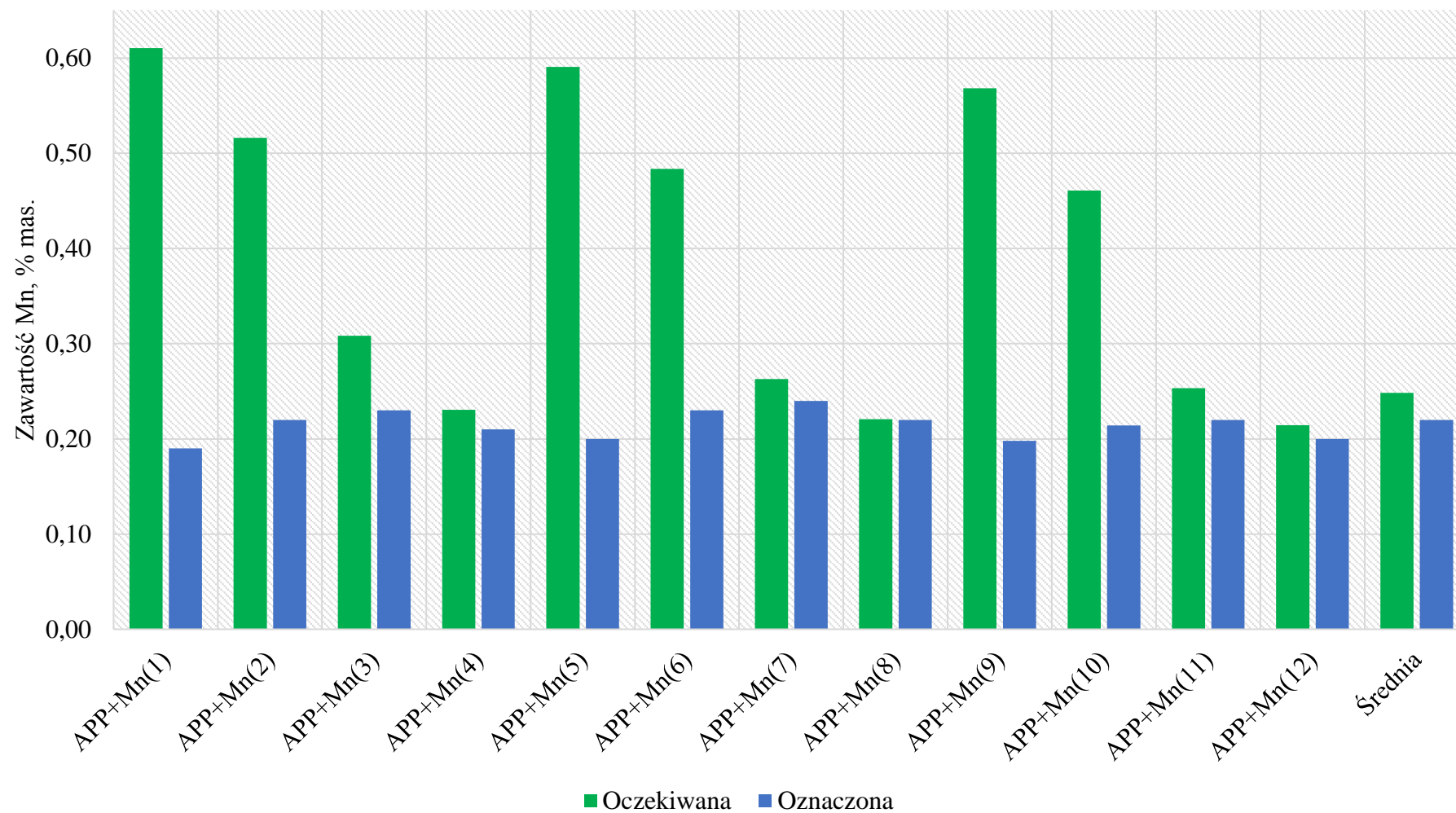
Po upływie ok. godziny od przygotowania mieszanin, zaobserwowano, że w cieczkach w których założone stężenie manganu(II) miało być na poziomie 0,5-0,6% mas. Mn, na dnie naczynka wytrąciły się niewielkie ilości osadów. Efekt ten miał miejsce w odniesieniu do roztworów APP+Mn(1), APP+Mn(2), APP+Mn(5), APP+Mn(6), APP+Mn(9) oraz APP+Mn(10). Po oddzieleniu osadów oznaczona została w nich zawartość manganu. Wartość ta była o 52-68% niższa od założonej. W przypadku roztworów, w których planowano osiągnąć stężenie ok. 0,3% mas. Mn, nie obserwowano wytrącania się osadów, aczkolwiek różnica pomiędzy oczekiwaną a oznaczoną zawartością tego pierwiastka wyniosła 10-25%. W nawozach, do których wprowadzono najmniejsze ilości manganu (oczekiwane stężenie 0,2% mas. Mn) różnica pomiędzy założoną a oznaczoną zawartością manganu była niewielka i wynosiła maks. 8%. Różnice pomiędzy oczekiwaną a rzeczywistą zawartością manganu przedstawiono na rysunku 32.

Tabela 31. Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych z manganem wprowadzanym w postaci MnSO₄ w dniu ich wytworzenia

Lp.	Nazwa roztworu	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			udział poli, %	N	Mn	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	pH					
		Całkowite	Orto-	Poli-								% mas.				
1	APP+Mn(1) ¹⁾	32,21	8,12	24,09	74,79	9,9	0,19	0,071	0,081	0,139	5,57					
2	APP+Mn(2) ¹⁾	32,82	8,05	24,77	75,47	10,1	0,22	0,073	0,083	0,142	5,57					
3	APP+Mn(3)	33,18	7,99	25,19	75,92	10,2	0,23	0,076	0,087	0,143	5,58					
4	APP+Mn(4)	33,98	7,82	26,16	76,99	10,2	0,21	0,078	0,089	0,147	5,58					
5	APP+Mn(5) ¹⁾	32,15	8,02	24,13	75,05	9,5	0,2	0,074	0,084	0,141	5,5					
6	APP+Mn(6) ¹⁾	32,77	7,89	24,88	75,92	9,6	0,23	0,075	0,085	0,143	5,51					
7	APP+Mn(7)	33,15	7,56	25,59	77,19	9,7	0,24	0,077	0,087	0,144	5,51					
8	APP+Mn(8)	33,87	7,44	26,43	78,03	9,8	0,22	0,079	0,088	0,146	5,52					
9	APP+Mn(9) ¹⁾	34,98	9,18	25,80	73,76	10,22	0,20	0,072	0,079	0,138	5,52					
10	APP+Mn(10) ¹⁾	35,42	9,02	26,40	74,53	10,3	0,21	0,073	0,081	0,141	5,53					
11	APP+Mn(11)	36,02	8,95	27,07	75,15	10,33	0,22	0,075	0,084	0,143	5,53					
12	APP+Mn(12)	36,89	8,77	28,12	76,23	10,39	0,2	0,077	0,086	0,145	5,53					
Średnia ²⁾		34,52	8,09	26,43	76,59	10,10	0,22	0,077	0,087	0,14	5,54					

¹⁾niewielka ilość osadu ok. 1 godzina od wytworzenia

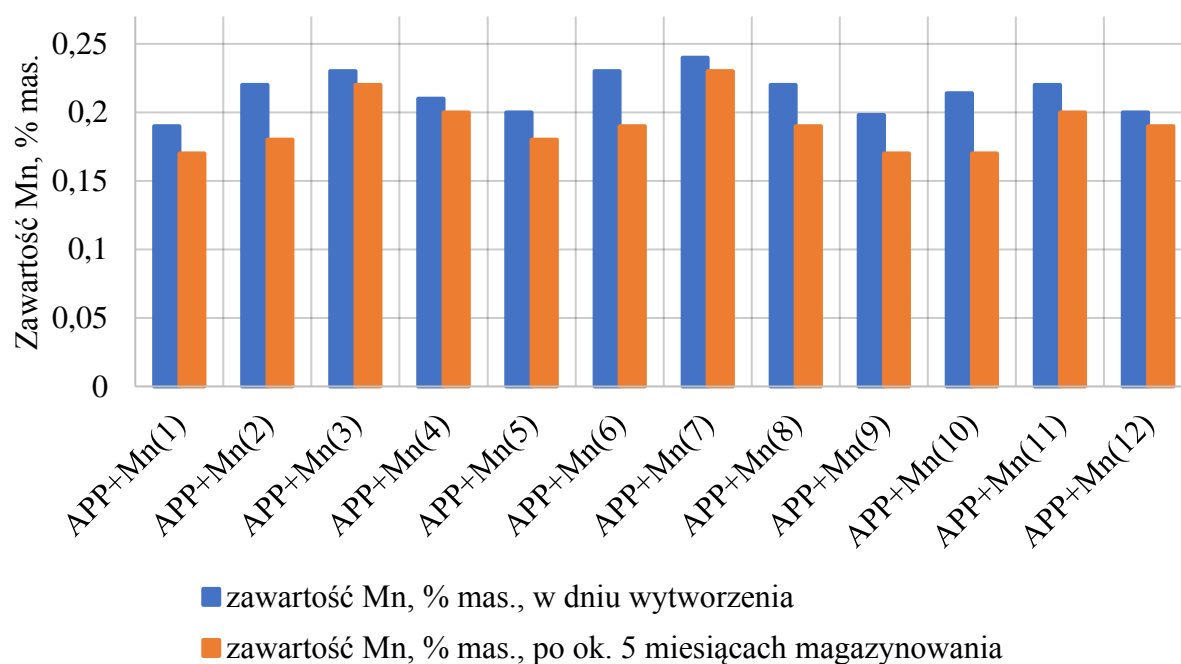
²⁾średnia nie uwzględnia roztworów, z których wytrącały się zanieczyszczenia bezpośrednio po ich przygotowaniu



Rysunek 32. Porównanie oczekiwanej i rzeczywistej zawartości manganu w roztworach APP z dodatkiem manganu

Według danych literaturowych maksymalne stężenie manganu w nawozach na bazie polifosforanu(V) amonu zostało osiągnięte na poziomie 0,2 % mas. Mn, w przypadku roztworów o stopniu kondensacji rzędu 70% [127]. W nawozach otrzymanych w niniejszym etapie badań uzyskano podobne stężenie manganu. W próbce APP+Mn(7) oznaczono nieco wyższe stężenie tego pierwiastka rzędu 0,24% mas. Mn, co wiązało się prawdopodobnie z wysokim udziałem polifosforanów(V) w wyjściowym APP na poziomie 81,4%. Porównując dane zestawione na rysunku 32, zaobserwowano, że najwyższe stężenie manganu rzędu 0,24% mas. Mn można uzyskać przy zawartości polifosforanów(V) w roztworze wynoszącej ok. 26% mas. P₂O₅. Analizując średnią zawartość manganu w roztworach, z których nie wytręcały się osady, stwierdzono, że aby uzyskać średnie stężenie manganu na poziomie 0,22 % mas. Mn, konieczne jest wprowadzenie do układu ok. 26,4% mas. P₂O₅ w postaci polifosforanów(V).

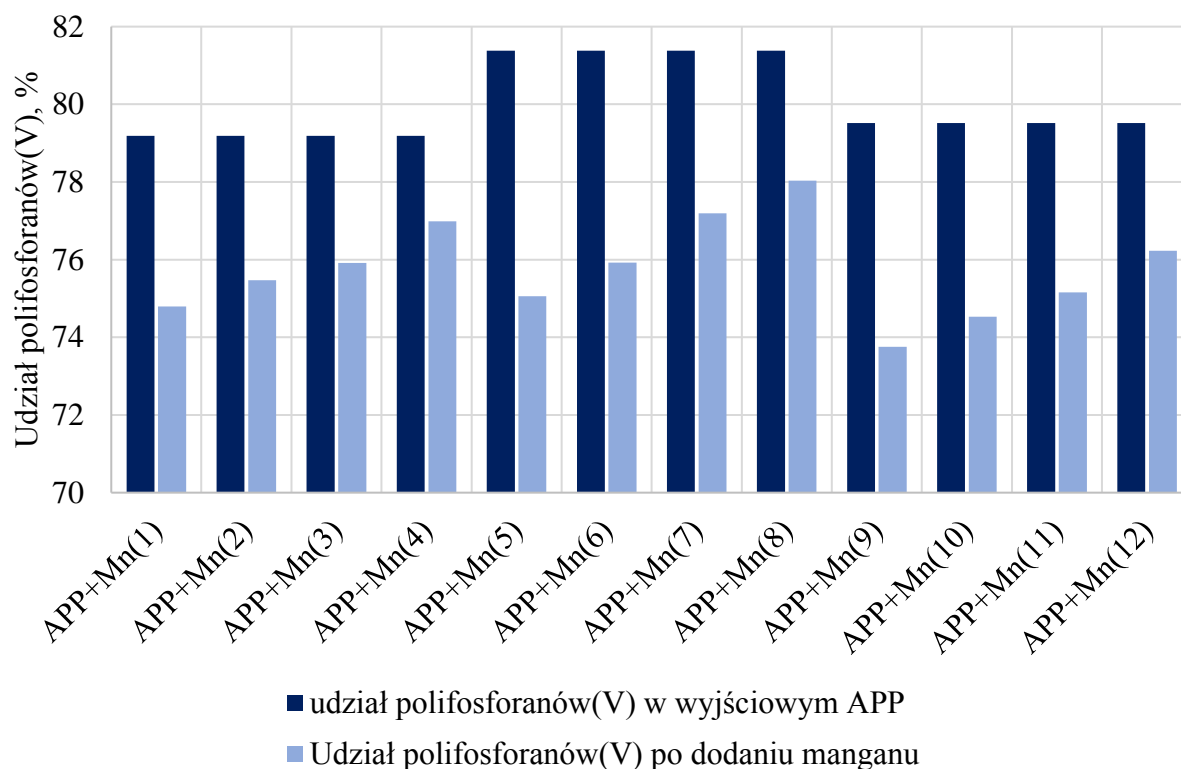
Po około 5 miesiącach od przygotowania roztworów, ponownie wykonano analizy manganu w pobranych próbkach. Różnica pomiędzy zawartością tego pierwiastka w dniu wytworzenia i po 5 miesiącach przechowywania wyniosła 10-20% w przypadku roztworów, z których wytrącił się osad, oraz do 5% dla roztworów bez osadów (rysunek 33).



Rysunek 33. Porównanie zawartości manganu w dniu wytworzenia roztworów oraz po 5 miesiącach magazynowania

Obserwując wpływ dodatku MnSO₄·H₂O na udział polifosforanów(V) w roztworach APP+Mn stwierdzono, że podobnie jak w przypadku dodatku cynku i miedzi, udział w nich

fosforanów(V) skondensowanych malał. Różnica pomiędzy udziałem polifosforanów(V) w wyjściowym APP oraz w przygotowanych roztworach wyniosła do 7% (rysunek 34).



Rysunek 34. Wpływ dodatku $MnSO_4 \cdot H_2O$ na udział polifosforanów(V) w analizowanych roztworach

W tabeli 32 zestawiono stosunek molowy pirofosforany jako czynnika kompleksującego do manganu oraz sumy Mn i zanieczyszczeń wprowadzonych z APP, bezpośrednio po przygotowaniu roztworów a także po kilku miesiącach przechowywania. Stosunek molowy $P_2O_7^{4-}$ do Mn, w porównaniu do wartości uzyskanych dla miedzi i cynku był kilkukrotnie wyższy i wynosił od ok. 54 do ok. 41 w roztworach w dniu ich wytworzenia. W większości roztworów obserwowano znaczne odchylenia oczekiwanej wartości stosunku molowego $P_2O_7^{4-}$ do Mn. Najbardziej zbliżoną wartość tego parametru w stosunku do założonej, stwierdzono w roztworze APP+Mn(8). Po uwzględnieniu dodatkowo Al, Mg oraz Fe wartość stosunku molowego była już znacznie mniejsza i wyniosła od ok. 22 do ok. 18. Po upływie 5 miesięcy magazynowania stosunek molowy czynnika kompleksującego do Mn jak i sumy Mn, Al, Fe oraz Mg obniżył się o ok. 15-20% dla większości roztworów. Najniższą wartość stosunku molowego czynnika kompleksującego do Mn zidentyfikowano dla roztworów APP+Mn(3), APP+Mn(6) oraz APP+Mn(7), która wyniosła ok. 18.

Tabela 32. Stosunek molowy pirofosforanów do Mn i Σ Mn, Al, Mg, Fe w roztworach APP+Mn

Lp.	Nazwa roztworu	Założona wartość stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Mn$	Stosunek molowy w dniu wytworzenia		Stosunek molowy po 5 miesiącach magazynowania	
			$P_2O_7^{4-}/Mn$	$P_2O_7^{4-}/\Sigma$ Mn, Al, Mg, Fe	$P_2O_7^{4-}/Mn$	$P_2O_7^{4-}/\Sigma$ Mn, Al, Mg, Fe
1	APP+Mn(1) ¹⁾	15,28	49,07	19,73	42,67	16,03
2	APP+Mn(2) ¹⁾	18,57	43,58	18,82	41,29	15,83
3	APP+Mn(3)	31,61	42,39	18,44	35,93	15,23
4	APP+Mn(4)	43,92	48,22	19,60	41,24	16,28
5	APP+Mn(5) ¹⁾	15,81	46,70	19,01	38,90	14,86
6	APP+Mn(6) ¹⁾	19,91	41,87	18,34	38,81	15,20
7	APP+Mn(7)	37,66	41,27	18,32	34,50	14,95
8	APP+Mn(8)	46,33	46,50	19,47	43,70	16,75
9	APP+Mn(9) ¹⁾	17,58	50,43	20,88	46,63	17,61
10	APP+Mn(10) ¹⁾	22,16	47,75	20,43	47,93	17,86
11	APP+Mn(11)	41,37	47,62	20,40	43,76	17,73
12	APP+Mn(12)	50,79	54,42	21,77	48,20	18,69

¹⁾niewielka ilość osadu ok. 1 godzina od wytworzenia

Jony manganu, mogą zostać skompleksowane przez polifosforany(V) w znacznie mniejszym stopniu niż jony miedzi(II) i cynku. Wynika to m.in. z określonej zdolności manganu(II) do tworzenia związków kompleksowych, a także potencjału do tworzenia kompleksów głównie tripolifosforanami w określonym zakresie pH. W przypadku roztworów o pH równym 6, mangan(II) tworzy związki kompleksowe z tripolifosforanami o niższej trwałości ($\log\beta=8,39$) niż ma to miejsce w przypadku kompleksów z cynkiem ($pH=6$, $\log\beta=15,90$). Przy pH wynoszącym 4,5 zachowana jest podobna tendencja. Ponadto, według J. Inczedy, nie zidentyfikowano stałych trwałości dla kompleksów Mn^{2+} z pirofosforanami (tabela 4, pkt. 5) [101, 120, 165].

Analizując dane zestawione w tabeli zaobserwowano, że w celu uzyskania klarownych roztworów, nie powinno się wprowadzać manganu(II) do roztworu polifosforanów(V) przy zachowaniu stosunku molowego $P_2O_7^{4-}$ do Mn mniejszego jak 20. Najwyższe stężenie manganu (0,24% mas. Mn) można osiągnąć przy stosunku molowym czynnika kompleksującego do Mn na

poziomie 41,27 (roztwór APP+Mn(7)). Natomiast uwzględniając zanieczyszczenia obecne w wyjściowym roztworze APP, klarowne roztwory można uzyskać przy wartości tego parametru nie mniejszej niż 18,32.

W kolejnym etapie prac podjęto działania związane z przygotowaniem nawozów NPK oraz formuł NPK z pojedynczymi mikroelementami Cu(II), Mn(II), Zn z wykorzystaniem polifosforanu(V) amonu. Jako źródło potasu zastosowano KCl, natomiast pojedyncze mikroelementy wprowadzano w postaci siarczanów(VI). Mając na uwadze wyniki badań uzyskane w poprzednich etapach, do roztworów wprowadzono mikroelementy w ilościach, które umożliwiały wytworzenie klarownych roztworów w oparciu o założenia przedstawione w tabeli 11 (pkt. 10.4.2.2). W tabeli 33 przedstawiono składy chemiczne wyprodukowanych nawozów NPK oraz NPK z mikroelementami. Roztwory charakteryzowały się zawartością całkowitą fosforu na poziomie ok. 19-28 % mas. P₂O₅, azotu w zakresie 7-9 % mas. N oraz potasu od 1,9% mas. do 3,9% mas. K₂O. Udział polifosforanów(V) w tych roztworach wyniósł ok. 71-78%. W kompozycjach z cynkiem uzyskano stężenie tego pierwiastka w zakresie ok. 1,08-1,61 % mas. Zn. W nawozach, do których poza KCl wprowadzono mangan(II), stężenie tego pierwiastka wynosiło 0,08-0,14% mas. Mn. Z kolei w cieczach do których dodawano miedź(II), jej zawartość była na poziomie 1,33-1,64 % mas. Cu.

W trakcie przygotowywania roztworów, praktycznie nie zauważono wytrącania się osadów z wyjątkiem nawozów APP+KCl+Zn(1) oraz APP+KCl+Zn(2). Założono, że zawartość cynku w tych roztworach powinna wynosić 1,8-1,9% mas. Zn, jak w przypadku nawozów APP+Zn(3), APP+Zn(7), które były klarowne oraz APP+Zn(12), w którym faza stała pojawiła się dopiero po ok. 2 tygodniach magazynowania. Wszystkie roztwory zostały przygotowane z APP o wysokim udziale polifosforanów(V) rzędu 79-81%. Można zatem przypuszczać, że dodatek KCl do APP ograniczał możliwość wprowadzania cynku w ilościach porównywalnych do samego APP. W przypadku pozostałych roztworów nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy oczekiwaną a oznaczoną zawartością danego składnika nawozu.

Oceniono, że w klarownych roztworach na bazie APP z mikroelementami, średnia zawartość polifosforanów(V) wynosiła ok. 17% mas. P₂O₅ przy czym w poszczególnych nawozach z pojedynczymi mikroelementami średnie stężenie cynku wyniosło 1,54% mas. Zn, manganu 0,11% mas. Mn(II) a miedzi 1,48 % mas. Cu(II).

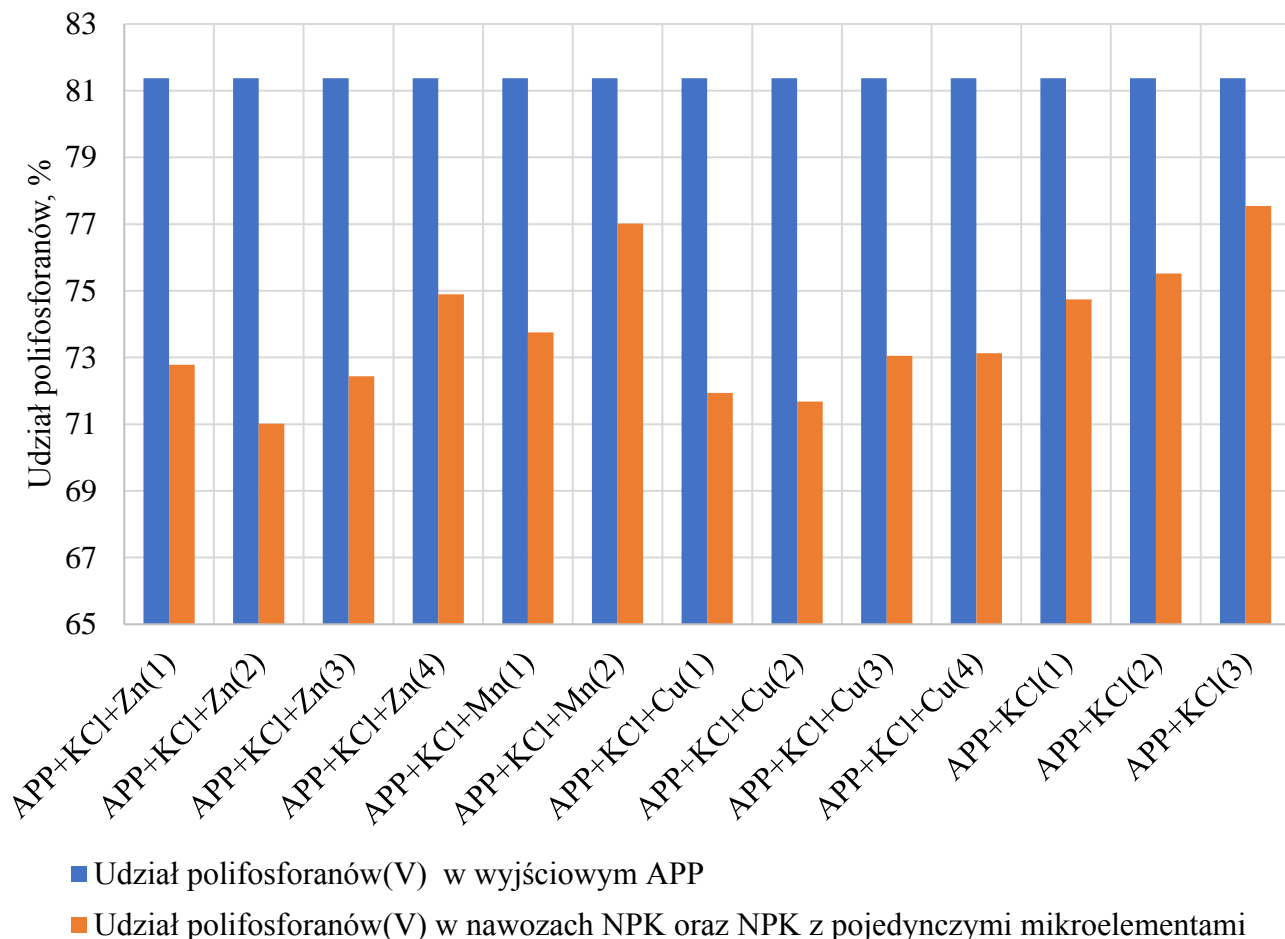
Tabela 33 Oznaczony skład chemiczny roztworów nawozowych na bazie APP - NPK oraz NPK z pojedynczymi mikroelementami

Lp.	Nazwa roztworu	Zawartość fosforanów(V), % mas. P ₂ O ₅			udział poli, %	N	K ₂ O	Zn	Mn	Cu	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	pH											
		Całkowite	Orto-	Poli-											% mas.										
1	APP+KCl+Zn(1) ¹⁾	22,74	6,19	16,55	72,78	7,41	1,82	1,22	-	-	0,046	0,058	0,085	5,18											
2	APP+KCl+Zn(2) ¹⁾	20,39	5,91	14,48	71,02	6,97	1,92	1,08	-	-	0,041	0,052	0,076	5,28											
3	APP+KCl+Zn(3)	21,41	5,90	15,51	72,44	7,19	2,24	1,46	-	-	0,043	0,055	0,079	5,32											
4	APP+KCl+Zn(4)	24,38	6,12	18,26	74,90	7,90	1,91	1,61	-	-	0,048	0,062	0,091	5,21											
5	APP+KCl+Mn(1)	24,12	6,33	17,79	73,76	7,71	2,64	-	0,08	-	0,049	0,061	0,099	5,66											
6	APP+KCl+Mn(2)	28,07	6,45	21,62	77,02	8,88	2,26	-	0,14	-	0,055	0,071	0,112	5,6											
7	APP+KCl+Cu(1)	19,28	5,41	13,87	71,94	6,88	1,81	-	-	1,52	0,039	0,049	0,073	5,24											
8	APP+KCl+Cu(2)	21,61	6,12	15,49	71,68	7,12	1,66	-	-	1,64	0,043	0,055	0,082	5,11											
9	APP+KCl+Cu(3)	20,11	5,42	14,69	73,05	6,93	1,89	-	-	1,33	0,041	0,051	0,077	5,21											
10	APP+KCl+Cu(4)	22,63	6,08	16,55	73,13	7,31	1,78	-	-	1,41	0,045	0,057	0,085	5,16											
11	APP+KCl(1)	22,88	5,78	17,10	74,74	7,34	3,88	-	-	-	0,047	0,058	0,087	5,77											
12	APP+KCl(2)	24,47	5,99	18,48	75,52	7,78	2,68	-	-	-	0,051	0,063	0,092	5,71											
13	APP+KCl(3)	28,55	6,41	22,14	77,55	8,90	2,28	-	-	-	0,057	0,072	0,107	5,62											
	Średnia ²⁾	22,70	5,98	16,72	73,49	7,49	2,02	1,54	0,11	1,48	0,045	0,058	0,087	5,31											

¹⁾ osad w roztworze bezpośrednio po jego przygotowaniu

²⁾ średnia nie uwzględnia roztworów, z których wytrącały się zanieczyszczenia bezpośrednio po ich przygotowaniu oraz roztworów NPK bez mikroelementów

Obniżenie udziału polifosforanów(V) w roztworach APP+KCl+mikroelementy miało podobny charakter jak w przypadku roztworów APP+mikroelementy. Udział polifosforanów(V) obniżył się od 4p.p. do 11 p.p. Obecność KCl nie powodowała istotnych odchyleń w tym zakresie (rysunek 35).



