

**Marcelina JÓŹWIAK**

Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska.
Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

**Ewa PANKALLA**

Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

**Józef HOFFMANN**

Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

**Magdalena BRAUN-GIERSKA**

Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Wpływ dodatku surowców pochodzenia organicznego na wytrzymałość mechaniczną granulatów na bazie dolomitu

The influence of the addition of organic raw materials on the mechanical strength of dolomite-based granules

DOI: 10.21303/2023.1.4

Przedstawiono wyniki badań procesu granulacji mączki dolomitowej z dodatkiem surowców pochodzenia organicznego, w tym biomasy odpadowej. Zbadano wpływ takiego rodzaju dodatku na wytrzymałość powstającego w procesie granulatu. Oceniono jakość wytworzonych produktów oraz przebieg procesu aglomeracji na podstawie wyników analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej granul na zgniatanie.

Słowa kluczowe: dolomit, biomasa, granulacja talerzowa

The results of the granulation process of dolomite flour with the addition of organic raw materials, including waste biomass, are presented. The influence of this type of additive on the strength of the granulate produced in the process was investigated. The quality of the manufactured products and the course of the agglomeration process were evaluated on the basis of the results of the sieve analysis and the mechanical strength test of the granules.

Key words: dolomite, biomass, disc granulation

Wstęp

Kamień dolomitowy jest minerałem w skład którego wchodzi sól podwójna węglańca wapnia i magnezu. Głównym kierunkiem zastosowania dolomitu jest produkcja środków wapnujących oraz nawozów mineralnych, a także mineralno-organicznych. Surowiec ten wykorzystywany jest w procesie produkcyjnym nawozów azotowych w Grupie Azoty ZAK S.A. Stosowany jest jako wypełniacz, jednocześnie poprawiając bezpieczeństwo procesowe produkcji nawozów. Aplikacja dogłębowa granulowanych produktów na bazie mączki dolomitowej pozwala na dostarczenie składników niezbędnych do prawidłowego wzrostu roślin, w szczególności wapnia i magnezu. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne dolomit poprawia strukturę gleby, neutralizuje jej kwaśny odczyn oraz powoduje zwiększenie efektu działania nawozów mineralnych czy mineralno-organicznych. Nawozy zawierające wysoką zawartość dolomitu mogą zostać wzbogacone o inne składniki pokarmowe, w tym różnego rodzaju dodatki organiczne [1-3].

Koncepcja zrównoważonego nawożenia, konieczność zwiększenia efektywności nawozów mineralnych i obniżenia ich zużycia, z jednoczesnym uwzględnieniem potrzeby racjonalnego gospo-

darowania surowcami uzasadnia opracowanie nowych receptur opartych na organiczno-mineralnych połączeniach, wykorzystujących innowacyjne komponenty, materiały organiczne, bioodpady i zasoby wtórne. Jest to również zgodne z aktualnymi wytycznymi UE. Wpływ na to mają zmiany w prawie unijnym (Zmiana Rozporządzenia (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów) [4], uwzględniające nawozy organiczne w obrocie unijnym, konieczność podnoszenia zawartości próchnicy w glebie oraz postępowanie zgodnie z zasadami zrównoważonego rolnictwa i gospodarki biocykularnej. Zatem temat ten jest jak najbardziej aktualny. Nowe Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej (UE) 2019/1009 promujące zwiększenie wykorzystania materiałów organicznych i bioodpadów w produkcji nawozów organicznych i organiczno-mineralnych obowiązuje w całości od 16 czerwca 2022 roku [4-6].

Naturalnym i bogatym źródłem substancji próchnicznych w glebie są materiały węglonośne, a ich zastosowanie jako komponentu nawozowego jest racjonalnym sposobem wykorzystania dostępnych zasobów surowców. O celowości wykorzystania węgla brunatnego czy torfu w rolnictwie świadczy znaczna zawartość substancji humusowych w tych materiałach organicznych. Substancje te wyka-

zują podobieństwo do substancji próchnicznych gleby, a z tego faktu wynikają z kolei ich cenne właściwości nawozowe [5,6]. Obecnie ważnym obszarem badawczym są również zagadnienia dotyczące zastosowania nowoczesnych technik ekstrakcji pożądanych frakcji substancji humusowych jako prekursora intensyfikacji w metodach konwencjonalnych. Pozwala to na potencjalne usprawnienie procesu, zmniejszenie kosztów, a także na skrócenie czasu jego prowadzenia [7].

