



**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE**

**Wydział Chemii
Instytut Nauk Chemicznych**

mgr Agnieszka Myka

**Wykorzystanie metod analizy termicznej w badaniach potencjalnych
surowców azotowego przemysłu nawozowego oraz produktów otrzymanych z
ich udziałem**

**Application of thermal analysis methods in studies of potential raw materials
for the nitrogen fertilizer industry and the products obtained from their
utilization**

Rozprawa doktorska
pod kierunkiem dr hab. Renaty Łyszczek, prof. UMCS
wykonana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych
oraz Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Lublin 2025

*Składam serdeczne podziękowania mojej promotorce,
dr hab. Renacie Łyszczek, prof. UMCS, za życzliwość, wsparcie merytoryczne
oraz wszechstronną pomoc udzielaną mi podczas powstawania tej pracy.*

*Podziękowania kieruję do Dyrekcji Sieci Badawczej Łukasiewicz –
Instytutu Nowych Syntez Chemicznych
za możliwość rozwoju naukowego
oraz realizacji badań w ramach tematu doktorskiego.*

*Serdecznie dziękuję koleżance Aleksandrze Bińczak
i kolegom Pawłowi Firanowi oraz Grzegorzowi Rodzikowi
z Grupy Badawczej Nawozy za wszelką pomoc udzielaną
mi podczas realizacji badań i przygotowywania pracy.*

*Dziękuję moim najbliższym i przyjaciołom,
którzy zawsze we mnie wierzyli i mocno mnie wspierali.*

*Pracę dedykuję moim córkom
Oli i Natalce*

Wykaz skrótów

ATR - spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia, ang. attenuated total reflectance

AN - azotan(V) amonu, ang. ammonium nitrate

ANFO - materiał wybuchowy na bazie azotanu(V) amonu i oleju, ang. ammonium nitrate fuel oil

CMC - Kategorie Materiałów Składowych, ang. Component Material Categories

CV-AAS - atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką zimnych par, ang. cold vapor atomic absorption spectrometry

DSC - różnicowa kalorymetria skaningowa, ang. differential scanning calorimetry

DTA - termiczna analiza różnicowa, ang. differential thermal analysis

DTG – różnicowa analiza termogravimetryczna, ang. derivative thermogravimetry

hf-DSC - różnicowa kalorymetria skaningowa przepływu ciepła, ang. Heat flux differential scanning calorimetry

ICL - Israel Chemical Limited, właściciel kopalni Boulby w Wielkiej Brytanii

ICP-OES - optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną, ang. inductively coupled plasma optical emission spectrometry

ITAC - Międzynarodowa Konfederacja ds. Analizy Termicznej i Kalorymetrii, ang. International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

FTIR - spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera, ang. Fourier transform infrared spectroscopy

EGA - detekcja produktów gazowych, ang. evolved gas analysis

FES – spektroskopia emisyjna płomieniowa, ang. Flame Emission Spectroscopy

FDM - izokonwersyjna metoda Friedmana

GC - chromatografia gazowa, ang. gas chromatography

GOZ - Gospodarka o Obiegu Zamkniętym

KAS - izokonwersyjna metoda Kissinger-Akahira-Sunrose

MBM - metody określania energii aktywacji na bazie założonego modelu procesu, ang. model-based methods

Mikro- GC - mikrochromatografia gazowa, ang. micro gas chromatography

MFM - metody określania energii aktywacji bez oparcia o model procesu, ang. model-free methods

MS - spektrometria mas, ang. mass spectrometry

OFW - izokonwersyjna metoda Ozawy-Flynn-Walla

pc-DSC - różnicowa kalorymetria skaningowa z kompensacją mocy, ang. power compensation differential scanning calorimetry

PFC - Kategorie Funkcji Produktów, ang. Product Function Category

PG - nawóz granulowany Polysulphate Granular

PMG - nawóz granulowany Polysulphate Mini Granular

PO - polihalit oczyszczony z chlorków

P - polihalit

TA - analiza termiczna, ang. thermal analysis

TMA - analiza termomechaniczna, ang. thermomechanical analysis

TG - termograwimetria, ang. thermogravimetry

STR - izokonwersyjna metoda Starinka

VKN - izokonwersyjna metoda Vyazovkina

XRPD – proszkowa dyfrakcja rentgenowska, ang. X-Ray powder diffraction

Spis treści

Wykaz skrótów	2
CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	9
1. Wstęp	10
2. Znaczenie składników odżywczych w nawozach.....	12
2.1. Podstawowe makroskładniki odżywcze	13
2.2. Drugorzędne składniki pokarmowe i mikroelementy	16
3. Ogólny obraz rynku nawozowego w Polsce	19
3.1. Charakterystyka nawozowych związków azotowych.....	21
4. Właściwości fizykochemiczne azotan(V) amonu.....	22
4.1. Zagrożenie bezpieczeństwa związane z azotanem(V) amonu	26
4.2. Rozkład termiczny azotanu(V) amonu	27
4.3. Stabilizacja nawozów na bazie AN	29
4.3.1. Dodatki stabilizujące azotan(V) amonu.....	29
4.3.2. Podział związków chemicznych w zależności od wpływu na egzotermiczny rozkład azotanu(V) amonu.....	32
4.4. Wymagania i regulacje prawne dotyczące nawozów na bazie azotanu(V) amonu	34
5. Charakterystyka wybranych surowców nawozowych	36
5.1. Polihalit.....	36
5.1.1. Rozkład termiczny polihalitu	39
5.2. Gips z odsiarczenia spalin.....	39
5.2.2. Rozkład termiczny gipsu	41
5.3. Fosfogips	43
6. Charakterystyka wybranych metod analizy termicznej	44
6.1. Zastosowanie metod analizy termicznej.....	49
6.1.1. Analiza termiczna w przemyśle nawozowym.....	50
7. Kinetyka reakcji chemicznych w fazie stałej.....	53
7.1. <i>Kinetic triplet</i> w opisie kinetyki przemian ciała stałego	55
7.1.1. Energia aktywacji w funkcji stopnia przemiany ciała stałego	56
7.1.2. Opis mechanizmu przemian ciała stałego	58
7.1.3. Model Šestáka-Berggreana – zalety i ograniczenia.....	60
8. Cel i zakres pracy	63
CZĘŚĆ BADAWCZA.....	65
9. Odczynniki i surowce.....	66

10. Metody badawcze	67
10.1. Klasyczne metody analityczne.....	67
10.1.1. Kompleksometryczne oznaczanie wapnia i magnezu	67
10.1.2. Oznaczanie chlorków metodą Volharda	68
10.1.3. Grawimetryczne oznaczanie siarczanów(VI).....	69
10.1.4. Oznaczanie części nierozpuszczalnych w kwasie solnym (1:1)	70
10.2. Instrumentalne metody analityczne	70
10.2.1. Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES) i atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką zimnych par (CV-AAS)	70
10.2.2. Spektrometria rentgenofluorescencyjna (XRF)	71
10.2.3. Rentgenowska analiza fazowa (XRPD)	72
10.2.4. Spektroskopia emisyjna płomieniowa (FES).....	72
10.2.5. Analiza wielkości cząstek.....	72
10.2.6. Całkowity węgiel organiczny (TOC)	73
10.2.7. Metody analizy termicznej	73
10.3. Badania właściwości fizykochemicznych preparatów nawozowych.....	74
10.3.1. Oznaczanie wytrzymałości kształtek na ściskanie oraz wytrzymałości kształtek po cyklach temperaturowych.....	74
10.3.2. Oznaczanie retencji oleju	74
10.3.3. Oznaczanie higroskopijności nawozu.....	75
10.3.4. Oznaczanie zawartości wilgoci	76
10.3.5. Odczyn wodnych zawiesin.....	76
11. Preparatyka sporządzania mieszanek AN z dodatkami.....	76
11.1. Wariant I	76
11.2. Wariant II.....	77
12. Badania fizykochemiczne polihalitu	78
12.1. Modyfikacja polihalitu.....	82
12.1.1. Oczyszczanie polihalitu z chlorków	84
12.1.2. Charakterystyka fizykochemiczna i termiczna oczyszczonego polihalitu.....	87
13. Badania wpływu oczyszczonego polihalitu na rozkład termiczny azotanu(V) amonu	92
13.1. Termograwimetria i termiczna analiza różnicowa (TG-DTG-DTA)	93
13.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).....	102
13.3. Badania TG-MS i TG-FTIR.....	106
14. Wpływ polihalitu na kinetykę przemian AN	113
15. Wyniki analizy termicznej preparatów nawozowych otrzymanych na bazie stopu AN i oczyszczonego polihalitu.....	120

15.1. Termograwimetria i termiczna analiza różnicowa (TG-DTA)	123
15.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).....	129
16. Wpływ polihalitu na właściwości użytkowe preparatów nawozowych na bazie AN	132
17. Badania fizykochemiczne gipsu z odsiarczania	135
17.1. Wyniki analiz TG-DTG-MS oraz DSC badanych surowców	141
17.2. Odwodnienie gipsu do półwodnego siarczanu(VI) wapnia.....	153
18. Badania wpływu półwodnego siarczanu(VI) wapnia na rozkład termiczny AN	158
18.1. Termograwimetria i termiczna analiza różnicowa (TG-DTA)	158
18.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).....	167
19. Preparaty nawozowe otrzymane na bazie AN i półwodnego siarczanu(VI) wapnia	172
19.1. Badanie wpływu półwodnego wpływu siarczanu(VI) wapnia na właściwości użytkowe preparatu nawozowego na bazie AN	175
20. Podsumowanie i wnioski.....	178
21. Bibliografia	180
22. Załączniki	196
22.1. Streszczenie w języku polskim	196
22.2. Streszczenie w języku angielskim.....	197
22.3. Analiza XRPD gipsów z odsiarczania i surowców na bazie CaSO ₄	199
22.4. Rozkład wielkości ziaren w gipsach z odsiarczania spalin i surowcach na bazie CaSO ₄	206
22.5. Dorobek naukowy doktoranta	212
Spis tabel	219
Spis rysunków.....	221

CZĘŚĆ LITERATUROWA

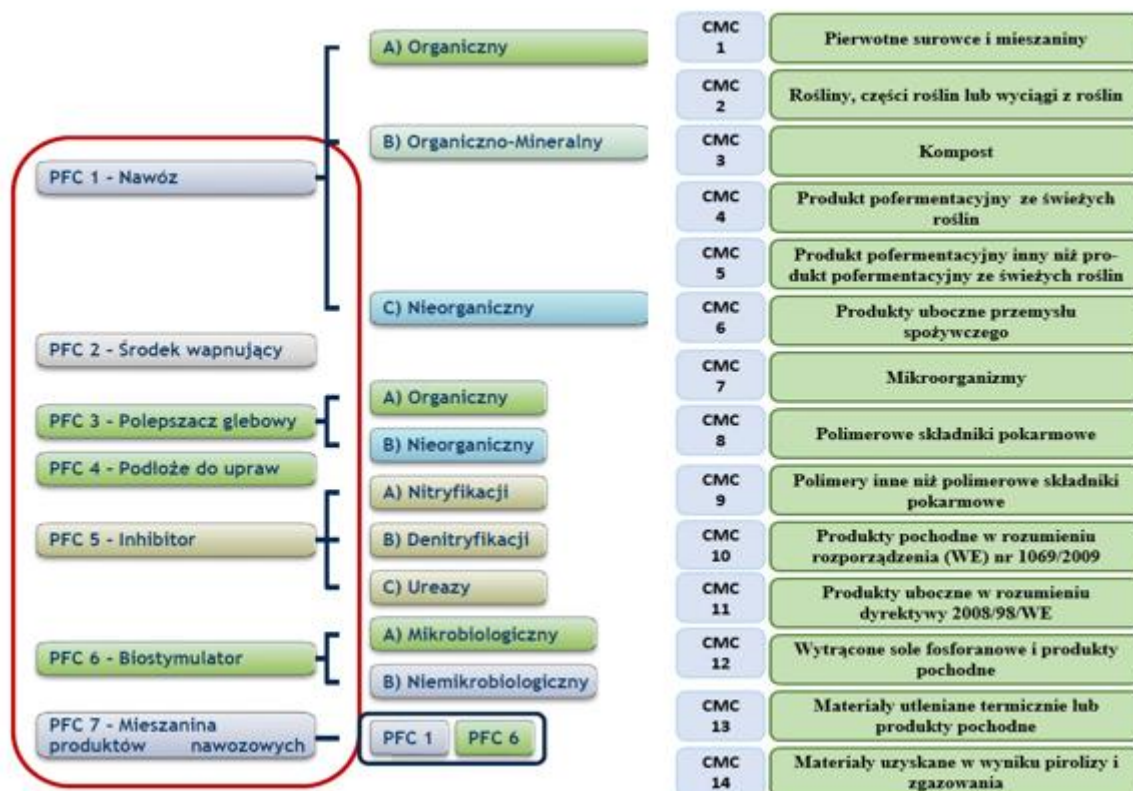
1. Wstęp

Nawożenie stanowi kluczowy czynnik w intensyfikacji i poprawie jakości plonów. Szacowany wzrost liczby ludności świata do około 8,5 miliarda w 2030 roku oraz 10 miliardów w 2050 roku wymuszać będzie ponad siedemdziesięcioprocentowy wzrost produkcji żywności na przestrzeni około 20 lat. W rezultacie konieczne stanie się zwiększenie produkcji nawozów oraz wzrost ich zużycia [1, 2].