Rysunek 35. Wpływ dodatku KCl oraz pojedynczych mikroelementów w nawozach NPK oraz NPK z mikroelementami na bazie APP

W tabeli 34 przedstawiono obliczony stosunek molowy polifosforanów(V) jako pirofosforanów do poszczególnych mikroelementów oraz z uwzględnieniem zanieczyszczeń pochodzących z APP.

Tabela 34. Stosunek molowy pirofosforanów do pojedynczych mikroelementów w nawozach NPK oraz do sumy mikroelementów i zanieczyszczeń

Lp.	Nazwa roztworu	Założona wartość stosunku molowego			Stosunek molowy w dniu wytworzenia			
		$P_2O_7^{4-}/Zn$	$P_2O_7^{4-}/Mn(II)$	$P_2O_7^{4-}/Cu(II)$	$P_2O_7^{4-}/Zn$	$P_2O_7^{4-}/Mn(II)$	$P_2O_7^{4-}/Cu(II)$	$P_2O_7^{4-}/\Sigma Zn \text{ lub } Mn(II)$ lub $Cu(II)$ oraz $Al,$ $Mg, Fe(III)$
1	APP+KCl+Zn(1) ¹⁾	4,01			6,89			5,41
2	APP+KCl+Zn(2) ¹⁾	3,71			7,06			3,70
3	APP+KCl+Zn(3)	4,08			4,57			3,57
4	APP+KCl+Zn(4)	5,26			4,44			5,30
5	APP+KCl+Mn(1)		34,43			86,07		14,88
6	APP+KCl+Mn(2)		83,68			59,77		17,61
7	APP+KCl+Cu(1)			3,45			4,67	3,77
8	APP+KCl+Cu(2)			4,08			4,56	3,80
9	APP+KCl+Cu(3)			3,99			4,66	3,73
10	APP+KCl+Cu(4)			4,63			4,52	3,75

¹⁾ osad w roztworze bezpośrednio po jego przygotowaniu

Porównując dane zestawione w tabeli 34 zaobserwowano, że dla stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Zn$ oraz $P_2O_7^{4-}/Cu$ osiągnięto zbliżone wartości, przy czym te uzyskane dla kompleksów miedzi(II) były nieznacznie niższe. W przypadku stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Zn$ w nawozach NPK obserwowano niższe wartości tego parametru w porównaniu do kompozycji APP+Zn (tabela 28). W roztworach NP uzyskanie klarownych roztworów było możliwe przy stosunku molowym $P_2O_7^{4-}/Zn$ nie mniejszym niż 5, podczas gdy w kompozycjach NPK+Zn uzyskano klarowne nawozy płynne dla wartość tego parametru na poziomie ok. 4,4. Dla nawozów NPK zawierających polifosforan(V) amonu oraz miedź(II), stosunek molowy $P_2O_7^{4-}/Cu$ był praktycznie ten sam, gdyż wynosił również ok 4,5. W roztworach bez potasu, uzyskanie nawozów stabilnych w czasie wymagało aby stosunek molowy $P_2O_7^{4-}/Cu(II)$ był na nieco niższym poziomie ok. 4,3. Analizując wartość stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Mn(II)$ zaobserwowano, że w roztworach NPK jego wartość była znacznie wyższa ok. 86-60 podczas gdy dla roztworów z samym APP stosunek molowy $P_2O_7^{4-}/Mn$ wynosił nie więcej niż 48.

Rozpatrując dane zestawione w tabeli 34 oraz tabelach 28, 30, 32, zaobserwowano, że obecność KCl na poziomie ok. 2% mas. K_2O ma korzystny wpływ na osiągnięcie niższych wartości stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Zn$ w przeciwieństwie do roztworów zawierających mangan. Obecność KCl w roztworze miała niewielki wpływ na wartość stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Cu$. Biorąc powyższe pod uwagę, w celu wytworzenia nawozów o wyższej zawartości manganu, korzystniej było wprowadzić ten mikroelement bezpośrednio do roztworu APP niż do NPK na bazie fosforanów(V) skondensowanych. Z kolei w celu uzyskania wyższej wartości stosunku molowego $P_2O_7^{4-}/Zn$ rzędu 4,44, należy rozważyć możliwość wprowadzenia do roztworu również chlorku potasu.

11.4.3. Nawozy na bazie APP i RSM

Roztwory bazowe zawierające polifosforan(V) amonu bardzo dobrze mieszają się z RSM. Dodatek APP do RSM może spowalniać proces hydrolizy mocznika w roztworze saletrzano-mocznikowym z dodatkiem tiosiarczanu amonu tym samym ograniczając straty amoniaku [79, 163, 166].

W ramach kolejnego etapu pracy przygotowano roztwory na bazie APP-RSM o różnym udziale poszczególnych substratów, celem określenia wpływu dodatku RSM na udział wyżej skondensowanych fosforanów(V), a także w celu oceny stabilności otrzymanych roztworów. W tabeli 35 przedstawiono skład chemiczny otrzymanych mieszanin. Roztwory zmieszano ze sobą przy różnym udziale masowym składników wynoszącym od 4% do 81% dla APP oraz od 19% do 96% RSM. W trakcie przygotowywania nawozów APP-RSM nie napotkano żadnych trudności związanych z mieszaniem roztworów oraz nie obserwowano wytrącanie się fazy stałej. Roztwory charakteryzowały się zawartością fosforanów(V) całkowitych i azotu na poziomie zbliżonym do założonego (tabela 12, pkt. 10.4.3.). Udział w nich polifosforanów(V) był w zakresie 70,7-79,7%.

Analizując wpływ dodatku RSM do roztworu APP bezpośrednio po przygotowaniu mieszanin, zaobserwowano, że niewielki udział masowy RSM powoduje hydrolizę wyżej skondensowanych fosforanów(V) w dużo mniejszym stopniu niż miało to miejsce dla roztworów z pojedynczymi mikroelementami. Wraz rosnącym zawartością RSM w mieszaninie, udział polifosforanów(V) stopniowo malał i osiągał najniższą wartość 70,7% w roztworze W6 o najniższym stężeniu fosforanów(V).

Po około 10 miesiącach od wytworzenia mieszanin APP-RSM zbadano ponownie zawartość w nich poszczególnych form azotu (tabela 36). Zaobserwowano, że stężenie różnych form azotu nie zmieniło się istotnie w trakcie magazynowania roztworów, w szczególności formy amidowej. Wskazuje to na trwałość azotu amidowego, pochodzącego z RSM w uzyskanych kompozycjach nawozowych.

Tabela 35. Oznaczony skład chemiczny roztworów APP-RSM

Lp.	Oznaczenie roztworu	Zawartość % mas									Udział poli(V), %
		Udział substratów		N	N amid.	N amon.	N azotan.	P ₂ O ₅ ,,			
		APP 4	RSM-28					całkowite	orto-	poli-	
1	W1	81	19	14,23	2,52	10,00	1,71	30,6	6,21	24,39	79,71
2	W2	43	57	21,99	8,37	8,53	5,09	15,8	3,33	12,47	78,92
3	W3	19	81	24,58	10,45	8,04	6,09	6,7	1,43	5,27	78,66
4	W4	13	87	26,69	11,75	7,82	7,12	4,8	1,21	3,59	74,79
5	W5	8	92	27,32	12,24	8,07	7,01	2,8	0,72	2,08	74,29
6	W6	4	96	28,31	12,96	7,74	7,61	1,4	0,41	0,99	70,71
7	APP wyjściowe			10,66		10,66		37,46	6,24	31,22	83,3

Tabela 36. Zawartość azotu w roztworach po około 10 miesiącach od ich wytworzenia

Lp.	Oznaczenie roztworu	N	N amid.	N amon.	N azotan.
		% mas.			
1	W1	14,2	2,5	10,0	1,70
2	W2	22,1	8,4	8,6	5,10
3	W3	24,6	10,4	8,1	6,10
4	W4	26,7	11,8	7,8	7,10
5	W5	27,3	12,3	8,0	7,00
6	W6	28,3	13	7,7	7,60

11.5. Ocena stabilności kwasów polifosforowych(V) oraz roztworów nawozowych

Stabilność kwasów polifosforowych(V) jak i polifosforanów(V) amonu jest kluczowym parametrem pozwalającym na określenie czasu po jakim w danym roztworze obniży się zawartość wyżej skondensowanych fosforanów(V), ulegających hydrolizie [79, 81]. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) może zostać obliczony z poniższego wzoru:

$$\beta = \frac{\text{udział polifosforanów(V) w dniu wytworzenia} - \text{udział polifosforanów(V) w danym dniu}}{\text{udział polifosforanów(V) w dniu wytworzenia}} \cdot 100\% \quad (19)$$

Oczekuje się, że nawozy na bazie polifosforanu(V) amonu, będą się charakteryzowały niewielkim stopniem hydrolizy w trakcie ich magazynowania i transportu. Produkty handlowe na bazie polifosforanu(V) amonu dostępne na rynku o udziale polifosforanów(V) rzędu 60-70%, wykazują trwałość przez okres 5-6 miesięcy [79, 81, 167].

Stabilność roztworów APP, może być analizowana poprzez ocenę zawartości polifosforanów(V) w określonym przedziale czasowym. Ubytek polifosforanów(V) dostarcza informacji o zachodzącym procesie hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V). Wraz z upływem czasu, zawartość polifosforanów(V) powinna maleć, natomiast ortofosforanów(V) wzrastać.

11.5.1. Wpływ czasu na hydrolizę polifosforanów(V) w kwasach polifosforowych(V)

W pierwszej kolejności zbadano stabilność kwasów polifosforowych(V) otrzymanych w warunkach laboratoryjnych w kolbie okrągłodennej umieszczonej w czaszy grzejnej (pkt. 11.2.). Do oceny stopnia hydrolizy wytypowane zostały dwa kwasy polifosforowe(V) Maroko 3a i Maroko 3b. Kwasy te charakteryzowały się udziałem polifosforanów(V) wynoszącym 82,9% (kwas 3a) oraz 76,5% (kwas 3b). Początkowo, regularnie badano jedynie kwas polifosforowy(V) Maroko 3b, jednak obserwując rosnący stopień hydrolizy tego kwasu podjęto decyzję o wykonaniu podobnych badań w odniesieniu kwasu Maroko 3a.

Ciecze te testowane były w różnych odstępach czasu. Kwas polifosforowy(V) Maroko 3a analizowano przez ok. 177 dni od dnia wytworzenia, natomiast Maroko 3b kontrolowano przez ok. 162 dni. Głównym problemem związanym z prawidłowym wykonaniem analiz, była widoczna niejednorodność kwasów uzyskanych z wyjściowego EKF. Kwasy te cechowały się wysoką lepkością i ciężko było je zhomogenizować. Nie zdecydowano się, na ich podgrzewanie, gdyż

wiązało się to z przyspieszeniem procesu hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) i zafalszowaniem uzyskanych wyników.

Na rysunku 36 oraz w tabeli 37 przedstawiono wpływ czasu magazynowania na stopień hydrolizy w wymienionych kwasach polifosforowych(V). Udział wyżej skondensowanych fosforanów(V) w pierwszych dniach obserwacji w kwasie Maroko 3b zmalał o ok. 6-11 p.p. Zaobserwowano, że na powierzchni zestalonego kwasu Maroko 3b, obecna była faza ciekła. Przypuszcza się, że do pojemnika z tym kwasem dostała się para wodna, która po skropleniu rozcieńczyła przechowywany roztwór, co wpłynęło na przyspieszenie hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) w początkowym okresie badań.

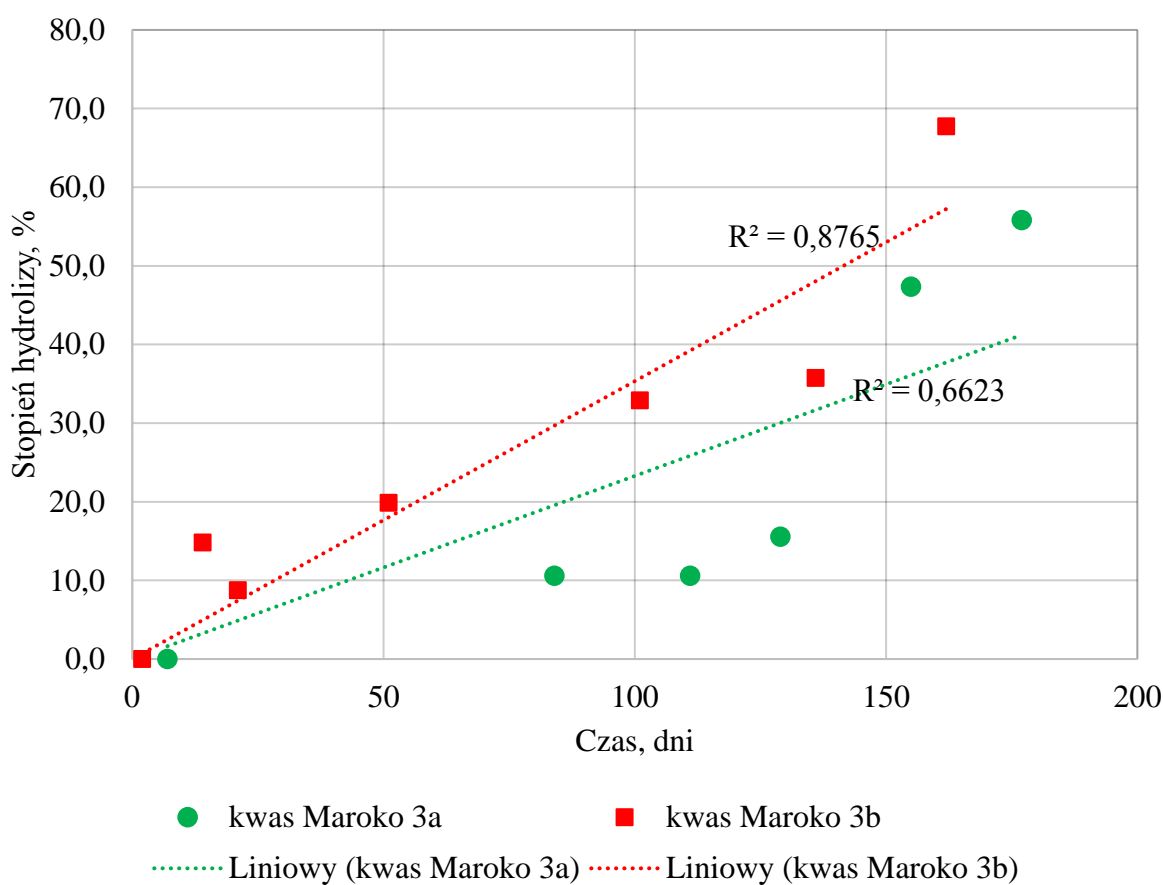
Tabela 37. Wpływ czasu magazynowania na stopień hydrolizy kwasów polifosforowych(V) Maroko 3a oraz Maroko 3b

Lp.	Nazwa kwasu polifosforowego(V)	Dni	Zawartość P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %
			Całkowite	Orto-	Poli-		
1	Maroko 3a	0	66,7	11,4	55,2	82,9	0,0
2		84	68,4	17,7	50,7	74,1	10,6
3		111	64,1	16,6	47,5	74,1	10,6
4		129	70,4	21,2	49,3	70,0	15,6
5		155	64,7	36,5	28,2	43,6	47,4
6		177	63,4	40,2	23,2	36,6	55,8
7	Maroko 3b	0	69,3	16,3	53,0	76,5	0,0
8		14	65,4	22,8	42,6	65,1	14,8
9		21	63,3	19,1	44,1	69,8	8,8
10		51	69,3	26,8	42,5	61,3	19,8
11		101	67,3	32,8	34,5	51,3	32,9
12		136	67,8	34,5	33,3	49,1	35,7
13		162	66,7	50,3	16,5	24,7	67,7

Kwas polifosforowy(V) Maroko 3a, rozpoczęto analizować po ok. 84 dniach od jego wytworzenia. Zaobserwowano, że stopień hydrolizy w tym kwasie był znacznie niższy i wynosił 10,6 %, podczas gdy w kwasie Maroko 3b po ok. 100 dniach magazynowania wynosił on 32,9%. Proces hydrolizy w kwasie polifosforowym(V) Maroko 3a, znacznie przyspieszył dopiero po 155 dniach i jego stopień był na poziomie 47,4%. Finalnie po około 162 dniach przechowywania

analizowany parametr w kwasie Maroko 3b wyniósł 67,7%, z kolei po 177 dniach w kwasie Maroko 3a był on równy 55,8%.

Przypuszcza się, że spowolnienie hydrolizy kwasu Maroko 3a pomiędzy 84 a 129 dniem magazynowania, mogła być spowodowane obecnością w tym kwasie wyższych form fosforanów(V) skondensowanych niż pirofosforany. W takim przypadku istnieje prawdopodobieństwo, że w pierwszej kolejności wyżej skondensowane fosforany(V) mogły hydrolizować do tripolifosforanów oraz pirofosforanów, w efekcie czego wzrost zawartości ortofosforanów(V) byłby niewielki.



Rysunek 36. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w kwasach polifosforowych(V) otrzymanych w warunkach laboratoryjnych

11.5.2. Stabilność roztworów polifosforanów(V) amonu otrzymanych w skali laboratoryjnej

W kolejnym etapie analizowano wpływ czasu przechowywania roztworów APP uzyskanych w skali laboratoryjnej (pkt. 11.3.1) na ich stopień hydrolizy fosforanów(V) skondensowanych. Obserwacjom poddano APP uzyskane z kwasu Maroko 2 o pH=5 i pH=5,7 oraz uśrednione roztwory APP Maroko 3 i APP Izrael. Ubytek polifosforanów(V) w roztworach analizowano przez ok 30 dni w trzech przypadkach a w jednym wydłużono ok. dwukrotnie do 76 dni. Tabela 38 przedstawia wpływ czasu magazynowania poszczególnych roztworów APP otrzymanych w skali laboratoryjnej na zawartość w nich poszczególnych form fosforanów(V).

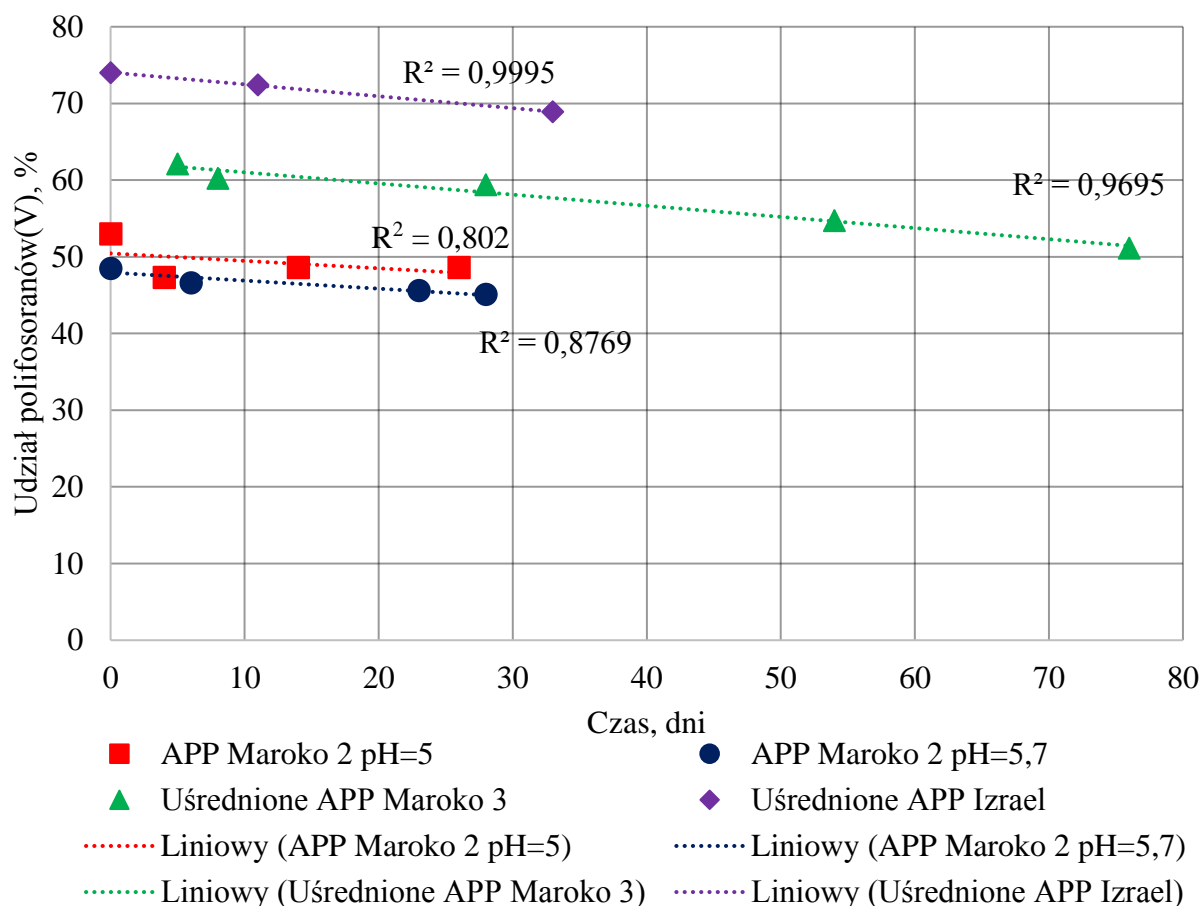
Tabela 38. Wpływ czasu na zawartość fosforanów(V) w APP otrzymanym w skali laboratoryjnej

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %
			całkowite	orto-	poli-		
1	APP Maroko 2 pH=5	0	33,5	15,7	17,8	53,0	0,0
		4	32,9	17,4	15,6	47,3	10,8
		14	36,0	18,5	17,5	48,6	8,3
		26	36,4	18,7	17,7	48,6	8,3
2	APP Maroko 2 pH=5,7	0	33,2	17,1	16,1	48,5	0,0
		6	32,5	17,4	15,1	46,6	3,9
		23	35,4	19,2	16,1	45,6	5,9
		28	35,9	18,6	16,2	45,1	6,9
3	Uśrednione APP Maroko 3	0	37,2	14,1	23,1	62,1	0,0
		8	37,4	14,9	22,5	60,2	3,1
		28	38,8	15,7	23,0	59,4	4,3
		54	36,7	16,6	20,0	54,7	12,0
		76	36,2	17,7	18,5	51,1	17,6
4	Uśrednione APP Izrael	0	34,3	8,9	25,4	74,0	0,0
		11	35,3	9,7	25,6	72,4	2,1
		33	35,4	11,0	24,4	68,9	6,9

Zawartość wyżej skondensowanych fosforanów(V) w roztworach wyjściowych w dniu ich wytworzenia była na różnym poziomie. Roztwory APP Maroko 2 o pH=5 oraz pH=5,7 charakteryzowały się udziałem polifosforanów(V) wynoszącym odpowiednio 54% i 50%. Uśrednione mieszaniny APP Maroko 3 oraz Izrael miały stopień kondensacji rzędu 62% i 74% kolejno. W trakcie ok. 30 dni obserwacji udział polifosforanów(V) w najbardziej obniżył się w roztworach o najniższym stopniu kondensacji (rysunek 37). Po tym czasie stopień hydrolizy

wynosił od 4,3% do 8,3%. Wydłużenie czasu przechowywania (uśrednione APP Maroko 3) do 54 dni wiązało się z niemal trzykrotnym wzrostem stopnia hydrolizy.

Zaobserwowano, że pomimo różnego stopnia kondensacji poszczególnych roztworów APP otrzymanych w skali laboratoryjnej, przebieg hydrolizy miał zbliżony charakter.



Rysunek 37. Wpływ czasu na udział polifosforanów(V) w APP otrzymanym w skali laboratoryjnej

Porównując uzyskane wyniki dotyczące zawartości polifosforanów(V) w kwasach polifosforowych(V) i APP zaobserwowano, że proces hydrolizy w czasie ok. 30 dni zachodził w zbliżonym stopniu. Analizując dłuższy czas magazynowania ok. 54 doby różnica w stopniu hydrolizy fosforanów(V) skondensowanych w kwasach polifosforowych(V) i APP była już wyraźna i wyniosła ok. 8 p.p. Należy jednak podkreślić, że kwasy polifosforowe(V) Maroko 3a i 3b (tabela 37), cechowały się wysokim udziałem polifosforanów(V) w dniu ich wytworzenia – 82,9% (Maroko 3a) oraz 76,5% (Maroko 3b), znacznie wyższym niż APP Maroko 2 i 3.

11.5.3. Ocena stopnia hydrolizy roztworów o niskiej zawartości fosforu z mikroelementami

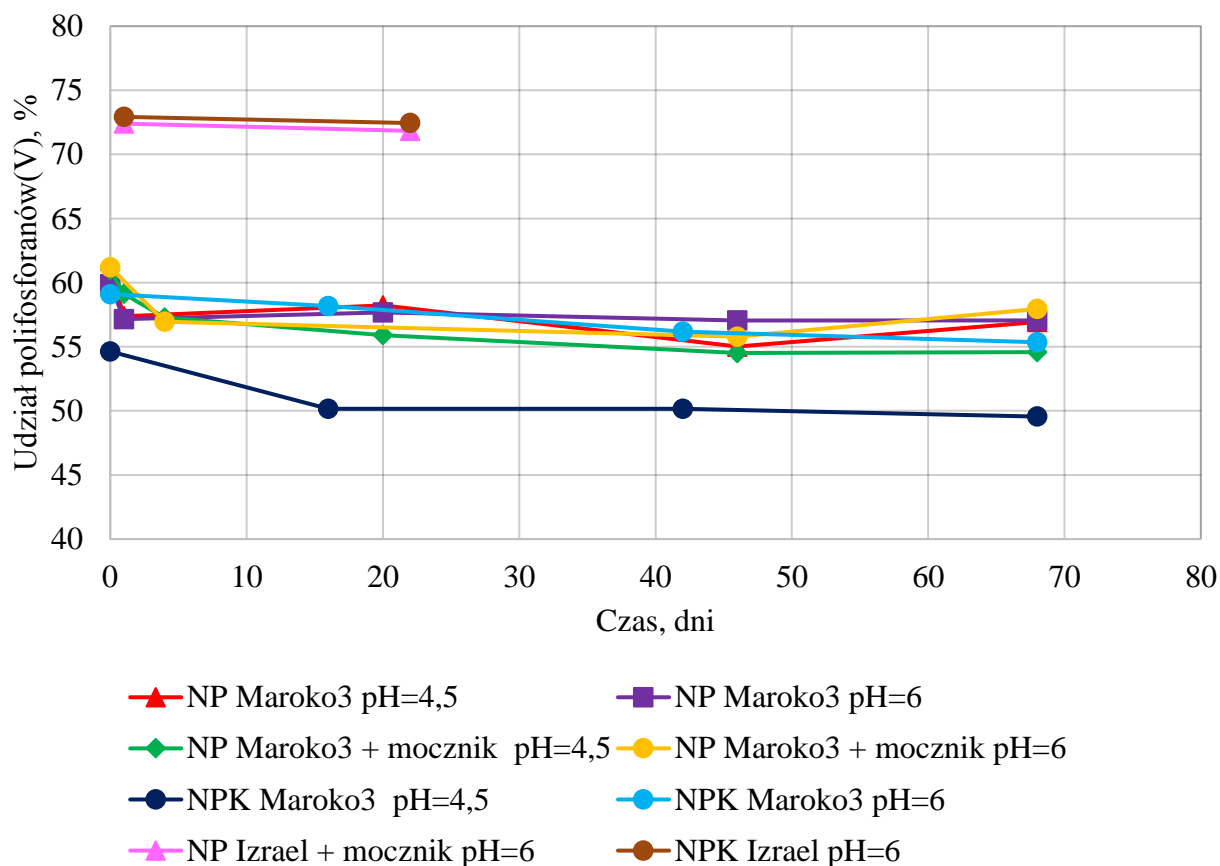
W kolejnym etapie nawozy na bazie APP wytworzonego w skali laboratoryjnej cechujące się niską zawartością fosforu (2,86-3,35% mas. P_2O_5) z mikroelementami (Cu(II), Zn, Mn(II)) (tabela 25, pkt. 11.4.1) zbadano pod względem wpływu czasu ich magazynowania na udział wyżej skondensowanych fosforanów(V) (tabela 39). Nawozy płynne otrzymane z APP Maroko 3, analizowano przez ok. 68 dni. W trakcie tego czasu udział w nich wyżej skondensowanych fosforanów(V) obniżył się od 2,81 p.p. (NP_{Maroko3} , pH=6) do 6,42 p.p. (NP_{Maroko3} + mocznik, pH=4,5). Ubytek tych form fosforanów(V) w analizowanych roztworach obserwowano już po 24 h od ich przygotowania. Stopień hydrolizy po 1 dniu wyniósł od 3,06% (NP_{Maroko3} + mocznik, pH=4,5) do 5,73% (NP_{Maroko3} , pH=4,5) i wraz z upływem czasu wzrastał. Zaobserwowano, że w nawozach o niższym pH hydroliza zachodziła szybciej, chociaż różnice były niewielkie. W nawozach NP o pH=4,5 oraz pH=6 stopień hydrolizy po 68 dniach wyniósł ok. 9,61% i 4,70% odpowiednio. W przypadku nawozów NP do których dodano mocznik zaobserwowano podobną zależność. Stopień hydrolizy wynosił 10,52% (NP_{Maroko3} +mocznik, pH=4,5) oraz 5,27% (NP_{Maroko3} +mocznik, pH=6). W kompozycjach nawozowych NPK różnica w stopniu hydrolizy była już nieco mniejsza i wartość tego parametru była na poziomie ok. 9% (NPK o pH=4,5) oraz ok. 6% (NPK o pH=6). Zaobserwowano, że największy ubytek polifosforanów(V) w roztworach na bazie APP Maroko 3 o pH=6, zachodził na ogół pomiędzy 1 a 20 dniem obserwacji, stąd też nawozy z APP Izrael analizowano jedynie do 22 dnia od ich wytworzenia.