Ważnym aspektem produkcji preparatów mineralno-organicznych jest zatem wykorzystanie odpadów z jednych procesów jako surowców dla innych, zamykając tym samym pętle procesów. W przetwórstwie owoców pestkowych wykorzystuje się do produkcji dżemów, pulp czy marmolad wyłącznie ich miąższ. Efektem działalności produkcyjnej są bardzo duże ilości problematycznego odpadu, jakim są pestki owoców. Rozkład zdrewniałych części owoców w środowisku zachodzi bardzo powoli, co utrudnia ich kompostowanie. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne pestki owoców wykazują wysoki potencjał do zagospodarowania w innych dziedzinach przemysłu niż spożywcza. Jedną z perspektyw wykorzystania pestek owoców jest ich zagospodarowanie jako surowca do produkcji nawozów mineralno-organicznych.

Algi jako składnik w nawozach mogą być bogatym źródłem aminokwasów roślinnych, witamin, mikro- i makroskładników oraz fitohormonów, które są charakterystyczne dla roślin wyższych. Algi wprowadzane są do nawozów głównie w postaci ekstraktów. Sposób prowadzenia procesu ekstrakcji jest bardzo istotny, ponieważ ma on wpływ na skład oraz stężenie substancji bioaktywnych w powstających ekstraktach. Zaletą aplikacji ekstraktów z alg jest ich aktywność już przy bardzo niskich stężeniach, są one biodegradowalne i nietoksyczne. Wykazują bardzo pozytywne działanie na rośliny, zmniejszają ich obciążenie na czynniki stresogenne (susza, brak słońca, zmiany temperatur czy nadmiar wody), zwiększają efektywność zachodzenia procesu fotosyntezy oraz wpływają pozytywnie na metabolizm komórkowy [8]. Oprócz ekstraktów stosowanych jako dodatek do nawozów wykorzystuje się również susz z alg morskich. Surowiec ten pozyskiwany jest głównie z nadmorskich plaż, gdzie algi są wyrzucane na brzeg w czasie burz i sztormów, stanowiąc tym samym uciążliwy odpad.

Granulacja proszków lub pyłów w większe granule znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Proces ten pozwala na przeprowadzenie półproduktów lub surowców w formy ułatwiające lub niekiedy umożliwiające przebieg różnych etapów technologicznych takich jak transport, magazynowanie czy zwiększenie wydajności dozowania [9-10]. Dobór stosowanej techniki granulacji uzależniony jest od właściwości reologicznych i fizykochemicznych surowców wykorzystywanych do procesu [11-12]. Materiały w postaci proszkowej lub pylistej (w tym mączka dolomitowa) mogą wymagać zastosowania odpowiedniej ilości cieczy zwilżającej lub lepiszczy, które umożliwią zachodzenie procesu aglomeracji [12]. W przypadku układów o wysokiej zawartości mączki dolomitowej potencjalnymi substancjami mogącymi wspomagać proces granulowania są lignosulfoniany sodu oraz wapnia [13].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu dodatku substancji pochodzenia organicznego na przebieg granulacji mączki dolomitowej oraz wytrzymałość powstających produktów. Jako źródło biomasy zastosowano pestki porzeczki oraz algi bałtyckie. Oceny przebiegu procesu aglomeracji oraz jakości otrzymanych granulatów dokonano na podstawie analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej pojedynczych granul na ściskanie.