Azot stanowi jeden z najważniejszych makroelementów w nawożeniu roślin, wpływając bezpośrednio na jakość i wielkość plonów. Najczęściej dostarczany jest w postaci saletrzano-amonowej i amidowej. W strukturze zużycia nawozów mineralnych w Polsce największe zapotrzebowanie notuje się na nawozy azotowe, a w szczególności saletrę amonową. Znaczny udział azotu w portfolio nawozowym jest konsekwencją uwarunkowań strukturalnych rolnictwa oraz wysokiego zapotrzebowania roślin uprawnych na ten pierwiastek biogeny. W związku z obowiązującymi od 2021 roku zaostrzonymi zasadami wobec stosowania mocznika, mającymi na celu ograniczenie emisji amoniaku i ochronę środowiska, można się spodziewać jeszcze większego zainteresowania saletrą amonową [3]. Również ostatnie zmiany w prawodawstwie nawozowym stały się impulsem dla rozwoju innowacyjnych nawozów, efektywnych dla rolnictwa i przyjaznych dla środowiska.

W 2019 roku weszło w życie Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 roku (stosowane od 16 lipca 2022 roku) ustanawiające przepisy dotyczące wprowadzania na rynek produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 [4]. Zasadniczy cel tych zmian sprowadza się do bardziej racjonalnego wykorzystania zasobów, stosowania składników pokarmowych w myśl idei Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) oraz dążenie do zrównoważonej i bardziej „zielonej” wersji rolnictwa w ramach Wspólnej Polityki Rolnej, harmonizacji norm dla nawozów uzyskiwanych z surowców organicznych lub wtórnych w Unii Europejskiej (UE) oraz uregulowanie zasad wprowadzania na rynek wszystkich produktów mających wartość nawozową, które spełniają wymagania jakościowe określone w przytoczonym rozporządzeniu. Wprowadzono Kategorie Funkcji Produktów (PFC - Product Function Category) oraz Kategorie Materiałów Składowych (CMC -Component Material Categories). W ramach PFC produkty nawozowe podzielono na

siedem grup w zależności od ich funkcji, natomiast CMC objęło różne typy surowców do produkcji nawozów. Wdrożono regulacje prawne dotyczące wytwarzania nawozów organiczno-mineralnych i organicznych. Wcześniejsze Rozporządzenie (WE) 2003/2003 dotyczyło wyłącznie nawozów nieorganicznych. Kategorie Funkcji Produktów oraz Kategorie Materiałów Składowych zgodnie z rozporządzeniem 2019/1009 zilustrowano na rysunku 1.



Rysunek 1. Kategorie Funkcji Produktów (PFC) oraz Kategorie Materiałów Składowych (CMC) zgodnie z rozporządzeniem 2019/1009 [4].

W myśl rozporządzenia 2019/1009 podjęto prace mające na celu ocenę możliwości wykorzystania różnych potencjalnych surowców o wartości nawozowej do otrzymywania wysokoazotowych nawozów na bazie azotanu(V) amonu (AN). Procesom wytwarzania, transportu i przechowywania nawozów zawierających azotan(V) amonu towarzyszy zagrożenie bezpieczeństwa wynikające ze skłonności azotanu(V) amonu do samorzutnego egzotermicznego rozkładu. Rozpatrując możliwości stosowania nowego typu dodatków do saletry amonowej niezbędna jest ocena wpływu tych dodatków na bezpieczeństwo procesowe oraz właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu. Równie istotna jest ocena wpływu wszystkich składników i zanieczyszczeń wchodzących w skład nawozu na stabilność i przemiany fazowe AN oraz możliwe egzoenergetyczne interakcje z azotanem(V) amonu. W

badaniach nad oceną wpływu różnych substancji na stabilność i przemiany fazowe AN oraz przebieg rozkładu azotanu(V) amonu wykorzystywane są metody analizy termicznej.

Z powyższych względów podjęto badania nad problematyką dotyczącą wykorzystania surowców takich jak polihalit oraz gips z odsiarczania spalin, jako potencjalnych źródeł dodatkowych składników pokarmowych do nawozów na bazie azotanu(V) amonu [5-8]. W ramach badań przeanalizowano również potencjał wykorzystania fosfogipsu, jednak jedynie w charakterze materiału porównawczego [9, 10].

Polihalit to dwuwodny siarczan(VI) potasu, magnezu i wapnia ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Badania prowadzone przez KGHM Polska Miedź oraz doniesienia medialne ujawniły, że w powiecie puckim znajdują się jedne z największych w Polsce zasoby soli kamiennej i soli potasowo-magnezowych, w tym polihalitu [11, 12]. Zagadnienia związane z zastosowaniem polihalitu jako składnika nawozów NK na bazie azotanu(V) amonu jest interesującym i nieznanym jeszcze obszarem badawczym.

Jako drugi surowiec o charakterze nawozowym badano produkt uboczny procesu odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną – dwuwodny siarczan(VI) wapnia, czyli tzw. gips z odsiarczania ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Powstanie bloku w Elektrociepłowni Puławy, należącej do Zakładów Azotowych Puławy z wykorzystaniem odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną stworzyło możliwość zagospodarowania gipsu jako produktu ubocznego (CMC 11) [13]. Przed zmianą rozporządzenia dodatki do nawozowej saletry amonowej mogły stanowić tylko pierwotne surowce i mieszaniny (CMC 1).

2. Znaczenie składników odżywczych w nawozach

Dostępność energii słonecznej, obecność ditlenku węgla, wody oraz tlenu i składników mineralnych warunkuje prawidłowy wzrost i rozwój wszystkich roślin [14]. Nawożenie stanowi podstawowy element technologii produkcji roślinnej, a jego rola w kształtowaniu wielkości i jakości plonów jest nie do przecenienia i stanowi integralny element poprawy jakości plonów. Pierwiastkami organogenami, czyli stanowiącymi fundament wszystkich żywych organizmów, są węgiel, wodór, tlen, azot, fosfor oraz siarka [15]. Pierwiastki te tworzą szkielet związków organicznych i są pozyskiwane przez rośliny z atmosfery i gleby. Oprócz nich rośliny potrzebują składników pokarmowych (makro- i mikroelementów), które pełnią kluczową rolę w metabolizmie i wydajności biologicznej, a ich dostępność warunkuje jakość plonów.

Składnikami pokarmowymi określane są te pierwiastki, które biorą bezpośredni udział w procesach metabolicznych, a ich brak uniemożliwia zajście pełnego cyklu rozwojowo-wzrostowego rośliny [16]. Zgodnie z rozporządzeniem (UE) 2019/1009 pierwiastki te można podzielić na podstawowe makroskładniki pokarmowe: azot (N), fosfor (P), potas (K) oraz drugorzędne makroskładniki pokarmowe: wapń (Ca), magnez (Mg), siarkę (S) oraz sód (Na) [4]. Dodatkowo rośliny potrzebują mikroelementów, takich jak bor (B), miedź (Cu), żelazo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), cynk (Zn) oraz kobalt (Co). Niektóre źródła literaturowe [14, 17] do mikroelementów zaliczają również chlor (Cl) czy glin (Al). Pojawia się również pojęcie pierwiastków określonych jako korzystne (stymulujących wzrost), do których zaliczany jest między innymi krzem (Si) czy sód (Na).

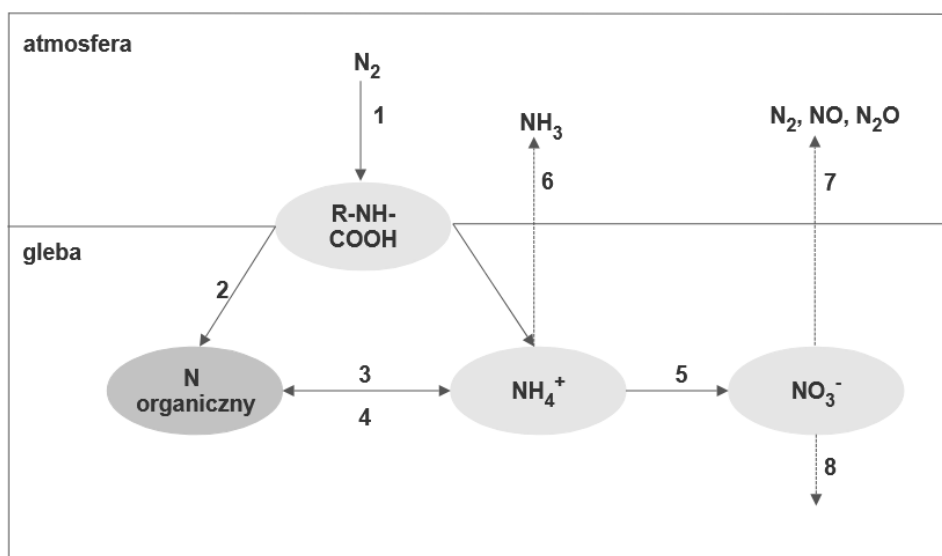
2.1. Podstawowe makroskładniki odżywcze

Pierwiastek o największej plonotwórczej roli, czyli azot, rośliny pobierają i przyswajają z gleby w postaci azotanów, jonów amonowych i dostępnych aminokwasów. Bezpośrednio z powietrza azot wiązany jest jedynie przez różne mikroorganizmy, takie jak tlenowe bakterie glebowe czy bakterie żyjące w symbiozie z roślinami motylkowymi (*Rhizobium*). Zawartość azotu w suchej masie rośliny wynosi około 1,5% wag. [14, 18-19]. Azot jest niezbędnym makroskładnikiem dla roślin oraz kluczowym składnikiem aminokwasów, które stanowią podstawę enzymów i białek. Ponadto azot wchodzi w skład cząsteczki chlorofilu, niezbędnego do fotosyntezy poprzez pochłanianie energii świetlnej i wzrostu roślin. Wchodzi również w skład innych biologicznie istotnych związków (metabolitów wtórnych, hormonów roślinnych, nukleotydów czy kwasów nukleinowych). Oprócz kluczowej roli we wzroście i rozwoju roślin, optymalne stężenie azotu ma wpływ na reakcję na stresy abiotyczne. Co więcej, azot odgrywa wiodącą rolę w adaptacji roślin do niedoborów makro- i mikroelementów.

Zarówno niedobór jak i nadmiar azotu jest dla rośliny szkodliwy. W przypadku nadmiaru azotu pojawia się ciemnozielone wybarwienie rośliny, jakość plonów jest znacznie obniżona. Niedobór widoczny jest w postaci jasnozielonego wybarwienia i zahamowania wzrostu rośliny [16, 20-21].

Obieg azotu w przyrodzie to złożony cykl biogeochemiczny między atmosferą, hydrosferą, litosferą i biosferą, w różnych formach chemicznych i zapewnia ciągłą dostępność azotu dla wszystkich organizmów żywych. Azot atmosferyczny wiązany jest przez różne

mikroorganizmy zdolne do redukcji N_2 i posiadające enzym nitrogenazę (*Azotobacter*, *Clostridium*, *Rhizobium*, sinice). W organizmach żywych azot obecny jest między innymi w aminokwasach tworzących białka. Ważnym etapem jest amonifikacja, czyli rozkład związków organicznych, azot ulega przemianie do amoniaku lub jonów amonowych. Proces może zachodzić zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Kolejnym etapem przemian jest nityfikacja, czyli dwuetapowy proces tlenowy polegający na utlenieniu amoniaku i jonów amonowych do azotanów(V), realizowany przy udziale bakterii *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*. Azotany(V) powstałe w wyniku nityfikacji są przyswajalne przez rośliny, ale jednocześnie łatwo wmywane z gleby. W wyniku działalności bakterii denityfikujących (*Pseudomonas*, *Bacillus*) azotany(V) i azotany(III) z powrotem redukowane są do azotu cząsteczkowego lub innych gazowych form azotu. Proces zachodzi w warunkach ograniczonego dostępu tlenu [16, 22]. Ogólny schemat przemian azotu w przyrodzie przedstawiono na rysunku 2 [22].



Rysunek 2. Ogólny schemat przemian azotu w przyrodzie: 1- mikroorganizmy, 2- włączenie azotu w próchnicę, 3- mineralizacja, 4- immobilizacja, 5- nityfikacja, 6- ulatnianie NH_3 , 7- denityfikacja, 8- wymywanie azotanów. Zaadoptowano z: W. Grzebisz, Nawożenie roślin uprawnych, Tom 2, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne (PWRiL), 2015, ISBN: 978-83-09-01171-2 [22].

Fosfor jest kolejnym po azocie składnikiem mineralnym bardzo ważnym dla wzrostu roślin. Zawartość fosforu w suchej masie rośliny wynosi około 0,2% wag. [14]. W zależności od dostępności i przyswajalności dla roślin można wyróżnić trzy jego formy: aktywną, ruchomą i zapasową. Fosfor aktywny występuje w postaci jonów wodorofosforanowych(V) ($H_2PO_4^-$

, HPO_4^{2-}), które stanowią w zasadzie wyłączne formy fosforu pobierane przez korzenie roślin. Fosfor ruchomy to związki rozpuszczalne w słabych kwasach (fosforany(V) żelaza(III) i glinu, wodorofosforany(V) wapnia), mogące przekształcić się w formę biodostępną, pozostające w równowadze chemicznej z formą fosforu aktywnego. Trudnorozpuszczalne minerały (fosforyty ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), apatyty ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)) określane są jako źródło fosforu zapasowego [17, 23-25]. Fosfor stanowi kluczowy element dla różnorodnych procesów metabolicznych i fizjologicznych zachodzących w roślinach, takich jak fotosynteza, oddychanie, podział komórek oraz biosynteza kwasów nukleinowych i układów lipidowo-białkowych błon komórkowych. Fosfor pełni ważną rolę w regulacji działania wielu enzymów. Ma fundamentalne znaczenie w regulacji reakcji fizjologicznych i zwiększaniu tolerancji roślin na stres abiotyczny, taki jak upał, zasolenie, susza, podmoknięcie, wysokie stężenie CO_2 i toksyczność metali ciężkich [26-28]. Niedobór fosforu w glebie niekorzystnie wpływa na jakość i ilość plonów [29-31].