Tabela 39. Zestawienie zawartości fosforanów(V) w nawozach NP i NPK z mikroelementami w trakcie magazynowania

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P_2O_5 , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %
			całkowite	orto-	poli-		
1	NP_{Maroko3} pH=4,5	0	2,99	1,17	1,82	60,87	
		1	2,98	1,27	1,71	57,38	5,73
		20	3,04	1,27	1,77	58,22	4,35
		46	2,89	1,3	1,59	55,02	9,61
		68	3,25	1,4	1,85	56,92	6,48
2	NP_{Maroko3} pH=6	0	2,99	1,2	1,79	59,87	
		1	2,94	1,26	1,68	57,14	4,55
		20	3	1,27	1,73	57,67	3,67
		46	3,05	1,31	1,74	57,05	4,71
		68	3,12	1,34	1,78	57,05	4,70

3	NP _{Maroko3} + mocznik pH=4,5	0	3,23	1,26	1,97	60,99	
		1	2,96	1,21	1,75	59,12	3,06
		4	3,02	1,29	1,73	57,28	6,08
		20	2,97	1,31	1,66	55,89	8,36
		46	2,99	1,36	1,63	54,52	10,62
		68	3,17	1,44	1,73	54,57	10,52
4	NP _{Maroko3} + mocznik pH=6	0	2,86	1,11	1,75	61,19	
		1	2,98	1,24	1,74	58,39	4,58
		4	2,95	1,27	1,68	56,95	6,93
		20	2,99	1,25	1,74	58,19	4,89
		46	2,85	1,26	1,59	55,79	8,82
		68	3,14	1,32	1,82	57,96	5,27
5	NPK _{Maroko3} + mocznik pH=4,5	0	3,13	1,42	1,71	54,63	
		16	2,93	1,46	1,47	50,17	8,17
		42	3,01	1,5	1,51	50,17	8,18
		68	3,37	1,7	1,67	49,55	9,29
6	NPK _{Maroko3} + mocznik pH=6	0	3,35	1,37	1,98	59,10	
		16	3,18	1,33	1,85	58,18	1,57
		42	3,08	1,35	1,73	56,17	4,97
		68	3,27	1,46	1,81	55,35	6,35
7	NP _{Izrael} + mocznik pH=6	0	3,08	0,85	2,23	72,40	
		22	3,16	0,89	2,27	71,84	0,78
8	NPK _{Izrael} + mocznik pH=6	0	3,14	0,85	2,29	72,93	
		22	3,23	0,89	2,34	72,45	0,66

Analizując stopień hydrolizy nawozów NP i NPK na bazie APP Izrael o pH=6, zaobserwowano, że ubytek wyżej skondensowanych fosforanów(V) był znacznie mniejszy niż w roztworach otrzymanych z APP Maroko 3. Stopień hydrolizy w tych cieczach wyniósł ok. 0,78% (NP_{Izrael} + mocznik) oraz 0,66%(NPK_{Izrael} + mocznik), po upływie 22 dni magazynowania. Prawdopodobnie było to spowodowane wysoką zawartością wyżej skondensowanych fosforanów(V) w wyjściowym APP Izrael (udział form poli ok. 74%) w stosunku do APP Maroko 3 (udział form poli ok. 62%). EKF wykorzystane do przygotowania APP cechowały się różnym poziomem MER* wynoszącym 3,37% (EKF Maroko 3) oraz 2,87%(EKF Izrael). Na rysunku 38 przedstawiono wpływ czasu magazynowania na udział polifosforanów(V) w analizowanych roztworach NP i NPK z mikroelementami o niskiej zawartości fosforu. Można zaobserwować, że największy ubytek wyżej skondensowanych fosforanów(V) występował w okresie pomiędzy pierwszym a dwudziestym dniem przechowywania.



Rysunek 38. Wpływ czasu na udział polifosforanów(V) w nawozach NP i NPK z mikroelementami

11.5.4. Stabilność roztworu polifosforanów(V) amonu otrzymanych w układzie ciągłym

W następnym etapie zbadano stabilność roztworów APP otrzymanych w Łukasiewicz-INS (pkt. 11.3.2). Analizie pod kątem zawartości fosforanów(V) poddawano roztwory APP, które pobierano średnio raz w tygodniu z:

- nieprzezroczystych kanistrów o ciemnej barwie zabezpieczonych przed działaniem promieniowania UV;
- przezroczystych kanistrów niezabezpieczonych przed bezpośrednim wpływem promieniowaniem UV.

Ciecze analizowano przez okres około 215 dni od dnia ich otrzymania. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 40 oraz 41.

Analizując wyniki uzyskane dla roztworów APP przechowywanych w przezroczystych kanistrach można stwierdzić, że proces hydrolizy najszybciej przebiegał w APP 1 oraz APP 2,

które w dniu ich dostarczenia cechowały się udziałem polifosforanów(V) na poziomie 78% i 82% odpowiednio. W trakcie 215 dni obserwacji tych roztworów, udział w nich wyższych fosforanów(V) obniżył się o ok. 27%. W pozostałych cieczach hydroliza przebiegała nieco wolniej i udział w polifosforanów(V) po 215 dniach magazynowania obniżył się średnio o 25%.

W ujęciu tygodniowym, ubytek polifosforanów był niewielki i wyniósł średnio od 0,2% do 0,6%. Jednakże, w niektórych tygodniach prowadzenia obserwacji spadek zawartości wyżej skondensowanych fosforanów(V) był znacznie większy (powyżej 2%). Analizując dane na rysunku 39, na którym przedstawiono wpływ czasu na udział polifosforanów(V) w roztworach narażonych na promieniowanie UV, zaobserwowano, że można wyróżnić trzy obszary, w których hydroliza zachodziła z różną szybkością. W pierwszym etapie (między 1 a 70 dniem przechowywania), udział polifosforanów(V) zmalał od 7,8 p.p do 10,4 p.p. W kolejnym etapie (między 70 a 110 dniem magazynowania) spadek udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V) był nie większy niż 3,4 p.p. Natomiast po 130 dniu przechowywania roztworów, obserwowano, że proces hydrolizy fosforanów(V) przyspieszył. Przypuszcza się, że mogło to być spowodowane obecnością w roztworach wyższych jak piro-, fosforanów(V) skondensowanych. Można założyć, że w pierwszym etapie wyżej skondensowane fosforany(V) hydrolizowały np.: zarówno do pirofosforanów(V) jak i ortofosforanów(V). W kolejnym etapie, gdzie odnotowano niewielki spadek polifosforanów(V), przypuszcza się, że hydroliza zachodziła głównie do pirofosforanów. Z kolei w ostatnim etapie, w którym obserwowano już większy ubytek polifosforanów(V), obecne w roztworze fosforany(V) skondensowane, czyli głównie pirofosforany, hydrolizowały do formy orto-.

W przypadku roztworów przechowywanych w nieprzezroczystych pojemnikach zabezpieczonych przed działaniem promieniowania UV, proces hydrolizy we wszystkich roztworach przebiegał wolno i po czasie 215 dni udział w nich polifosforanów(V) jej stopień wyniósł średnio 12%. Ubytek wyżej skondensowanych fosforanów(V) w trakcie cotygodniowych pomiarów był nieznaczny. Nie obserwowano istotnych odchyłeń w trakcie obserwacji. Wpływ czasu przechowywania na udział polifosforanów(V) w badanych roztworach APP w zależności od warunków magazynowania przedstawiono na rysunku 39 oraz 40.

Biorąc pod uwagę różne warunki magazynowania roztworów APP, zauważalne są istotne różnice w hydrolizie wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V). Proces hydrolizy przebiegał znacznie szybciej w roztworach narażonych na bezpośrednie oddziaływanie promieniowania UV.

Tabela 40. Zestawienie wyników analiz hydrolizy polifosforanów(V) w poszczególnych roztworach APP magazynowanych w przezroczystych zbiornikach.

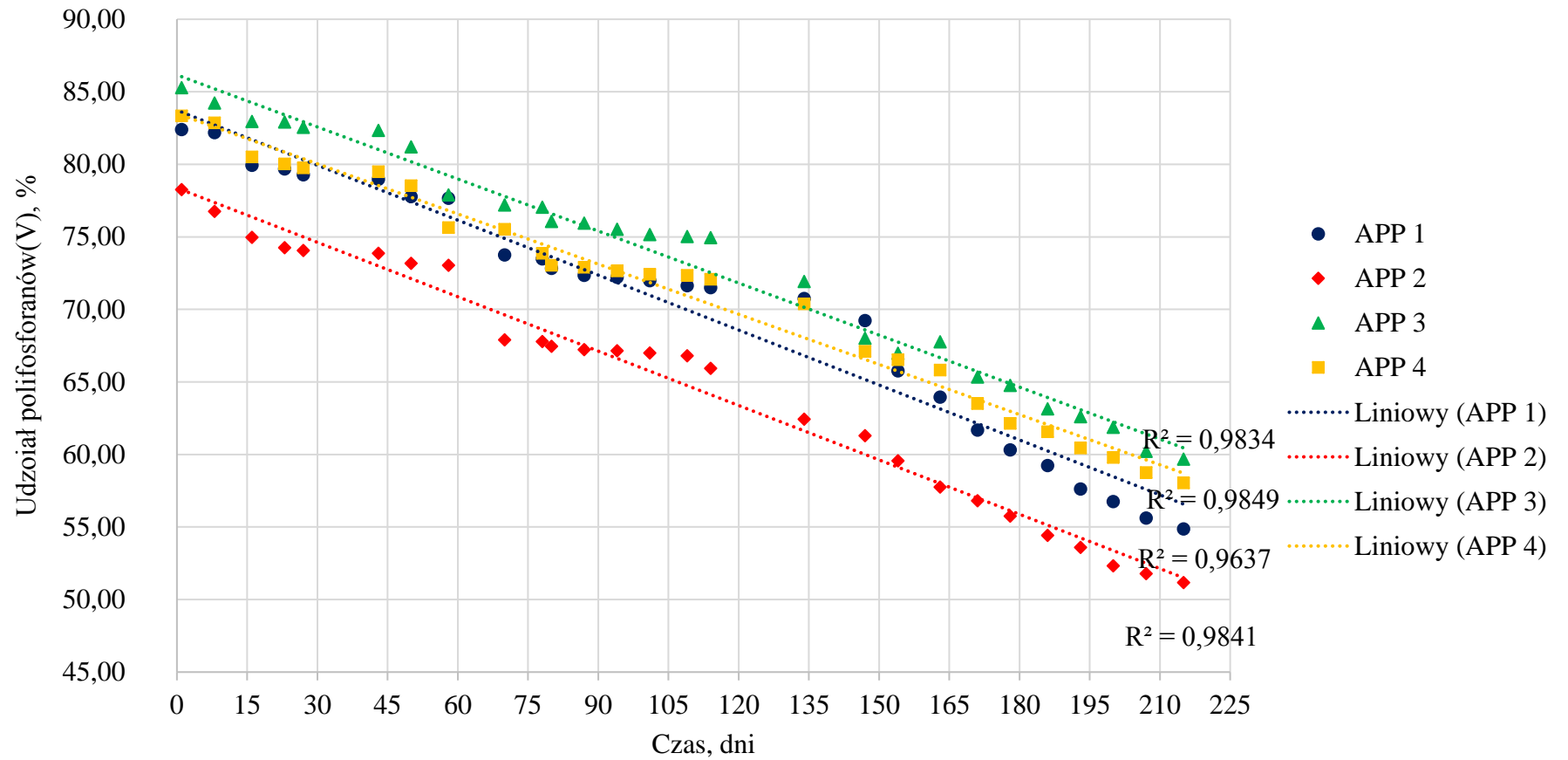
Dni	APP 1				APP 2				APP 3				APP 4			
	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %
	orto-	Poli-			orto-	Poli-			orto-	Poli-			orto-	Poli-		
1	6,1	28,4	82,4		7,6	27,4	78,3		5,4	31,2	85,3		6,2	31,3	83,3	
8	6,3	29,1	82,2	0,2	8,0	26,3	76,8	1,9	6,0	31,8	84,2	1,3	6,2	30,1	82,9	0,6
16	6,9	27,3	79,9	3,0	8,6	25,7	75,0	4,2	5,9	28,6	83,0	2,7	6,9	28,5	80,5	3,4
23	7,1	27,7	79,7	3,3	8,9	25,8	74,3	5,1	6,0	29,2	82,9	2,8	7,4	29,9	80,0	4,0
27	7,1	27,4	79,3	3,8	8,9	25,5	74,1	5,4	6,4	30,4	82,6	3,2	7,5	29,6	79,8	4,3
43	7,2	27,3	79,0	4,1	9,0	25,4	73,9	5,6	6,5	30,3	82,3	3,5	7,6	29,5	79,5	4,6
50	7,7	26,8	77,8	5,6	9,2	25,2	73,2	6,5	6,9	29,9	81,2	4,8	8,0	29,1	78,5	5,8
58	7,7	26,8	77,7	5,7	9,3	25,1	73,0	6,7	8,1	28,7	77,9	8,7	9,0	28,1	75,7	9,2
70	9,0	25,5	73,8	10,5	11,1	23,3	67,9	13,2	8,4	28,4	77,2	9,5	9,1	28	75,5	9,4
78	9,1	25,4	73,5	10,8	11,1	23,3	67,8	13,4	8,4	28,4	77,0	9,7	9,7	27,4	73,9	11,4
80	9,4	25,1	72,8	11,6	11,2	23,2	67,5	13,8	8,8	28	76,1	10,8	10,0	27,1	73,0	12,4
87	9,5	25	72,4	12,2	11,3	23,1	67,2	14,1	8,8	28	76,0	10,9	10,1	27	72,9	12,5
94	9,6	24,9	72,2	12,4	11,3	23,1	67,2	14,2	9,0	27,8	75,5	11,5	10,2	26,9	72,7	12,8
101	9,7	24,8	72,0	12,6	11,4	23	67,0	14,4	9,1	27,7	75,2	11,9	10,2	26,9	72,4	13,1
109	9,8	24,7	71,6	13,1	11,4	23	66,8	14,6	9,2	27,6	75,0	12,0	10,3	26,8	72,3	13,2
114	9,8	24,7	71,5	13,2	11,7	22,7	65,9	15,8	9,2	27,6	74,9	12,1	10,4	26,7	72,1	13,5

Dni	APP 1				APP 2				APP 3				APP 4			
	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydroli zy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydroliz y, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydroliz y, %	P ₂ O ₅ , % mas		udział poli, %	stopień hydroliz y, %
	orto-	Poli-			orto	Poli			orto	Poli			orto	Poli		
134	10,1	24,4	70,8	14,1	12,9	21,5	62,4	20,2	10,3	26,5	71,9	15,7	11,0	26,1	70,4	15,5
147	10,6	23,9	69,2	16,0	13,3	21,1	61,3	21,7	11,8	25	68,0	20,3	12,2	24,9	67,1	19,5
154	11,8	22,7	65,8	20,2	13,9	20,5	59,6	23,9	12,1	24,7	67,0	21,5	12,4	24,7	66,5	20,2
163	12,4	22,1	64,0	22,4	14,5	19,9	57,8	26,2	11,9	24,9	67,8	20,5	12,7	24,4	65,8	21,0
171	13,2	21,3	61,7	25,1	14,9	19,5	56,8	27,4	12,7	24,1	65,4	23,4	13,5	23,6	63,5	23,8
178	13,7	20,7	60,3	26,8	15,2	19,2	55,8	28,7	13,0	23,8	64,8	24,1	14,1	23	62,1	25,4
186	14,1	20,4	59,2	28,1	15,7	18,7	54,4	30,5	13,5	23,3	63,2	26,0	14,3	22,8	61,6	26,1
193	14,6	19,9	57,6	30,1	16,0	18,4	53,6	31,5	13,7	23,1	62,6	26,6	14,7	22,4	60,4	27,5
200	14,9	19,6	56,8	31,1	16,4	18	52,3	33,1	14,0	22,8	61,9	27,5	14,9	22,2	59,8	28,2
207	15,3	19,2	55,6	32,5	16,6	17,8	51,8	33,8	14,6	22,2	60,2	29,4	15,3	21,8	58,8	29,5
215	15,6	18,9	54,9	33,4	16,8	17,6	51,2	34,6	14,8	22	59,7	30,0	15,6	21,5	58,0	30,4

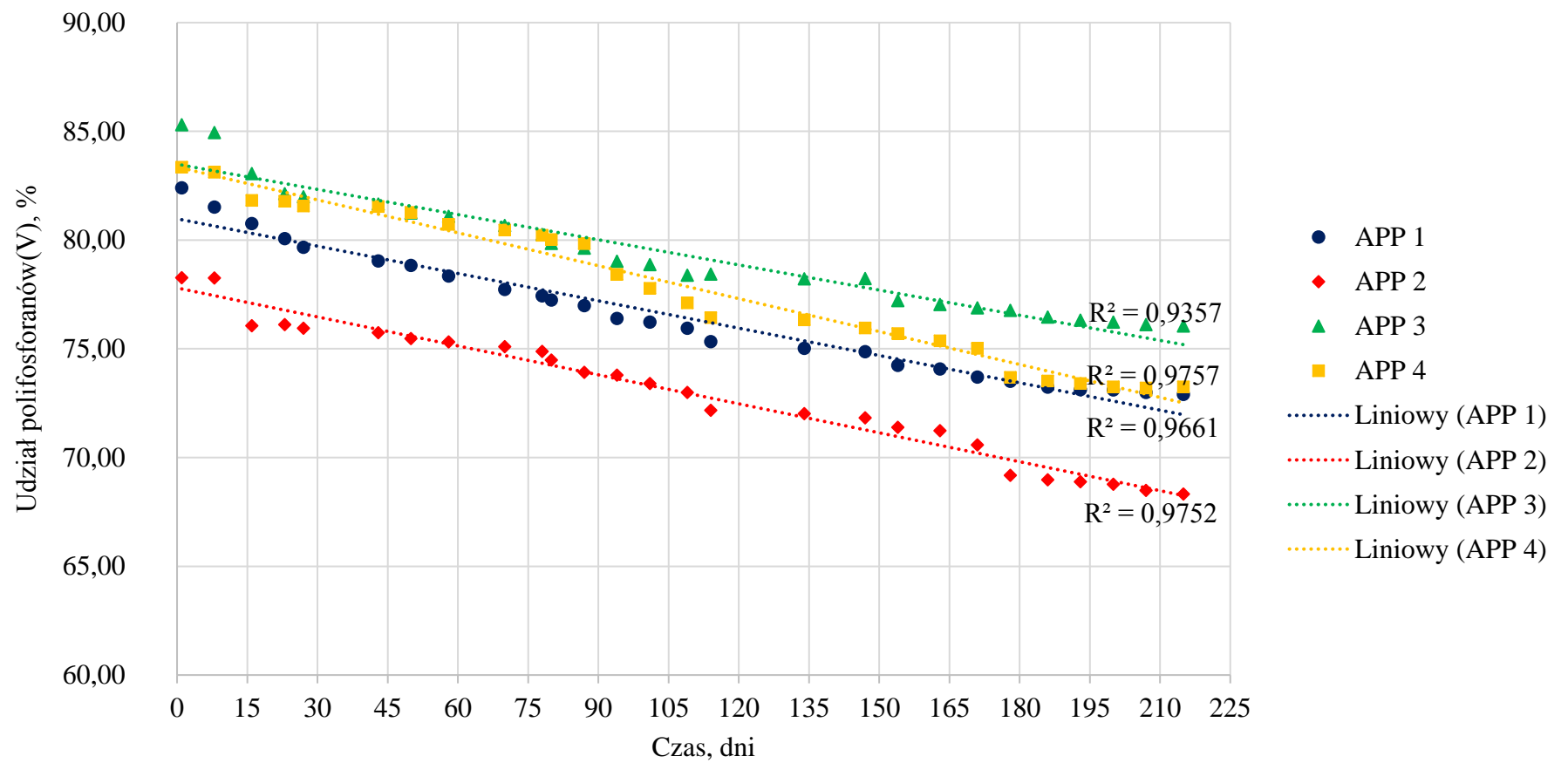
Tabela 41. Zestawienie wyników analiz hydrolizy polifosforanów(V) w poszczególnych roztworach APP magazynowanych w nieprzezroczystych zbiornikach.

Dni	APP 1				APP 2				APP 3				APP 4			
	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydrolizy, %
	orto-	Poli-			orto-	Poli-			orto-	Poli-			orto-	Poli-		
1	6,1	28,4	82,4		7,6	27,4	78,3		5,4	31,2	85,3		6,2	31,3	83,3	
8	6,5	28,8	81,5	1,1	7,5	26,9	78,3	0,0	5,7	32,1	84,9	0,4	6,1	30,3	83,1	0,3
16	6,7	27,9	80,8	2,0	8,2	26,1	76,1	2,8	6,1	29,7	83,1	2,6	6,7	30	81,8	1,8
23	6,9	27,8	80,1	2,8	8,3	26,4	76,1	2,7	6,5	30,1	82,1	3,7	6,8	30,6	81,8	1,9
27	7,0	27,5	79,7	3,3	8,3	26,1	75,9	3,0	6,6	30,2	82,0	3,9	6,8	30,3	81,6	2,1
43	7,2	27,3	79,0	4,1	8,4	26	75,7	3,2	6,7	30,1	81,7	4,3	6,9	30,2	81,5	2,2
50	7,3	27,2	78,8	4,3	8,5	25,9	75,5	3,6	6,9	29,9	81,2	4,7	7,0	30,1	81,3	2,5
58	7,5	27	78,3	4,9	8,5	25,9	75,3	3,8	7,0	29,8	81,1	4,9	7,2	29,9	80,7	3,2
70	7,7	26,8	77,7	5,7	8,6	25,8	75,1	4,0	7,1	29,7	80,7	5,4	7,3	29,8	80,5	3,5
78	7,8	26,7	77,4	6,0	8,7	25,7	74,9	4,3	7,3	29,5	80,3	5,9	7,3	29,8	80,2	3,7
80	7,9	26,6	77,2	6,3	8,8	25,6	74,5	4,8	7,4	29,4	79,8	6,4	7,4	29,7	80,0	4,0
87	7,9	26,6	77,0	6,6	9,0	25,4	73,9	5,6	7,5	29,3	79,6	6,6	7,5	29,6	79,8	4,2
94	8,1	26,4	76,4	7,3	9,0	25,4	73,8	5,7	7,7	29,1	79,0	7,3	8,0	29,1	78,4	5,9
101	8,2	26,3	76,2	7,5	9,2	25,2	73,4	6,2	7,8	29	78,9	7,5	8,3	28,8	77,8	6,7
109	8,3	26,2	75,9	7,8	9,3	25,1	73,0	6,7	7,9	28,9	78,4	8,1	8,5	28,6	77,1	7,5
114	8,5	26	75,3	8,6	9,6	24,8	72,2	7,8	7,9	28,9	78,4	8,1	8,8	28,3	76,4	8,3

Dni	APP 1				APP 2				APP 3				APP 4			
	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydroli zy, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydroliz y, %	P ₂ O ₅ , % mas.		udział poli, %	stopień hydroliz y, %	P ₂ O ₅ , % mas		udział poli, %	stopień hydroliz y, %
	orto-	Poli-			orto	Poli			orto	Poli			orto	Poli		
134	8,6	25,9	75,0	9,0	9,6	24,8	72,0	8,0	8,0	28,8	78,2	8,3	8,8	28,3	76,3	8,4
147	8,7	25,8	74,9	9,1	9,7	24,7	71,8	8,2	8,0	28,8	78,2	8,3	8,9	28,2	76,0	8,9
154	8,9	25,6	74,2	9,9	9,9	24,5	71,4	8,8	8,4	28,4	77,2	9,5	9,0	28,1	75,7	9,2
163	8,9	25,6	74,1	10,1	9,9	24,5	71,2	9,0	8,4	28,4	77,0	9,7	9,1	28	75,4	9,6
171	9,1	25,4	73,7	10,6	10,1	24,3	70,6	9,8	8,5	28,3	76,9	9,9	9,3	27,8	75,0	10,0
178	9,1	25,3	73,5	10,8	10,6	23,8	69,2	11,6	8,5	28,3	76,8	10,0	9,8	27,3	73,7	11,6
186	9,2	25,3	73,2	11,1	10,7	23,7	69,0	11,9	8,7	28,1	76,5	10,4	9,8	27,3	73,5	11,8
193	9,3	25,2	73,1	11,3	10,7	23,7	68,9	12,0	8,7	28,1	76,3	10,5	9,9	27,2	73,4	11,9
200	9,3	25,2	73,1	11,3	10,8	23,6	68,8	12,1	8,7	28,1	76,2	10,6	9,9	27,2	73,2	12,1
207	9,3	25,2	73,0	11,4	10,9	23,5	68,5	12,5	8,8	28	76,1	10,8	10,0	27,1	73,2	12,2
215	9,3	25,2	72,9	11,5	10,9	23,5	68,3	12,7	8,8	28	76,0	10,8	9,9	27,2	73,3	12,1

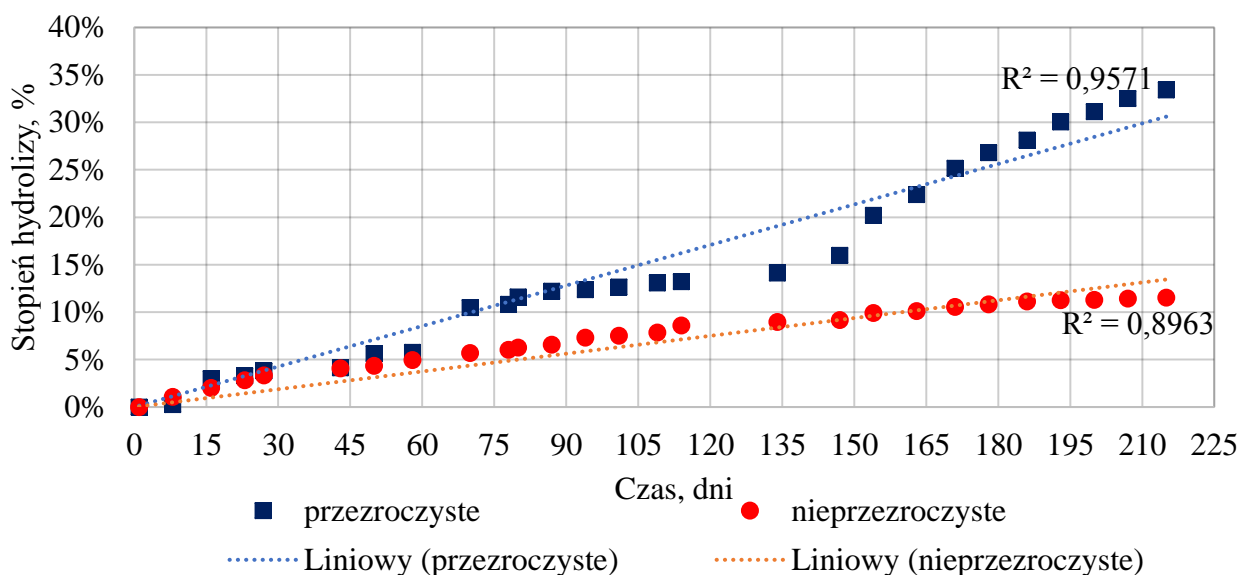


Rysunek 39. Zmiana udziału polifosforanów(V) w roztworach APP w czasie magazynowania w przezroczystych kanistrach

