

Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Jakub SKUT<sup>1</sup> i Sławomir RYBARSKI<sup>1</sup>

## EMISJA LOTNYCH ZWIĄZKÓW FLUORU Z PROCESÓW WYTWARZANIA FOSFORYTÓW CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH

### EMISSION OF VOLATILE FLUORINE COMPOUNDS FROM PRODUCTION PROCESSES OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS

**Abstrakt:** Celem niniejszej pracy była ocena emisji lotnych związków fluoru z produktów rozkładu fosforytów Maroko II (Afryka Północna) oraz ZIN (Izrael) techniką PAPR (Partially Acidulated Phosphate Rock). Z przeprowadzonych badań wynika, że stosowanie technologii PAPR jako alternatywy dla konwencjonalnych nawozów fosforowych, otrzymywanych metodą superfosfatową, powoduje zmniejszenie emisji zorganizowanej F<sup>-</sup>. Dla założonej zdolności produkcyjnej 800 Mg produktów nawozowych typu PAPR na dobę obniżenie wartości  $\eta_{PAPR}$  z 1,0 (SSP) do 0,3 powoduje redukcję F<sup>-</sup> średnio: 528,4→178,3 kg/dobę; podczas gdy obniżenie wartości  $\eta_{PAPR}$  z 1,0 (SSP) do 0,5 powoduje redukcję F<sup>-</sup> średnio: 528,4→170,2 kg/dobę. Niższa zawartość F<sup>-</sup>, prowadząca jednocześnie do ograniczenia ilości powstającej krzemionki, oprócz poprawy aspektów ochrony środowiska naturalnego, może pozwolić na zmniejszenie natężenia przepływu gazów odlotowych lub gęstości zraszania, co potencjalnie może prowadzić do obniżenia kosztów oczyszczania 1 m<sup>3</sup> gazu.

**Słowa kluczowe:** nawozy fosforowe, fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), lotne związki fluoru

W procesie produkcji nawozów fosforowych powstaje znaczna ilość gazów, będących mieszaniną HF i SiF<sub>4</sub>, powodując problem ostrej fitotoksyczności w pobliżu nawozowych zakładów przemysłowych [1, 2]. Poziom zanieczyszczenia preparatów nawozowych fluorem (F) może osiągać nawet do 3% mas., co przy długotrwałej aplikacji do gleby może powodować ryzyko wzrostu stężenia F w glebie do fitotoksycznych wartości (np. aplikacja SSP 10-30 kg P/ha/rok powoduje wprowadzenie do gleby 1-6 kg F/ha/rok) [3]. Jest on ściśle zależny od metody oczyszczania gazów odlotowych z mieszalnika i komory reakcyjnej, które standardowo odciągane są wentylatorem poprzez dwustopniowy układ absorpcji składający się ze skrubera, kolumny absorpcyjnej z wypełnieniem - zraszanej roztworem kwasu fluorokrzemowego i odkraplacza cyklonowego. W konwencjonalnej technologii superfosfatowej kwas fluorokrzemowy, powstający w węzle absorpcji gazów fluorowych, okresowo magazynowany, zwracany jest do procesu produkcji nawozów pylistych, gdzie w rektorach stosowany jest w procesie rozkładu surowców mineralnych, ograniczając, jako substytut, zużycie kwasu siarkowego lub fosforowego oraz koszty neutralizacji H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [4, 5]. Powoduje to jednak obciążenie wytwarzanych produktów nawozowych dodatkową ilością F, generując zagrożenie akumulacji toksycznej ilości tego pierwiastka w roślinach uprawnych [6]. Zrównoważonym rozwiązaniem w ujęciu powyższych aspektów dla wytwarzania nawozów fosforowych wydaje się być technologia PAPR (Partially Acidulated Phosphate Rock). Oparta jest na stosowaniu części stechiometrycznej ilości kwasu siarkowego, ortofosforowego lub ich mieszaniny niezbędnych do całkowitego rozkładu struktury apatytowej fosforytu do formy rozpuszczalnego w wodzie Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [7-9]. Przy obecnej sytuacji rynkowej jest ona opłacalna i jednocześnie ogranicza niekorzystne aspekty środowiskowe.