Nawozy fosforowe wytwarzane są z minerałów fosforonośnych (fosforytów, apatytów). Polska nie posiada złóż surowców fosforonośnych. Na potrzeby przemysłu nawozowego surowce te są importowane. Nawozy fosforowe obecne na rynku to między innymi superfosfat pojedynczy (SSP), superfosfat potrójny (TSP), fosforan jednowapniowy (MAP), fosforan dwuwapniowy (DAP) [22].

Obok azotu i fosforu, potas stanowi ważny makroelement w biomacie liści, istotny dla wzrostu i homeostazy roślin. Pobierany jest z kompleksu sorpcyjnego w postaci jonów K^+ , a jego zawartość w suchej masie rośliny wynosi około 1,0% wag. [14, 17]. Pomimo tego, że potas nie jest składnikiem struktur molekularnych ani makrocząsteczkowych roślin, wpływa na wiele procesów fizjologicznych i biochemicznych. Reguluje gospodarkę wodną, ciśnienie turgorowe i ruch fotosyntetyków, przyczyniając się w ten sposób do ogólnego wzrostu roślin. W kontekście stresu abiotycznego, takiego jak stres solny, potas utrzymuje homeostazę jonową i równowagę osmotyczną. Podczas stresu związanego z suszą potas odgrywa kluczową rolę w otwieraniu aparatów szparkowych, umożliwiając roślinom adaptację do niedoborów wody. Ponadto potas reguluje również procesy biochemiczne, takie jak synteza białek, metabolizm węglowodanów i aktywacja enzymów [32-34].

Podobnie jak w przypadku fosforu Polska głównie pozyskuje surowce potasowe z zagranicy. W praktyce, większość potasu stosowanego w rolnictwie pochodzi z importu i jest to przede wszystkim chlorek potasu (sól potasowa). Alternatywę może stanowić dostępna na

rynku forma siarczanowa, czyli siarczan(VI) potasu. Zaaplikowany w postaci siarczanowej potas korzystnie wpływa na wzrost i rozwój roślin, jednakże ze względu na wyższą cenę jego zastosowanie jest znacznie ograniczone. Rosnące ceny surowców skłaniają do szukania rozwiązań oraz możliwości wykorzystania innych minerałów zawierających potas. Zawierają one zazwyczaj znacznie mniej potasu niż konwencjonalne nawozy, ale są również źródłem dodatkowych składników pokarmowych, takich jak magnez, wapń czy siarka [35]. Składy chemiczne oraz zawartość potasu w wybranych minerałach zostały przedstawione w tabeli 1 [21].

Tabela 1. Minerały zawierające potas oraz ich skład chemiczny [21].

	Skład chemiczny	K [% wag.]
Sylwin	KCl	52
Sylwinit	KCl· NaCl	10-15
Karnalit	KCl· MgCl ₂ ·6H ₂ O	14
Kainit	KCl· MgSO ₄ ·3H ₂ O	15
Glazeryt	3K ₂ SO ₄ ·Na ₂ SO ₄	25
Langbajnit	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄	19
Polihalit	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O	13
Syngenit	K ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ · H ₂ O	24
Pikromeryt	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ · 6H ₂ O	19

W przypadku potasu szczególne znaczenie mają ostatnie prace prowadzone przez KGHM Polska Miedź dotyczące planów eksploatacji na Pomorzu bogatych złóż soli kamiennej oraz soli potasowo-magnezowych, w tym polihalitu. Obecność na rynku polihalitowego surowca potasowego może uniezależnić Polskę od importu, a także przyczynić się do rozwoju nowych, innowacyjnych technologii nawozów wieloskładnikowych [36].

2.2. Drugorzędne składniki pokarmowe i mikroelementy

Obok makroelementów pierwszorzędnych, składniki drugorzędne - wapń, magnez i siarka - są równie istotne dla prawidłowego wzrostu roślin i osiągnięcia optymalnych plonów. Wapń jest wykorzystywany przez rośliny w dużych ilościach i pobierany przez korzenie wyłącznie w formie jonów Ca²⁺. Odgrywa on kluczową rolę w integralności strukturalnej ścian i błon komórkowych: wzmacnia ściany komórkowe, uczestniczy w wydłużaniu i podziale komórek, przepuszczalności błon komórkowych i aktywacji kilku kluczowych enzymów. Pełni funkcję wtórnego przekaźnika sygnałów podczas procesów rozwojowych i fizjologicznych, w

tym w warunkach stresu biotycznego i abiotycznego. Odgrywa ważną rolę w metabolizmie azotu i tworzeniu białek, poprzez zwiększenie wychwytu NO_3^- , a także odgrywa istotną rolę w translokacji węglowodanów i innych składników odżywczych [37-39]. Niedobory wapnia w roślinie objawiają się chlorozą, zamieraniem pączków kątowych, czy chorobami fizjologicznymi, takimi jak gorzka plamistość czy sucha zgnilizna [21].

Magnez to kolejny drugorzędny pierwiastek odżywczy, pobierany zarówno przez liście, jaki i korzenie w postaci jonów Mg^{2+} . Zapotrzebowanie na ten pierwiastek jest różne i zależne głównie od rodzaju rośliny uprawnej. Jon magnezu zajmuje centralną pozycję w pierścieniu porfiryńowym chlorofilu, co czyni go niezbędnym składnikiem do procesu fotosyntezy (rola w asymilacji CO_2). Jest elementem strukturalnym rybosomów, pomagając w ich konfiguracji do syntezy białek. Jest również niezbędny do maksymalnej aktywności niemal wszystkich enzymów biorących udział w metabolizmie węglowodanów. Objawy niedoboru magnezu początkowo widoczne są na starszych liściach (marmurkowaty wygląd), następnie objawy widoczne są również na młodych liściach, w efekcie końcowym cała roślina może ulec defoliacji [21, 40].

Siarka jest absorbowana przez system korzeniowy roślin w postaci jonów siarczanowych(VI) SO_4^{2-} lub jest asymilowana z powietrza jako SO_2 . Odgrywa kluczową rolę podczas wzrostu i metabolizmu roślin oraz pełni różnorodne role w całym cyklu życiowym. Siarka jest niezbędna do biosyntezy aminokwasów takich jak cysteina i metionina czy glutationu oraz kilku metabolitów wtórnych, takich jak glukozynolany, a także do biosyntezy białek, kofaktorów i witamin. Metabolity zawierające siarkę odgrywają kluczową rolę w reakcjach roślin na różne warunki środowiskowe. Niedobory siarki przypominają oznaki niedoboru azotu z tą różnicą, że młode liście nie są bardziej zielone od liści starych. Niedobór widoczny jest zarówno w budowie łodygi (krucho i cienkie) jak i liści (wąskie, bladozielone) [17, 21, 41-42].

Mikroelementy to niezbędne pierwiastki, których rośliny potrzebują w minimalnych ilościach dla optymalnego wzrostu, rozwoju i rozmnażania. Biorą udział w różnych procesach fizjologicznych i biochemicznych, z których każdy w specyficzny sposób przyczynia się do rozwoju i produktywności roślin. Mikroelementy wraz z funkcjami, które pełnią w roślinie zestawiono w tabeli 2.

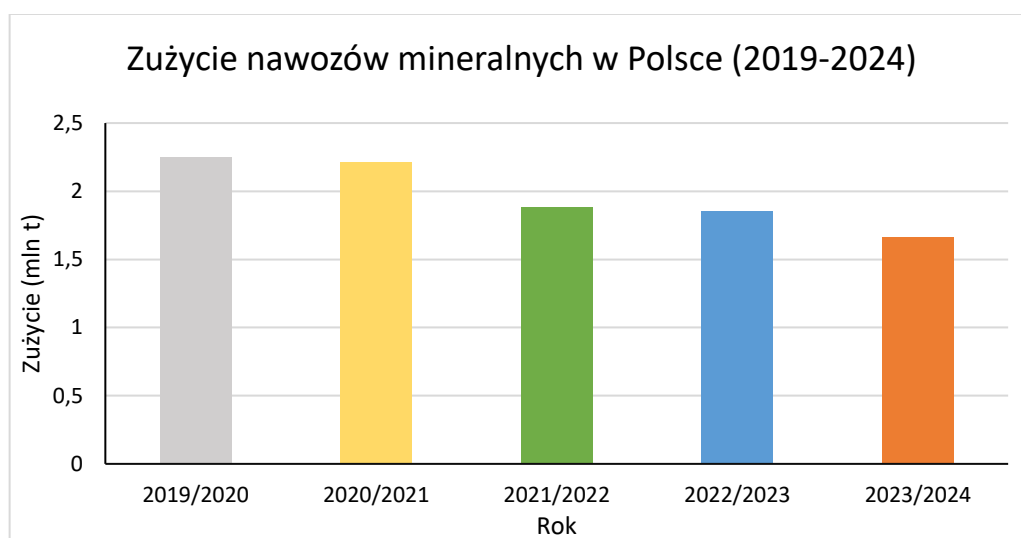
Tabela 2. Podstawowe funkcje mikroelementów w roślinach.

Mikroelement	Funkcje
Bor	Ma szczególne znaczenie dla kiełkowania pyłku i wzrostu łagiewki pyłkowej, które są kluczowe dla skutecznego zapłodnienia. Jedną z jego ważnych funkcji jest synteza ścian komórkowych, bierze udział w metabolizmie fitohormonów oraz białek i kwasów tłuszczowych [21, 43].
Miedź	Uczestniczy w różnych procesach morfologicznych, fizjologicznych i biochemicznych. Cu jest kofaktorem dla różnych enzymów i odgrywa ważną rolę w fotosyntezie, oddychaniu. Nadmiar Cu jest szkodliwy dla wzrostu i rozwoju roślin [21, 44].
Żelazo	Stanowi podstawę niezliczonych reakcji enzymatycznych. Jego obecność zapewnia sprawne funkcjonowanie procesów takich jak fotosynteza, oddychanie i metabolizm azotu. Bierze udział w syntezie chlorofilu i ligniny oraz kontroluje wolne rodniki tlenowe [14, 45].
Mangan	Bierze udział w takich procesach fizjologicznych jak fotosynteza i wzrost, metabolizm azotowy, kontrola i aktywacja hormonów roślinnych oraz stresy biotyczne i abiotyczne [14, 45].
Molibden	Jest zaangażowany w kilka układów enzymatycznych, w szczególności w reduktazę azotanową, która jest niezbędna do redukcji azotanów, oraz aktywuje enzym nitrogenazy [21, 46].
Cynk	Jest składnikiem szeregu enzymów. Najważniejszymi enzymami aktywowanymi przez ten pierwiastek są anhydraza węglanowa i szereg dehydrogenaz. Uważa się, że niedobór cynku ogranicza syntezę RNA, co z kolei hamuje syntezę białek. Rośliny z niedoborem cynku są zatem ubogie w białko. Cynk bierze również udział w produkcji auksyny [21, 46].
Kobalt	Jest niezbędny dla mikroorganizmów wiążących azot, niezależnie od tego, czy żyją one wolno, czy w symbiozie. Kobalt jest metalicznym składnikiem witaminy B12, której niedobór zaburza metabolizm azotu [14, 46].

W nawożeniu roślin obecność oraz działanie makroelementów i mikroelementów jest ze sobą ściśle powiązane - plonotwórcza rola nawożenia uzależniona jest od współdziałania wszystkich składników pokarmowych. Niedobór jednego pierwiastka skutkuje ograniczeniem funkcji pozostałych składników, zwłaszcza azotu. Wzrost rośliny ograniczany jest przez ten czynnik odżywczy, którego aktualnie najbardziej brakuje w środowisku glebowym (prawo minimum Liebiga) [47].

3. Ogólny obraz rynku nawozowego w Polsce

Polska należy do jednego z największych konsumentów i producentów nawozów azotowych w Europie [48]. Przez wiele lat krajowe zużycie nawozów mineralnych w tonach czystego składnika ($N + P_2O_5 + K_2O$) utrzymywało się na poziomie od 1,9 do 2,1 miliona ton rocznie. Na rysunku 3 przedstawiono zużycie nawozów mineralnych w Polsce w latach 2019-2024.