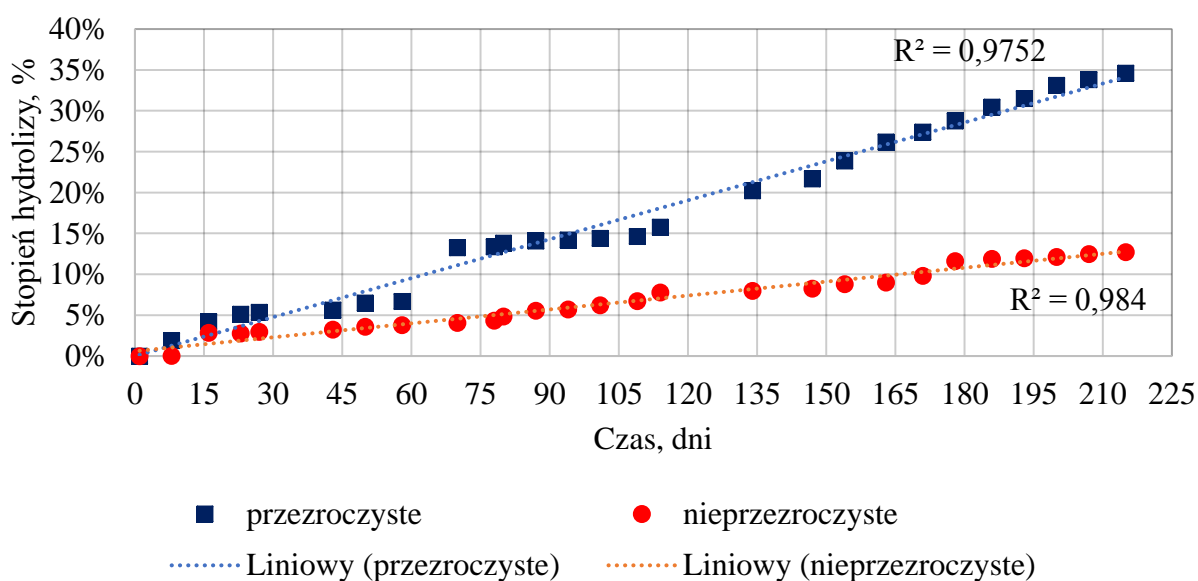


Rysunek 40. Zmiana udziału polifosforanów(V) w roztworach APP w czasie magazynowania w nieprzezroczystych kanistrach

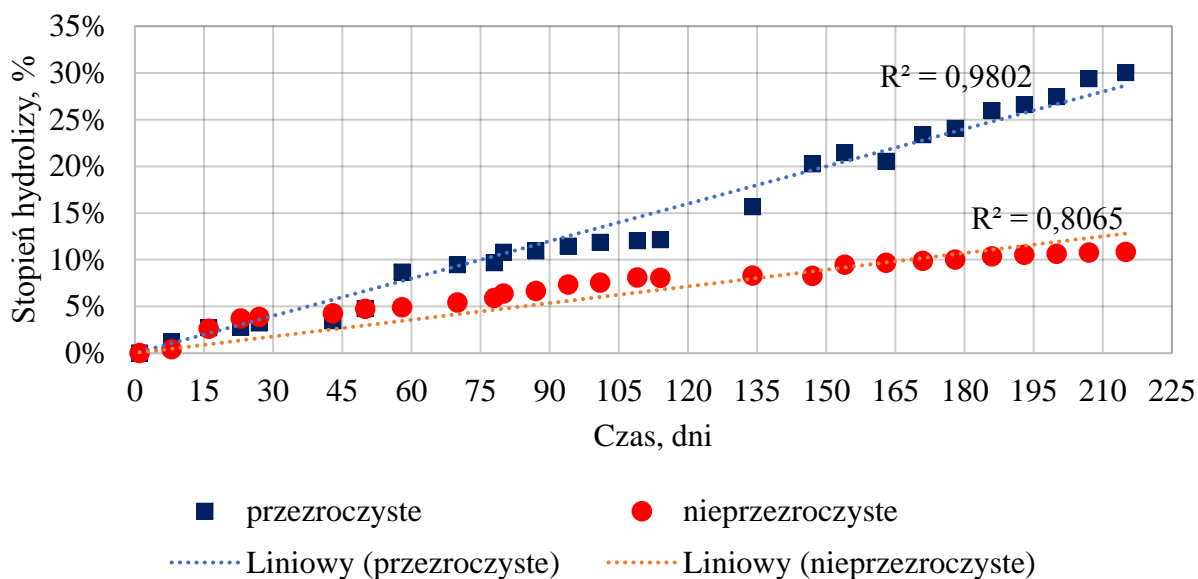
Na rysunkach 41-44 przedstawiono wpływ czasu magazynowania na stopień hydrolizy w poszczególnych roztworach. Analizując dane przedstawione na tych wykresach, zaobserwowano, że hydroliza w roztworach APP miała podobny przebieg. Stopień hydrolizy w nawozach przechowywanych w przezroczystych zbiornikach zachodził szybciej i po upływie ok. 215 dniach wyniósł 30-34,6%. Z kolei w roztworach magazynowanych w nieprzezroczystych kanistrach stopień hydrolizy w analogicznym okresie był na poziomie 11-13%.



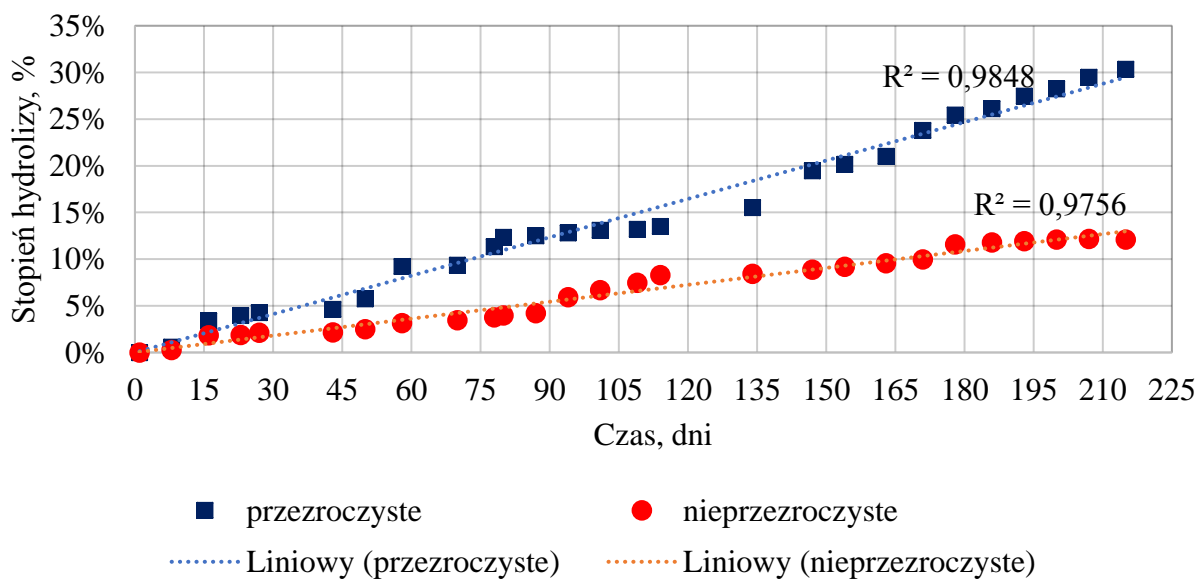
Rysunek 41. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 1 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach



Rysunek 42. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 2 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach



Rysunek 43. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 3 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach



Rysunek 44. Stopień hydrolizy polifosforanów(V) w roztworze APP 4 w trakcie magazynowania w przezroczystych i nieprzezroczystych pojemnikach

Na podstawie przeprowadzonych analiz dostrzeżono wyraźne różnice w stopniu hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP magazynowanych w różnych warunkach. W roztworach narażonych na działanie promieniowanie UV, proces hydrolizy zachodził niemal trzykrotnie szybciej niż w roztworach przechowywanych w nieprzezroczystych pojemnikach. Finalnie po upływie 215 dni magazynowania udział polifosforanów(V) w roztworach APP znajdujących się w przezroczystych pojemnikach wynosił od 51,2-60%

podczas gdy w tych samych roztworach, ale nienarażonych na oddziaływanie promieniowania UV udział polifosforanów(V) był wyższy i wynosił 68-76%. Ponadto, obserwując przebieg hydrolizy polifosforanów(V) w roztworach APP przechowywanych w przezroczystych pojemnikach, widoczny był wpływ zmiennych warunków zewnętrznych na udział polifosforanów(V), co jest szczególnie widoczne w okresie pomiędzy 60 a 70 dniem oraz pomiędzy 120 a 134 dniem magazynowania (zwiększony stopień hydrolizy w tym przedziale czasowym). W przypadku roztworów znajdujących się w nieprzezroczystych pojemnikach nie obserwowano istotnych różnic w zawartości polifosforanów(V) przez cały okres prowadzenia doświadczeń. Można przypuszczać, że ubytek polifosforanów(V) był ściśle związany z ekspozycją na promieniowanie słoneczne, związane jest to z wpływem temperatury na zachodzący proces hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V).

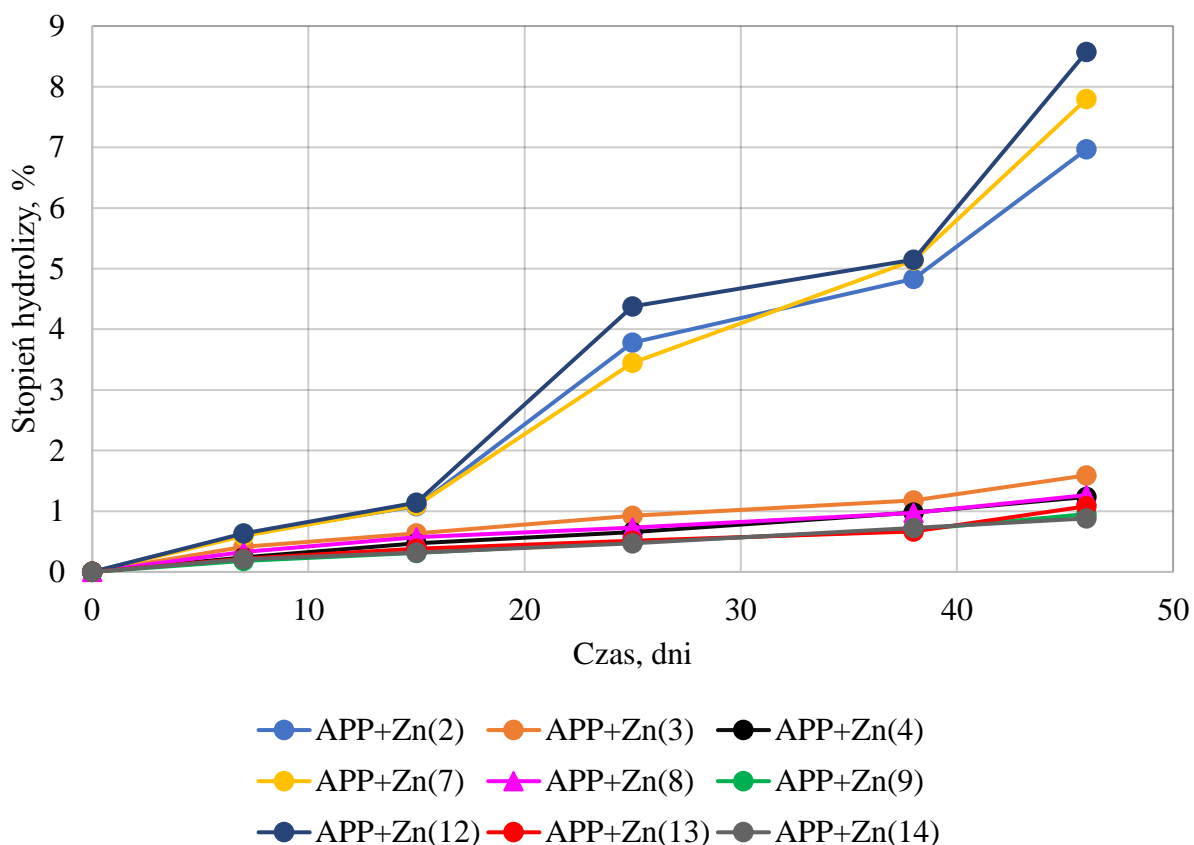
Bez względu na warunki magazynowania w trakcie 215 dni obserwacji w roztworach nie zauważono osadów osadzających się na dnie zbiornika. Mając powyższe na uwadze, aby zapewnić jak najdłuższą trwałość roztworów nawozowych na bazie polifosforanu(V) aponu należy je zabezpieczyć przed oddziaływaniem promieniowania słonecznego poprzez stosowanie zbiorników magazynowych wykonanych z materiałów nieprzepuszczających światła.

11.5.5. Ocena stabilności roztworów nawozowych o wysokiej zawartości fosforu z mikroelementami

W celu dokonania oceny stabilności roztworów APP z pojedynczymi mikroskładnikami, przygotowane nawozy NP oraz NPK o wysokiej zawartości fosforu z cynkiem, miedzią(II) lub manganem(II), analizowano na zawartość fosforanów(V) regularnie przez okres ok. 46 dni oraz wykonano dodatkowe badanie po 150 dniach. Wszystkie roztwory były przechowywane w przezroczystych, szczelnie zamkniętych butelkach, zabezpieczonych przed bezpośrednim oddziaływaniem promieniowania słonecznego. W tabeli 42 przedstawiono wpływ czasu na stopień hydrolizy w nawozach na bazie APP+Zn. Poniższe badania nie uwzględniają roztworów APP+Zn(1), APP+Zn(5), APP+Zn(6), APP+Zn(10), APP+Zn(11), w których bezpośrednio po wytworzeniu wytrącił się osad (tabela 27).

Zawartość fosforanów(V) całkowitych w badanych nawozach z cynkiem była na różnym poziomie w dniu ich wytworzenia i wynosiła od 26,2% mas. P₂O₅ do 35,2% mas. P₂O₅. Po około 3 tygodniach obserwacji w niektórych nawozach wytrąciły się niewielkie ilości osadu. Były to roztwory: APP+Zn(2), APP+Zn(7) i APP+Zn(12). Osady te oddzielano i analizie poddawano jedynie klarowny roztwór. Zaobserwowano, że zawartość fosforanów(V) całkowitych w tych

nawozach spadła o max. 2 p.p. po upływie 25 dni oraz o ok.4 p.p. po upływie 150 dni. W przypadku pozostałych cieczy, zawartość fosforanów(V) całkowitych utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Udział wyżej skondensowanych fosforanów(V) w dniu wytworzenia omawianych roztworów utrzymywał się pomiędzy 71% a 78% i z czasem się obniżał. Po około 150 dniach obserwacji udział polifosforanów(V) wyniósł od 57,8% do 71,6%. Rysunek 45 przedstawia wpływ czasu na stopień hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) w wybranych nawozach APP+Zn w trakcie 46 dni magazynowania. Zauważono, że proces hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) przebiegał szybciej w roztworach, w których wytrąciły się osady. Na wykresie widać wyraźnie różnicę pomiędzy stopniem hydrolizy w roztworach APP+Zn(2), APP+Zn(7) i APP+Zn(12) a pozostałymi. W nawozach tych oczekiwano stężenia cynku na poziomie 1,9-2% mas. Zn natomiast oznaczona zawartość tego pierwiastka wyniosła 1,29-1,44 % mas. Zn.



Rysunek 45. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+Zn

Tabela 42. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w nawozach APP+Zn

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-			
1	APP+Zn (2) ¹⁾ – 1,44% mas. Zn	0	26,5	7,2	19,3	72,8	6	APP+Zn(9) – 0,89% mas. Zn	0	32,1	7,2	24,9	77,6			
		7	26,5	7,3	19,2	72,4			0,6	7	32,1	7,2	24,9		77,5	0,2
		15	26,5	7,4	19,1	72,0			1,1	15	32,1	7,3	24,9		77,4	0,3
		25	25,1	7,5	17,6	70,1			3,8	25	32,1	7,3	24,8		77,2	0,5
		38	25,0	7,7	17,3	69,3			4,8	38	32,1	7,4	24,8		77,1	0,7
		46	23,9	7,7	16,2	67,7			7,0	46	32,1	7,4	24,7		76,9	1,0
		150	23,9	9,8	14,1	59,0			19,0	150	32,1	9,5	22,7		70,6	9,1
2	APP+Zn(3) – 1,82% mas. Zn	0	28,7	7,0	21,7	75,6	7	APP+Zn (12) ¹⁾ – 1,29% mas. Zn	0	29,0	8,4	20,5	70,9			
		7	28,7	7,1	21,6	75,3			0,4	7	29,0	8,6	20,4		70,4	0,6
		15	28,8	7,2	21,6	75,2			0,6	15	28,9	8,7	20,3		70,1	1,1
		25	28,7	7,2	21,5	74,9			0,9	25	27,1	8,7	18,3		67,8	4,4
		38	28,8	7,3	21,5	74,7			1,2	38	26,8	8,8	18,0		67,2	5,1
		46	28,7	7,3	21,4	74,4			1,6	46	25,2	8,9	16,3		64,8	8,6
		150	28,7	9,5	19,2	67,0			11,4	150	25,2	10,6	14,6		57,8	18,4
3	APP+Zn(4) – 1,07% mas. Zn	0	32,2	6,9	25,3	78,6	8	APP+Zn (13) – 1,68% mas. Zn	0	31,2	8,4	22,8	73,2			
		7	32,2	6,9	25,2	78,4			0,2	7	31,2	8,4	22,8		73,0	0,2
		15	32,1	7,0	25,1	78,2			0,5	15	31,2	8,5	22,8		72,9	0,4
		25	32,2	7,1	25,1	78,1			0,7	25	31,2	8,5	22,7		72,8	0,5
		38	32,2	7,1	25,0	77,8			1,0	38	31,2	8,5	22,7		72,7	0,7
		46	32,1	7,2	25,0	77,6			1,2	46	31,2	8,6	22,6		72,4	1,1
		150	32,1	9,1	23,0	71,6			8,9	150	31,2	10,5	20,7		66,3	9,4

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-		
4	APP+Zn (7) ¹⁾ – 1,33% mas. Zn	0	27,7	7,4	20,3	73,4		9	APP+Zn (14) – 0,94% mas. Zn	0	35,2	8,2	27,0	76,7	
		7	27,7	7,5	20,2	73,0	0,6			7	35,2	8,3	26,9	76,5	0,2
		15	27,6	7,6	20,0	72,6	1,1			15	35,2	8,3	26,9	76,4	0,3
		25	26,1	7,6	18,5	70,9	3,4			25	35,2	8,3	26,8	76,3	0,5
		38	25,4	7,7	17,7	69,6	5,1			38	35,1	8,4	26,7	76,1	0,7
		46	24,1	7,8	16,3	67,7	7,8			46	35,2	8,4	26,7	76,0	0,9
		150	24,1	9,9	14,2	58,9	19,7			150	35,2	10,2	25,0	71,1	7,2
5	APP+Zn(8) – 1,71% mas. Zn	0	28,5	7,3	21,2	74,4									
		7	28,5	7,4	21,1	74,1	0,3								
		15	28,4	7,4	21,0	74,0	0,6								
		25	28,5	7,5	21,0	73,8	0,7								
		38	28,4	7,5	20,9	73,7	1,0								
		46	28,4	7,6	20,9	73,4	1,3								
		150	28,4	9,5	18,9	66,5	10,6								

¹⁾roztwory z których wytrącał się osad po ok. 3 tygodniach

W pierwszych dniach obserwacji stopień hydrolizy w badanych kompozycjach APP+Zn, był na zbliżonym poziomie i wynosił od 0,2-0,6%, lecz po upływie 15 dni zauważono wyższą wartość tego parametru w roztworach APP+Zn(2), APP+Zn(7) i APP+Zn(12) wynoszącą po 1,1%. Po 25 dniach, odnotowano już wyraźną różnicę w udziale wyżej skondensowanych fosforanów(V) w roztworach APP+Zn(2), APP+Zn(7) i APP+Zn(12). Był to również okres, po którym zaobserwowano powstawanie osadów w tych roztworach. Po oddzieleniu osadów oceniono, że stopień hydrolizy wynosi 3,4-4,4%. W pozostałych kompozycjach nawozowych wartość tego parametru mieściła się w zakresie od 0,5% do 0,9%. Po upływie około 38 dni, stopień hydrolizy w roztworach, z których wcześniej oddzielono osady był już kilkakrotnie wyższy. W 46 dniu, stopień hydrolizy w nawozach APP+Zn(2), APP+Zn(7) i APP+Zn(12) wzrósł do poziomu ok. 7-8,6%. Z kolei w cieczach, w których nie odnotowano obecności osadów, hydroliza zachodziła znacznie wolniej i po 46 dniach jej stopień był na poziomie 0,9-1,2%. Po upływie 150 dni, wszystkie roztwory zostały ponownie przeanalizowane pod względem zawartości różnych form fosforanów(V). Ubytek polifosforanów(V) w każdej cieczy był wyraźny, przy czym hydroliza znacznie szybciej zachodziła w roztworach, w których wcześniej obserwowano powstawanie osadów. Oceniono, że w tych roztworach zachodziła ona niemal dwukrotnie szybciej niż pozostałych kompozycjach nawozowych. Zaobserwowano również, że w klarownych roztworach wraz z obniżaniem się wartości stosunku molowy czynnika kompleksującego do Zn hydroliza przebiegała szybciej.

Następnie przeanalizowano wpływ obecności miedzi w roztworach na stopień hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V). W tabeli 43 zestawiono wyniki badań zawartości poszczególnych form fosforanów(V) w trakcie magazynowania w roztworach APP+Cu. Z uwagi na wytrącenie osadów po około godzinie od przygotowywania kompozycji APP+Cu(1), APP+Cu(5) oraz APP+Cu(9) (tabela 29), podjęto decyzję, że roztwory te nie będą analizowane pod względem przebiegu hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V).

Zawartość fosforanów(V) całkowitych w dniu przygotowania omawianych nawozów wynosiła 22,3- 28,1% mas. P_2O_5 a udział w nich wyżej skondensowanych fosforanów(V) był na poziomie 70-77%. Zaobserwowano, że zawartość fosforanów(V) całkowitych w roztworach w trakcie cyklicznych pomiarów w niektórych przypadkach obniżała się. Miało to miejsce m.in. w roztworach APP+Cu(2), APP+Cu(6) oraz APP+Cu(10). W porównaniu do nawozów z cynkiem spadek zawartości fosforanów(V) całkowitych był znacznie mniejszy. Po upływie około 15 dni od wytworzenia roztworów zawartość fosforanów(V) w nawozach APP+Cu(2), APP+Cu(6) oraz APP+Cu(10) nieznacznie obniżyła się o 0,2-1,2 p.p., natomiast po 150 dniach różnica była na poziomie 0,6-1,6 p.p. w pozostałych roztworach nie obserwowano podobnych zmian.

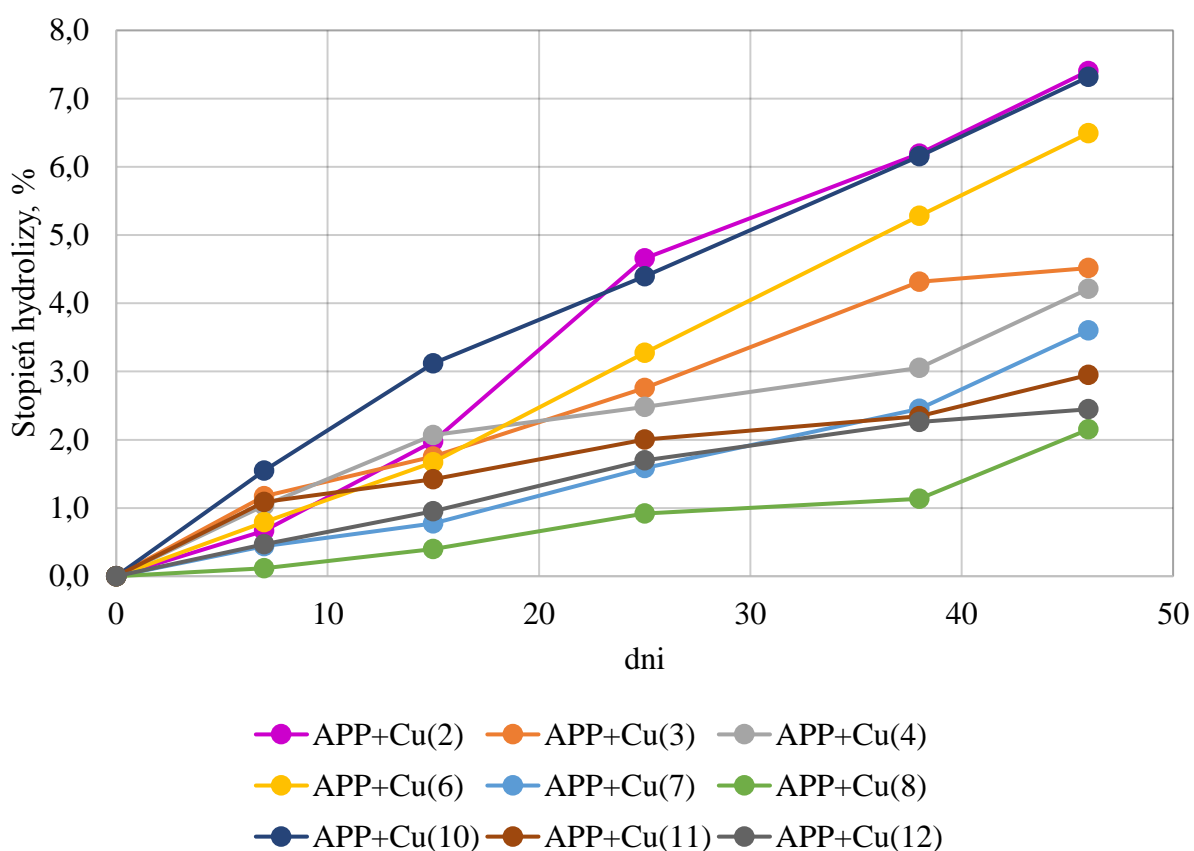
Tabela 43. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w roztworach APP+Cu

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-			
1	APP+Cu (2) ¹⁾ – 1,83% mas. Cu	0	23,2	6,3	16,9	72,7	6	APP+Cu(8) – 1,69% mas. Cu	0	25,9	5,8	20,1	77,7			
		7	23,1	6,4	16,7	72,3			0,7	7	25,9	5,8	20,1		77,6	0,1
		15	23,0	6,6	16,4	71,3			2,0	15	25,9	5,9	20,0		77,4	0,4
		25	22,8	7,0	15,8	69,4			4,7	25	25,9	6,0	19,9		77,0	0,9
		38	22,5	7,1	15,3	68,2			6,2	38	25,9	6,0	19,9		76,8	1,1
		46	22,1	7,2	14,9	67,4			7,4	46	25,9	6,2	19,7		76,0	2,2
		150	22,6	8,4	14,2	62,7			13,8	150	25,8	8,1	17,7		68,7	11,6
2	APP+Cu(3) – 1,72% mas. Cu	0	24,9	6,3	18,6	74,7	7	APP+Cu (10) ¹⁾ – 1,88% mas. Cu	0	24,6	6,6	18,0	73,1			
		7	24,9	6,6	18,3	73,6			1,5	7	24,2	6,8	17,4		71,9	1,5
		15	24,8	6,8	18,0	72,5			2,9	15	23,4	6,9	16,6		70,8	3,1
		25	24,9	7,0	17,9	71,9			3,8	25	23,4	7,1	16,3		69,8	4,4
		38	24,8	7,1	17,7	71,5			4,3	38	23,1	7,3	15,8		68,6	6,2
		46	24,8	7,1	17,7	71,4			4,5	46	23,0	7,4	15,6		67,7	7,3
		150	24,9	8,4	16,5	66,4			11,1	150	22,9	8,8	14,1		61,5	15,8
3	APP+Cu(4) – 1,66% mas. Cu	0	26,0	5,9	20,1	77,3	8	APP+Cu (11) – 1,76% mas. Cu	0	26,8	6,5	20,3	75,7			
		7	26,0	6,1	19,9	76,5			1,0	7	26,7	6,7	20,0		74,9	1,1
		15	26,0	6,3	19,6	75,7			2,1	15	26,8	6,8	20,0		74,6	1,4
		25	26,0	6,4	19,6	75,3			2,5	25	26,7	6,9	19,8		74,2	2,0
		38	26,0	6,5	19,5	74,9			3,1	38	26,8	7,0	19,8		73,9	2,3
		46	25,9	6,7	19,2	74,0			4,2	46	26,8	7,1	19,7		73,4	2,9
		150	26,2	8,3	17,9	68,3			11,6	150	26,8	8,4	18,4		68,8	9,1

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-			
4	APP+Cu (6) ¹⁾ – 1,91% mas. Cu	0	23,1	5,9	17,2	74,4	9	APP+Cu (12) – 1,67% mas. Cu	0	28,1	6,4	21,8	77,4			
		7	23,0	6,0	17,0	73,8			0,8	7	28,1	6,4	21,6		77,1	0,5
		15	22,9	6,1	16,7	73,2			1,7	15	28,1	6,6	21,6		76,7	1,0
		25	22,4	6,3	16,1	72,0			3,3	25	28,1	6,7	21,4		76,1	1,7
		38	22,0	6,5	15,5	70,5			5,3	38	28,1	6,8	21,3		75,7	2,3
		46	22,0	6,7	15,3	69,6			6,5	46	28,2	6,9	21,3		75,5	2,4
		150	22,0	8,2	13,8	62,6			15,8	150	28,3	8,3	20,0		70,7	8,7
5	APP+Cu(7) – 1,8% mas. Cu	0	24,6	5,9	18,8	76,1										
		7	24,6	6,0	18,7	75,8			0,4							
		15	24,7	6,0	18,6	75,5			0,8							
		25	24,6	6,2	18,5	74,9			1,6							
		38	24,6	6,3	18,3	74,3			2,5							
		46	24,6	6,6	18,1	73,4			3,6							
		150	24,6	8,2	16,5	66,8			12,3							

¹⁾ osad po około 2 tygodniach magazynowania

Podczas okresu 46 dni magazynowania roztworów, obserwowano zachodzący proces hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) (rysunek 46). Po około 7 dniach od wytworzenia nawozów APP+Cu, stopień hydrolizy utrzymywał się w zakresie od 0,4% do 1,5%. W miarę upływu czasu proces ten postępował. Wartość badanego parametru po upływie 15 dni wzrosła do 0,4-3,1%. Hydroliza nieco szybciej zachodziła w roztworach APP+Cu(2), APP+Cu(6) oraz APP+Cu(10), w których po upływie około 2 tygodni od wytworzenia obserwowano niewielkie ilości osadów. Osady te zostały odfiltrowane i do dalszej oceny poddawano jedynie klarowne ciecze. Hydroliza polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) najszybciej postępowała w roztworach APP+Cu(2), APP+Cu(6), APP+Cu(10) które cechowały się najniższym stosunkiem molowym czynnika kompleksującego do miedzi(II) (poniżej 4,3).