1.1. Część doświadczalna

1.1.1. Surowce i aparatura

Do badań wykorzystano kamień dolomitowy dostarczony przez Grupę Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. zmielony na mączkę, dodatki pochodzenia naturalnego (pestki porzeczki (P) oraz algi bałtyckie (A)), spoiwa usprawniające zachodzenie procesu granulacji (siedmiowodny siarczan magnezu (MS) oraz półwodny siarczan wapnia (G)), jako ciecz aglomerującą stosowano wodę oraz roztwory lignosulfonianu wapnia (LSCa). W badaniach wstępnych jako ciecz zwilżająca wykorzystano również roztwór wodny lignosulfonianu sodu (LSNa). Do badań granulacji wykorzystano laboratoryjny granulador talerzowy ERWEKA AR 403. Ocena jakości uzyskanych produktów procesu aglomeracji przeprowadzono na podstawie badania wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie przy pomocy aparatu ERWEKA TBH 20. W tym z celu z frakcji granul o średnicy większej niż 3,15 mm, a mniejszej niż 4,0 mm wybierano losowo 20 granulek i mierzono ich wytrzymałość na aparacie.

W celu określenia wydajności procesu granulacji przeprowadzono analizę sitową otrzymanych granulatów zgodnie z normą PN-EN 1235:1999. Po ostygnięciu materiału, otrzymane granulaty przesiewano przez sita o rozmiarach oczek: 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm, 2,5 mm, 3,15 mm, 4,0 mm oraz 5,0 mm. Uzyskane w ten sposób frakcje ważono, a na podstawie ich mas obliczano procentowy udział każdej z nich w całkowitej masie otrzymanego produktu, zgodnie ze wzorem (1), przedstawionym poniżej:

$$\%fr_i = \frac{m_i}{m_{i1} + m_{i2} + m_{i3} \dots} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: %fr_i – procentowy udział frakcji i;

m_i – masa frakcji i;

i – poszczególne frakcje:

poniżej 0,5 mm;

0,5 mm < frakcja < 1,0 mm;

1,0 mm < frakcja < 1,5 mm;

1,5 mm < frakcja < 2,0 mm

2,0 mm < frakcja < 3,15 mm

3,15 mm < frakcja < 4,0 mm

4,0 mm < frakcja < 5,0 mm.

1.1.2. Metodyka badań

Pierwszy etap prac stanowiły testy granulacji dolomitu w układach trójskładnikowych przy użyciu wody jako cieczy aglomerującej. Badano wpływ poszczególnych parametrów na przebieg procesu granulacji oraz jakość otrzymanego produktu, co pozwoliło na wskazanie większości parametrów jako wartości stałych oraz wyznaczenie optymalnego składu mieszaniny granulacyjnej. Każdorazowo na obracającym się talerzu granuladora umieszczano układ składający się z mączki dolomitowej wymieszanej z odpowiednią ilością załóżonych dodatków. Mieszanę stopniowo zwilżano cieczą wiążącą w postaci rozproszonej, natryskując surowiec w jednakowych odstępach czasu. Po zakończeniu procesu aparat opróżniano, a otrzymane granulaty suszono w temperaturze 80°C. Po ostudzeniu produkty poddano ocenie jakości, wykonując analizę granulometryczną oraz badanie wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie.

Wstępne testy optymalizacji składu mieszaniny trójskładnikowej wykonano dla mieszanek zawierających zmielony kamień dolomitowy, siedmiowodny siarczan magnezu oraz półwodny siar-

czan wapnia (gips). Założono stałą zawartość siarczanu magnezu w mieszankach na poziomie 10%. Dodatek gipsu do takich układów skutkowało wzrostem stopnia przegrulowania masy, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego kształtu granul. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla mieszanek, w których zawartość półwodnego siarczanu wapnia nie przekraczała 10%.

Wykonano testy granulacji dla powyższej mieszanki, stosując jako ciecz aglomerującą 20% roztwory lignosulfonianu wapnia oraz sodu. Parametry granulacji były identyczne jak w poprzednim etapie. Zastosowanie roztworu lignosulfonianu wapnia w procesie skutkowało otrzymaniem granulatów drobniejszych i bardziej wytrzymałych. Dla tych próbek otrzymano najlepsze rezultaty, które przewyższały wyniki otrzymane w próbach pierwotnych zarówno dla stopni zgranulowania, jak i wytrzymałości mechanicznej otrzymanego produktu. W przypadku roztworu lignosulfonianu sodu tendencja ta była odwrotna. Na tej podstawie wytypowano jako ciecz wiążącą 20% roztwór lignosulfonianu wapnia do dalszych badań z zastosowaniem dodatku substancji organicznych.