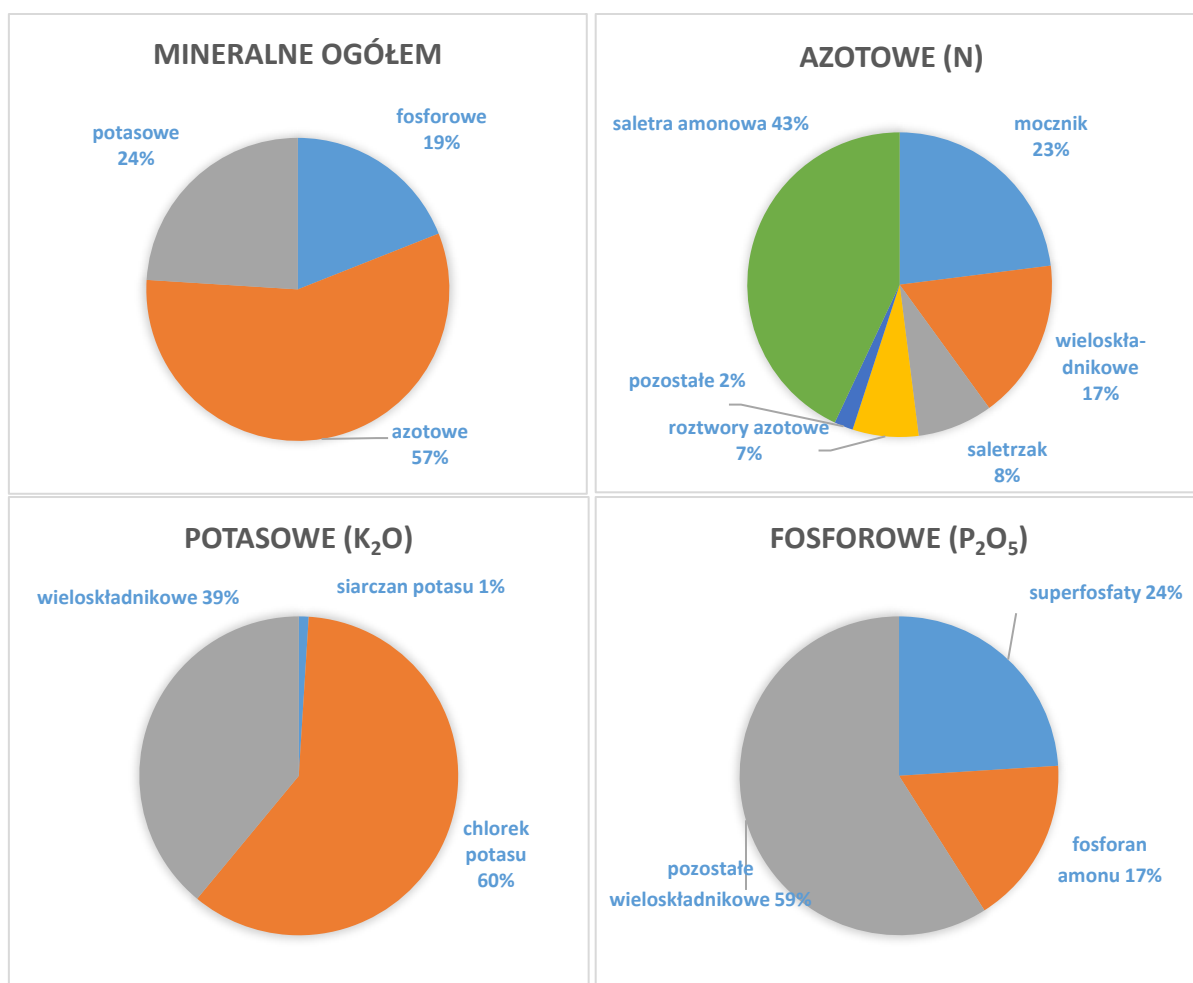


Rysunek 3. Zużycie nawozów mineralnych w Polsce w latach 2019-2024 w tonach czystego składnika ($N + P_2O_5 + K_2O$) [50].

W ostatnich latach obserwowano trend spadkowy konsumpcji i produkcji nawozów, głównie z powodu problemów z ceną energii, zakłóceń geopolitycznych oraz zmian w handlu międzynarodowym. Po okresie rekordowego zużycia przyszły spadki, związane z wysokimi kosztami i ograniczeniami podaży. W 2022 r. zużycie nawozów mineralnych w Unii Europejskiej odnotowało najgłębszy spadek od 2009 r., co było spowodowane kryzysem energetycznym wywołanym rosyjską inwazją na Ukrainę, która poważnie wpłynęła na europejski przemysł, w tym również polski. W sezonie 2023/2024 zanotowano najniższy poziom zużycia od 20 lat [49].

Na rysunku 4 przedstawiono strukturę wykorzystania nawozów mineralnych w rolnictwie Polski w sezonie 2022/2023, w postaci wartości procentowej czystych składników pokarmowych (N , P_2O_5 , K_2O). Dane zaprezentowane są w formie czterech wykresów kołowych, z których każdy ilustruje zarówno ogólny udział poszczególnych grup nawozów -

azotowych (N), fosforowych (P_2O_5) i potasowych (K_2O) - w całkowitym zużyciu nawozów mineralnych, jak i wewnętrzny podział tych grup na dominujące w użyciu typy nawozów.



Rysunek 4. Struktura wykorzystania nawozów mineralnych w rolnictwie Polski w sezonie 2022/2023 [50].

Analizując ogólną strukturę zużycia nawozów mineralnych w polskim rolnictwie, widoczne jest, że dominującą grupą są nawozy azotowe, które stanowią aż 57% całości konsumpcji, następnie nawozy potasowe (24%) oraz fosforowe (19%). W obrębie nawozów azotowych zdecydowanie największy udział ma saletra amonowa, której udział w rynku wynosi 43%. Kolejnym ważnym nawozem azotowym jest mocznik, który stanowi 23% zużycia nawozów azotowych, a także nawozy wieloskładnikowe (17%) oraz saletrzaki (8%). Tak znaczny udział azotu wynika ze specyfiki polskiego rolnictwa i dużego zapotrzebowania roślin uprawnych na ten składnik pokarmowy.

Największymi producentami stałych nawozów azotowych w Polsce są jednostki nawozowe wchodzące w skład Grupy Azoty. Grupę Kapitałową tworzą Grupa Azoty S.A. (jednostka dominująca z siedzibą w Tarnowie), Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy S.A., Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A., Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. Producentem nawozów azotowych jest również Grupa Orlen Anwil S.A

3.1. Charakterystyka nawozowych związków azotowych

Produkowane nawozy azotowe są praktycznie wyłącznie związkami syntetycznymi. Półproduktem do otrzymywania wszystkich nawozów azotowych jest syntezowany metodą Habera - Boscha amoniak. Źródłem azotu do produkcji amoniaku jest N_2 atmosferyczny, natomiast wodór najczęściej wytwarzany jest z gazu ziemnego na drodze reformingu parowego lub na drodze zgazowania węgla [51].

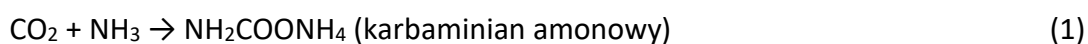
Formy w jakiej azot występuje w nawozie można podzielić na: amonowe (NH_4^+), saletrzane (NO_3^-), saletrzano-amonowe (NH_4^+ , NO_3^-) czy amidowe (NH_2). Nawozy azotowe dzieli się także ze względu na postać fizyczną: azotowe nawozy płynne (roztwór saletrzano-mocznikowy (RSM), woda amoniakalna) czy wieloskładnikowe (diwodorofosforan(V) amonu ($NH_4H_2PO_4$), wodorofosforan(V) diamonu ($(NH_4)_2HPO_4$)). Ogólną charakterystykę wybranych stałych nawozów saletrzanych zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Ogólna charakterystyka wybranych stałych nawozów azotowych [16, 21-22].

Typ nawozu	Nazwa i wzór chemiczny	Zawartość N (%)	Właściwości	Sposób aplikacji
Amonowy	Siarczan(VI) amonu $(NH_4)_2SO_4$	21	Silnie zakwaszający glebę	Doglebowy
Saletrzany	Azotan(V) wapnia $Ca(NO_3)_2$	15,5	Silnie higroskopijny, fizjologiczne zasadowy	Pogłówny
Saletrzano-amonowy	Azotan(V) amonu NH_4NO_3	34	Higroskopijny, słabo zakwasza glebę	Pogłówny Doglebowy
Amidowy	Mocznik $CO(NH_2)_2$	46	Słabo higroskopijny, słabo zakwasza glebę	Doglebowy Dolistny

Największe znaczenie na rynku nawozów azotowych ma saletra amonowa oraz mocznik. Właściwościom fizykochemicznym saletry amonowej jest poświęcony kolejny rozdział pracy.

Mocznik jest bardzo ważnym nawozem, który ze względu na dużą zawartość azotu oraz uniwersalność (może być stosowany pod wszystkie rośliny i prawie wszystkie gleby) stosowany jest w Polsce w dużych ilościach. Czysty mocznik (46 % wag. N) jest bezbarwną, krystaliczną, bezzapachową substancją. Łatwo rozpuszcza się w wodzie, ciekłym amoniaku i alkoholach. Otrzymuje się go w reakcji amoniaku z ditlenkiem węgla [21, 52-53].



Stosowanie tego nawozu wiąże się jednak z dużymi stratami azotu poprzez emisję amoniaku, szczególnie w warunkach wysokiego pH gleby oraz podwyższonej temperatury. W niesprzyjających warunkach pogodowych emisja amoniaku z mocznika może sięgać prawie 60% [54]. Z tego względu od 2021 roku w Unii Europejskiej, w tym w Polsce, obowiązują zaostrzone zasady stosowania mocznika mające na celu ograniczenie emisji amoniaku i ochronę środowiska (mocznik może być stosowany wyłącznie z inhibitorem ureazy lub powłoką biodegradowalną) [55]. Otoczkowanie mocznika to podwyższone koszty produkcji, a tym samym produktu. Może to skutkować zwiększeniem popytu na nawozy na bazie azotan(V) amonu, szczególnie w gospodarstwach o mniejszej skali, które nie planują inwestycji w nawozy o spowolnionym uwalnianiu składników pokarmowych.

4. Właściwości fizykochemiczne azotan(V) amonu

Azotan(V) amonu (NH_4NO_3 , *ammonium nitrate*, AN, saletra amonowa) to biała, krystaliczna substancja stała dobrze rozpuszczalna w wodzie, kwasie azotowym(V) i octowym oraz alkoholach (metanolu, etanolu) [56-58]. W zależności od sposobu wytwarzania stały AN może występować w postaci kryształów, proszków lub granul. Żadna z tych form nie występuje naturalnie w przyrodzie. AN jest produkowany syntetycznie w wyniku reakcji amoniaku z wodnym roztworem kwasu azotowego(V) [59]. Temperatura topnienia AN wynosi 169,6°C. Azotan(V) amonu i nawozy na bazie azotan(V) amonu są nawozami higroskopijnymi. Higroskopijność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury oraz ze wzrostem wilgotności względnej [60]. Krytyczna wilgotność względna (CRH), czyli wilgotność w temperaturze 30 °C,

powyżej której azotan(V) amonu absorbuje wilgoć z otaczającego powietrza dla AN wynosi około 60 % [61-62] . Wybrane właściwości fizykochemiczne NH_4NO_3 zestawiono w tabeli 4 [57, 63-66].

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu [57, 63-66].

Właściwość	Wartość
Masa molowa	80 g/mol
Ciepło tworzenia	4594 J/g
Ciepło wybuchu	1447,7 J/g
Ciepło topnienia	76,7 J/g
Gęstość	1,725 g/cm ³
Kolor	Biały
Temperatura topnienia	169,6°C
Objętość właściwa	0,580 cm ³ /g
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	66g/100g
Zawartość tlenu	60%
Dostępny tlen	20%
Szacowana temperatura płomienia	1500°C
Prędkość detonacji	1250–4650 m/s
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (20°C)	$9,82 \times 10^{-4}$ %/°C
Ciepło właściwe	1,72 J/mol
Prężność pary	7,4 mmHg

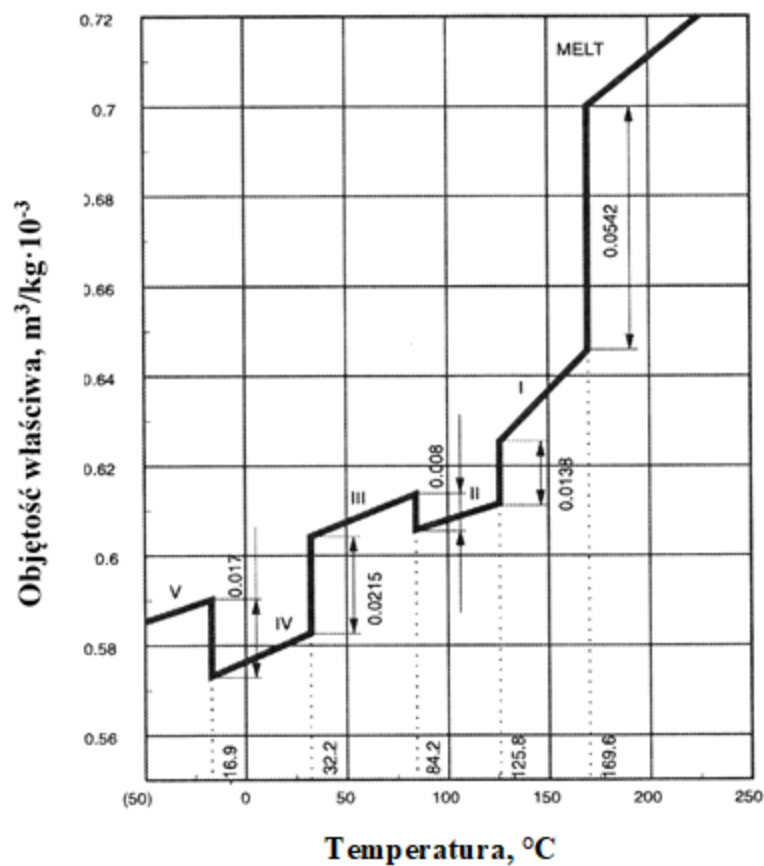
W zależności od warunków, takich jak ciśnienie i temperatura, AN może przyjmować różne struktury krystaliczne [67]. Najważniejsze typy tych struktur, wraz z odpowiadającymi im zakresami temperatur przemian fazowych i towarzyszącymi im zmianami objętości, przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Struktury krystalograficzne azotanu(V) amonu w zależności od temperatury [68-69].