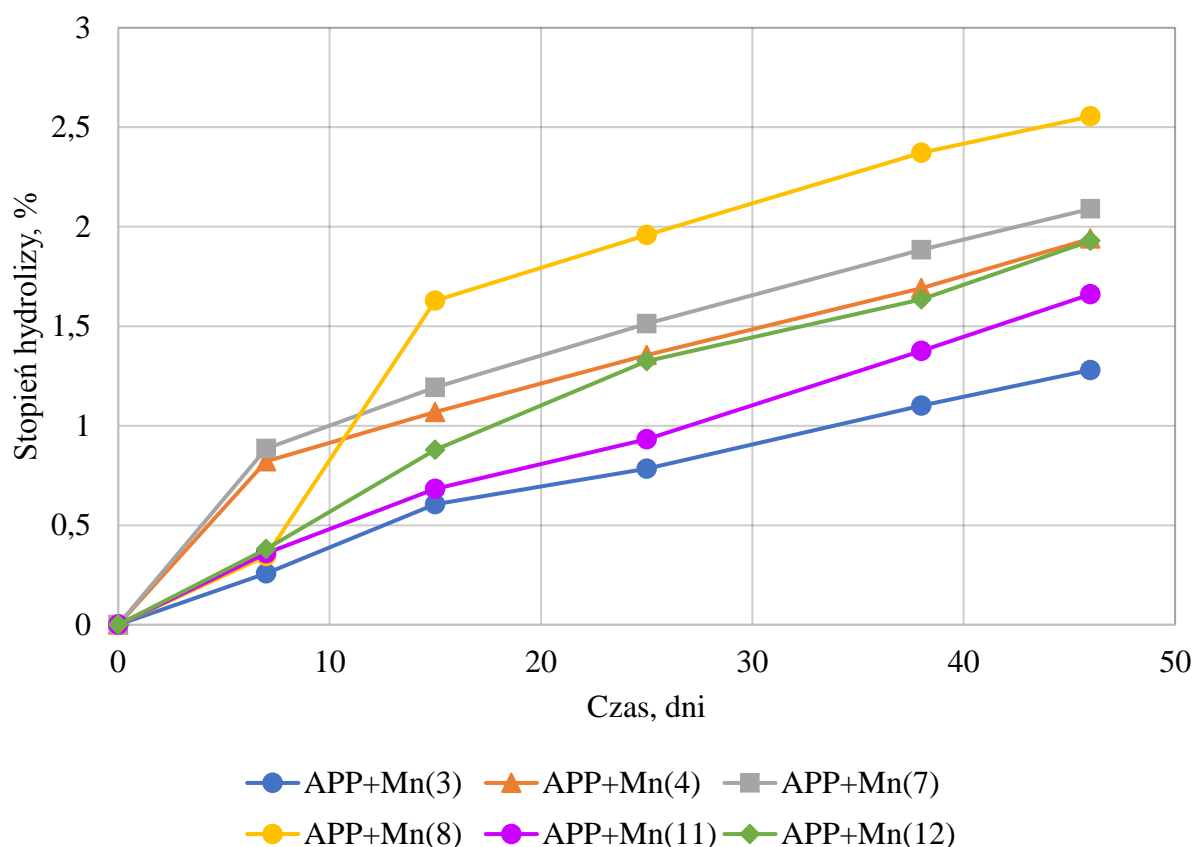


Rysunek 46. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+Cu

Zaobserwowano, że proces hydrolizy w nawozach z miedzią przebiegał nieco szybciej niż w roztworach APP+Zn. W przypadku klarownych roztworów APP+Cu stwierdzono, że na ogół, tam gdzie stosunek molowy $P_2O_7^{4-}$ do mikroelementu był wyższy, hydroliza przebiegała wolniej. Mogło to wynikać z różnej budowy utworzonych związków kompleksowych.

Następnie zbadano wpływ dodatku manganu(II) na stabilność roztworów APP+Mn. W tabeli 44 zestawiono wyniki analiz różnych form fosforanów(V) w wybranych nawozach na bazie APP+Mn. Podobnie jak w przypadku roztworów APP+Zn oraz APP+Cu, w badaniach nie uwzględniono cieczy APP+Mn(1), APP+Mn(2), APP+Mn(5), APP+Mn(6), APP+Mn(9) oraz APP+Mn(10), w których po upływie ok. godziny od ich wytworzenia zaobserwowano wytrącanie się osadów.

Wyjściowe nawozy APP+Mn charakteryzowały się zawartością fosforanów(V) całkowitych rzędu 33,2-36,9% mas. P₂O₅ oraz udziałem polifosforanów(V) wynoszącym 75,2-78%. W trakcie 46 dni obserwacji roztworów, nie odnotowano powstawania osadów w żadnej z badanych cieczy. Nie stwierdzono również, aby zawartość w nich fosforanów(V) całkowitych ulegała istotnym zmianom. Hydroliza wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) przebiega dość wolno (rysunek 47).



Rysunek 47. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+Mn

Tabela 44. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w nawozach APP+Mn

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-		
1	APP+Mn(3) – 0,23% mas. Mn	0	33,2	8,0	25,2	75,9	4	APP+Mn(8) – 0,22% mas. Mn	0	33,9	7,4	26,4	78,0		
		7	33,2	8,1	25,1	75,7			0,3	7	33,8	7,5	26,3	77,8	0,3
		15	33,2	8,2	25,1	75,5			0,6	15	33,9	7,9	26,0	76,8	1,6
		25	33,2	8,2	25,0	75,3			0,8	25	33,9	8,0	25,9	76,5	2,0
		38	33,1	8,3	24,9	75,1			1,1	38	33,8	8,1	25,8	76,2	2,4
		46	33,2	8,3	24,9	74,9			1,3	46	33,9	8,1	25,8	76,0	2,6
		150	33,2	12,8	20,4	61,5			19,1	150	33,9	12,4	21,5	63,3	18,8
2	APP+Mn(4) – 0,21% mas. Mn	0	34,0	7,8	26,2	77,0	5	APP+Mn (11) – 0,22% mas. Mn	0	36,0	9,0	27,1	75,2		
		7	33,8	8,0	25,8	76,4			0,8	7	36,1	9,1	27,0	74,9	0,4
		15	33,9	8,1	25,9	76,2			1,1	15	36,0	9,1	26,9	74,6	0,7
		25	33,9	8,2	25,8	75,9			1,4	25	36,1	9,2	26,8	74,5	0,9
		38	34,0	8,3	25,7	75,7			1,7	38	36,0	9,3	26,7	74,1	1,4
		46	34,0	8,3	25,7	75,5			1,9	46	36,1	9,4	26,7	73,9	1,7
		150	34,1	12,8	21,3	62,5			18,8	150	36,2	13,5	22,6	62,5	16,8
3	APP+Mn(7) – 0,24% mas. Mn	0	33,2	7,6	25,6	77,2	6	APP+Mn (12) – 0,2% mas. Mn	0	36,9	8,8	28,1	76,2		
		7	33,1	7,8	25,3	76,5			0,9	7	36,8	8,9	28,0	75,9	0,4
		15	33,2	7,9	25,3	76,3			1,2	15	36,9	9,0	27,9	75,6	0,9
		25	33,1	7,9	25,2	76,0			1,5	25	36,8	9,1	27,7	75,2	1,3
		38	33,1	8,0	25,1	75,7			1,9	38	36,8	9,2	27,6	75,0	1,6
		46	33,1	8,1	25,0	75,6			2,1	46	36,9	9,3	27,6	74,8	1,9
		150	33,0	12,5	20,5	62,1			19,5	150	37,0	13,4	23,7	63,9	16,2

Podobnie jak w przypadku roztworów APP+Zn oraz APP+Cu, hydroliza wyżej skondensowanych fosforanów(V) w APP+Mn przebiegała początkowo w podobnym stopniu. Po upływie ok. 46 dni, stopień hydrolizy w tych roztworach wynosił 1,3-2,6%. Wpływ stosunku molowego $P_2O_7^{4-}$ do Mn, na przebieg procesu hydrolizy był widoczny dopiero po ok. 150 dniach magazynowania, kiedy to stopień hydrolizy wynosił od 16,2-19,5%. Oceniono, że wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego $P_2O_7^{4-}$ do Mn stopień hydrolizy był mniejszy. Najniższą wartość tego parametru na poziomie 16,2% osiągnięto po 150 dniach w roztworze APP+Mn(12), w którym stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementu wynosił ok. 48 a do sumy Mn, Al, Fe, Mg ok. 19.

Porównując stopień hydrolizy nawozów NP z pojedynczymi mikroelementami o wysokiej zawartości fosforu zaobserwowano, że pomimo wysokiego stosunku molowego czynnika kompleksującego do mikroelementu, w kompozycjach z manganem(II), stopień hydrolizy był wysoki. W przypadku roztworów z cynkiem i miedzią(II) stwierdzono, że niska wartość badanego stosunku molowego powodowała, że proces hydrolizy polifosforanów(V) zachodził szybciej. Porównując ze sobą nawozy o podobnym stosunku molowym $P_2O_7^{4-}$ do mikroelementu po 150 dniach magazynowania: APP+Zn(2) oraz APP+Cu(4) gdzie wartość $P_2O_7^{4-}$ do Zn jak i $P_2O_7^{4-}$ do Cu wyniosła ok. 5, zaobserwowano, że stopień hydrolizy w roztworach z miedzią(II) był ok. 1,6 razy niższy.

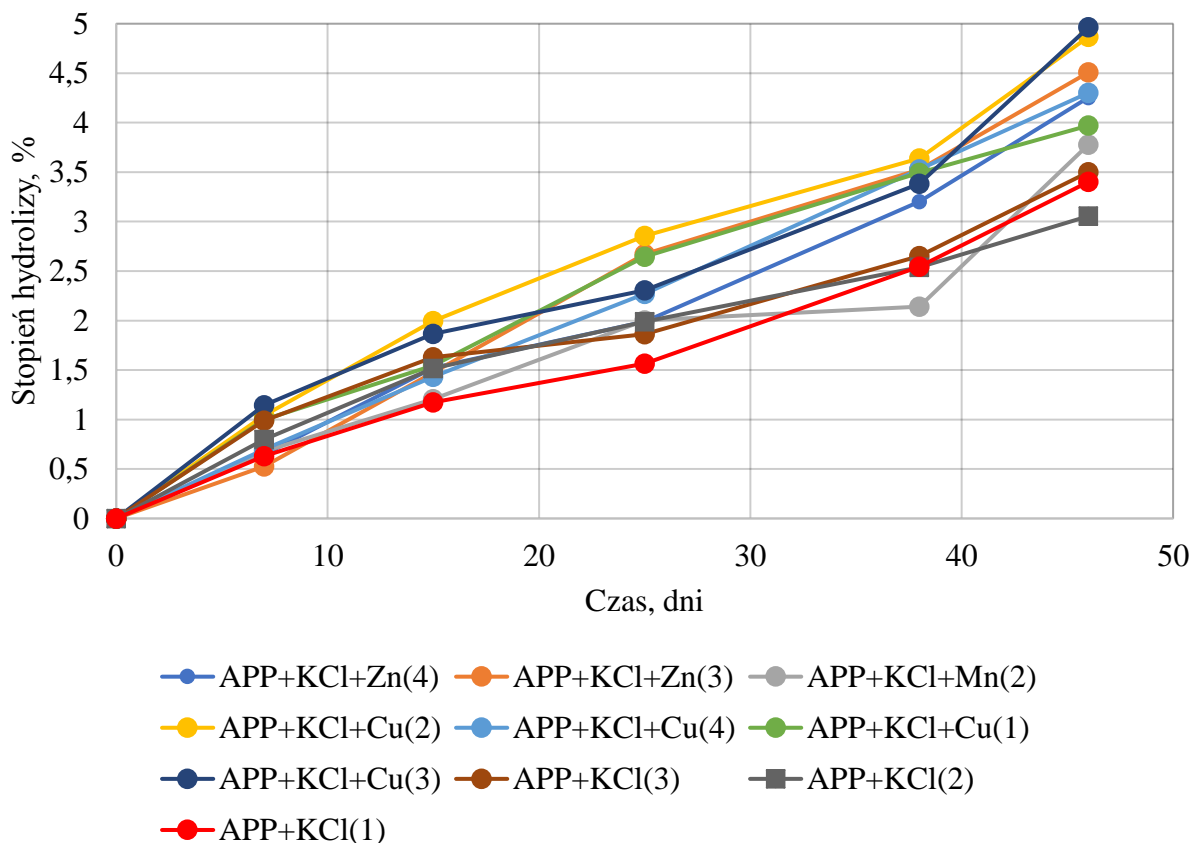
W kolejnym etapie zbadano stabilność roztworów APP+KCl oraz APP+KCl z pojedynczymi mikroelementami (Zn, Cu i Mn(II)). Nawozy analizowano przez 46 dni (tabela 45). W badaniach nie uwzględniono roztworów, z których wtrącały się osady bezpośrednio po ich przygotowaniu. W trakcie 46 dni obserwacji, w żadnym z roztworów nie wytrącały się osady. Zawartość fosforanów(V) całkowitych w analizowanych cieczach nie zmieniała się istotnie. Obserwowano jedynie powolnie zachodzący proces hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V). Udział polifosforanów(V) w dniu wytworzenia roztworów wynosił od 71,7% do 77,5%, natomiast po 46 dniach był już na poziomie 68,2%-74,8%. Spostrzeżono, że udział polifosforanów(V) w nawozach NPK bez mikroelementów podczas 46 dni ich przechowywania obniżył się o 2,3-2,7 p.p., podczas gdy w roztworach NPK z wprowadzonymi pojedynczymi mikroelementami zmalał w zakresie od 2,9 p.p. do 3,6 p.p. Największy ubytek polifosforanów(V) zaobserwowano w roztworze APP+KCl+Cu(3), który charakteryzował się zawartością miedzi na poziomie 1,52% mas.

Tabela 45. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów(V) w nawozach NPK i NPK z pojedynczymi mikroelementami

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %					
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-							
1	APP+KCl+ Zn(4) – 1,61% mas. Zn	0	24,4	6,1	18,3	74,9	6	APP+KCl+ Cu(1) – 1,52% mas. Cu	0	19,3	5,4	13,9	71,9	6	APP+KCl+ Cu(1) – 1,52% mas. Cu	0	19,3	5,4	13,9	71,9
		7	24,3	6,2	18,1	74,4			0,6	7	19,3	5,5	13,7			71,2	1,0			
		15	24,4	6,4	18,0	73,8			1,5	15	19,3	5,6	13,7			70,8	1,5			
		25	24,3	6,5	17,9	73,4			2,0	25	19,3	5,8	13,5			70,0	2,6			
		38	24,3	6,7	17,6	72,5			3,2	38	19,3	5,9	13,4			69,4	3,5			
		46	24,3	6,9	17,4	71,7			4,3	46	19,3	6,0	13,3			69,1	4,0			
2	APP+KCl+ Zn(3) – 1,46% mas. Zn	0	21,4	5,9	15,5	72,4	7	APP+KCl+ Cu(3) – 1,33% mas. Cu	0	20,1	5,4	14,7	73,0	7	APP+KCl+ Cu(3) – 1,33% mas. Cu	0	20,1	5,4	14,7	73,0
		7	21,4	6,0	15,5	72,1			0,5	7	20,1	5,6	14,5			72,2	1,1			
		15	21,4	6,1	15,3	71,4			1,5	15	20,1	5,7	14,4			71,7	1,9			
		25	21,4	6,3	15,1	70,5			2,7	25	20,2	5,8	14,4			71,4	2,3			
		38	21,4	6,5	15,0	69,9			3,5	38	20,1	5,9	14,2			70,6	3,4			
		46	21,4	6,6	14,8	69,2			4,5	46	20,1	6,1	13,9			69,4	5,0			
3	APP+KCl+ Mn(2) – 0,14% mas. Zn	0	28,1	6,5	21,6	77,0	8	APP+KCl (3)	0	28,6	6,4	22,1	77,5	8	APP+KCl (3)	0	28,6	6,4	22,1	77,5
		7	28,0	6,6	21,5	76,5			0,7	7	28,5	6,6	21,9			76,8	1,0			
		15	28,1	6,7	21,4	76,1			1,2	15	28,6	6,8	21,8			76,3	1,6			
		25	28,1	6,9	21,2	75,5			2,0	25	28,5	6,8	21,7			76,1	1,9			
		38	28,1	6,9	21,2	75,4			2,1	38	28,5	7,0	21,5			75,5	2,7			
		46	28,1	7,3	20,8	74,1			3,8	46	28,5	7,2	21,4			74,8	3,5			

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-			
4	APP+KCl+ Cu(2) – 1,64% mas. Cu	0	21,6	6,1	15,5	71,7	9	APP+KCl (2)	0	24,5	6,0	18,5	75,5			
		7	21,6	6,3	15,4	70,9			1,0	7	24,4	6,1	18,3		74,9	0,8
		15	21,6	6,4	15,2	70,3			2,0	15	24,4	6,3	18,2		74,4	1,5
		25	21,6	6,6	15,0	69,6			2,9	25	24,5	6,4	18,1		74,0	2,0
		38	21,6	6,7	14,9	69,1			3,6	38	24,5	6,5	18,0		73,6	2,5
		46	21,7	6,9	14,8	68,2			4,9	46	24,5	6,6	17,9		73,2	3,1
5	APP+KCl+ Cu(4) – 1,41% mas. Cu	0	22,6	6,1	16,6	73,1	10	APP+KCl (1)	0	22,9	5,8	17,1	74,7			
		7	22,6	6,2	16,4	72,6			0,7	7	22,8	5,9	16,9		74,3	0,6
		15	22,6	6,3	16,3	72,1			1,4	15	22,8	6,0	16,9		73,9	1,2
		25	22,6	6,5	16,2	71,5			2,3	25	22,9	6,1	16,8		73,6	1,6
		38	22,7	6,7	16,0	70,6			3,5	38	22,9	6,2	16,7		72,8	2,5
		46	22,6	6,8	15,8	70,0			4,3	46	22,9	6,4	16,5		72,2	3,4

Na rysunku 48 przedstawiono wpływ czasu magazynowania na stopień hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach NPK oraz NPK z mikroelementami. Proces hydrolizy w badanych roztworach miał podobny przebieg. W pierwszych dniach ubytek polifosforanów(V) był niewielki i stopień hydrolizy wynosił 0,5-1,1%. Po około dwóch tygodniach analizowany parametr wzrósł do 1,2-2%. Finalnie po upływie 46 dni cyklu badawczego, stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w badanych nawozach NPK i NPK z mikroelementami wynosił 3,1-5,0%.



Rysunek 48. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+KCl oraz APP+KCl z mikroelementami

Porównując powyższe rezultaty w odniesieniu do roztworów NP z pojedynczymi mikroelementami, zaobserwowano, że dodatek chlorku potasu nieznacznie wpłynął na przyspieszenie procesu hydrolizy. W roztworach NPK z cynkiem stopień hydrolizy wynosił 4,3-4,5%, z miedzią(II) 4,3-5% a nawozach z manganem(II) 3,8% po 46 dniach obserwacji. W analogicznym okresie w nawozach NP z pojedynczymi mikroelementami o podobnym stężeniu stopień hydrolizy wyniósł 0,9% dla APP z cynkiem, 2,4% dla APP z miedzią oraz 1,9% dla APP z manganem(II). W roztworach, z których wytrącały się osady, proces hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) przebiegał szybciej.

Obserwowano, że omawiany parametr w APP+Zn po upływie 46 dni był nieznacznie niższy niż w APP+Cu oraz APP+Mn. W przypadku kompozycji nawozowych APP+Cu oraz APP+Zn, obserwowano, że proces hydrolizy uzależniony był od stosunku molowego $P_2O_7^{4-}$ do Cu lub Zn. W przypadku gdy stosunek ten osiągał niższą wartość obserwowano na ogół wyższy stopień hydrolizy. W porównaniu do roztworów zawierających dodatkowo KCl, na ogół osiągnęto nieco niższą wartość stosunku molowego czynnika kompleksującego do mikroelementu (tabela 34) co mogło mieć bezpośredni wpływ na proces hydrolizy polifosforanów(V) w danej kompozycji nawozowej.

11.5.6. Ocena stopnia hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w nawozach na bazie APP+RSM

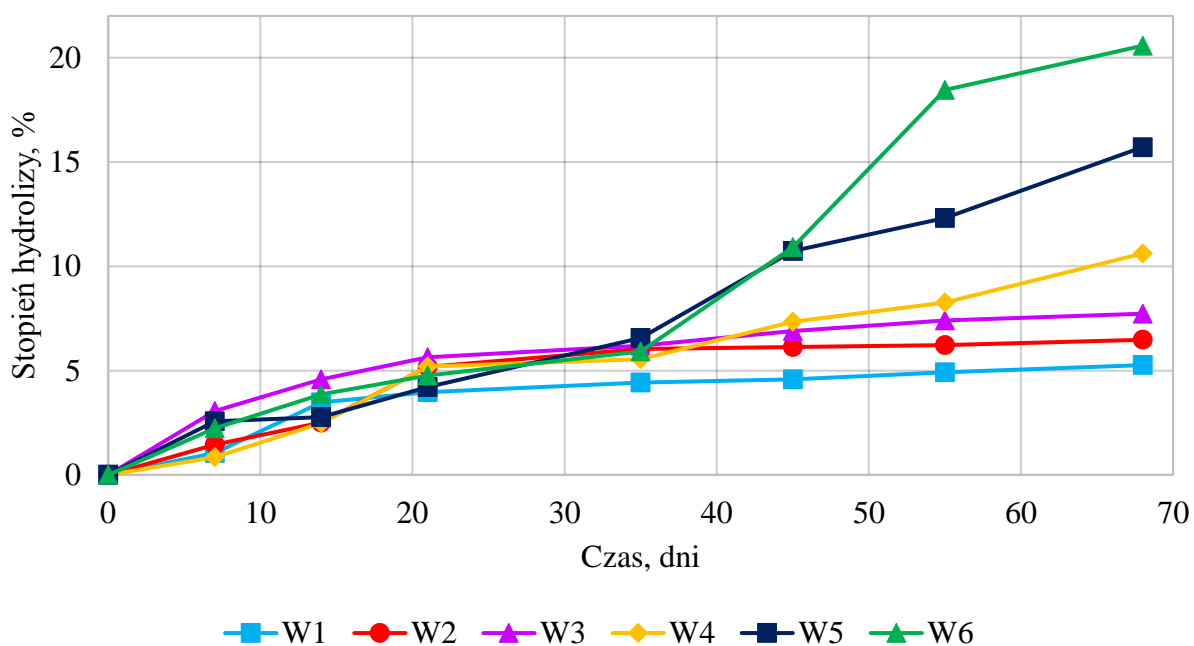
W ostatnim etapie prac, związanych z oceną stabilności roztworów na bazie APP, zbadano stopień hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+RSM. Nawozy analizowano przez okres 68 dni średnio jeden raz w tygodniu. Podobnie jak roztwory z mikroelementami, nawozy APP+RSM przechowywano w przezroczystych butelkach zabezpieczonych przed bezpośrednim oddziaływaniem promieniowania słonecznego. Wyniki z przeprowadzonych badań zestawiono w tabeli 46. Podczas 68 dni obserwacji w nawozach nie zauważono wytrącania się osadów. Zawartość fosforanów(V) całkowitych w dniu wytworzenia omawianych cieczy wynosiła od 1,4% mas. P_2O_5 do 30,6% mas. P_2O_5 . Udział w nich polifosforanów(V) mieścił się w zakresie 74,7- 79,8%.

W trakcie analizowanego okresu, obserwowano stopniowy ubytek wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V), który był zależny od zawartości fosforanów(V) w danej mieszaninie. Największy ubytek udziału polifosforanów(V) rzędu 12,6-16,3 p.p. zaobserwowano w roztworach W5 oraz W6, w których udział APP w mieszaninie stanowił 8% i 4% odpowiednio. Dla mieszanin, gdzie zawartość polifosforanu(V) amonu była wyższa, ubytek polifosforanów(V) był już znacznie mniejszy. Dla roztworu W1, w którym APP stanowiło 81% udział polifosforanów(V) po 68 dniach zmalał o 4,2 p.p.

Tabela 46. Wpływ czasu magazynowania na zawartość fosforanów w nawozach APP+RSM

Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %	Lp.	Oznaczenie roztworu	Dni	P ₂ O ₅ , % mas.			Udział poli(V), %	Stopień hydrolizy, %
			całk.	orto-	poli-						całk.	orto-	poli-		
1	W1	0	30,6	6,2	24,4	79,8		4	W4	0	4,8	1,2	3,6	74,7	
		7	30,6	6,5	24,2	78,9	1,0			7	4,7	1,2	3,5	74,1	0,9
		14	30,5	7,0	23,5	77,0	3,5			14	4,7	1,3	3,4	72,9	2,5
		21	30,5	7,1	23,4	76,6	4,0			21	4,8	1,4	3,4	70,9	5,2
		35	30,6	7,3	23,3	76,2	4,4			35	4,8	1,4	3,4	70,6	5,6
		45	30,6	7,3	23,3	76,1	4,6			45	4,8	1,5	3,3	69,2	7,3
		55	30,6	7,4	23,2	75,8	4,9			55	4,7	1,5	3,3	68,6	8,3
		68	30,6	7,5	23,1	75,6	5,3			68	4,8	1,6	3,2	66,8	10,6
2	W2	0	15,8	3,3	12,5	79,1		5	W5	0	2,8	0,6	2,3	80,1	
		7	15,9	3,5	12,4	78,0	1,4			7	2,8	0,6	2,2	78,0	2,6
		14	16,1	3,7	12,4	77,1	2,5			14	2,8	0,6	2,2	77,9	2,8
		21	15,7	3,9	11,8	75,0	5,2			21	2,8	0,7	2,1	76,7	4,2
		35	15,8	4,1	11,8	74,4	6,0			35	2,8	0,7	2,1	74,8	6,6
		45	15,8	4,1	11,8	74,3	6,1			45	2,8	0,8	2,0	71,5	10,7
		55	15,8	4,1	11,7	74,2	6,2			55	2,8	0,8	2,0	70,2	12,3
		68	15,8	4,1	11,7	74,0	6,5			68	2,8	0,9	1,9	67,5	15,7
3	W3	0	6,7	1,3	5,4	80,5		6	W6	0	1,4	0,3	1,1	79,1	
		7	6,7	1,5	5,2	78,0	3,1			7	1,4	0,3	1,1	77,4	2,2
		14	6,6	1,5	5,1	76,8	4,6			14	1,4	0,3	1,1	76,1	3,9
		21	6,7	1,6	5,1	76,0	5,6			21	1,4	0,3	1,0	75,4	4,8
		35	6,7	1,6	5,0	75,5	6,2			35	1,4	0,4	1,0	74,5	5,9
		45	6,7	1,7	5,0	75,0	6,9			45	1,4	0,4	1,0	70,5	10,9
		55	6,7	1,7	5,0	74,6	7,4			55	1,4	0,5	0,9	64,5	18,4
		68	6,7	1,7	5,0	74,3	7,7			68	1,4	0,5	0,9	62,9	20,6

Na rysunku 49 przedstawiono wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V). Analizując przebieg procesu hydrolizy zauważono, że do 35 dnia, ubytek wyżej skondensowanych fosforanów(V) był zbliżony i stopień hydrolizy wynosił 4,4-6,6%. Dopiero w kolejnych dniach zaobserwowano wyraźną różnicę w omawianym parametrze. Po około 45 dniach w roztworze W5 oraz W6, stopień hydrolizy był znacznie większy i wynosił 10,7-10,9% w stosunku do pozostałych cieczy. Po 68 dniach w omawianych roztworach wynosił on 15,7% (W5) oraz 20,6% (W6). Z kolei w nawozie W1, w którym udział APP wynosił 81% obserwowano najwolniejszy przebieg procesu hydrolizy (po 68 dniach stopień hydrolizy wynosił 5,3%).