Przeprowadzono testy granulacji dla wytypowanego optymalnego składu mieszanki w obecności dodatku pochodzenia organicznego (pestki porzeczki oraz algi bałtyckie). Badanie granulacji wykonano zgodnie z założeniami zestawionymi w tabeli nr 1.

Tabela 1. Założenia procesu granulowania mieszanek zawierających dodatki substancji organicznej

| Lp. | Parametr | Wartość |
|-----|--|------------------------------|
| 1. | Sumaryczna masa mieszanki surowców | 300 g |
| 2. | Zawartość siedmiowodnego siarczanu magnezu w mieszance | 10 % mas. |
| 3. | Zawartość półwodnego siarczanu wapnia w mieszance | 10% mas. |
| 4. | Zawartość substancji organicznej w mieszance (pestki porzeczki/algi bałtyckie) | 22 % mas. |
| 5. | Prędkość obrotów talerza granulacyjnego | 80 rpm |
| 6. | Kąt nachylenia talerza granulacyjnego | 45° |
| 7. | Rodzaj cieczy zwilżającej | lignosulfonian wapnia i sodu |
| 8. | Temperatura cieczy zwilżającej | 25 °C |
| 9. | Stężenie cieczy zwilżającej | 20 % mas. |
| 10. | Czas prowadzenia procesu | 10 min. |

Tabela 2. Zestawienie uśrednionych wyników badań wytrzymałości mechanicznej granulatów dla wybranych mieszanek

| Oznakowanie próbek | Siła niszcząca strukturę granul [N] | Średnica [mm] |
|---------------------|-------------------------------------|---------------|
| 10MS/10G/WODA | 4,00 | 3,02 |
| 10MS/10G/20LSCa | 6,61 | 3,62 |
| 10MS/10G/20LSCa | 11,94 | 3,26 |
| 10MS/10G/20LSCa/22P | 4,82 | 3,60 |
| 10MS/10G/20LSCa/22A | 7,45 | 3,75 |

Każda mieszanka użyta do granulacji zawierała 22% wag. substancji organicznej, co pozwoliło na spełnienie warunku potraktowania preparatu jako mineralno-organicznego.

Wyniki

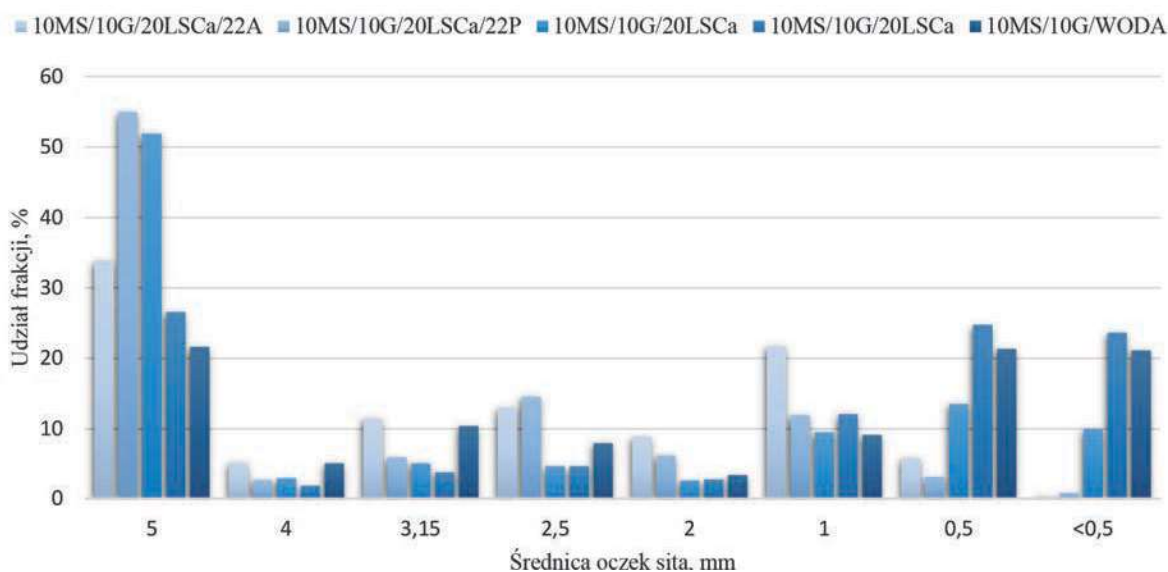
W tabeli nr 2 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie dla wybranych mieszanek w celu porównania oddziaływania dodatku substancji organicznych – w tym przypadku pestek porzeczki oraz alg bałtyckich – na wytrzymałość otrzymywanych granulatów na bazie mączki dolomitowej.