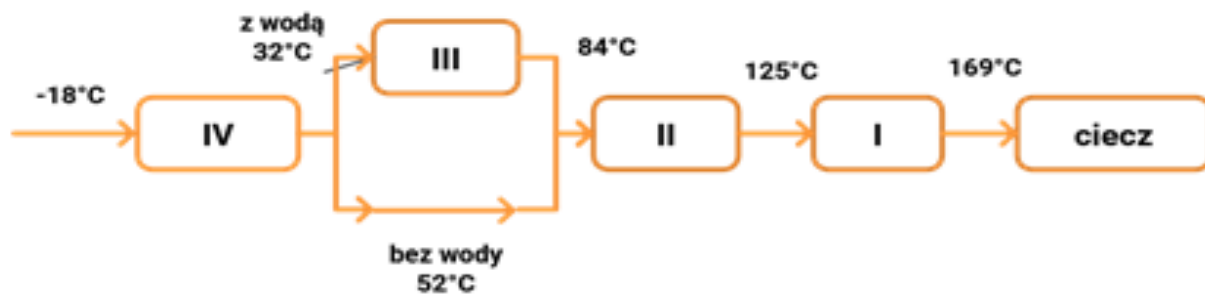
Odmiana	Układ krystalograficzny	Zakres temperatury °C	Objętość właściwa cm ³ ·g ⁻¹	Gęstość g·cm ⁻³	Zmiana objętości %	Efekt cieplny kcal/g
V	Tetragonalny	poniżej - 18	0,589	1,698	-	+1,6
IV	β -rombowy	-18 +32	0,582-0,572	1,718-1,748	-2,9	+5,0
III	α -rombowy	+32 +84	0,613-0,605	1,631-1,653	+3,6	+5,3
II	Tetragonalny	+84 +125	0,612-0,603	1,634-1,658	-1,3	+11,9
I	Regularny	+125 +169	0,642-0,627	1,563-1,595	+2,1	-

Każdej przemianie fazowej AN towarzyszą efekty cieplne oraz zmiany objętości właściwej [53, 62]. Przykładowo dla przemiany I → II efekt cieplny wynosi 11,9 kcal/g [69]. Wraz ze zmianami temperatury poszczególne formy krystaliczne przekształcają się jedna w drugą. Podczas przemian fazowych AN obserwuje się wyraźne zmiany objętości, zwłaszcza w określonych, charakterystycznych temperaturach przejść. Są one wynikiem odmiennych gęstości faz krystalicznych i mogą wpływać na stabilność materiału w procesach magazynowania oraz transportu. Zmiany objętości poszczególnych faz krystalograficznych azotanu(V) amonu w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 5 [62]. Szczególnie istotna dla branży nawozowej jest przemiana zachodząca w temperaturze 32°C (przejście z formy IV do III), która prowadzi do znacznego, około 3,6%, zwiększenia objętości przy wzroście temperatury [53, 70-72]. Przemiany fazowe AN mogą powodować pękanie nawozów granulowanych, zwiększoną porowatość i większą skłonność do zbrylania się podczas produkcji, transportu i przechowywania nawozów na bazie azotanu(V) amonu. W konsekwencji zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej i wzrost porowatości zwiększa również podatność azotanu(V) amonu na rozkład egzotermiczny [67, 73].

Obecność wody w produkcie ma również znaczący wpływ na występowanie przejścia fazowego IV → III. Suchy azotan(V) amonu (zawierający mniej niż 0,1% wag. wody) nie występuje w fazie III i przechodzi przemianę fazową IV → II w temperaturze około 52°C (rysunek 6). Przy niskiej zawartości wilgoci obserwuje się równoczesne przemiany fazowe IV → III i IV → II w zakresie temperatur od 32 do 55°C [67, 70]. Celem zwiększenia stabilności postaci fizycznej, a także poprawy jakości produktu oraz bezpieczeństwa podczas produkcji i przechowywania nawozów stosuje się różne dodatki [74].



Rysunek 5. Zmiany objętości poszczególnych faz krystalograficznych azotanu(V) amonu w funkcji temperatury. Zaadoptowano z: International Fertilizer Development Center, United Nations Industrial Development Organization, Fertilizer Manual, (1979) [62].



Rysunek 6. Wpływ obecności wody na zmiany temperatury przemian fazowych azotanu(V) amonu [74].

4.1. Zagrożenie bezpieczeństwa związane z azotanem(V) amonu

Azotan(V) amonu jest substancją termodynamicznie niestabilną i może ulegać rozkładowi w roztworze, stopie i w stanie stałym [75]. Czysty azotan(V) amonu uważany jest za związek o słabych właściwościach wybuchowych. Jednakże ryzyko jego wybuchu znacznie wzrasta po poddaniu AN prostym zabiegom technologicznym czy zastosowaniu dodatków [61]. Wykazuje silne właściwości utleniające i wybuchowe w warunkach podwyższonej temperatury lub w obecności pewnych zanieczyszczeń. Właściwości takie jak podatność na spontaniczny egzotermiczny rozkład i wybuch powodują, że AN jest stosowany jako składnik materiałów wybuchowych. Odpowiednio porowate granule, wymieszane w odpowiedniej proporcji masowej z olejem tworzą tzw. ANFO (*ammonium nitrate fuel oil*) [76 - 78]. Wybuchowy rozkład azotanu(V) amonu może być zainicjowany wieloma czynnikami. Nie bez znaczenia pozostają: wybuch innego materiału, fala uderzeniowa, rozkład cieplny, kontakt z innym materiałem wywołującym gwałtowną reakcję chemiczną [79]. Wypadki i katastrofy związane ze stosowaniem saletry amonowej, które miały miejsca w historii wskazują, że pomimo rosnącej wiedzy na temat bezpieczeństwa w operowaniu AN, nie można lekceważyć tego zagadnienia, jest ono wciąż aktualne.

Spontaniczny rozkład azotanu(V) amonu jest uważany za niezwykle niebezpieczny proces, a w ostatnich dekadach odnotowano kilka katastrofalnych wypadków związanych z wybuchem azotanu amonu (2020 r. - Bejrut, Liban, 2750 ton AN; 2015 r. - Tianjin, Chiny, 800 ton AN; 2013 - West, Teksas, USA, 270 ton AN) [80 - 84]. Katastrofalna eksplozja w Bejrucie w 2020 r. była jednym z najtragiczniejszych wypadków w historii z udziałem azotanu(V) amonu. Wybuch spowodował ogromną eksplozję, która utworzyła krater o szerokości 140 m i trzęsienie ziemi o sile 3,3 w skali Richtera, zabijając prawie 220 osób i raniąc ponad 6500, a także pozostawiając około 300 000 osób bez dachu nad głową. Katastrofa została sklasyfikowana jako trzeci najbardziej niszczycielski wybuch miejski wszechczasów, po bombardowaniach atomowych Hiroszimy i Nagasaki [85]. Wybuch AN powoduje powstanie dużej ilości toksycznych gazów, takich jak tlenek azotu(IV), amoniak, oparów kwasu azotowego(V) itp. Katastrofa w Bejrucie spowodowała powstanie ogromnych ilości białych i ciemnobrązowych dymów, które pokryły znaczną część miasta. Zakładając w uproszczeniu, że rozkład AN powyżej 400 °C przebiega zgodnie z poniższą reakcją (3) to można oszacować, że

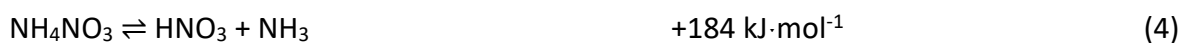
wybuch AN w przypadku wspomnianych wypadków (270 ton, 800 ton i 2750 ton) spowodował powstanie około 121,6 ton, 360,2 ton i 1238,3 ton wody; 77,6 ton, 230,0 ton i 790,4 ton tlenku azotu(IV) oraz 70,9 ton, 210,0 ton i 721,8 ton azotu. Jednak ze względu na złożoność reakcji wybuchowej ilość wytworzonych produktów nie musiała być stechiometryczna [83].



Doświadczenia z wypadków z udziałem azotanu(V) amonu pokazują, że azotan(V) amonu wystawiony na działanie ognia może ulegać rozkładowi i wydzielać ciepło. W przypadku dużych ilości AN może to prowadzić do samonapędzającej się reakcji i detonacji, jeśli ciepło nie zostanie rozproszone. Ryzyko detonacji wzrasta wraz z masą i obecnością zanieczyszczeń. Wybuchy chemiczne mogą wystąpić na wszystkich etapach łańcucha dostaw. W związku z tym w wielu krajach wprowadzono surowe przepisy dotyczące produkcji, transportu, przechowywania i stosowania azotanu amonu [86].

4.2. Rozkład termiczny azotanu(V) amonu

W warunkach laboratoryjnych szybkość i efekt termiczny podczas rozkładu azotanu(V) amonu zależą od różnych czynników, takich jak ciśnienie, temperatura, warunki wymiany masy i ciepła z otoczeniem, warunki eksperymentalne, np. wielkość próbki, szybkość ogrzewania, czystość próbki i obecności substancji obcych [57, 75, 87 - 89]. Reakcje cząstkowe rozkładu czystego azotanu(V) amonu, które mogą przebiegać pod ciśnieniem atmosferycznym z odpowiadającymi im standardowymi entalpiami reakcji ΔH_r^\ominus (25°C, 1 atm) przedstawiono poniżej (4)-(10) [90].



Ogólnie przyjęte jest, że żadna z powyższych siedmiu reakcji nie zachodzi jako pojedyncza, wszystkie zachodzą jednocześnie. W związku z tym równania 6 - 10 pozostają

nadal hipotetyczne, ponieważ dokładne ścieżki reakcji są nadal nieznanne [91]. Podczas ogrzewania AN pod ciśnieniem atmosferycznym między temperaturą topnienia, a temperaturą wrzenia AN dominują dwie równoczesne reakcje: dysocjacja na amoniak i kwas azotowy(V) (4) oraz egzotermiczny rozkład (5). Jednak w zależności od warunków eksperymentalnych, pomimo egzotermicznego udziału rozkładu, całe dostępne ciepło z rozkładu może zostać pochłonięte przez endotermiczną dysocjację [70]. Czynniki wpływające na stopień rozkładu obejmują wilgotność względną, wielkość cząstek, ciśnienie i szybkość ogrzewania [91-92]. Zaproponowano, że mechanizm rozkładu AN ma dwie możliwe ścieżki, oparte na reakcjach jonowych lub rodnikowych: pierwsza z nich obejmuje różne jony i jest stosunkowo powolna w niskich temperaturach (~200-300°C), natomiast druga obejmuje aktywne rodniki, jest szybsza i dominuje w wysokich temperaturach (>300°C). Rozkład jonowy (równania 11-12), w którym amoniak jest utleniany przez produkt rozkładu kwasu azotowego(V), tworząc związek pośredni, zachodzi tylko w skroplinach tj. fazie ciekłej [93].



W temperaturach powyżej 300°C następuje szybszy, rodnikowy rozkład zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej (równanie 13-15). Po dysocjacji AN następuje homoliza wiązania O-N w kwasie azotowym do tlenku azotu (IV) i rodnika hydroksylowego [90].



Przeprowadzone badania wykazały, że rozkład AN zmierza w kierunku określonej, przewidywalnej temperatury krytycznej, określonej przez ciśnienie zewnętrzne i wymianę ciepła z otoczeniem (równanie 16). Wykorzystując dostępne krzywe ciśnienia dysocjacji w funkcji temperatury dla układów adiabatycznych, temperaturę samoczynnego ograniczenia rozkładu AN można wyrazić jako funkcję zewnętrznego ciśnienia przyłożonego do układu (równanie 17), co daje temperaturę samoczynnego ograniczenia wynoszącą 293 °C przy 1 atm [90].

$$P = \left[1 + \frac{3}{2} \left(\frac{\Delta H_1}{Q - \Delta H_2} \right) \right] p \quad (16)$$

P = ciśnienie całkowite lub ciśnienie otoczenia działające na masę reagującą w mmHg; Q = całkowita energia cieplna układu w kcal/mol; p = ciśnienie dysocjacji AN w danej temperaturze w mmHg; ΔH_1 i ΔH_2 to entalpie reakcji odpowiednio dla dysocjacji i rozkładu w kcal w danej temperaturze; T = graniczna temperatura bezwzględna.

$$\log P = \frac{-4.71 \cdot 10^3}{T} + 11.20 \quad (17)$$

W sytuacji gdy obecne w układzie gazy nie mają ujścia, a ciśnienie wzrasta, układ osiąga wyższą temperaturę progową. W układzie zamkniętym dominują reakcje egzotermiczne wytwarzające NO, NO₂ i N₂, podczas gdy zwiększone ciśnienie hamuje dysocjację endotermiczną, zmieniając ścieżkę rozkładu AN. Jeśli temperatura i ciśnienie są wystarczająco wysokie, szybkość rozkładu może osiągnąć poziom krytyczny, potencjalnie wywołując wybuch.

4.3. Stabilizacja nawozów na bazie AN

Azotan(V) amonu przeznaczony do celów nawozowych stosowany jest zarówno jako niemal czysty związek, jak i w mieszaninie z różnymi dodatkami, których głównym celem jest polepszenie właściwości użytkowych otrzymanego produktu, a także poprawa bezpieczeństwa podczas wytwarzania oraz magazynowania nawozów. Zwykle dodawane są związki chemiczne o charakterze stabilizującym AN. Inną grupę mogą stanowić dodatki ograniczające niekorzystne właściwości saletry amonowej. Niejednokrotnie zastosowane domieszki mają na celu wzbogacenie saletry amonowej w dodatkowe składniki pokarmowe. Niektóre dodatki mogą pełnić równocześnie więcej niż jedną funkcję. Inną grupę, niekoniecznie pożądaną, stanowią zanieczyszczenia, które mogą pojawić się na każdym etapie cyklu produkcyjnego i stanowić duże zagrożenie dla bezpieczeństwa procesowego [94].

4.3.1. Dodatki stabilizujące azotan(V) amonu

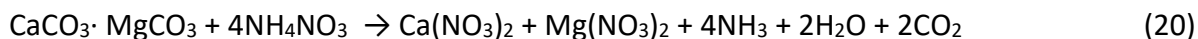
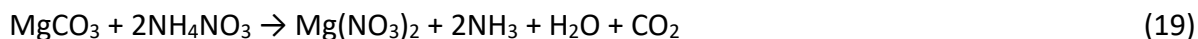
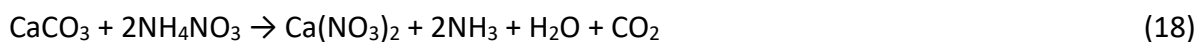
Rola dodatków sprowadza się do stabilizacji fizycznej, skutkującej utwaleniem struktury krystalicznej AN i ograniczania jego przemian fazowych oraz stabilizacji chemicznej. Polega ona na podwyższeniu temperatury inicjacji egzotermicznego rozkładu AN oraz ograniczeniu towarzyszących temu procesowi niepożądanych zjawisk, a także zmniejszeniu podatności azotanu(V) amonu na przenoszenie detonacji. Wyraźne oddzielenie funkcji

poszczególnych dodatków często nie jest możliwe. Mogą mieć one jednoczesny wpływ zarówno na stabilizację fizyczną, jak i chemiczną produktu.