Rysunek 49. Wpływ czasu na stopień hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) w roztworach APP+RSM

Zaobserwowano, że proces hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) w omawianych roztworach wpływ miał poziomu rozcieńczenia APP tj. zawartość w nich fosforanów(V). W roztworze W1 gdzie udział APP w mieszaninie był największy obserwowano najwolniejszy przebieg procesu hydrolizy. Wraz ze zwiększaniem udziału RSM w roztworze proces hydrolizy miał coraz to bardziej intensywny charakter.

12. Bilans masowy i cieplny otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu

W ramach niniejszego etapu pracy przedstawiono obliczenia dotyczące bilansu masowego i cieplnego procesu otrzymywania nawozu NP 10-34 na bazie polifosforanu(V) amonu. Na podstawie badań przeprowadzonych we wcześniejszym etapie przyjęto, że proces dehydratacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, będzie realizowany w temperaturze 320°C.

Celem wykonanych obliczeń było określenie wskaźników zużycia surowców i mediów energetycznych, które pozwolą określić przybliżony koszt wytworzenia nawozu oraz możliwość wdrożenia wyników badań.

12.1. Bilans masowy

Do przygotowania bilansu masowego przyjęto następujące założenia:

- 1) Czas pracy instalacji: 300 dni w roku.
- 2) Wydajność instalacji: 10 000 Mg/rok nawozów NP 10-34.
- 3) Wymagania jakościowe surowców przyjęto na podstawie Karty Wymagań Jakościowych dla EKF o stęż. 52% mas. P₂O₅ stosowanej w GA ZCh. „Police” S.A., (KWJK KF-01) oraz wyników badań w zakresie dehydratacji EKF w warunkach laboratoryjnych. Poszczególne wymagania jakościowe EKF, kwasu polifosforowego(V) oraz wody amoniakalnej zestawiono w tabelach 47-49.

Tabela 47. Wymagany skład ekstrakcyjnego zatężonego kwasu fosforowego

Lp.	Parametr	Jednostka	EKF
1	P ₂ O ₅	% mas.	52
2	F		0,2
3	SO ₄ ²⁻		4,0
4	Zawartość części stałych	% obj.	<1,0
5	MER	%	4-5
6	MER*		2,5-3
7	Gęstość	g/cm ³	1,6

Tabela 48. Wymagania jakościowe w odniesieniu do kwasu polifosforowego(V)

Lp.	Parametr	Jednostka	Kwas polifosforowy(V)
1	P ₂ O ₅ całkowite	% mas.	76
2	P ₂ O ₅ orto		17,3
3	P ₂ O ₅ poli		54,7
4	udział polifosforanów(V)	%	76
5	F	% mas.	0,01
6	Gęstość	g/cm ³	2-3

Tabela 49. Wymagania jakościowe w odniesieniu do wody amoniakalnej

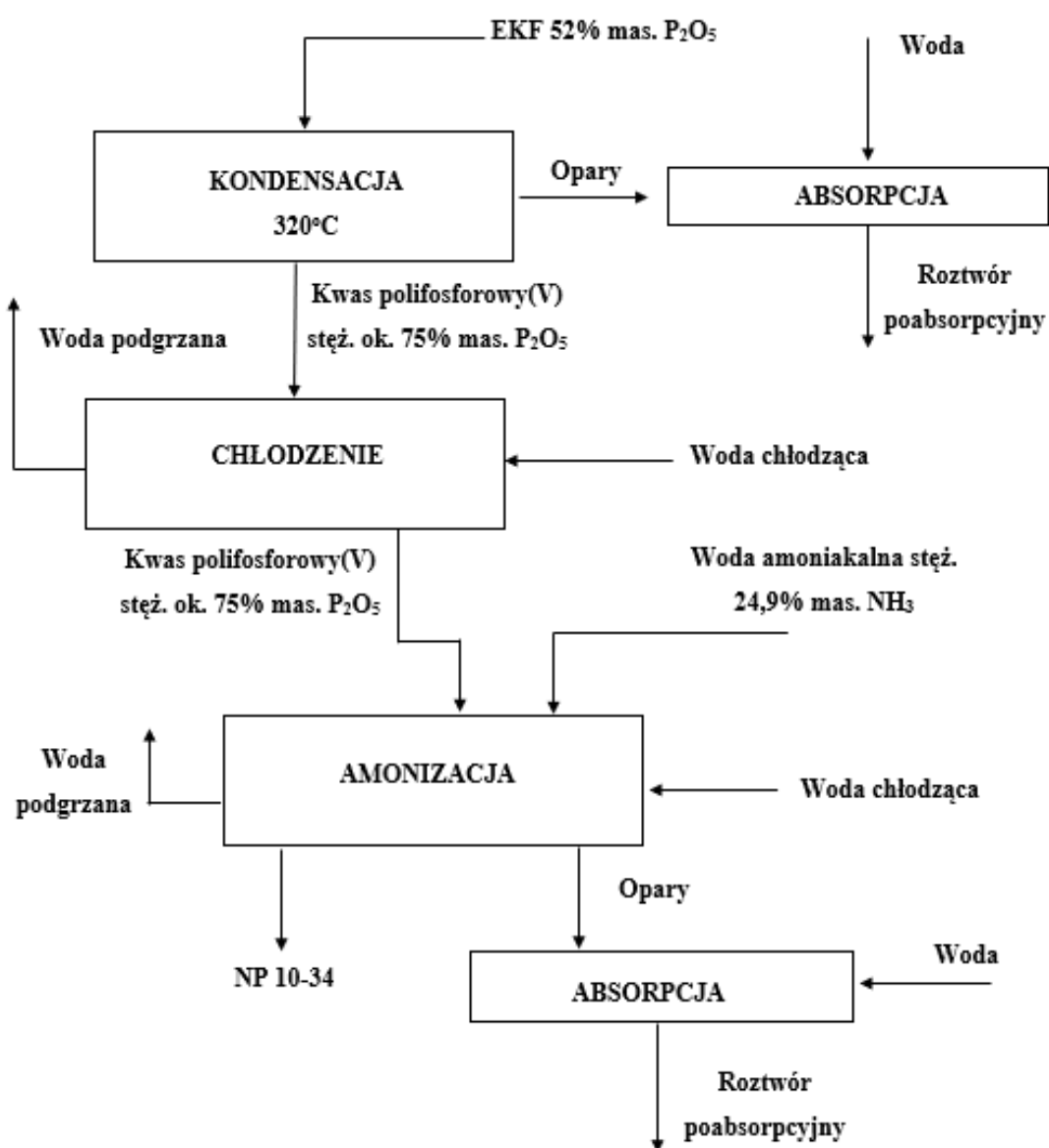
Lp.	Parametr	Jednostka	Woda amoniakalna
1	Zawartość NH ₃	% mas.	24-24,9
2	Gęstość	g/cm ³	0,91

- 4) Przyjęto, że w trakcie procesu dehydratacji do fazy gazowej z parą wodną będzie przechodził HF oraz SiF₄. Mogą być porywane również niewielkie ilości kwasu ortofosforowego(V) nie większe niż 2% P₂O₅ w stosunku do wprowadzonego. Gazy odlotowe będą kierowane do absorbera, a uzyskane roztwory będą przesyłane do oczyszczalni ścieków lub do dalszego zagospodarowania na wytwórni ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.
- 5) Przyjęto, że w trakcie procesu amonizacji mogą występować straty NH₃ rzędu 4,5%, których opary po zaabsorbowaniu w wodzie będą mogły być wykorzystywane do regulacji składu produktu gotowego (uzupełnianie wody) lub skierowane na instalację ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i wykorzystywane do przemywania filtra.
- 6) Oczekiwany skład produktu:

Tabela 50. Oczekiwany skład nawozu na bazie polifosforanu(V) amonu

Lp.	Parametr	Jednostka	Nawóz NP 10-34
1	P ₂ O ₅ całkowite	% mas.	34
2	N		10
4	F		0,06
5	Udział polifosforanów(V)	%	76

7) Schemat ideowy otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu:



Rysunek 50. Schemat ideowy otrzymywania nawozu NP 10-34

Tabela 51. Bilans masowy produkcji nawozu NP 10-34

Kondensacja			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa kg/h	Strumień	Masa kg/h
Ekstrakcyjny kwas fosforowy o stęż. 52% mas. P ₂ O ₅	927	Kwas polifosforowy(V) o stęż. ok. 76% mas. P ₂ O ₅	622
		Opary z dehydratacji, w tym: H ₂ O – 291 kg/h P ₂ O ₅ – 9 kg/h F – 1,7 kg/h SiO ₂ – 3,3 kg/h	305
Razem	927	Razem	927
Chłodzenie kwasu polifosforowego(V)			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa kg/h	Strumień	Masa kg/h
Kwas polifosforowy(V) o stęż. ok. 76% mas. P ₂ O ₅	622	Kwas polifosforowy(V) o stęż. ok. 76% mas. P ₂ O ₅	622
Woda chłodząca	8968	Woda podgrzana	8968
Razem	9590	Razem	9590
Amonizacja			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa kg/h	Strumień	Masa kg/h
Kwas polifosforowy o stęż. ok. 76% mas. P ₂ O ₅	622	Roztwór NP 10-34	1390
Woda amoniakalna 24,9% mas. NH ₃	708	Opary z amonizacji, w tym: NH ₃	38
Woda technologiczna:	98	Woda podgrzana	20830
Woda chłodząca	20830		
Razem	22 258	Razem	22 258

Absorpcja proces dehydratacji			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa kg/h	Strumień	Masa kg/h
Opary z dehydratacji, w tym: H ₂ O, P ₂ O ₅ , F, SiO ₂	305	Roztwór poabsorpcyjny w tym: H ₂ O, P ₂ O ₅ , F, SiO ₂	945
Ciecz absorpcyjna (woda)	640		
Razem	945	Razem	945
Absorpcja proces neutralizacji			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa kg/h	Strumień	Masa kg/h
Opary z amonizacji, w tym: NH ₃	38	Roztwór poabsorpcyjny w tym: NH ₃	95
Ciecz absorpcyjna (woda)	57		
Razem	95	Razem	95

Tabela 52. Bilans masowy w przeliczeniu na 1 Mg produktu NP 10-34

		P ₂ O ₅	H ₂ O	F	SiO ₂	NH ₃	Suma
		kg					
Dehydratacja							
Przychód:	Ekstrakcyjny kwas fosforowy o stęż. 52% mas. P ₂ O ₅	346,8	316,5	1,3	2,3	0	666,92
Suma przychód							666,92
Rozchód	Kwas polifosforowy(V) o stęż. 76% mas. P ₂ O ₅	340	107,28	0,06	0,03	0	447,37
	Opary z dehydratacji	6,8	209,24	1,24	2,27	0	219,55
Suma rozchód							666,92
Chłodzenie kwasu polifosforowego(V)							
Przychód:	Kwas polifosforowy(V) o stęż. 76% mas. P ₂ O ₅	340	107,28	0,06	0,03	0	447,37
	Woda chłodząca	0	6456,44	0	0	0	6903,81
Suma przychód							
Rozchód	Kwas polifosforowy(V) o stęż. 76% mas. P ₂ O ₅	340	107,28	0,06	0,03	0	447,37
	Woda podgrzana	0	6456,44	0	0	0	6903,81
Suma rozchód							
Amonizacja							
Przychód	Kwas polifosforowy(V) o stęż. 76% mas. P ₂ O ₅	340	107,28	0,06	0,03	0	447,37
	Woda amoniakalna 24,9% mas. NH ₃	0	382,71	0	0	126,89	509,6
	Woda technologiczna	0	70,42	0	0	0	70,42

	Woda chłodząca	0	14 996,4	0	0	0	14 996,4
Suma przychód							16 023,79
Rozchód	NP 10-34	340	538,48	0,06	0,03	121,43	1000,00
	Opary z neutralizacji	0	21,93	0	0	5,46	27,39
	Woda podgrzana	0	14 996,4	0	0	0	14 996,4
Suma rozchód							16023,79
Absorpcja							
Przychód	Opary z dehydratacji	6,8	209,24	1,24	2,27	0	219,55
	Ciecz absorpcyjna (woda)	0	460,45	0	0	0	460,45
Suma							680,00
Rozchód	Roztwór poabsorpcyjny	6,8	669,69	1,24	2,27	0	680,00
Suma							680,00
Przychód	Opary z neutralizacji	0	21,93	0	0	5,46	27,39
	Ciecz absorpcyjna (woda)	0	40,86	0	0	0	40,86
Suma							68,25
Rozchód	Roztwór poabsorpcyjny	0	62,79	0	0	5,46	68,25
Suma							68,25

12.2. Bilans cieplny

i. Przyjęto, że polifosforany(V) w nawozach będą występowały głównie w postaci pirofosforanów.

ii. Równania reakcji stanowiące podstawę bilansu cieplnego:



Do przygotowania bilansu cieplnego wykorzystane zostały następujące wzory:

iii. Entalpia substratów lub produktów [kJ]

q_1 - bez uwzględnienia zmiany składu fazowego

q_2 - z uwzględnieniem zmiany składu fazowego

$$q_1 = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$q_2 = m \cdot (c \cdot \Delta T + \Delta H)$$

gdzie: m – masa substratu lub produktu [kg], c – średnie ciepło właściwe substancji w danej temperaturze T [kJ/kg·K], T – temperatura [K], ΔH – ciepło przemian fizycznych [kJ/kg]

iv. Molowa entalpia reakcji chemicznych [kJ/mol]

$$\Delta H^0 = \sum \nu_j H_j^0 - \sum \nu_i H_i^0$$

gdzie: ν_i – współczynniki stechiometryczne substratów, ν_j – współczynniki stechiometryczne produktów, H_i^0 – entalpie tworzenia substratów [kJ/mol], H_j^0 – entalpie tworzenia produktów [kJ/mol]

v. Entalpia reakcji chemicznych [kJ]

$$h_r = n \cdot \Delta H_r^0$$

gdzie: n – liczba moli produktu reakcji, ΔH_r^0 – molowa entalpia reakcji [kJ/mol]

vi. Średnie ciepło właściwe mieszanin [kJ/kg·K]

$$c_m = \sum c_i w_i$$

gdzie: c_i – ciepło właściwe składnika mieszaniny [kJ/kg·K], w_i – ułamek wagowy składnika w mieszaninie

vii. Temperatura strumieni:

1) Ekstrakcyjny kwas fosforowy 52% mas. P_2O_5	20°C
2) Woda technologiczna	20°C
3) Kwasu polifosforowy (V) po dehydratacji	320°C
4) Kwas polifosforowy(V) w reakcji amonizacji	30°C

- | | |
|---|-------|
| 5) Woda amoniakalna, 24,9% mas. NH ₃ | 20°C |
| 6) Produkt (NP 10-34) | 20°C |
| 7) Opary z dehydratacji | 320°C |
| 8) Opary z amonizacji | 40°C |
| 9) Temperatura pary grzewczej | 360° |
| 10) Temperatura wody chłodzącej | 15°C |

Tabela 53. Ciepło właściwe oraz entalpia tworzenia związków

Wzór związku	Ciepło właściwe [kJ/kg·K]	ΔH^0_{298} [kJ/mol]
H ₃ PO ₄	2,447	-1286,87
H ₄ P ₂ O ₇	2,741	-2251,2
NH ₃	2,175	-46,8
NH ₃ ·H ₂ O	4,144	-361,2
H ₂ O _(c)	4,186	-285,96
H ₂ O _(g)	2,127	-241,827
(NH ₄) ₃ HP ₂ O ₇	2,31	-2931,35*

*entalpię tworzenia (NH₄)₃HP₂O₇ wyznaczono ze wzoru empirycznego:

$$\frac{\Delta H^0}{w} = a \cdot \log z + b$$

gdzie : w – wartościowość związku, z – liczba porządkowa głównego składnika, a,b – stałe obliczone na podstawie układu równań dla dwóch związków o wspólnym anionie z tym którego entalpia tworzenia jest niewiadomą.

dane: ΔH^0 [Na₃HP₂O₇] = -2976,50 kJ/mol, w=3, z=11

dane: ΔH^0 [K₃HP₂O₇] = -3032,1 kJ/mol, w=3, z = 19

$$\Delta H^0 [(NH_4)_3HP_2O_7] = x, w=3, z=7$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{-2976,50}{3} = a \log 11 + b \\ \frac{-3032,1}{3} = a \log 19 + b \end{array} \right.$$

$$a = -77,22, b = -911,86, x = -2931,35$$

Z uwagi na niewielką zawartość F oraz SiO₂ w kwasie polifosforowym(V) oraz w otrzymanym polifosforanie(V) amonu (tabela 48 i 50), nie uwzględniano tych substancji w bilansie.

Tabela 54. Bilans cieplny procesu otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu

Kondensacja			
Przychód		Rozchód	
Strumień	ciepło MJ/h	Strumień	ciepło MJ/h
Q _{kw. 52% mas. P₂O₅}	680,51	Q _{kw. poli ok. 76% mas. P₂O₅}	1059,89
Q _{pary grzewczej}	2741,93	Q _{oparów z dehydratacji}	780,69
		Q _{dehydratacji}	1418,22
		Q _{strat}	163,64
Razem	3422,44	Razem	3422,44
Chłodzenie kwasu polifosforowego(V)			
Q _{kw. poli ok. 76% mas. P₂O₅}	1059,89	Q _{kw. poli 75% ms. P₂O₅ scłodz.}	494,42
		Q _{do odebrania z wodą chłodzącą}	565,47
Razem	1059,89	Razem	1059,89
Amonizacja			
Przychód		Rozchód	
Strumień	ciepło MJ/h	Strumień	ciepło MJ/h
Q _{kw. poli 75% ms. P₂O₅ scłodz.}	494,42	Q _{do wyprowadzenia z produktem}	938,06
Q _{wody amoniakalnej}	857,15	Q _{oparów z amonizacji}	25,24
Q _{wody technol.}	119,85	Q _{do odenrania z wodą chłodzącą}	1305,10
Q _{amonizacji}	796,97		
Razem	2268,40	Razem	2268,40

12.3. Koszt wytworzenia roztworu NP 10-34

Bazując na danych przedstawionych w tabelach 51, 52 oraz 54 wyliczone zostały wskaźniki zużycia surowców niezbędnych do produkcji nawozu NP 10-34, które zestawiono w tabeli 55.

Tabela 55. Wskaźniki zużycia surowców niezbędnych do produkcji nawozu NP 10-34

Lp.	Parametr	Wskaźnik zużycia	
		na 1 Mg NP 10-34	na 10 000 Mg NP 10-34
1	EKF o stęż. 52% mas. P ₂ O ₅ , Mg	0,67	6 669,20
2	Woda amoniakalna 24,9% mas., Mg	0,51	5 096,00
3	Woda technologiczna, Mg	0,07	704,00
4	Woda chłodząca, m ³ *	29,85	298 500,00
5	Para grzewcza, GJ	1,97	19 700,00

* do obliczeń przyjęto gęstość wody na poziomie 997 kg/ m³

W oparciu o wyliczone wskaźniki zużycia poszczególnych surowców i mediów energetycznych, dokonano oszacowania kosztów wytworzenia nawozów na bazie fosforanów skondensowanych, który przedstawiono w tabeli 56. Jednostkowy koszt wytworzenia NP 10-34, oszacowany został na poziomie 1 793,26 PLN.

Tabela 56. Koszt wytworzenia nawozu NP 10-34

Lp.	Parametr	koszt, PLN*	Wskaźnik	Koszt w PLN na wytworzenie	
				1 Mg produktu	10 000 Mg
1	EKF o stęż. 52% mas. Mg	2050	0,67	1 367,19	13 671 860,00
2	Woda amoniakalna 24,9% mas. Mg	600	0,51	305,76	3 057 600,00
3	Woda technologiczna, Mg	0,29	0,07	0,02	204,16
4	Woda chłodząca, m ³	0,07	29,85	2,09	20 895,00
5	Para grzewcza GJ	60	1,97	118,20	1 182 000,00
Suma				1 793,26	17 932 559,16

*przyjęto średnie ceny poszczególnych mediów bazując na danych rynkowych oraz wewnętrznych GA ZCh. Police S.A.

13. Ocena przydatności otrzymanych nawozów w badaniach wazonowych

Badania wazonowe otrzymanych nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu zostały wykonane w Hali Wegetacyjnej Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, należącej do Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. A. Jaroszewskiej, dr inż. M. Sobolewskiej oraz przy udziale prof. dr hab. inż. S. Stankowskiego, prof. hab. inż. M. Burego i R. Stuart [168].

13.1. Charakterystyka nawozów płynnych stosowanych w doświadczeniu wazonowym

Do badań wytypowane zostały dwa preparaty na bazie polifosforanu(V) amonu różniące się między sobą stopniem kondensacji – nawóz 1 cechował się udziałem polifosforanów(V) na poziomie 75% natomiast nawóz 2 miał stopień kondensacji równy 50%. Nawozy zawierały następujące mikroelementy: Zn, Cu oraz Mn(II). Jako nawóz porównawczy stosowano preparat INSOL U, w którym czynnikiem kompleksującym mikroelementy był EDTA. W tabeli 57 przedstawiono skład chemiczny wykorzystywanych nawozów.

Tabela 57. Skład ocenianych nawozów płynnych oraz nawozu porównawczego INSOL U

Lp.	Parametr	Jednostka	Nawóz płynny 1	Nawóz płynny 2	INSOL U
1	P ₂ O ₅ całk.	% mas.	3,89	4,02	4,0
2	P ₂ O ₅ orto.		0,97	2,01	4,0
3	P ₂ O ₅ poli		2,92	2,01	
4	Udział poli	%	75,0	50,0	
5	N całk.	% mas.	11,8	12,2	12,0
6	N _{amid}		10,45	10,56	10,0
7	N _{amon}		1,35	1,44	
8	N _{azotan}				2,0
9	K ₂ O		6,2	5,8	6,0
10	Zn		0,014	0,010	0,01
11	Cu		0,013	0,011	0,01
12	Mn	0,012	0,014	0,01	

Celem badań było określenie wpływu fosforu w formie polifosforanów(V) na nawożenie rzodkiewki i sałaty w odniesieniu do nawozu porównawczego. Ponadto w ramach prac skupiono się również na określeniu jaka forma nawożenia dolistna czy doglebowa, przy zastosowanych preparatach, daje lepsze rezultaty.

13.2. Warunki prowadzenia doświadczeń

Doświadczenie założono na glebie brunatnej wylugowanej, klasy: IVa, kompleks przydatności rolniczej: żytmi dobry (pH=4,85, zawartość w g/kg N - 0,41, zawartość w mg/kg P-58,2; K-108,0; Mg-19,1; Zn-168,5; Cu-16,3, Mn-359,6). Roślinami testowymi były sałata oraz rzodkiewka. Każdy wariant nawozowy testowany był w 12 litrowych wazonach wypełnionych glebą do powierzchni 0,8 m². Przyjęto dawkę nawożenia: 30 cm³/wazon, co odpowiada średniej zalecanej dawce przez literaturę przedmiotu, czyli 200 mg N/dm³ [169]. Doświadczenia prowadzono dwuczynnikowo metodą podbloków losowych w trzech powtórzeniach. Jako czynnik I wskazano sposób nawożenia:

- A. dolistnie,
- B. doglebowo.

Jako czynnik II wytypowano rodzaj nawozu:

- 1) próba „0” bez nawożenia
- 2) nawóz INSOL U
- 3) nawóz płynny nr 1 (udział polifosforanów(V) 75%)
- 4) nawóz płynny nr 2 (udział polifosforanów(V) 50%)

Nawożenie doglebowe zostało zastosowane jeden raz, natomiast w wariantach nawożenia dolistnego preparaty aplikowano dwukrotnie. Podczas całego okresu wegetacyjnego, wazon z doświadczeniem były podlewane w zależności od panujących na dany moment warunków atmosferycznych. Zbiór dokonano 18.05.2022 a pobrane rośliny posłużyły do analizy budowy morfologicznej:

- 1) masa główki (sałata)
- 2) masa rośliny, masa liści, średnica zgrubienia (rzodkiewka)

Do oceny zawartości chlorofilu, wykorzystano metodę fotoptyczną przy użyciu analizatora SPAD-502 na losowo wybranych roślinach z każdego wariantu o dobrze wykształconych blaszkach liściowych. Aparat nie mierzy bezpośrednio chlorofilu w liściach, lecz określa wskaźnik zieloności liści, który jest ściśle skorelowany ze stanem odżywienia roślin. Odczyt dokonywany jest w jednostkach niemianowanych nazywanych wartościami lub odczytami SPAD.

13.3. Omówienie wyników badań

W celu określenia efektywności pobierania składników odżywczych, w zależności od rodzaju nawożenia, w analizowanych roślinach oceniono zawartość N, P, K, Cu, Zn oraz Mn w liściach i zgrubieniu rzodkiewki a w przypadku sałaty w jej liściach (tabelach 58-59). W przypadku dolistnego nawożenia rzodkiewki zaobserwowano, że najwyższe stężenie azotu i fosforu w liściach było przy zastosowaniu nawozu nr 2 o udziale polifosforanów(V) równym 50%. Stężenie azotu było ok. 12% wyższe a fosforu o 7% w odniesieniu do próby kontrolnej. W tym wariancie nawożenia oznaczono również korzystny wpływ nawozu nr 2 na zawartość miedzi w liściach rzodkiewki. Oceniając wpływ nawożenia dolistnego na zgrubienie rzodkiewki zaobserwowano, że zastosowanie nawozów na bazie polifosforanu(V) pozwoliło na uzyskanie o ok. 12% wyższego stężenia azotu (nawóz nr 1). W przypadku pozostałych makro i mikrośladników, ich wyższe stężenie oznaczono w zgrubieniu rzodkiewki nawożonej preparatem INSOL U.

Biorąc pod uwagę nawożenie doglebowe, wyższe stężenia składników pokarmowych w liściach rzodkiewki zidentyfikowano głównie w roślinach nawożonych nawozami na bazie polifosforanów(V). W przypadku cynku przy zastosowaniu nawozu nr 1 jego stężenie było niemal 2,3-krotnie wyższe niż w próbie kontrolnej. W przypadku stężenia poszczególnych składników odżywczych w zgrubieniu rzodkiewki zaobserwowano, że praktycznie wszystkie makro i mikrośladniki z wyjątkiem potasu, były najwyższe w roślinach gdzie zastosowano nawóz nr 1.

Analizując wpływ rodzaju nawożenia na zawartość poszczególnych pierwiastków w liściach sałaty zauważono, że przy nawożeniu dolistnym wyższe stężenia potasu i fosforu osiągnęto dla nawozu INSOL U. Jednakże w przypadku mikrośladników ich wyższe zawartości osiągnęto już przy nawożeniu nawozem nr 1. W przypadku zastosowania nawozów doglebowo, wyższe stężenia azotu i potasu obserwowano w sałacie nawożonej preparatem INSOL U.