Z kolei rysunek nr 1 przedstawia zestawienie udziału procentowego poszczególnych frakcji dla wybranych mieszanek granulatów na bazie dolomitu z dodatkami.

Podsumowanie i wnioski

Wprowadzenie do układów na bazie dolomitu pestek porzeczki znacząco zmniejsza wytrzymałość uzyskanych produktów. Proces aglomeracji mieszanek przebiegał sprawnie, jednakże otrzymane granulaty cechowały się dużą porowatością, co jest bezpośrednim powodem obniżenia wytrzymałości mechanicznej końcowego produktu. Zmieszanie takiego rodzaju materiału organicznego przyczyniło się do nieznacznej zmiany wytrzymałości granulatów. Osiągnięte rezultaty nie były zadowalające, przez co odrzucono pestki porzeczki jako interesujący surowiec organicznych w formułacjach nawozowych.

Granulacja układów na bazie dolomitu z dodatkiem alg bałtyckich jest procesem trudnym i wymaga specyficznych warunków jego



Rys. 1. Analiza sitowa wybranych próbek

prowadzenia, dostosowanych do rodzaju pozostałych dodatków w mieszaninie. Dla odpowiednich parametrów granulacji uzyskano wyższe wartości wytrzymałości granul oraz stopnia zgranulowania układu w porównaniu do mieszanek zawierających pestki porzeczeki. Zwiększenie wytrzymałości mechanicznej końcowego produktu jest wynikiem włóknistej postaci alg, które tworzą z masą dolomitową pewnego rodzaju wiązania wzmacniające otrzymywane granulaty.

Dodatek substancji organicznych do mieszanek zawierających dolomit oraz substancje usprawniające zachodzenie procesu nie przyniósł zadowalających efektów. Zarówno algi bałtyckie, jak i pestki owoców nie zwiększyły znacząco wytrzymałości mechanicznej powstającego granulatu ani nie poprawiły wydajności zachodzenia procesu.

Praca realizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (K24W03D05).

Mgr inż. Marcelina JÓŹWIAK w 2016 roku ukończyła studia inżynierskie na Wydziale Chemii Politechniki Rzeszowskiej. Studia magisterskie zrealizowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w 2018. Od 2018 roku jest pracownikiem Grupa Azoty ZAK S.A. Specjalność – analityka chemiczna.

Doktor nauk technicznych **Ewa PANKALLA** w roku 1992 ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki, Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Od 1995 roku jest pracownikiem Zakładów Azotowych Kędzierzyn (dziś Grupa Azoty ZAK S.A.) Specjalność chemia organiczna i inżynieria reakcji chemicznych oraz chemia analityczna.

Prof. dr hab. inż. Józef HOFFMANN w roku 1978 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Pracuje w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych (K-24), Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska. Specjalność – technologia chemiczna – nieorganiczna.

Mgr inż. Magdalena BRAUN-GIWERSKA w roku 2017 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Od 2018 pracuje w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej. Specjalność technologia chemiczna nieorganiczna oraz substancje humusowe.