W praktyce przemysłowej w celu zapewnienia korzystnych parametrów jakościowych azotanu(V) amonu, jako środki stabilizujące strukturę krystaliczną czyli tzw. stabilizatory fizyczne stosowane są różne związki chemiczne: azotan(V) magnezu, siarczan(VI) amonu, mieszaniny azotanów(V) magnezu i wapnia, mieszaniny soli amonowych kwasu siarkowego(VI), fosforowego(V) i borowego [95]. Dodatki te hamują lub przesuwają temperaturę przemiany fazowej IV→III w kierunku obszaru wyższych temperatur, w której zmiany objętości są mniejsze [94]. Zwykle jako stabilizator stosowany jest siarczan(VI) amonu, któremu przypisywane są właściwości inhibitujące reakcje azotanu(V) amonu z węglanami wapnia i magnezu, zawartymi w mączce dolomitowej stosowanej jako wypełniacz [96]. Dodatkowo siarczan(VI) amonu obniża higroskopijność AN, bowiem w wyniku reakcji z azotanem(V) amonu powstaje sól podwójna $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ tzw. saletra Montana, która jest mniej higroskopijna [61, 69]. Stabilizatorem uznawanym za związek o właściwościach osuszających saletrę amonową jest azotan(V) magnezu. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ wpływa na przemiany fazowe poprzez wiązanie wolnej wody zawartej w granuli. Dodanie azotanu(V) magnezu w ilości 0,1% wag. do stopu AN powoduje przesunięcie temperatury przejścia fazowego IV→III do 40°C. Dalsze zwiększenie zawartości $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ do 1% wag. powoduje wzrost temperatury przejścia do 50°C. Dodatek azotanu(V) magnezu zmniejsza tendencję do wybuchu AN. Zastosowanie powyższego dodatku, nawet w ilościach nieprzekraczających 1% wag. może pozwolić na całkowite wyeliminowanie podatności nawozowej saletry na przenoszenie detonacji [74, 94, 97].

Powszechnie stosowanymi dodatkami w technologii nawozów saletranych poprawiającymi bezpieczeństwo podczas procesu wytwarzania i przechowywania nawozów są tzw. wypełniacze. Mogą to być takie minerały jak: zmielony wapienik (CaCO_3), anhydryt (CaSO_4), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) lub kizeryt ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Najczęściej są to węglany wapnia i/lub węglany wapnia i magnezu, a nawóz na bazie azotanu(V) amonu zawierający przynajmniej 20% wag. wypełniaczy węglanowych takich jak wapienik czy dolomit o czystości minimum 90% wag. to „saletrzak” [98]. Saletrzak to nawóz, który ze względu na wysoką skuteczność nawożenia, korzystne właściwości fizykochemiczne i bezpieczeństwo procesowe jest bardzo popularny nie tylko w Polsce, ale również wielu innych krajach. Pozytywny wpływ węglanów

na stabilność termiczną azotanu(V) amonu jest znany od wielu lat i został potwierdzony szeregiem badań [77, 99-100]. Podczas wytwarzania nawozów saletrzanych przebiegają reakcje węglanów wapnia i magnezu z azotanem(V) amonu, które wyrażają równania 18-20.



Opisane reakcje są silnie endotermiczne, a w ich wyniku powstają dużo stabilniejsze termicznie azotany(V) wapnia i magnezu oraz wydziela się amoniak, któremu przypisuje się inhibujące właściwości wobec rozkładu azotanu(V) amonu. Ilość generowanego ciepła jest znacznie ograniczona, a niekiedy następuje całkowite zatrzymanie procesu rozkładu AN [89, 101-102]. W rzeczywistości oprócz reakcji 18-20 mogą zachodzić inne oddziaływania AN między innymi z zanieczyszczeniami obecnymi w wypełniaczu. Badania potwierdziły, że w takim układzie mogą powstać również takie produkty jak: wodorotlenki, tlenki oraz nadrtlenki wapnia i magnezu oraz tlenki azotu [103]. Stosowane w technologii nawozów saletrzanych wypełniacze węglanowe muszą spełniać określone wymagania jakościowe. Z technologicznego punktu duże znaczenie ma reaktywność minerałów. Wskazana jest umiarkowana reaktywność w układzie AN - wypełniacz węglanowy. Jeżeli reaktywność jest zbyt duża wówczas oddziaływanie wypełniacza na rozkład NH_4NO_3 jest intensywne i krótkotrwałe (powstaje za dużo azotanów(V) wapnia i magnezu). Skutkiem tego są problemy z granulacją oraz niezadawalające właściwości jakościowe otrzymanego produktu [104]. Oprócz pozytywnego wpływu wypełniaczy węglanowych na poprawę bezpieczeństwa wytwarzania nawozów na bazie azotanu(V) amonu zauważalne są również inne korzyści wynikające z ich zastosowania. Wprowadzają dodatkowe składniki pokarmowe (Ca, Mg), zmniejszają kwasowy charakter nawozu, korzystnie wpływają na właściwości fizykochemiczne nawozu takie jak porowatość i twardość granul czy gęstość nasypową produktu [89, 99-100, 102, 105].

4.3.2. Podział związków chemicznych w zależności od wpływu na egzotermiczny rozkład azotanu(V) amonu

W przypadku wielu substancji ich obecność w układzie z AN może zagrozić bezpieczeństwu procesowemu. Jak już wspomniano AN jest zazwyczaj stosowany w mieszaninach z różnymi dodatkami. Ich zastosowanie jest zazwyczaj celowe, ale w układzie z AN mogą pojawić się również przypadkowe związki będące skutkiem zanieczyszczenia substancjami obcymi. Substancje te mogą obniżyć stabilność termiczną AN, sprzycać samozapłonowi i wybuchom, spowodowanym ich katalitycznym wpływem na rozkład AN. W zależności od zróżnicowanego oddziaływania na rozkład AN i bezpieczeństwo procesowe znany jest podział związków chemicznych na:

- katalizatory - substancje nieulegające zużyciu w czasie reakcji;
- substancje chemiczne reagujące z AN wydzieleniem dużych ilości energii (ulegające zużyciu w wyniku przebiegu reakcji);
- inhibitory;
- inne, w tym inerty i substancje wchodzące w reakcje, ale bez większych efektów cieplnych [75, 94].

Inny sposób klasyfikacji dodatków do saletry amonowej został przedstawiony w pracy [87]. Związki chemiczne w zależności od wpływu na egzotermiczny rozkład AN zostały podzielone na promotory i inhibitory. Inhibitory zdefiniowano jako związki, które powodują wzrost temperatury inicjacji rozkładu egzotermicznego AN, natomiast związki obniżające tę temperaturę określone zostały mianem promotorów. Badacze wspomnieli również o substancjach obojętnych, których działanie oparte jest głównie na rozcieńczeniu AN lub modyfikacji przebiegu reakcji chemicznych, ograniczających tym samym ryzyko jego wybuchu. W tabeli 6 na podstawie dostępnej literatury zestawiono i uszeregowano związki nieorganiczne w zależności od wpływu na egzotermiczny rozkład AN. Dane w tabeli nie ujmują związków organicznych. Większość związków organicznych wykazuje destabilizujący wpływ na rozkład AN [106-107]. Jedynie nieliczne z nich, takie jak niektóre sole szczawianowe, mrówczanowe czy octanowe, działają korzystnie ograniczając rozkład AN [58].

Tabela 6. Podział związków chemicznych w zależności od wpływu na egzotermiczny rozkład AN [94].

	ZWIĄZEK CHEMICZNY
PROMOTOR	Chlorki: NaCl, KCl, NH ₄ Cl, CaCl ₂ , MgCl ₂ ·6H ₂ O, FeCl ₂ , PbCl ₂ , NiCl ₂ , AlCl ₃ Azotany(V): Cr(NO ₃) ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃ , Fe(NO ₃) ₃ Siarczany(VI): Cr ₂ (SO ₄) ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , FeSO ₄ , CuSO ₄ , BaSO ₄ Tiosiarczany: K ₂ S ₂ O ₃ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃ , Kwasy: HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄ [57-58, 70, 75, 77, 87, 108 -114, 116, 118-119]
INHIBITOR	Siarczany(VI): Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , MgSO ₄ ·7H ₂ O, K ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , CaSO ₄ · ¹ / ₂ H ₂ O, CaSO ₄ ·2H ₂ O Azotany(V): KNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Fosforany(V): KH ₂ PO ₄ , K ₂ HPO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , K ₂ HPO ₄ Węglany: KHCO ₃ , K ₂ CO ₃ , , CaCO ₃ Minerały: dolomit, magnezyt, wapień, miękkie fosforyty Inne: NH ₃ , K ₂ S ₂ O ₅ [70, 87, 89, 100, 104, 108-110, 115, 117, 119-120]
INERT	Siarczany(VI): CaSO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O, Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O Azotany(V): NaNO ₃ , KNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ Fosforany: CaHPO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , Inne: mączka anhydrytowa, fosfogips [58, 77, 89, 116-117, 119]

W opracowaniu wykorzystano podział zaproponowany przez Hana aczkolwiek do promotorów zakwalifikowano również związki będące katalizatorami rozkładu i reduktorami w stosunku do AN. Definicji promotor użyto w odniesieniu do związków, które przyspieszają wydzielanie się ciepła, a tym samym destabilizują AN. W obecności promotora w układzie z AN może pojawić się pożar spowodowany właściwościami utleniającymi azotanu(V) amonu, mogą również wytworzyć się toksyczne gazy. AN może ulec detonacji, deflagracji i eksplozji [87, 94]. Pojęcie inhibitor zostało użyte w znaczeniu dodatku hamującego samorzutny rozkład AN. Związki chemiczne hamujące samorzutny rozkład AN zwiększają temperaturę inicjacji rozkładu lub zmniejszają tempo wydzielania się ciepła i jego szybkość [108]. Oceny wpływu wybranych dodatków nieorganicznych na rozkład AN dokonano na podstawie przesunięcia temperatury początku rozkładu egzotermicznego (T_{onset}) lub przesunięcia maksimum temperatury rozkładu egzotermicznego (T_{max}) w kierunku wyższej lub niższej temperatury w odniesieniu do AN bez dodatków. Przyjęto, że związki, które w mieszaninie z AN przesuwają

temperaturę o co najmniej 10°C w kierunku wyższych temperatur to inhibitory, a w kierunku przeciwnym to promotory [77, 87]. W zestawieniu związki, dla których odchylenie temperatury było mniejsze niż ($\pm 10^\circ\text{C}$) zaliczono do obojętnych. W saletrzanym przemyśle nawozowym pożądane są głównie związki o charakterze inhibitującym, takimi dodatkami są minerały węglanowe. Inerty również są wykorzystywane w układzie z AN, a przykładem takiego związku jest siarczan(V) wapnia stosowany w postaci mączki anhydrytowej.

W związku z właściwościami fizykochemicznymi azotanu(V) amonu każdy rozważany dodatek do AN musi być skrupulatnie przebadany, szczególnie w kontekście bezpieczeństwa. Na etapie laboratoryjnym jednym z narzędzi służącym do tego celu jest analiza termiczna. Całościowa ocena surowca do produkcji nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu wymaga również innych badań związanych z oceną wpływu danego dodatku na właściwości użytkowe finalnego produktu.

4.4. Wymagania i regulacje prawne dotyczące nawozów na bazie azotanu(V) amonu

W przypadku nawozu jakość to ogół właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych, które decydują o jego skuteczności w dostarczaniu składników odżywczych roślinom oraz bezpieczeństwie dla środowiska, ludzi i zwierząt. Oznacza to m.in. odpowiednią zawartość deklarowanych składników pokarmowych, ich właściwą formę chemiczną, dopuszczalną ilość zanieczyszczeń (metali ciężkich) oraz brak szkodliwego wpływu na glebę i rośliny. Metale ciężkie limitowane w nieorganicznych nawozach makroskładnikowych oraz ich dopuszczalne zawartości zostały przedstawione w tabeli 7 [4]. Maksymalne dopuszczalne zawartości miedzi i cynku nie powinny przekraczać odpowiednio 600 i 1500 mg/kg (w suchej masie (s.m.)), jeżeli nie zostały dodane do nawozu w sposób zamierzony. Właściwości fizykochemiczne, których ocena jest niezbędna dla nawozów stałych to: rozmiar i kształt granul, wytrzymałość granul na ściskanie, trwałość granul podczas długotrwałego przechowywania, skłonność do zbrylania, jednolitość uziarnienia, gęstość nasypowa, higroskopijność [4, 121-123].

Nawozy wysokoazotowe na bazie azotanu(V) amonu stanowią szczególną grupę nawozów, bowiem podlegają dodatkowym kryteriom oceny i wymagań. Wymagania prawne dla wysokoazotowych nawozów na bazie saletry amonowej w Unii Europejskiej reguluje

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r., które ustanawia przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE. Według rozporządzenia 2019/1009 nawozy te sklasyfikowane są jako PFC 1(C)(I)(a)(i-ii)(A) i zdefiniowane jako prosty lub wieloskładnikowy stały nieorganiczny nawóz makroskładnikowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu(V) amonu, zawierający co najmniej 28% wag. azotu (N) wynikającego z obecności NH_4NO_3 [124]. W tabeli 8 zestawiono wymagania dla nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu(V) amonu. W takim nawozie wszystkie substancje inne niż NH_4NO_3 powinny być względem azotanu(V) amonu obojętne chemicznie. Dodatkowo nawóz wysokoazotowy wymaga badań podatności na przenoszenie detonacji, które muszą zakończyć się ujemnym wynikiem testu rurowego. Jest to kosztowne i kłopotliwe do wykonania badanie. Wymaga prawnego zezwolenia na użycie materiałów wybuchowych [78]. W Polsce taki test można wykonać w Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytucie Przemysłu Organicznego.