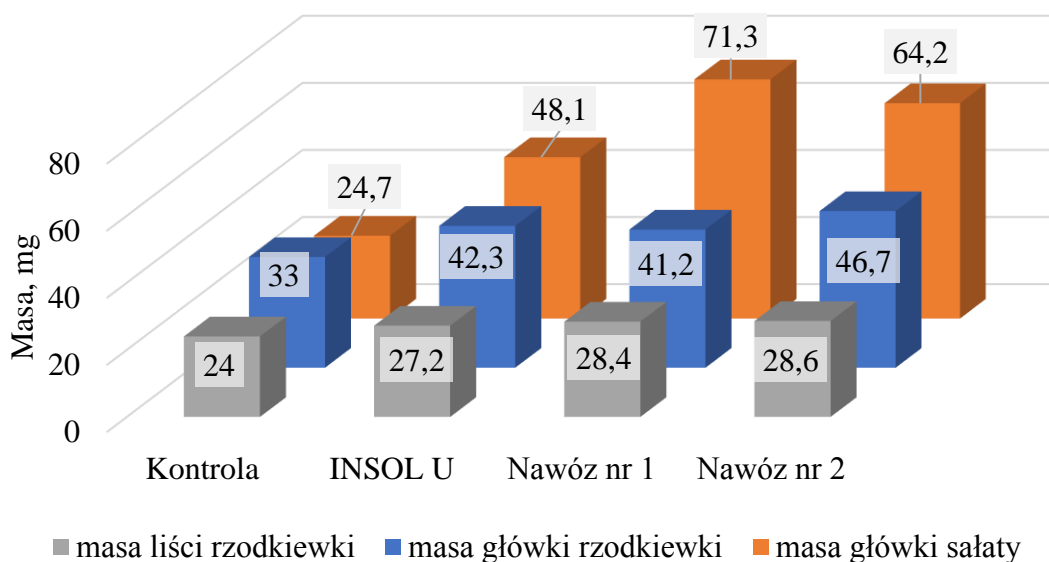
Tabela 58. Wpływ sposobu nawożenia na zawartość makro i mikrośladników w rzodkiewce

Rodzaj nawozu (R)	Dolistnie						Doglebowo					
	N	P	K	Zn	Cu	Mn	N	P	K	Zn	Cu	Mn
	g/kg			mg/kg			g/kg			mg/kg		
liście												
Kontrola	40,3	3,91	49,7	21,8	* n.s.	43,8	40,3	3,91	49,7	21,8	n.s.	43,8
INSOL U	38,4	3,97	44,3	30,1	n.s.	81,0	68,2	5,01	46,9	32,1	n.s.	29,9
Nawóz nr 1	38,9	3,39	50,2	26,7	n.s.	60,3	58,4	5,38	47,9	49,4	n.s.	47,8
Nawóz nr 2	45,4	4,19	39,7	25,9	1,91	42,4	55,4	5,60	50,7	42,7	n.s.	31,2
zgrubienie												
Kontrola	31,6	5,07	50,7	34,2	n.s.	15,5	31,6	5,07	50,7	34,2	n.s.	15,5
INSOL U	30,7	3,24	57,8	38,6	n.s.	22,3	16,1	4,79	69,8	59,5	n.s.	26,3
Nawóz nr 1	35,4	3,97	55,6	34,1	n.s.	18,2	40,8	6,43	63,6	72,5	n.s.	34,9
Nawóz nr 2	31,2	4,13	53,2	30,8	n.s.	16,5	20,6	6,34	67,6	55,3	n.s.	27,1

Tabela 59. Wpływ sposobu nawożenia na zawartość makro i mikrośladników w sałacie

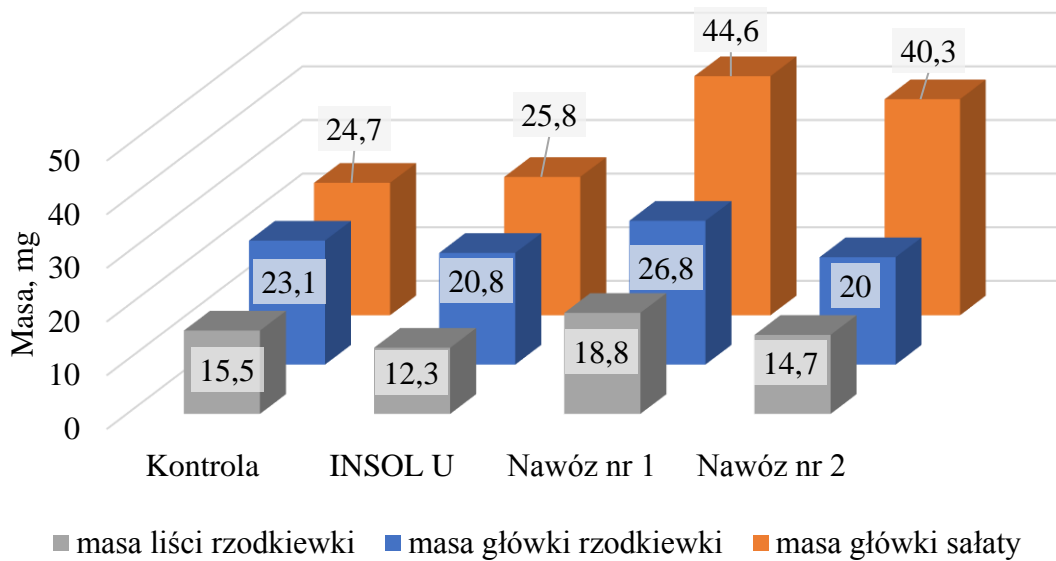
Rodzaj nawozu (R)	Dolistnie						Doglebowo					
	N	P	K	Zn	Cu	Mn	N	P	K	Zn	Cu	Mn
	g/kg			mg/kg			g/kg			mg/kg		
liście												
Kontrola	45,5	4,12	52,9	64,2	2,28	126,5	45,9	4,18	53,9	65,2	2,30	127,0
INSOL U	37,4	5,66	58,1	64,8	3,31	104,9	60,4	4,41	54,4	34,4	2,23	47,9
Nawóz nr 1	45,6	3,97	47,8	82,9	3,48	115,6	56,4	4,56	52,8	43,2	1,95	62,8
Nawóz nr 2	47,1	5,15	47,6	82,0	4,20	56,0	57,5	5,18	50,9	36,0	1,42	55,6

Biorąc pod uwagę masy poszczególnych roślin po zbiorze w zależności od zastosowanego preparatu w nawożeniu dolistnym (rysunek 51) zaobserwowano, że na ogół wyższe wartości, osiągnęto kiedy nawożono roztworami na bazie polifosforanów(V). Wpływ zastosowanego rodzaju nawozu nie miał dużego wpływu na masę liści rzodkiewki. Jednakże oceniając już wagę główki rzodkiewki odnotowano, że zastosowane nawozy pozwoliły na uzyskanie rośliny o ok. 8-13 g cięższej. Oceniając natomiast masę główki sałaty widoczne jest już wyraźne zróżnicowanie pomiędzy nawożeniem poszczególnymi preparatami. Korzystniejsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu nawozów na bazie polifosforanów(V), przy czym dla nawozu nr 1 (udział polifosforanów(V) równy 75%) uzyskano niemal 3-krotnie wyższą masę główki w odniesieniu do próby kontrolnej.



Rysunek 51. Wyniki pomiaru masy badanych roślin przy nawożeniu dolistnym

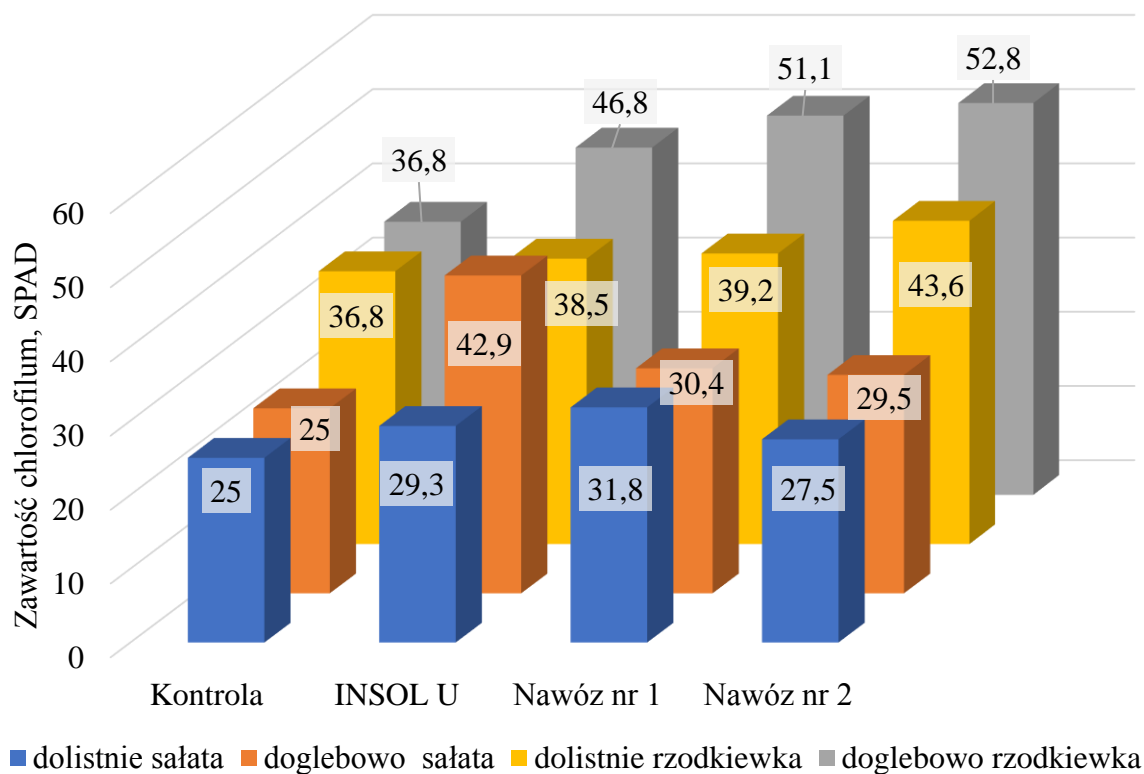
Rozpatrując inną formę nawożenia tj. doglebową na masę analizowanych roślin, zaobserwowano, że również dla roztworów na bazie polifosforanów(V) amonu uzyskano na ogół wyższą masę (rysunek 52). W przypadku masy liści rzodkiewki otrzymane rezultaty były do siebie zbliżone, aczkolwiek dla nawozu nr 1 uzyskano nieznacznie wyższą wartość tego parametru. Podobny trend obserwowano dla masy główki rzodkiewki, gdzie przy doglebowym zastosowaniu nawozu numer 1 uzyskano o 16% wyższą masę w odniesieniu do próby kontrolnej. Oceniając masę główki sałaty widoczna jest podobna relacja jak w nawożeniu dolistnym. Zdecydowanie lepsze rezultaty były obserwowane przy zastosowaniu nawozów nr 1 oraz nr 2, które pozwoliły na uzyskanie ok. 1,6-1,8 razy większej masy główki sałaty.



Rysunek 52. Wyniki pomiaru masy badanych roślin przy nawożeniu doglebowym

Porównując ze sobą sposób nawożenia dolistny i doglebowy na masy badanych roślin, widoczna była wyraźna różnica. W przypadku nawożenia dolistnego osiągnano znacznie wyższe wartości dla wszystkich analizowanych mas. Oceniono, że zastosowanie nawożenia dolistnego pozwoliło na ogół uzyskać masy roślin większe o ok 1,5-2 razy.

Zbadano, również zawartość chlorofilu w liściach za pomocą miernika SPAD, który pozwala określić stan jakościowy roślin, zredukować spadek plonów oraz ograniczyć przenawożenie upraw (rysunek 53). Wyniki oznaczeń wskazały, że najwyższa zawartość chlorofilu była w rzodkiewce nawożonej doglebowo. W przypadku nawożenia sałaty, praktycznie nie było widać różnicy pomiędzy zawartością chlorofilu przy zastosowaniu dolistnej oraz doglebowej aplikacji roztworów nawozowych. Jedynie przy zastosowaniu preparatu INSOL U doglebowo, oceniono wyższą wartość tego parametru. Analizując zawartość chlorofilu, w rzodkiewce nawożonej dolistnie i doglebowo, widoczne są różnice pomiędzy zastosowanymi preparatami. Zarówno doglebowo jak i dolistnie najwyższe wartości uzyskano dla nawozu nr 2 (udział polifosforanów(V) równy 50%).



Rysunek 53. Wpływ nawożenia na zawartość chlorofilu w badanych roślinach

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że sposób aplikacji nawozów (dolistny, doglebowy) oraz rodzaj zastosowanych nawozów różnicował badane cechy w uprawie rzodkiewki i sałaty. Oceniając zawartość makro i mikrośladników zarówno rzodkiewka jak i sałata zareagowała korzystniej na nawożenie doglebowe. Nie można jednoznacznie stwierdzić, który z zastosowanych preparatów oddziaływał najbardziej na koncentrację wprowadzanych składników odżywczych. Biorąc pod uwagę cechy biometryczne oba gatunki warzyw korzystniej zareagowały na nawożenie dolistne. Zarówno rzodkiewka jak i sałata zebrane z wazonów nawożonych dolistnie cechowały się większą masą (g), a rzodkiewka wykształciła istotnie większe zgrubienia. Mimo iż, nie udowodniono statystycznie istotnego wpływu rodzaju nawozu na cechy biometryczne (z wyjątkiem masy główki sałaty), stwierdzono tendencję do poprawy tych cech po zastosowaniu nawożenia nawozem nr 1.

14. Propozycja wdrożenia wyników badań

Nawozy płynne uznawane są za nowoczesne produkty dla rolnictwa, które pozwalają na równomierne dostarczenie roślinom substancji odżywczych. Roztwory nawozowe można w łatwy sposób ze sobą mieszać oraz dodawać do nich insektycydy oraz fungicydy (nawozy stosowane po sadzeniu). Nawożenie tego typu środkami, w większości przypadków wymaga mniej pracy niż przy stosowaniu nawozów granulowanych, zwłaszcza w okresie sadzenia. Nawozy na bazie APP mogą stanowić tzw. nawozy bazowe, przeznaczone do produkcji nawozów specjalistycznych o odpowiednio zbilansowanej formule nawozowej. Wykorzystując właściwości kompleksujące polifosforanów istnieje możliwość opracowania formuł nawozowych dostosowanych do indywidualnych potrzeb roślin.

Produkcja nawozów wieloskładnikowych jest ściśle związana z działalnością Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S. A. Opracowanie specjalistycznych nawozów płynnych na bazie wysoko skondensowanych fosforanów(V) wpisuje się w tematykę prac badawczo-rozwojowych realizowanych przez Spółkę. W ramach działań wykonanych na potrzeby niniejszej pracy, określono m.in.:

- wymagania jakościowe dla EKF przeznaczonych do produkcji nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu,
- stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementu pozwalający na uzyskanie klarownych roztworów,
- zapotrzebowanie na poszczególne surowce i media energetyczne,
- koszt jednostkowy produkcji nawozu NP 10-34,
- warunki przechowywania roztworów nawozowych czy też
- przydatność agronomiczną nawozów płynnych na bazie wysoko skondensowanych fosforanów(V) z mikroelementami.

Powyższe dane mogą zostać wykorzystane przez GA ZCh Police S.A., jako wytyczne dla dalszego etapu działań związanego z wdrożeniem technologii otrzymywania nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu. Badania związane z dehydratacją EKF w warunkach laboratoryjnych, pozwoliły określić wpływ zanieczyszczeń wyrażonych w postaci MER oraz MER* na udział polifosforanów(V) w produktach kondensacji. Informacje odnośnie jakości EKF, stanowią kluczową rolę w procesie otrzymywania APP. Produkcja ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, w warunkach GA ZCh Police S.A., opiera się na surowcach pochodzenia osadowego o zróżnicowanej zawartości zanieczyszczeń. Ponadto, na te instalacje wprowadzane są także

strumienie z innych procesów produkcyjnych, niosące ze sobą zanieczyszczenia m.in. związki żelaza. Dlatego też, EKF przeznaczony do produkcji APP, będzie wymagał bieżącej kontroli, aby zastosowany układ surowcowy pozwolił na wytworzenie kwasu o niskiej zawartości zanieczyszczeń (korzystnie MER poniżej 4,8%, MER* poniżej 3%).

Określono również warunki prowadzenia procesu, dzięki czemu oszacowane zostały zbliżone koszty jednostkowe wyprodukowania 1 Mg nawozu NP 10-34. Informacje to mogą stanowić dane wyjściowe do dalszych działań związanych z oszacowaniem nakładów inwestycyjnych oraz efektywnością ekonomiczną rozwiązania.

Doświadczenia związane z otrzymywaniem roztworów na bazie fosforanów(V) skondensowanych z mikroelementami, mogą zostać wykorzystane jako wytyczne w opracowaniu specjalistycznych formuł nawozowych dostosowanych do indywidualnych potrzeb danej rośliny. Przeprowadzone badania wazonowe, wykazały również, że korzystniejsze rezultaty w zakresie uzyskanej masy zbioru występują przy zastosowaniu nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu.

Ponadto, rezultaty badań mogą zostać wykorzystane w określeniu warunków magazynowania gotowych roztworów APP. Wykazano, że proces hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) zachodzi wolniej, gdy zbiorniki magazynowe zabezpieczone są przed oddziaływaniem promieniowania słonecznego.

Zakłada się, że w kolejnym kroku, mającym na celu wdrożenie wyników badań będzie m.in.:

- 1) Oszacowania nakładów inwestycyjnych przeznaczonych na budowę instalacji pilotowej,
- 2) Dokonanie analizy ekonomicznej rozwiązania,
- 3) Przygotowanie dokumentacji technicznej budowy instalacji pilotowej,
- 4) Pozyskanie zgód administracyjnych i środowiskowych.

15. Wnioski

W badaniach związanych z dehydratacją kwasu ortofosforowego(V) w skali laboratoryjnej, stwierdzono, że:

- 1) Dodatek żelaza(III) do H_3PO_4 o czystości odczynnikowej miał istotnie znaczenie na udział polifosforanów w produktach dehydratacji. Wraz ze wzrostem stężenia żelaza(III), malał w nich udział polifosforanów(V). W produkcie dehydratacji H_3PO_4 cz.d.a., do którego wprowadzono 2,4% mas. Fe_2O_3 udział polifosforanów(V) obniżył się o ok. 26% w stosunku do produktów dehydratacji H_3PO_4 cz.d.a.
- 2) Dodatek glinu do H_3PO_4 cz.d.a. również wywierał duży wpływ na proces kondensacji. Wraz z rosnącym stężeniem Al_2O_3 w wyjściowym kwasie, udział wyżej skondensowanych fosforanów(V) w produktach dehydratacji obniżał się. Wpływ ten nie był jednak tak silny jak w przypadku dodatku żelaza.
- 3) Wzrost stężenia MgO dodawanego do kwasu ortofosforowego(V) o czystości odczynnikowej, powodował nieznaczne obniżenie udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V) w produktach dehydratacji. W związku z tym do oceny stopnia zanieczyszczenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zaproponowano zmodyfikowany indeks MER^* , w którym do oceny jakości kwasu pominięto stężenie związków magnezu wyrażonych jako MgO .
- 4) Udział polifosforanów(V) w produktach dehydratacji EKF był uzależniony od stężenia zanieczyszczeń w kwasach wyjściowych. W ekstrakcyjnych kwasach fosforowych o wysokiej zawartości związków żelaza i glinu, wyrażonych w postaci MER^* , osiągnano znacznie niższe udziały wyżej skondensowanych fosforanów(V).
- 5) W EKF o wysokiej zawartości magnezu (powyżej 1% mas. MgO), pomimo średnich stężeń w nim glinu i żelaza (MER^* powyżej 3,4%), obecność tego składnika wywierała dość istotny wpływ na udział polifosforanów(V) w produktach kondensacji. Z tego powodu w EKF o podobnym stężeniu związków magnezu należy również uwzględnić ich wpływ na właściwości kwasów polifosforowych(V)
- 6) Na udział polifosforanów(V) w produktach kondensacji EKF większy wpływ wywierała temperatura procesu niż czas jego trwania.
- 7) Aby uzyskać jak najwyższy udział polifosforanów(V) w procesie dehydratacji EKF prowadzonym w warunkach laboratoryjnych (kolba okrągłodenna umieszczona w czaszy grzejnej), powinno się go prowadzić zachowując takie parametry reakcji jak: temperatura

320°C (czas przebywania w tej temperaturze 100 min., szybkość nagrzewania ok. 4°C/min).

W doświadczeniach związanych z otrzymywaniem polifosforanu(V) amonu w skali laboratoryjnej stwierdzono, że:

- 1) Udział polifosforanów(V) w roztworach polifosforanu(V) amonu uzależniony jest od stopnia kondensacji wyjściowego kwasu polifosforowego(V).
- 2) Z uwagi na egzotermiczny charakter reakcji amonizacji, konieczne jest zastosowanie odpowiedniego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej, aby uniknąć hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V).
- 3) Prowadząc proces amonizacji w temperaturze 40°C, stwierdzono, że wraz ze wzrostem pH roztworu udział polifosforanów(V) w APP obniżał się.
- 4) Zastosowanie bardziej intensywnego chłodzenia w trakcie amonizacji i utrzymywanie temperatury procesu na poziomie 30°C pozwoliło na uzyskanie APP o wysokiej zawartości wyżej skondensowanych fosforanów(V) pomimo, osiągnięcia wyższej wartości pH.

W doświadczeniach związanych z wytwarzaniem nawozów NP i NPK z mikroelementami, zawierających polifosforany(V) zaobserwowano, że:

- 1) W preparatyce nawozów NP i NPK z mikroelementami na bazie polifosforanu(V) amonu otrzymanego z EKF, niezbędna jest znajomość składu chemicznego wyjściowego kwasu uwzględniającego zawartości wielowartościowych kationów występujących w znacznym stężeniu (Fe, Al czy Mg). W roztworach APP otrzymanych z takiego kwasu część polifosforanów(V) może być wykorzystana na skompleksowanie zanieczyszczeń, co ogranicza dostępność wolnych polifosforanów(V) do wiązania mikroelementów.
- 2) W celu uzyskania stabilnych w czasie klarownych roztworów na bazie polifosforanów(V) amonu określony minimalny wymagany stosunek molowy polifosforanu(V) jako pirofosforanu, w przeliczeniu na mol jonów metali kompleksowanych powinien wynosić nie mniej niż 5.
- 1) Przygotowane roztwory na bazie APP-RSM mieszały się ze sobą bardzo dobrze. Zawartość mocznika w tych nazwach nie zmieniała się istotnie po kilkumiesięcznym okresie magazynowania.
- 2) Nawozy na bazie polifosforanu(V) amonu NPK 12-4-6 z mikroelementami (0,01% mas. Zn, 0,01% mas. Mn, 0,01% mas. Cu) o udziale wyżej skondensowanych fosforanów(V) wynoszącym 75% wykazywały korzystny wpływ na wzrost masy roślin

w trakcie doświadczenia wazonowego. Oceniono, że nawożenie dolistne w stosunku do doglebowego było bardziej efektywne w zakresie masy zebranych plonów.

- 3) Zastosowanie polifosforanów(V) jako czynnika kompleksującego pozwoliło uzyskać podobne stężenie Zn, Cu i Mn w roztworach jak w nawozie porównawczym INSOL U, w którym mikroskładniki są schelatowane za pomocą EDTA. Oceniono, że nawozy na bazie polifosforanów(V) pomimo różnego stopnia kondensacji (udział polifosforanów(V) ok. 50% oraz ok. 75%), dawały lepsze rezultaty w zakresie analizowanych cech biometrycznych, niż dostępny na rynku preparat INSOL U.

W badaniach związanych z oceną stabilności uzyskanych kwasów polifosforowych(V) oraz roztworów nawozowych stwierdzono, że:

- 1) Wpływ warunków magazynowania ma istotny wpływ na udział polifosforanów(V) w roztworach APP. W przypadku roztworów narażonych na bezpośrednie oddziaływanie promieniowania słonecznego proces hydrolizy przebiegał prawie 3 krotnie szybciej.
- 2) Proces hydrolizy w kompozycjach nawozowych z pojedynczymi mikroelementami (Zn, Cu lub Mn) malał wraz ze wzrostem stosunku molowego czynnika kompleksującego do danego mikroelementu.
- 3) Dodatek KCl do roztworów NP z mikroelementami miał niewielki wpływ na hydrolizę polifosforanów(V) do ortofosforanów(V).
- 4) Szybkość hydrolizy wyżej skondensowanych fosforanów(V) do ortofosforanów(V) w kompozycjach nawozowych na bazie APP i RSM, zależała od poziomu rozcieńczenia APP. Im wyższy był udział RSM w nawozie tym proces hydrolizy tych form zachodził szybciej.

Na podstawie wykonanych obliczeń bilansów masowych i cieplnych dokonano oszacowania wskaźników zużycia surowców oraz jednostkowych kosztów produkcji nawozu NP 10-34 o udziale polifosforanów(V) ok. 76%. Koszt produkcji jednego Mg nawozu płynnego szacowany został na poziomie 1 793,26 PLN, przy czym będzie on głównie zależał od kosztów związanych z otrzymaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stęż. 52% mas. P₂O₅, wody amoniakalnej oraz pary grzewczej wykorzystywanej w procesie dehydratacji. Przedstawione w pracy wyniki badań stanowią wytyczne w zakresie produkcji oraz magazynowania nawozów NP i NPK na bazie fosforanów(V) skondensowanych otrzymywanych w oparciu o EKF produkowany przez GA ZCh Police S.A. Uzyskane rezultaty mogą zostać wykorzystane przez Spółkę, w ramach działań związanych z wdrożeniem produkcji nawozów płynnych.