Literatura

- [1] BOROWIK M., SCHAB S., BISKUPSKI A., RUSEK P., BOGUSZ P., KOWALSKI Z., *Badania granulacji nawozowego wapna węglanowego metodą talerzową*, „Przemysł Chemiczny” 2015, vol. 94, nr 11, s. 2019-2021. DOI: 10.15199/62.2015.11.24.
- [2] LITVINOVICH A., SALAEV I., PAVLOVA O., LAVRISHCHEV A., BURE V., SALJINKOV E., *Utilization of Large-Sized Dolomite By-Product Particles and Losses of Cations from Acidic Soil*, „Communications in Soil Science and Plant Analysis” 2019, vol. 50, nr 7, s. 869-877. DOI: 10.1080/00103624.2019.1589490.
- [3] FELIKS J., *Badania procesu granulowania dolomitów i wapieni w granulatorze wibracyjnym*, [w:] „Granulacja 2015: X ogólnopolskie sympozjum: Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatury do granulacji: Nałęczów 6-8 maja 2015 r.”, materiały konferencyjne.
- [4] *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenia (WE) nr 2003/2003.*
- [5] HUCULAK-MĄCZKA M., BRAUN-GIWERSKA M., HOFFMANN J., HOFFMANN K., *Badania nad możliwością ekstrakcji substancji humusowych z wybranych surowców*, „Przemysł Chemiczny” 2018, vol. 97, nr 10, s. 1680-1683. DOI: 10.15199/62.2018.10.9.
- [6] HUCULAK-MĄCZKA M., HOFFMANN J., HOFFMANN K., *Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers*, „Journal of Soils and Sediments” 2018, vol. 18, nr 8, s. 2868-2880. DOI: 10.1007/s11368-017-1907-x.
- [7] NIEWEŚ D., HUCULAK-MĄCZKA M., BRAUN-GIWERSKA M., MARECKA K., TYC A., BIEGUN M., HOFFMANN K., HOFFMANN J., *Ultrasound-assisted extraction of humic substances from peat: assessment of process efficiency and products' quality*, „Molecules” 2022, vol. 27, nr 11, s. 1-17. DOI: 10.3390/molecules27113413.
- [8] TUHY Ł., WITKOWSKA Z., SAEID A., CHOJNACKA K., *Zastosowanie ekstraktów glonowych w wytwarzaniu nawozów, pasz, żywności i kosmetyków*, „Przemysł Chemiczny” 2012, vol. 91, nr 5, s. 1031-1034.
- [9] GLUBA T., *Badania procesu granulacji talerzowej w układzie ciągłym*, „Chemik” 2012, vol. 66, nr 5, s. 360-369.
- [10] SIUDA R., KWIATEK J., SZUFA S., OBRANIAK A., PIERSA P., ADRIAN Ł., MODRZEWSKI R., ŁAWIŃSKA K., SICZEK K., OLEJNIK T.P., *Industrial Verification and Research Development of Lime-Gypsum Fertilizer Granulation Method*, „Minerals” 2021, vol. 11, nr 2, s. 119-140. DOI: 10.3390/min11020119.
- [11] HEIM A., *Granulacja – proces wciąż ważny*, „Chemik” 2012, vol. 66, nr 5, s. 356-359.
- [12] KWIATEK J., SIUDA R., GLUBA T., OLEJNIK T.P., OBRANIAK A., MARSZAŁEK-GUBIEC A., PIETRASIK T., *Granulacja mączki wapiennej przy użyciu wybranych cieczy wiążących*, „Przemysł Chemiczny” 2018, vol. 97, nr 9, s. 1542-1548. DOI: 10.15199/62.2018.9.31.
- [13] SCHWAEBLE C.F., POTT R.W.M., GOOSEN N.J., *The effect of sodium alginate, lignosulfonate and bentonite binders on agglomeration performance and mechanical strength of micro-fine agricultural lime pellets*, „Particulate Science Technology” 2021, vol. 39, nr 7, s. 820-831. DOI: 10.1080/02726351.2020.1833387.



IF 0,50

Impact Factor pisma
za rok 2022

100 punktów

w wykazie
czasopism MEIN

www.przemyslchemiczny.com

**przemysł
chemiczny**

Tradycja od 1917 r.

PUBLIKACJE NAUKOWE REKLAMA PRENUMERATA