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 20 65, email: krystyna.hoffmann@pwr.wroc.pl

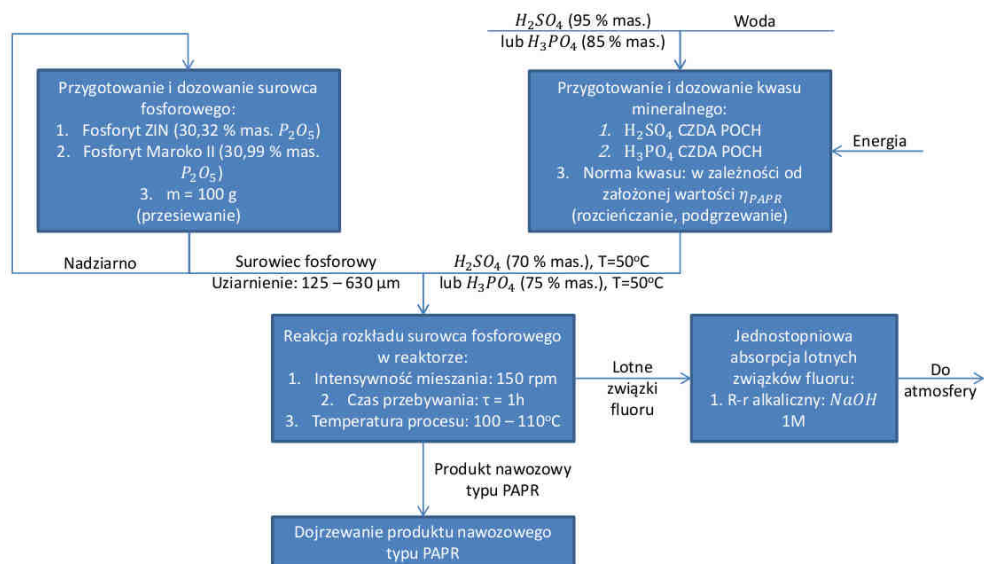
\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

## Materiały i metody

Nawozy typu PAPR wytworzono z zastosowaniem modelowej instalacji laboratoryjnej zbudowanej z jednostkowych elementów typu Atlas (Syrris Ltd.):

- reaktor doświadczalny z dnem elipsoidalnym wykonany z teflonu wg własnego projektu o pojemności około  $0,8 \text{ dm}^3$ , wyposażony w pokrywę z otworami umożliwiającymi dozowanie surowców;
- głowica mieszająca IKA RW 28 BASIC;
- układ absorpcji lotnych związków F w roztworze alkalicznym (NaOH 1M) wykonany z płuczki laboratoryjnej o pojemności  $500 \text{ cm}^3$ , połączonej szeregowo z reaktorem, zawierającej  $250 \text{ cm}^3$  roztworu alkalicznego;
- membranowa pompa próżniowa Laboport<sup>®</sup> N86KN.18 połączona z układem absorpcji wymuszająca obieg gazów procesowych.

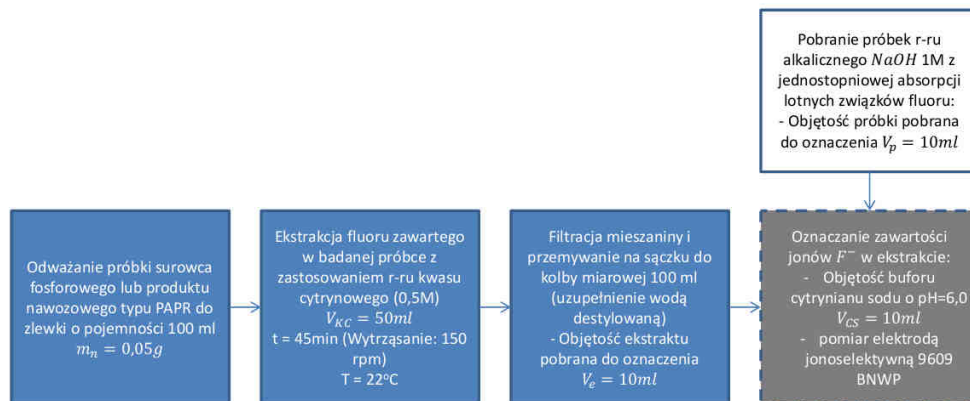
Zastosowana instalacja oraz parametry procesowe (rys. 1) stanowiły odwzorowanie przemysłowego procesu otrzymywania superfosfatu prostego (SSP).



Rys. 1. Schemat ideowy instalacji laboratoryjnej do otrzymywania preparatów nawozowych typu PAPR

Fig. 1. Schematic diagram of laboratory installation for production of PAPR-type fertilizer formulations

Oznaczenia zawartości jonów  $F^-$  wykonano metodą potencjometryczną z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody fluorkowej 9609 BNWP (jonododatniej), w którą wyposażono wieloparametrowy miernik laboratoryjny 5-STAR (Thermo Scientific Orion). Urządzenie pozwalało na pomiar stężenia związków fluoru w  $\text{mg/dm}^3$  wobec krzywej kalibracyjnej. Kalibracja urządzenia wykonana została w oparciu o pomiar potencjału roztworów o stężeniu 100; 250;  $500 \text{ mg/dm}^3 F^-$ . Procedura pomiaru stężenia jonów  $F^-$ , opracowana na podstawie badań Al-Othmana, została przedstawiona schematycznie na rysunku 2 [10].