Tabela 7. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w nieorganicznych nawozach makroskładnikowych [4].

	As	Cd	Pb	Hg	Ni	Cr(VI)	Cu	Zn
$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (s.m.)								
Limit	40	3	120	1	100	2	600	1500

Tabela 8. Wymagania dla nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu(V) amonu [86].

Właściwość	Zawartość N% wag. pochodzącego z NH_4NO_3	
	28-31,5	31,5-35
Retencja oleju po dwóch cyklach termicznych,%	<4,0	
Materiał palny w przeliczeniu na węgiel (C), % wag.	<0,4	<0,2
Zawartość chloru (Cl), % wag.	0,02	
Zawartość miedzi (Cu), mg/kg	10	
pH	>4,5	
Uziarnienie, %	<1mm	5
	>0,5mm	3
Odporność na detonację	Ujemny wynik testu rurowego	

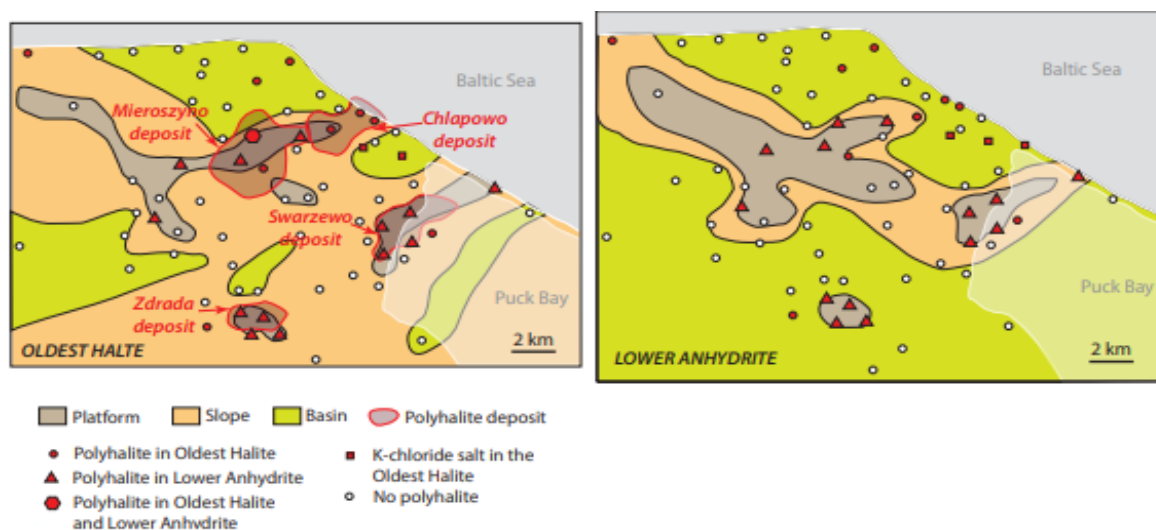
5.Charakterystyka wybranych surowców nawozowych

5.1. Polihalit

Polihalit jest uwodnionym siarczanem(VI) potasu, wapnia i magnezu, o wzorze $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Polihalit i halit ($NaCl$) bardzo często występują razem w tych samych złożach. Oba minerały mogą tworzyć naprzemienne warstwy lub być ze sobą przemieszane. Polihalit często występuje również z anhydrytem ($CaSO_4$). Oprócz czterech makroelementów, których zawartość w przeliczeniu na tlenki w czystym polihalicie wynosi 15,60% wag. K_2O , 18,60% wag. CaO , 6,70% wag. MgO i 53,12% wag. SO_3 , zawiera śladowe ilości mikroelementów: B, Zn, Mn, Mo, Fe i Cu. Polihalit zazwyczaj jest bezbarwny, szary do białego, chociaż naturalny kolor w niektórych złożach ma tendencję do ceglastej czerwieni z powodu wtrąceń tlenku żelaza. Jego twardość w skali Mohsa wynosi 3,5. Polihalit odkryto po raz pierwszy w kopalni w Salzburgu w 1818 roku. Polihalit jest stosunkowo łatwy do odróżnienia od związanych z nim ewaporatów, czyli osadów pochodzenia chemicznego, utworzonych z łatwo rozpuszczalnych minerałów, które wytrącają się z roztworu wodnego w wyniku jego odparowania. Jego twardość wyróżnia się na tle większości soli ewaporatowych, innych niż anhydryt ($CaSO_4$). Ma gorzki smak i jest rozpuszczalny w wodzie, z pozostałościami gipsu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) i syngenitu ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$), który jest również rozpuszczalny z pozostałościami gipsu (w przeciwieństwie do sylwinu (KCl) i halitu ($NaCl$), które rozpuszczają się całkowicie w wodzie). Polihalit nie rozpyływa się, w przeciwieństwie do karnalitu ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) i daje purpurową barwę płomienia ze względu na zawartość potasu [125-128].

Polihalit występuje powszechnie w formacjach soli kamiennej w regionach takich jak Wielka Brytania, Teksas i Nowy Meksyk, Rosja, Indie oraz Polska. Obecnie polihalit jest pozyskiwany jako podstawowa kopalina tylko w jednym miejscu na świecie, w kopalni Boulby należącej do Israel Chemical Limited (ICL), znajdującej się ponad 1000 m poniżej poziomu morza, u wybrzeży North Yorkshire w Wielkiej Brytanii [128]. Wydobywany polihalit dystrybuowany jest jako nawóz do bezpośredniego używania. Występuje w trzech postaciach: Polysulphate Standard, Polysulphate Mini Granular, Polysulphate Granular. Badania prowadzone przez KGHM Polska Miedź ujawniły, że w powiecie puckim znajdują się jedne z największych w Polsce zasoby soli kamiennej i soli potasowo-magnezowych. Z analiz Polskiego

Instytutu Geologicznego wynika, że zasoby soli potasowo-magnezowych w kraju to około 686 milionów ton, przy czym większość z nich zlokalizowana jest w rejonie Mioszyna. Mapy ze złożami polihalitu w Polsce przedstawiono na rysunku 7 [128].



Rysunek 7. Paleogeografia i występowanie soli potasowych w Polsce. Zaadaptowano z: Geology of an alternate low-chloride potash fertilizer, Salty Matters (2018) <https://www.saltworkconsultants.com/downloads/39%20Polyhalite.pdf>. [128].

Budowa kopalni umożliwi Polsce zmniejszenie zależności od importu a nawet rozpoczęcie eksportu, biorąc pod uwagę globalne zapotrzebowanie na ten surowiec. Prognozuje się, że krajowe zasoby będą mogły posłużyć do wyprodukowania 2,5 miliona ton rocznie polihalitu przez około 25 lat. Odkrycia te są ważne nie tylko z perspektywy ekonomicznej, ale i ekologicznej. Polihalit, który jest głównym minerałem tych złóż, stanowi cenny nawóz rolniczy, charakteryzujący się dość umiarkowaną rozpuszczalnością i przyswajaniem przez rośliny, co może przyczynić się do rozwoju zrównoważonego rolnictwa [11-12].

Polihalit może być stosowany bezpośrednio jako samodzielny nawóz, o długim okresie uwalniania, może również stanowić komponent nawozów wieloskładnikowych w mieszaninie z innymi surowcami m.in. z chlorkiem potasu, siarczanem(VI) potasu, siarczanem(VI) amonu, mocznikiem czy węglanem wapnia [129-132]. Ponadto polihalit może być przetwarzany do produkcji siarczanu(VI) potasu, związków magnezu i gipsu [125, 133].

Polihalit w porównaniu z konwencjonalnymi nawozami potasowymi, takimi jak chlorek potasu (60 % wag. K_2O) czy siarczan(VI) potasu (50 % wag. K_2O) charakteryzuje się znacznie niższą zawartością potasu. Wykazuje również niższą rozpuszczalność w porównaniu z

nawozami konwencjonalnymi, co wiąże się z niższą dostępnością składników odżywczych wkrótce po zastosowaniu, dzięki czemu jako nawóz nadaje się do upraw wysiewanych w porze obfitującej w deszczę [126, 134-135]. To wolniejsze uwalnianie składników odżywczych sprawia jednak, że polihalit warto stosować na glebach piaszczystych lub w innych środowiskach, w których istnieje ryzyko wypłukiwania składników odżywczych. Ponadto polihalit jest skuteczny tylko w określonych warunkach pH gleby, a wysoka kwasowość lub zasadowość mogą negatywnie wpływać na dostępność składników odżywczych.

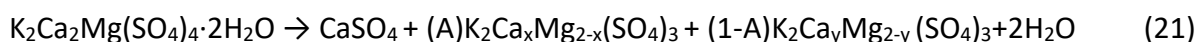
Najnowsze badania potwierdzają skuteczność polihalitu jako nawozu wieloskładnikowego, wykazując jego pozytywny wpływ na wzrost roślin, dostępność składników odżywczych i jakość gleby [136-138]. Badania nad zastosowaniem polihalitu w uprawach rolniczych, takich jak kukurydza, pszenica i gorczyca, potwierdzają jego skuteczność w dostarczaniu składników odżywczych [137, 139-140]. W ciągu ostatnich kilku lat stosowanie polihalitu jako nawozu zostało pomyślnie przetestowane w wielu badaniach rolniczych [125, 141]. Wykorzystanie polihalitu jako nawozu potwierdza pozytywny wpływ jego zastosowania na wzrost upraw ziemniaka w Tapira w Brazylii. Produkty polihalitowe są odpowiednie jako nawozy o niskiej zawartości chlorków w niektórych zastosowaniach rolniczych, zwłaszcza na suchych, kwaśnych, nieurodzajnych glebach i innych suchych obszarach uprawnych, gdzie zasolenie spowodowane pozostałościami nawozów jest znanym problemem. Transport i wymywanie Ca, Mg, K i S w glebie po zastosowaniu polihalitu jest niższe niż po zastosowaniu równoważnych nawozów siarczanowych. Wpływ nawozu polihalitowego na uprawianą później roślinę jest wyższy niż wpływ równoważnych soli siarczanowych, zwłaszcza w odniesieniu do Ca, Mg i S. Zarządzanie nawadnianiem, określone przez frakcję wymywania, ma znaczący wpływ na skuteczność polihalitu jako źródła K, Ca, Mg i S dla odżywiania roślin [128].

Podsumowując należy stwierdzić, że polihalit dostarcza cztery składniki odżywcze, jest słabiej rozpuszczalny w wodzie niż bardziej konwencjonalne źródła potasu i może zapewnić wolniejsze uwalnianie składników odżywczych. Badania porównujące polihalit z innymi nawozami potasowymi i magnezowymi wykazały, że polihalit jest co najmniej tak samo skuteczny jak siarczan(VI) potasu (K_2SO_4) jako źródło wolno uwalnianego K, i co najmniej tak samo skuteczny jak chlorek potasu (KCl) łącznie z siarczanem(VI) magnezu ($MgSO_4$) jako źródło K i Mg [133]. Powolne uwalnianie potasu z polihalitu może potencjalnie poprawić efektywność

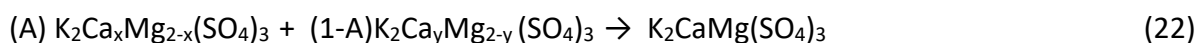
wykorzystania K, ponieważ skutkuje ono zmniejszonym wymywaniem i zapewnia długotrwałe uwalnianie składników odżywczych. Dodatkowo dla roślin wrażliwych na chlorki, polihalit może być preferowanym i korzystniejszym w stosowaniu nawozem potasowym w porównaniu do KCl.

5.1.1. Rozkład termiczny polihalitu

Polihalit wykazuje stabilność termiczną do około 230°C w zależności od parametrów fizykochemicznych, takich jak wielkość kryształów, szybkość nagrzewania oraz atmosfera gazowa [142-144]. Powyżej temperatury około 230°C następuje jednoetapowa dehydratacja minerału, wskutek czego tworzy się anhydryt (CaSO₄) i dwie fazy typu langbajnit o różnych stosunkach Ca/Mg [145-146]. Na podstawie badań termogravimetrycznych i różnicowej kalorymetrii skaningowej (TG-DSC) oraz wysokotemperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej (HT – XRPD) proces ten może być przedstawiony zgodnie z reakcją (21) (A i 1-A reprezentują ułamki molowe dwóch faz langbajnit):



Po osiągnięciu temperatury około 260°C na dyfraktogramach nie obserwuje się charakterystycznych refleksów pochodzących od polihalitu, co wskazuje na zakończenie jego rozkładu termicznego. Przy dalszym wzroście temperatury do około 646°C dwie fazy langbajnit łączą się, tworząc jednofazową potrójną sól K₂CaMg(SO₄)₃, zgodnie z następującą reakcją (22) [145]:



5.2. Gips z odsiarczenia spalin

Głównymi źródłami emisji związków siarki (głównie SO₂ oraz w mniejszej ilości SO₃) w Polsce, są procesy spalania paliw kopalnianych (węгля kamiennego i brunatnego) są elektrownie i elektrociepłownie. Obowiązujące w Unii Europejskiej limity emisji SO₂ wymuszają stosowanie zaawansowanych technologii odsiarczenia takich spalin. Polska polityka emisyjna przewidywała dla małych elektrowni węglowych (<5 MW) limit stężenia SO₂

w emitowanych strumieniach na poziomie 1500 mg/m³. W roku 2030 dla istniejących elektrowni węglowych limity te zostaną zaostrzone i będą wynosić do 800 mg/m³ [147-149].