16. Literatura

- [1] Kamiński J., Szymanowski M., Wpływ nawożenia mineralnego na plonowanie, skład florystyczny i walory przyrodnicze łąk na glebie torfowo-murszowej w świetle wyników wieloletniego doświadczenia, *W. Środ. Ob. Wiejskie*, 7,2a, **2007**, 191-208
- [2] Gorlach E., Curyło T., działanie wieloletniego nawożenia na plonowanie runi łąkowej oraz zawartość azotu w roślinach i glebie zależnie od zestawu dawki NPK i warunków siedliskowych, *R. Gleb.*, XXXIV, 4, **1983**, 13-28
- [3] Pod redakcją R. Czuby, *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*, Police **1998**
- [4] Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Ministerstwo Środowiska, *Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej*, Warszawa **2004**
- [5] Cox D., *Best Management Practices (BMPs) to Increase Fertilizer Efficiency and Reduce Runof*, Center for Agriculture, Food, and the Environment, **1995**
- [6] Pereira Serra A., i inni., *Best Management Practices (BMPs) for Nitrogen Fertilizer in Forage Grasses, New Perspectives in Forage Crops*, **2017**
- [7] Nowak L., Chylińska E., Kruhlak A., Dynamika pobierania składników pokarmowych przez ziemniaki skrobiowe odmiany Karlena w zróżnicowanych warunkach wodno-nawozowych, *Z. Prob. Post. N. Roln.*, 4(500), **2000**, 333-340
- [8] Krasowicz S., Oleszek W., Idea zrównoważonego rozwoju jako płaszczyzna współpracy środowisk naukowych, *Z badań nad rolnictwem społecznie zrównoważonym, Wybrane zagadnienia zrównoważonego rozwoju rolnictwa*, 93, **2013**, 13-27
- [9] Harasim A., Kierunki zmian w organizacji i technologii produkcji rolniczej a zrównoważony rozwój rolnictwa, *Z badań nad rolnictwem społecznie zrównoważonym, Wybrane zagadnienia zrównoważonego rozwoju rolnictwa*, 93, **2013**, 71-88
- [10] Hoffmann J., Nowe rozwiązania w zakresie produkcji i stosowania nawozów płynnych, *Mat. II Kongr. Techn. Chem.*, **1998**, 1385-1395
- [11] Sapek A., Zagrożenie zanieczyszczenia wód azotem w wyniku działalności rolniczej, *Z. Prob. Post. N. Roln.*, 440, **1996**, 309-329
- [12] Rusek P., *Mapa rozwoju rynków i technologii dla sektora innowacyjnych nawozów przyjaznych dla środowiska*, PARP, **2019**
- [13] Pod redakcją Igrasa J., *Dobre praktyki rolnicze w nawożeniu użytków rolnych, Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie Oddział w Radomiu*, Radom **2013**

- [14] Ociepa E., Ociepa-Kubicka A., Okoniewska E., Lach J., Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych, *R. Ochr. Środ.*, 15, **2013**, 1772-1786
- [15] Ociepa E., Pachura P., Ociepa-Kubicka A., Wpływ niekonwencjonalnego nawożenia na migrację metali ciężkich w układzie gleba-roślina, *Inż. Ochr. Środ.*, 17 (2), **2014**, 325-338
- [16] GUS, *Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2021*
- [17] *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, Corporate Statistical Database, **2022**
- [18] *IHS Markit Report Amonium Phosphate, 2020*
- [19] Kocoń A., Perspektywy stosowania mikroelementów w uprawach rolniczych, *Stud. i Rap. IUNG-PIB*, 25, **2010**, 43-51
- [20] Jadczyzyn T., Kowalczyk J., Lipiński W., *Zalecenia nawozowe dla roślin uprawy polowej i trwałych użytków zielonych, IUNG-PIB, Puławy 2010*
- [21] Wojcieszka-Wyskupajtys U., Fizjologiczna rola azotu w kształtowaniu plonu roślin Część III. Żywienie roślin azotem a produktywność fotosyntezy, *Post. N. Roln.*, 3, **1996**, 29-43
- [22] Czuba R., Technika nawożenia mineralnego a zawartość azotanów w roślinach, *Z. Prob. Post. N. Roln.*, 440, **1996**, 65-73
- [23] Łoginow W., Andrzejewski J., Janowiak J., Rola nawożenia organicznego w utrzymaniu zasobów materii organicznej w glebie, *R. Gleb.*, XLII, 3/4, **1991**, 19-25
- [24] Łukaszuk E. Ciereszko I., Mechanizmy dostosowawcze roślin do warunków niedoboru fosforu, *Post. N. Roln.*, 63, 3, **2011**, 33-46
- [25] Gaj R., *Efektywne wykorzystanie składników mineralnych z nawozów we współczesnym rolnictwie*, Centrum Doradztwa Rolniczego W Brwinowie Oddział w Poznaniu, **2013**
- [26] Sapek B., Nagromadzanie i uwalnianie fosforu w glebach –źródła, procesy, przyczyny, *W. Środ. Ob. Wiejskie*, 14, 1(45), **2014**, 77-100
- [27] Kocoń A., Potrzeby pokarmowe roślin, *Stud. i Rap. IUNG-PIB*, 37, **2014**, 19-31
- [28] Kabata-Pendias A., Pondel H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN Warszawa, **1993**,
- [29] Barker A. V., Pilbeam D. J., *Handbook of Plant Nutrition*, Taylor & Francis Inc., **2015**
- [30] Czuba R., Mikroelementy we współczesnych systemach nawożenia, *Z. Prob. Post. N. Roln.*, 471, **2000**, 161-169
- [31] *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE*,

zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003

- [32] Mikła D., Hoffmann K., Hoffmann J., Nawozy zawiesinowe jako proekologiczna forma nawożenia, *Proc. of ECOpole*, 2(1), **2008**, 227-230
- [33] Dankiewicz M., Malczewski Z., Gruszecki W., Pierwsza w kraju doświadczalna stacja produkcji i aplikacji nawozów zawiesinowych, *Przem. Chem.*, 72/2, **1993**
- [34] Górecki H., Hoffmann J., Nawozy zawiesinowe – nowa generacja nawozów rolniczych i ogrodniczych, *Przem. Chem.*, 74, **1995**, 87-91
- [35] Biskupski A., Malinowski P., Ochał A., Wybrane odpady przemysłowe jako składniki nawozów mineralnych, *Chem.*, 12, **2001**, 341-349
- [36] Rusek P., Biskupski A., Borowik M., Hoffmann J., Rozwój technologii wytwarzania nawozów zawiesinowych, *Przem. Chem.*, 88, (12), **2009**, 1332-1335
- [37] Rusek P., Biskupski A., Zdunek A., Ostrowski J., Sienkiewicz-Cholewa U., Badania nad technologią otrzymywania nawozów zawiesinowych typu NPK i PK z odpadów z produkcji polialkilenoglikoli, *Przem. Chem.*, 93 (4), **2014**, 489-491
- [38] Borowik M., Rusek P., i inni, Sposób wytwarzania nawozów zawiesinowych, *Pat. PL* 207245, **2006**
- [39] Rusek P., Biskupski A., Borowik M., Badania nad otrzymywaniem nawozów zawiesinowych z odpadowych fosforanów z produkcji polieterów, *Przem. Chem.*, 88, (5), **2009**, 563—564
- [40] Hoffmann J., Wytwarzanie nawozu zawiesinowego azotowo-fosforowego z mikroelementami. *Pr. Nauk. PW*, 426,**1988**, 128-135
- [41] Górecki H., i inni Sposób wytwarzania nawozu zawiesinowego zawierającego azot i fosfor, *Pat. PL* 146113, **1987**
- [42] Hoffmann J. i inni, Sposób wytwarzania nawozu zawiesinowego typu N:P z mikroelementami, *Pat. PL* 152036, **1987**
- [43] Hoffmann J., Górecki H., Milewska A., Ekologiczne nawozy zawiesinowe zawierające substancje organiczne, *I Kongr. Techn. Chem. TECHEM 1*, **1995**, 761-764
- [44] Górecki H., Hoffmann J., Milewska A., Skowron M., Zastosowanie minerałów ilastych do otrzymywania ekologicznych nawozów zawiesinowych, *Fizykochem. Prob. Miner.*, 29, **1995**, 199-208
- [45] Mikła D., Hoffmann J., Hoffmann K., Zboromirska-Wnukiewicz B., Studies of substance with suspension stabilizing properties, *Pol. Jou. of Chem. Techn.*, 8(3), **2006**, 31-33

- [46] Hoffmann K., Hoffmann J., Mikła D., Piwek K., Czech bentonite from most ceramic plant as the stabilizer of suspension fertilizers, *Pol. Jou. of Chem. Techn.*, 8(3), **2006**, 22-24
- [47] Borowik M., Biskupski A., Rusek P., Aktualne tendencje w stosowaniu nawozów płynnych, *Stud. i Rap. IUNG-PIB*, 25, **2010**, 20-29
- [48] Borowik M., Malczewski Z., Biskupski A., Technologia i właściwości nawozów płynnych wytwarzanych w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, *Przem. Chem.*, 82(8-9), **2003**, 815-818
- [49] Hoffmann J., Hoffmann K., Nawozy mikroelementowe, *Przem. Chem.*, 85 (8-9), **2006**, 827-830
- [50] Dokument Komisji Europejskiej, dokument referencyjny: *Najlepsze dostępne techniki dla Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych -Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych*, **2007**
- [51] Rusek P., Bielski P., Biskupski A., Igras J., Myka A., Karsznia M.: Wytwarzanie nawozów płynnych w kompleksie nawozowym Grupy Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA, *Przem. Chem.*, 92 (12), **2013**, 2217-2219
- [52] Skalski A., Pstrowski W., Kargul E., Produkcja płynnego nawozu saletrano-mocznikowego, *Przem. Chem.*, 7 (3), **1992**, 97-99
- [53] Myka A., Falewicz P., Biskupski A., Kargul E., Ochrona inhibitorowa stali węglowej przed korozją w środowisku płynnych nawozów saletrano-mocznikowych, *Przem. Chem.*, 92(12), **2013**, 2220-2224
- [54] Borowik M., Biskupski A., Schab S., Możliwości i efekty stosowania mocznika w technologii nawozów saletrzanych, *Przem. Chem.*, 92 (12), **2013**, 2198-2202
- [55] *UN Industrial Development Organization, Int'l Fertilizer Development Center Fertilizer Manual*, 3rd Edition Springer Science & Business Media, **1998**
- [56] Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E., Jadczyzyn T., Lipiński W., *Nawożenie upraw rolniczych mikroelementami - Nowe liczby graniczne do oceny zawartości mikroelementów w glebie*, Instrukcja upowszechnieniowa nr 249, IUNG-PIB, Puławy, **2021**
- [57] Chien S.H., Prochnow L.I., Cantarella H., Recent Developments of Fertilizer Production and Use to Improve Nutrient Efficiency and Minimize Environmental Impacts, *Adv. in Agron.*, 102, **2009**, 267-322
- [58] Borowik M., Biskupski A., Rusek P., Schab S., Wójcik P., Płynny nawóz wapniowy z minimalną zawartością azotu i chlorków. Informacja techniczna, *Przem. Chem.*, 88, **2009**, 400-401

- [59] Cichy B., Folek S., Wieloskładnikowe nawozy ciekłe z polifosforanami, *Przem. Chem.*, 82 (8-9), **2003**, 822-825
- [60] Górecki H., Cichy B., Wykorzystanie zdolności kompleksujących polifosforanów do wytworzenia nawozów zawierających mikroelementy, *Przem. Chem.*, 84 (4), **2005**, 236-241
- [61] Grzmil B., Sposoby otrzymywania mineralnych nawozów wieloskładnikowych, *Fol. Univer. Agri. Steti. Agri.*, 89, **2001**, 57-65
- [62] R. Gilmour, *Phosphoric Acid. Purification, Uses, Technology, and Economics*, CRC Press, **2014**
- [63] Cichy B., Dulik S., Polifosforany w nawozach ciekłych, *Środ. i Przem.*, VI, **2016**, 159-180
- [64] Becker P., *Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials Technology and Economics of the Wet process*, Marcel Dekker, INC, New York, Basel, **1989**
- [65] Slack A.V., *Phosphoric Acid, part II*, Marcel Dekker, INC, New York, **1968**
- [66] Huhti A.-L., Gartaganis P. A., The composition of the strong phosphoric acids, *Can. J. of Chem.*, 34 (6), **1956**, 785–797
- [67] Jameson R. F., The composition of the “strong” phosphoric acids, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1752–759
- [68] Rashchi F., Finch J. A., Polyphosphates: A review their chemistry and application with particular reference to mineral processing, *Miner. Eng.*, t. 13, nr. 10, 2000, s. 1019–1035
- [69] Milde D., Urbańczyk L., Figura M., Piś W., Phosphorus pentoxide from Kazakhstan phosphorus as a base for production of polyphosphoric acids (PPA) in the cascade reactors system, *Pol. Jour. Chem. Techn.*, 21 (1), **2019**, 21-24.
- [70] Allgood H. Y., Lancaster Jr F. E., Process for the production of highly concentrated phosphoric acid, *Pat. US 3442611A*, **1968**
- [71] Hudson R. B., Method of preparing ultraphosphoric acid, *Pat. US 4309394A*, **1980**
- [72] Spruill H. T., Webster T. A., Heat recovery through oxidation of elemental phosphorus in a fluidized bed, *Pat. US 4618483A*, **1985**
- [73] Myers D. L., Hudson R. W., Mills N. P., Razmus D. M., Payen V., Method for making polyphosphoric acid, *Pat. US 6616906B2*, **2003**
- [74] Germeau A., Heptia B., Method and device for producing polyphosphoric acid, *Pat. US 058038*, **2012**
- [75] Lowe E. J., Wilson A., Minshall M. W., Purification of wet process phosphoric acid, *Pat. US 4215098A*, **1978**

- [76] Pinchukova NA, Chebanov VA, Gorobets NY, Gudzenko LV, Ostras KS, Shishkin OV, Hulshof LA, Voloshko AY, Beneficial energy-efficiencies in the microwave-assisted vacuum preparation of polyphosphoric acid, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 50, **2011**, 1193-1197
- [77] Macgregor R. R., Stanley A. J., Moore W. P., Production of ammonium polyphosphates, *Pat. US 3492087A*, **1966**
- [78] Cichy B., Machej J., Krystek A., Kalinowski Z., Jamroz A., Ratka G., Elektrotermiczna wyparka wielosekcyjna, *Pat. PL 177354 B1*, **1995**
- [79] J. M. Potts, *Fluid Fertilizers*, Tennessee Valley Authority National Fertilizer Development Center, **1984**.
- [80] McBeath T., Lombi E., McLaughlin M., Bünemann E., Polyphosphate-fertilizer solution stability with time, temperature, and pH, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 170 (3), **2007**, 387-391
- [81] Ahmad F., Kelso W.I., Pyrophosphate as a source of phosphorus: hydrolysis under different conditions, *Jour. of Research*, 12 (2), **2001**, 130-139
- [82] Nakazato T., Yoza N., Ishiguro S., Ionic medium effect on rate of hydrolysis of pyrophosphate ions at neutral pH and 70–85°C, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, **1997**, 4295-4300
- [83] *European Fertilizer Manufacturers' Association, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry - production of phosphoric acid*, 2000
- [84] Podraza Z., Krupa-Żuczek K., Wzorek Z., Technologie otrzymywania kwasu fosforowego(V), *Chem., Czas. Techn. PK*, 10 (108), **2011**, 185-196
- [85] El Bamiki R., i inni, Phosphate Rocks: A Review of Sedimentary and Igneous Occurrences in Morocco, *Min.*, 11, **2021**, 1-23
- [86] McKelvey V. E., Phosphate Deposits, *Geol. Surv. Bull.*, 1252-D, **1967**
- [87] Zapata F., Roy R.N., Use of phosphate rocks for sustainable agriculture, *Food And Agriculture Organization Of The United Nations*, **2004**
- [88] Tikpangii K. M., Olonkwoh S. S., Major Oxides and Trace Elements Composition of Phosphate Bearing Sedimentary Rocks from Sokoto, Northwest Nigeria, *A. Jour. of Env. Prot.*, 3 (4), **2015**, 106-111
- [89] *Phosphate Rock, IHS Markit*, **2021**
- [90] Van Kauwenbergh S. J., *World Phosphate Rock Reserves and Resources*, International Fertilizer Development Center (IFDC), **2010**

- [91] Sabiha-Javied, Mehmood T., Chaudhry M.M., Tufail M., Irfan N., Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan, *Micro. Jour.*, 91 (4), **2009**, 94-99
- [92] Slack A.V., *Phosphoric Acid, part I*, Marcel Dekker, INC, New York, **1968**
- [93] Leher J. R., Frazier A. W., Smith J.P., Precipitated impurities in wet-process phosphoric acid, *J. Agri. Food. Chem.*, 14, **1966**, 27-33
- [94] Ando J., Frazier A.W., Lehr J.R., insoluble compounds in ammonium polyphosphate made from wet process phosphoric acid, *J. Agric. Food Chem.*, 16, (4), **1968**, 691-697
- [95] Hoffmann J., Gorecki H., Nowe technologie wytwarzania nawozów mikroelementowych, *Z. Prob. Post. N. Roln.*, 471 (2), **2000**, 637-645
- [96] *Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products, Environmental Project*, 615, **2001**
- [97] Mortvedt, J., 9. Micronutrient fertilizers and fertilization practices, *Fert. Res.*, 7, **1985**, 221-235
- [98] Dankiewicz M. i inni, Nawóz płynny i sposób jego otrzymywania, *Pat. PL 162995 B1*, **1990**
- [99] Nowack B., Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents, *Env. Sci. Technol.*, 36 (19), **2002**, 4009-4016
- [100] Cieślak-Golonka M., Starosta J., Wasielewski M., *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, PWN, **2017**
- [101] Inczedy J., *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, PWN, **1979**
- [102] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej tom I*, PWN, **1994**
- [103] Ringbom A., Complexation in analytical chemistry, *Chem. Anal.*, 16, **1963**,
- [104] Muthaiah S., Bhatiaand A., Kannan M., *Stability of Metal Complexes, Stability and Applications of Coordination Compounds*, **2020**
- [105] K. Hirose, Conditional stability constants of metal complexes of organic ligands in sea water: past and present, and a simple coordination chemistry model, *Anal. Chim. Act.*, 284 (3), **1994**,621-634
- [106] Van Wazer J. R., Callis C.F., Metal complexing by phosphate, *Chem. Rev.*, 58 (6), **1958**, 1011-1046
- [107] Johansson A., Wänninen E., The complexometric analysis of pyro- and triphosphates—I: Stability constants of the proton and metal complexes of the acids, *Talanta*, 10 (7), **1963**, 769-777

- [108] Borowiec M., Hoffmann K., Hoffmann J., The determination of the degree of zinc complexation by chelating agents with different pulse voltammetry, *Inter. J. Env. Anal. Chem.*, 89, **2009**, 717-725
- [109] Brown J. C., Tiffin L. O., Chelates for Micronutrients, Properties of Chelates and Their Use in Crop Production, *J. Agric. Food Chem.*, 10 (3), **1962**, 192–19
- [110] Czuba R., i inni Sposób wytwarzania nawozowego koncentratu mikroelementowego, *Pat. PL* 168045, **1992**
- [111] Borowiec M, Hoffmann J, Hoffmann K. Ocena właściwości kompleksujących chelatów nawozowych, *Przem. Chem.*, 4, **2010**; 312-316
- [112] Hoffmann J., Hoffmann K., Górecka H., Chelaty mikronawozowe w roztworach zawierających makroskładniki nawozowe, *Z. Prob. Post. N. Roln.*, 502, **2004**, 791-795
- [113] Borowiec M., Skut J., Hoffmann K., Hoffmann J., Ocena cyklu życia substancji chelatujących stosowanych w nawozach płynnych za pomocą badania biodegradacji, *Proc. of ECOpole*, 1 (1/2), **2007**, 91-95
- [114] Oviedo C., Rodríguez J., EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny, *Quim. Nova*, 26 (6), **2003**, 901-905
- [115] Klem-Marciniak E., Hoffmann K., Hoffmann J., Porwoł M., Badania biodegradacji chelatorów nawozowych w środowisku wodnym w warunkach testu kinetycznego, *Przem. Chem.*, 96(11), **2017**, 2253-2255
- [116] Cichy B., Folek S., Utilization of Complexing Abilities of Polyphosphates in Liquid Fertilizers, Based on the Example of Fertilizer Type NP and Type NPK with Zinc, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (13), **2005**, 4513–4517
- [117] Van Wazer J. R., Campanella D. A., Structure and Properties of the Condensed Phosphates. IV. Complex Ion Formation in Polyphosphate Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (2), **1950**, 655–663
- [118] Van Wazer J. R. *Phosphorus and Its Compounds*, vol. 1, Interscience Publishers, **1958**
- [119] H. Maki, M. Tsujito, M. Sakurai, T. Yamada, H. Nariai, M. Mizuhata, Stabilities of the Divalent Metal Ion Complexes of a Short-Chain Polyphosphate Anion and Its Imino Derivative, *J Solution Chem.*, 42 (11), **2013**, 2104–2118
- [120] Grzmil B., Kic B., Pyro- and Tripolyphosphates and Citrates as the Complexing Agents for Micronutrients in Liquid Fertilizers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2), **2002**, 139–144
- [121] Kratzer F. H., Vohra P., *Chelates in Nutrition*, CRC Press, **1986**

- [122] Grzmil B., Manufacturing of Pyro- and Tripolyphosphate Complexes of Micronutrients in the Process of Phosphates Condensation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, (12), **1997**, 5282–5290
- [123] Coelho J., i inni, *Optimizing Sequestration of Manganese (II) with Sodium Triphosphate*, WPI, 2008
- [124] Klewicki J. K., Morgan J. J., Kinetic Behavior of Mn(III) Complexes of Pyrophosphate, EDTA, and Citrate, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (19), **1998**, 2916–2922
- [125] Hignett, T., McClellan G. H., Sources and production of micronutrient fertilizers, *Fert. Res.*, 7, **1985**, 237–260
- [126] Grzmil B., Trojanowski Z., Polifosforanowe kompleksy mikroelementów nawozowych, *P. Nauk. AE.*, 610, **1992**, 173-181
- [127] Slack A. V., Potts J. M., Shaffer Jr H. B., Fertilizer Solubility, Effect of Polyphosphate Content on Properties and Use of Liquid Fertilizers, *J. Agric. Food Chem.*, 13, **1965**, 165-171
- [128] Kowalski Z., Kijkowska R., Pawłowska-Kozińska D., Wzorek Z., Sodium tripolyphosphate and others condensed sodium phosphates production methods, *Pol. J. Chem. Techn.*, 4 (3), **2002**, 27-33
- [129] Averbuch-Puchot M.T., Durif A.: *Topics in Phosphate Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1996
- [130] Makara A., Wzorek Z., Otrzymywanie tripolifosforanu sodu (TPFS) - warunki procesu i metody produkcji, *Czas. Techn. Chem.*, R. 105, 1-Ch, **2008**, 53-63
- [131] Kowalski Z., Makara A., Porównanie technologii produkcji tripolifosforanu sodu klasyczną metodą rozpyłową oraz metodą suchą jednostopniową, *Przem. Chem.*, 96 (1), **2017**, 187-192
- [132] Banach M., Kowalski Z., Właściwości i produkcja tripolifosforanu sodu stosowanego w środkach czystości, *Czas. Techn. Chem.*, R. 104, 1-Ch, **2007**, 3-9
- [133] Kowalski Z., Makara A., Produkty uboczne powstające w procesie otrzymywania tripolifosforanu sodu, *Chem.*, 67 (3), **2013**, 198-205
- [134] Gorazda K., Banach M., Makara A., Wzorek Z., Increasing the bulk density of STPP - influence of the process parameters, *Pol. Jour. of Chem. Techn.*, 13 (2), **2011**, 40-45
- [135] Kijkowska R., Kowalski Z., Wzorek Z., Pawłowska-Kozińska D., Otrzymywanie tripolifosforanu sodu (TPFS) z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego produkowanego z apatyty Kola oraz z przemysłowego roztworu fosforanów sodu, *Przem. Chem.*, 85 (8-9), **2006**, 837-839

- [136] Pawłowska-Kozińska D., Kijkowska R., Kowalski Z., Wzorek Z, Wpływ zanieczyszczeń w kwasie fosforowym na zawartość $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$ (Fazy-I) w tripolifosforanie sodu, *Przem. Chem.*, 82 (8-9), **2003**, 864-866
- [137] Makara A., Kowalski Z., Banach M., Wpływ składu chemicznego kwasu fosforowego na proces tworzenia się tripolifosforanu sodu, *Przem. Chem.*, 90 (5), **2011**, 900-903
- [138] Cichy B., Folek S., Sposób wytwarzania spożywczych fosforanów potasu, *Pat. PL* 208160, **2007**
- [139] Cichy B., Folek S., Makała H., Otrzymywanie i zastosowanie polifosforanów potasu, *Przem. Chem.*, 87 (11), **2008**, 1131-1136
- [140] Cichy B., Folek S., Hoffmann J., Nowak M.: Opis procesu przemian termicznych ortofosforanów w wielofosforany, *Przem. Chem.*, 89 (8), **2010**, 1077-1081
- [141] Moore W., Production of potassium polyphosphates, *Pat. US* 3784367A, **1971**
- [142] Peter S., Brett W., Preparation of potassium polyphosphate, *Pat. US* 2867504A, **1956**
- [143] Ray S. K., Varadachari Ch., et al., Novel Slow- Releasing Micronutrient Fertilizers. 1. Zinc Compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, **1993**, 1218-1227
- [144] Ray S. K., Varadachari Ch., et al., Novel Slow- Releasing Micronutrient Fertilizers. 2. Copper Compounds, *J. Agric. Food Chem.*, 45, **1997**, 1447-1453
- [145] Sale E. W., Edwards T. A., Hodges J. W., Production of ammonium polyphosphate solutions, *Pat. US* 3947261A, **1974**
- [146] Fitz-William Jr C. B. R., Sansing Jr J. E., Production of ammonium polyphosphate solutions and diammonium phosphate, *Pat. US* 3544299A, **1967**
- [147] Meline R., Lee R., Process for the production of ammonium polyphosphate, *Pat. US* 3733191A, **1970**
- [148] Machej J., Cichy B., Amonizacja kwasu polifosforowego, *Przem. Chem.*, 78 (6), **1999**, 221-225
- [149] Carroll R. L., Hayward C. R, Production of fertilizer from wet phosphoric acid, *Pat. US* 3677734A, **1969**
- [150] Kearns T. C., Manufacture of ammonium polyphosphate from wet process phosphoric acid, *Pat. US* 3464808A, **1965**
- [151] Getsinger J.G., Production of ammonium polyphosphates from wet process phosphoric acid, *Pat. US* 3382059A, **1964**
- [152] Mann Jr H. C., Meline R. S., Low polyphosphate suspension fertilizers from wet-process acid, *Pat. US* 4337079A, **1981**

- [153] Hoffmann J., Polycondensation of urea phosphate to ammonium polyphosphate, *Pol. J. Chem. Techn.*, 2 (3), **2000**, 8-12
- [154] Hodge C.A., Motes T. W., Production of high-quality liquid fertilizers from wet-process acid via urea phosphate, *Fert. Res.*, 39, **1994**, 59–69
- [155] Hoffmann J., Nowe kierunki wykorzystania fosforanu mocznika w technologii związków fosforowych, *Pr. Nauk. Inst. Techn. Nieorg. i Naw. Min. PW.*, 49, 16, **2001**
- [156] McCullough J. F., Sheridan R. C., Frederick L. L., Pyrolysis of urea phosphate. *J Agric Food Chem.*, 26, **1978**, 670-675
- [157] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia Analityczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **2004**
- [158] Szczepanik W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, **2012**
- [159] *Sprawozdanie z prób oczyszczania EKF z metali ciężkich*, materiały niepublikowane własność GA ZCh Police, **2020**
- [160] Cichy B., Kwiecień J., Turkowska M., Łuczowska D., *Przeprowadzenie badań nad zateżaniem surowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do kwasu polifosforowego(V) I amonizacją do otrzymania polifosforanu(V) amonu, etap II*, materiały niepublikowane własność GA ZCh Police, **2021**
- [161] Zielińska E., Grzmil B., Sienkiewicz A., Regulski P., Zienkiewicz M., Badania procesu kondensacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, *Przem. Chem.*, 98/6, **2019**, 958-961
- [162] *Internetowy podręcznik statystyki*, Copyright StatSoft, Inc., 1984–2011
- [163] Cichy B., Folek S., Nawozy płynne z polifosforanami amonu, *Chem.*, 1, **2006**, 19-25
- [164] Machej J., Cichy B., Sekwestracja niektórych metali dwuwartościowych w agrochemicznych roztworach polifosforanów amonu, *Przem. Chem.*, 78 (4), **1999**, 142-145
- [165] Bhattacharya I., Bandyopadhyay S., Varadachari C., Ghosh K., Development of a Novel Slow-Releasing Iron–Manganese Fertilizer Compound, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (9), **2007**, 2870–2876
- [166] Dawidowicz M., Igras J., Rusek P., Porównanie w warunkach laboratoryjnych skuteczności tiosiarczanu amonu oraz mieszaniny tiosiarczanu amonu I polifosforanu amonu w ograniczaniu strat gazowych amoniaku z płynnych nawozów zawierających azot amidowy, *Przem. Chem.*, 10(1), **2022**, 42-45
- [167] Ammonium Polyphosphate NP 11-37, materiały marketingowe firmy PhosAgro, **2022**

- [168] Jaroszewska A., Sobolewska M., Stankowski S., Bury M., Stuart R., *Badania wazonowe z wykorzystaniem nawozów płynnych dla dwóch rodzajów roślin*, materiały niepublikowane własność GA ZCh Police, **2022**
- [169] Orłowski M, Kołota E., *Uprawa warzyw*, Wydawnictwo BRASIKA Szczecin, **1999**

17. Wykaz prac naukowych

I. Publikacje w czasopismach:

- 1) E. Zielińska, B. Grzmil, M. Zienkiewicz, Rozwój technologii wytwarzania nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu, *Przem. Chem.*, 100, **2021**, 923-927
- 2) E. Zielińska, M. Białomazur, A. Tarnowska, M. Zienkiewicz, I. Jasińska, A. Łukomska, J. Lach, K. Wróbel, B. Grzmil, Oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z zastosowaniem elektrolizy z kontrolą potencjału, *Przem. Chem.*, 100, **2021**, 333-338
- 3) E. Zielińska, B. Grzmil, A. Sienkiewicz, P. Regulski, M. Zienkiewicz; Badania procesu kondensacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, *Przem. Chem.*, 98, **2019**, 958 – 961
- 4) A. Mieszala, E. Zielińska, M. Kordas, R. Rakoczy, Zastosowanie entropii informacji do oceny stanu mieszaniny materiałów ziarnistych, *Inż. Ap. Chem.*, 52, 4, **2013**, 357-358

II. Publikacje w materiałach konferencyjnych

- 1) E. Zielińska, B. Grzmil, M. Zienkiewicz, Produkcja i zastosowanie polifosforanów(V) amonu, XI Konferencja, Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, 2019, Szczecin, ISBN 978-83-7663-281-0, 275-276
- 2) E. Zielińska, B. Grzmil, M. Zienkiewicz, Przegląd metod otrzymywania kwasu polifosforowego(V) oraz polifosforanów(V) amonu, Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego, ISBN 978-83-7663-320-6, 2021, 93-94
- 3) E. Zielińska, P. Regulski, B. Grzmil, M. Zienkiewicz, Badania związane z otrzymywaniem polifosforanów(V) amonu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2020, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, ISBN 978-83-7663-303-9, 2020, 93-94