Rys. 2. Schemat ideowy procedury oznaczania zawartości jonów  $F^-$  w próbkach surowców fosforowych, nawozów typu PAPR oraz roztworu alkalicznego NaOH 1M z dwustopniowej absorpcji lotnych związków fluoru

Fig. 2. Schematic diagram of the procedure for determination of the  $F^-$  ions in samples of the phosphate rock, fertilizers of PAPR-type and alkaline solution of NaOH 1M from two-step absorption of volatile fluorine compounds

## Wyniki i ich omówienie

W tabeli 1 przedstawiono uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków F z produktów rozkładu fosforytu Maroko II techniką PAPR. Wyniki przeliczono dla instalacji przemysłowej o założonej zdolności produkcyjnej  $800 \text{ dm}^3$  produktów nawozowych typu PAPR na dobę.

Tabela 1

Uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków F z produktów rozkładu fosforytu Maroko II techniką PAPR

Table 1

A simplified material balance for the process of absorption of the volatile F compounds from the products of Morocco II phosphate rock acidulation by PAPR technique

- wartość $\eta_{PAPR}$		Wartość dla danego typu produktu nawozowego				
Parametr	Jednostka	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Produkcja nawozu	$[\text{dm}^3]$	800	800	800	800	800
Zużycie fosforytu Maroko II	$[\text{dm}^3/\text{dobę}]$	773,9	699,4	624,9	561,3	494,2
Zawartość $F^-$ w surowcu	$[\text{dm}^3/\text{dobę}]$	26,62	24,06	21,49	19,31	17
Zawartość $F^-$ w produkcji	$[\text{dm}^3/\text{dobę}]$	26,08	21,44	18,72	17,76	13,76
Emisja całkowita $F^-$	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	540	2620	2770	1550	3240
Emisja zorganizowana $F^-$	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	238	182,5	187,5	351,4	507,1
Emisja niezorganizowana $F^-$ (nieszczelności)	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	302	2437,5	2582,5	1198,6	2732,9
Natężenie przepływu gazów	$[\text{Nm}^3/\text{h}]$	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Sprawność absorpcji	$[\%]$	52,86	50,79	59,68	78,91	86,25
Ilość usuniętego $F^-$ z gazu	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	125,8	92,7	111,9	277,3	437,4
Emisja $F^-$ po instalacji	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	112,2	89,8	75,6	74,1	69,7

W toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem wartości  $\eta_{PAPR}$  rośnie ilość lotnych związków F emitowanych z instalacji otrzymywania preparatów nawozowych typu PAPR. Produkt referencyjny o wartości  $\eta_{PAPR} = 1$  charakteryzował się maksymalnym poziomem emisji lotnych związków F, wykazując najwyższą sprawność ich absorpcji, przy jednocześnie najniższej zawartości F w produkcie nawozowym. Analiza wartości sprawności absorpcji mieszaniny HF i SiF<sub>4</sub> w instalacji laboratoryjnej wykazała tendencję spadkową wraz ze zmniejszaniem wartości  $\eta_{PAPR}$ . Może być to spowodowane zbyt niskim natężeniem przepływu gazów odlotowych, które w warunkach przemysłowych osiąga optymalną wartość w przybliżeniu 30 000 Nm<sup>3</sup>/h. Gwałtowny wzrost emisji lotnych związków F zaobserwowano dla produktów nawozowych PAPR o wartości  $\eta_{PAPR} > 0,5$ .

W tabeli 2 przedstawiono uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków fluoru z produktów rozkładu fosforytu ZIN techniką PAPR.

Tabela 2

Uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków fluoru z produktów rozkładu fosforytu ZIN techniką PAPR

Table 2

A simplified material balance for the process of absorption of the volatile fluorine compounds from the products of ZIN phosphate rock acidulation by PAPR technique

Parametr	Jednostka	Wartość dla danego typu produktu nawozowego				
		0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Produkcja nawozu	[dm <sup>3</sup> ]	800	800	800	800	800
Zużycie fosforytu Maroko II	[dm <sup>3</sup> /dobę]	765	693,4	622,9	575,8	516,7
Zawartość F <sup>-</sup> w surowcu	[dm <sup>3</sup> /dobę]	27,62	25,03	22,48	20,78	18,65
Zawartość F <sup>-</sup> w produkcie	[dm <sup>3</sup> /dobę]	27,28	24,32	22,08	18,48	10,32
Emisja całkowita F <sup>-</sup>	[kg/dobę]	340	710	400	2300	8330
Emisja zorganizowana F <sup>-</sup>	[kg/dobę]	193,2	174,1	152,9	167,3	549,8
Emisja niezorganizowana F <sup>-</sup> (nieszczelności)	[kg/dobę]	146,8	535,9	247,1	2132,7	7780,2
Natężenie przepływu gazów	[Nm <sup>3</sup> /h]	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Sprawność absorpcji	[%]	55,64	54,74	53,37	60,07	87,39
Ilość usuniętego F <sup>-</sup> z gazu	[kg/dobę]	107,5	95,3	81,6	100,5	480,5
Emisja F <sup>-</sup> po instalacji	[kg/dobę]	85,7	78,8	71,3	66,8	69,3

Dokonując porównania bilansów materiałowych procesu absorpcji lotnych związków F, zaobserwowano, że zawartości F w produktach nawozowych typu PAPR o wartościach  $\eta_{PAPR} = 0,1-0,7$  są wyższe dla fosforytu ZIN. Koreluje to z wyższą zawartością F w samym surowcu fosforowym o około 5% mas. w stosunku do fosforytu Maroko II. Wartości emisji F po instalacji są niższe 5-15% w przypadku zastosowania do rozkładu fosforytu ZIN, szczególnie dla produktów nawozowych o wartościach  $\eta_{PAPR} = 0,1-0,5$ . Pozostałe parametry wykazywały porównywalne wartości.

## Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że stosowanie technologii PAPR jako alternatywy dla konwencjonalnych nawozów fosforowych, otrzymywanych metodą superfosfatową, powoduje zmniejszenie emisji zorganizowanej F<sup>-</sup>. Dla założonej zdolności produkcyjnej 800 Mg produktów nawozowych typu PAPR na dobę obniżenie wartości  $\eta_{PAPR}$  z 1,0 (SSP)

do 0,3 powoduje redukcję  $F^-$  średnio: 528,4→178,3 kg/dobę; podczas gdy obniżenie wartości  $\eta_{PAPR}$  z 1,0 (SSP) do 0,5 powoduje redukcję  $F^-$  średnio: 528,4→170,2 kg/dobę. Niższa zawartość  $F^-$ , prowadząca jednocześnie do ograniczenia ilości powstającej krzemionki, oprócz poprawy aspektów ochrony środowiska naturalnego, może pozwolić na zmniejszenie natężenia przepływu gazów odlotowych lub gęstości zraszania, co potencjalnie może prowadzić do obniżenia kosztów oczyszczania 1 m<sup>3</sup> gazu.

### Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S30141/I-26/W3.

### Literatura

- [1] Gostomczyk MA, Kuroпка J, Domański M. *Ochr Środow.* 1984;2:34-37.
- [2] McLaughlin MJ, Stevens DP, Keerthisinghe DG, Cayley J W D, Ridley AM. *Aust J Soil Res.* 2001;39:627-640. DOI: 10.1071/SR00036.
- [3] McLaughlin MJ, Tiller KG, Naidu R, Stevens DP. *Aust J Soil Res.* 1996;34:1-54. DOI: 10.1071/SR9960001.
- [4] McLaughlin MJ, Tiller KG, Naidu R, Stevens DP. *Aust J Soil Res.* 1996;34:1-54. DOI: 10.1071/SR9960001.
- [5] Weinstein L H, Davison A. *Fluorides in the Environment.* Oxon, UK: CABI Publishing, CAB International; 2004.
- [6] Cronin SJ, Manoharan V, Hedley MJ, Loganathan PJ. *Agric Res.* 2000;43:295-321.
- [7] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. *Przem Chem.* 2010;89:534-539.
- [8] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. *Przem Chem.* 2011;90:792-797.
- [9] Skut J, Rolewicz M, Hoffmann K, Hoffmann J. *Proc ECOpole.* 2011;5:293-299.
- [10] Al-Othman AO, Sweileh JA. *Talanta.* 2000;51:993-999. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031.

## EMISSION OF VOLATILE FLUORINE COMPOUNDS FROM PRODUCTION PROCESSES OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS

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

**Abstract:** The aim of this paper was to evaluate the emission of volatile fluorine compounds from the products of Morocco II (North Africa) and ZIN (Israel) phosphate rocks acidulation by PAPR technique. The study indicates that the use of PAPR technology as an alternative to conventional superphosphatic fertilizers reduces  $F^-$  straight emission. For the assumed production capacity of 800 Mg of PAPR fertilizer products per day a decrease in  $\eta_{PAPR}$  value from 1.0 (SSP) to 0.3 causes a reduction in  $F^-$  by average: 528.4 → 178.3 kg/day, while decrease in  $\eta_{PAPR}$  value from 1.0 (SSP) to 0.5 causes a reduction in  $F^-$  by average: 528.4 → 170.2 kg/day. Despite improvement of environmental protection issues, the lower content of  $F^-$ , which leads concurrently to reduce the amount of resulting silica, may allow also a reduction in off-gas flow intensity, or spraying density, which could potentially lead to decrease the cost of purification of 1 m<sup>3</sup> of gas.

**Keywords:** phosphate fertilizers, partially acidulated phosphate rocks (PAPR), volatile fluorine compounds