Istnieje wiele metod usuwania SO₂ ze spalin, które można klasyfikować według różnych kryteriów. W zależności od sposobu wprowadzenia sorbentu do układu odsiarczania i odbioru produktów odsiarczania wyróżnia się metody: suche, półsuche i mokre. W metodzie suchej procesy chemicznego wiązania SO₂ przebiegają bez udziału wody, co sprawia, że uzyskiwane produkty cechują się relatywnie niską wilgotnością. W przypadku metody półsuchej i mokrej sorbent SO₂ wprowadzany jest w postaci wodnej zawiesiny (o zróżnicowanym udziale wody), a odbierane produkty wykazują względnie niską wilgotność (metoda półsucha) lub w formie zawiesiny (metoda mokra) [150-152].

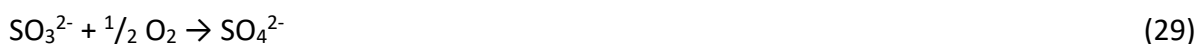
Uruchomienie pierwszej w Polsce elektrowni węglowej Bełchatów z odsiarczaniem spalin (FGD - flue gas desulfurization) metodą mokrą wapienną, ze względu na wysoką wydajność, niskie zużycie taniego sorbentu (węglanu wapnia) oraz stabilny skład końcowego produktu przyczyniło się do zainstalowania analogicznych sekcji odsiarczania w kolejnych elektrowniach węglowych [150, 153]. Metoda mokra wapienna opiera się na reakcji ditlenku siarki zawartego w spalinach z zawiesiną węglanu wapnia lub mlekiem wapiennym [154]. W pierwszym etapie podczas absorpcji SO₂ w zawieszynie wodnej zachodzą procesy:



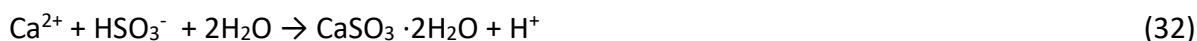
Podczas absorpcji w obecności mleka wapiennego zachodzą reakcje:



Jon siarczanowy(IV) w obecności tlenu może ulec utlenieniu:



W układzie z kamieniem wapiennym proces przebiega w poniższy sposób:



W rzeczywistych układach ze względu na obecność wielu zanieczyszczeń proces jest o wiele bardziej skomplikowany. Stosowane są różne dodatki zwiększające sprawność odsiarczania oraz ograniczające wahania pH, którego kontrola podczas procesu absorpcji jest kluczowa [152, 155].

Produktem ubocznym wytwarzania energii w elektrowniach węglowych jest gips (FGDG - flue gas desulfurization gypsum - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Głównym składnikiem FGDG jest CaSO_4 , ale mogą być w nim obecne również inne związki. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zależy od składu spalanego węgla i innych dodatków stosowanych w procesie FGD. Ze względu na dużą dostępność oraz właściwości fizykochemiczne FGDG jest stosowany głównie jako materiał budowlany [156-159]. FGDG jest również wykorzystywany w rolnictwie do poprawy właściwości fizykochemicznych gleby, zapobiegania utracie składników odżywczych gleby, uzupełniania pierwiastków śladowych w glebie i zwiększania plonów [156-159].

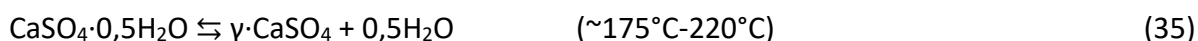
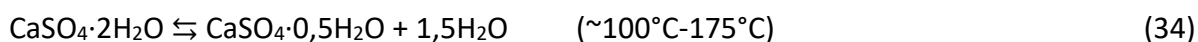
W Polsce obserwowana była tendencja wzrostowa produkcji gipsu syntetycznego związana z budową lub modernizacją bloków węglowych w elektrowniach [151]. Od 2016 r. produkcja gipsu syntetycznego FGD w Polsce utrzymuje się na podobnym poziomie i wynosi około 3,3–3,4 mln ton rocznie. Blok w Elektrociepłowni Puławy, należącej do Zakładów Azotowych Puławy to ostatnia opalana węglem w skali kraju inwestycja z wykorzystaniem odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną [160]. W perspektywie do 2030 r., całkowita zdolność produkcyjna FGDG we wszystkich polskich elektrowniach może wzrosnąć do około 5,7 mln ton na rok.

W 2017 roku Komisja Europejska przyjęła plan działania na rzecz wdrożenia gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) intensyfikując wykorzystanie surowców wtórnych, w tym gipsów syntetycznych powstałych z odsiarczania spalin [151, 161-162]. Zmiany w prawodawstwie nawozowym również umożliwiają zaklasyfikowanie gipsu syntetycznego do kategorii materiału składowego CMC 11, czyli produktu ubocznego w rozumieniu dyrektywy 2008/98/WE i wykorzystanie go jako komponentu do nawozów przykładowo na bazie azotanu(V) amonu [4, 13].

5.2.2. Rozkład termiczny gipsu

Dwuwodny siarczan(VI) wapnia (gips) jest minerałem powszechnie występującym w naturze i stanowi ważny materiał budowlany wykorzystywany do produkcji gipsu

modelarskiego, płyt gipsowych i cementu portlandzkiego [163-164]. Układ $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ charakteryzuje się co najmniej pięcioma fazami krystalicznymi [163]. Cztery z nich występują w temperaturze pokojowej. Podczas ogrzewania gips ulega rozkładowi. Rozkładowi towarzyszą dwa efekty endotermiczne związane z procesem dehydratacji, tj. utratą wody krystalizacyjnej, przebiegające następująco [164-165]:



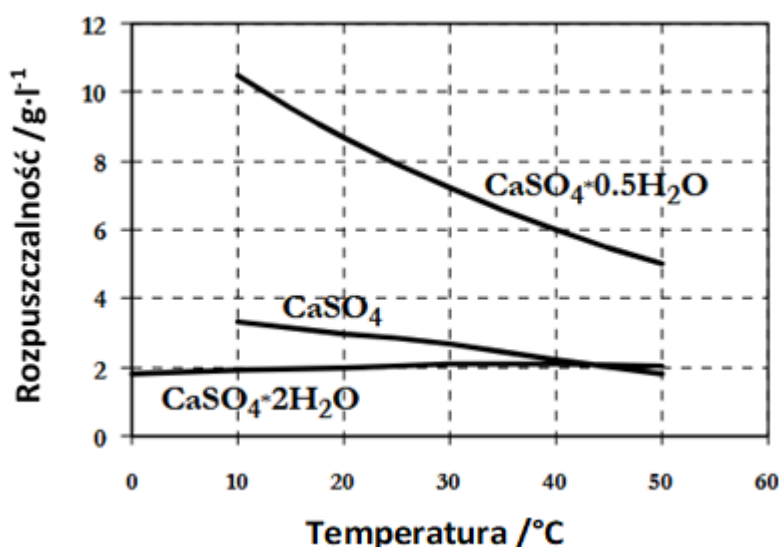
Produktem pierwszej reakcji jest metastabilna faza półwodna (α - i β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, bassanit). Odwodnienie półwodnej fazy kończy się w temperaturze około 200°C . W jego wyniku powstaje rozpuszczalny anhydryt (CaSO_4 III, anhydryt III). Efekt egzotermiczny wynikający z przemiany fazowej CaSO_4 III do CaSO_4 II (nierozpuszczalny anhydryt, anhydryt II) widoczny jest w temperaturze około 400°C . CaSO_4 II jest stabilny w temperaturze $40\text{-}1180^\circ\text{C}$. Piątą fazą jest anhydryt I, który jest chemicznie stabilny tylko w temperaturach powyżej 1180°C [163-164, 166-167].

Poszczególne fazy krystaliczne charakteryzują się różnymi właściwościami. Wybrane właściwości fizykochemiczne faz siarczanu(VI) wapnia zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Struktury krystalograficzne siarczanu(VI) wapnia z wybranymi właściwościami fizykochemicznymi [167].

Wzór chemiczny	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 III	CaSO_4 II
Nazwa	Siarczan(VI) wapnia	Półwodny siarczan(VI) wapnia	Anhydryt III	Anhydryt II
Inna nazwa	Gips	β -hemihydrat, β -gips	Rozpuszczalny anhydryt	Nierozpuszczalny anhydryt
Woda krystalizacyjna, % wag.	20,92	6,21	0,00	0,00
Formy	-	α i β	α -A III i β -A III	A II- s (rozpuszczalny) A II-u (nierozpuszczalny)
Gęstość, g/cm^3	2,31	α : 2,757 β : 2,619	2,580	2,93 2,97
Rozpuszczalność w wodzie w 20°C , g/l	2,05	α -6,70 β - 8,80	α -6,70 β - 8,80	2,70
Stabilność	$<40^\circ\text{C}$	metastabilny	metastabilny	$40\text{-}1180^\circ\text{C}$

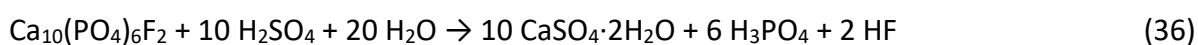
Dwie naturalne formy siarczanu(VI) wapnia są stabilne: dwuwodny siarczan wapnia i bezwodny anhydryt. Poszczególne formy różnią się znacząco rozpuszczalnością i zachowaniem w wodzie (rysunek 8) [168]. Gips rozpuszcza się stosunkowo wolno, a jego rozpuszczalność zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Półwodny siarczan(VI) wapnia rozpuszcza się znacznie szybciej niż dwuwodny siarczan(VI), w trakcie rozpuszczania reaguje z wodą, przekształcając się w dwuwodny gips. Anhydryt charakteryzuje się najmniejszą rozpuszczalnością i rozpuszcza się bardzo wolno. W środowisku wodnym stopniowo ulega przemianom w bardziej uwodnione formy [168-169].



Rysunek 8. Rozpuszczalność różnych form siarczanu(VI) wapnia w zależności od temperatury. Zaadaptowano z: Bundyra-Oracz G., „Wpływ rodzaju siarczanu wapniowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych”, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa, 2006. <https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2006/bundyra-oracz.pdf> [168].

5.3. Fosfogips

Innym produktem ubocznym przemysłu chemicznego zawierającym jako główny składnik siarczan(VI) wapnia jest fosfogips. Fosfogips powstaje podczas produkcji kwasu fosforowego(V) metodą moką w wyniku reakcji surowców fosforonośnych (apatytów, fosforytów) z kwasem siarkowym(VI) zgodnie z reakcją:



W trakcie procesu do roztworu przechodzą również zanieczyszczenia obecne w surowcu, takie jak metale ciężkie, związki glinu, żelaza, magnezu czy krzemionka. Poziom zanieczyszczeń

obecnych w fosfogipsie jest ściśle związany z użytym w procesie surowcem fosforonośnym. Fosfogips zawiera głównie CaSO_4 , ale zazwyczaj jest zanieczyszczony fluorkiem wapnia, fosforanem(V) wapnia, metalami ciężkimi, krzemionką. W produkcie ubocznym z otrzymywania kwasu fosforowego mogą być również obecne naturalnie występujące pierwiastki promieniotwórcze [170-172]. Na każdą tonę wyprodukowanego kwasu fosforowego(V) przypada 4-6 ton fosfogipsu i jest on głównie deponowany na składowiskach [173-174].

6. Charakterystyka wybranych metod analizy termicznej

Analiza termiczna (*thermal analysis*, TA) definiowana jest jako zespół technik, których zasada działania polega na pomiarze zmian wybranych właściwości fizycznych badanej substancji w funkcji czasu lub temperatury, w warunkach kontrolowanego programu temperatury [175]. Podziału technik analizy termicznej można dokonać według różnych kryteriów np. sposobu zmiany temperatury (statyczne, dynamiczne). Inny sposób podziału metod TA, ze względu na wybrany mierzony parametr wraz z przyporządkowanymi im skrótami zestawiono tabeli 10.

Tabela 10. Podział metod analizy termicznej ze względu na wybrany mierzony parametr [165, 175].

Metody analizy termicznej i mierzony parametr
TG, TGA - termogravimetria (<i>thermogravimetric analysis</i>) Zmiana masy
DTA - termiczna analiza różnicowa (<i>differential thermal analysis</i>) Różnica temperatur
DSC, hf-DSC -różnicowa kalorymetria skaningowa typu przepływowego (<i>heatflux differential scanning calorimetry</i>) Swobodny przepływ strumienia ciepła
DSC, pc-DSC różnicowa kalorymetria skaningowa typu kompensacyjnego (<i>power compensation differential scanning calorimetry</i>) Kompensowany przepływ ciepła
EGA - detekcja produktów gazowych (<i>evolved gas analysis</i>) Identyfikacja wydzielającego się gazu
TMA - analiza termomechaniczna (<i>thermomechanical analysis</i>) Deformacja pod wpływem obciążeń

Najczęściej stosowanymi w praktyce technikami są termogravimetria, termiczna analiza różnicowa oraz różnicowa kalorymetria skaningowa.

- I. **Termogravimetria (TG, TGA)** - instrumentalna metoda analityczna dostarczająca informacji ilościowych o zmianach masy (Δm) próbki w funkcji czasu (t) lub temperatury (T) podczas jej ogrzewania, chłodzenia lub utrzymywania w stałej temperaturze.

$$\Delta m = f(t) = f(T)$$

Celem odróżnienia nakładających się na siebie efektów termicznych i dokładnego wyznaczenia temperatury na krzywych TG można rejestrować również ich pierwsze pochodne, a uzyskane krzywe różniczkowe określają szybkość zmiany masy (dm/dt) w postaci różniczkowej krzywej termogravimetrycznej (DTG) [165, 176-178] :

$$dm/dt = f(t) = f(T)$$

- II. **Termiczna analiza różnicowa (DTA)** - instrumentalna metoda analityczna oparta na rejestracji różnicy temperatury (ΔT) między substancją badaną (T_s) i substancją odniesienia (T_R) w funkcji czasu lub temperatury, dla dwóch próbek znajdujących się w identycznych warunkach w środowisku ogrzewanym lub chłodzonym w sposób kontrolowany. Uzyskaną różnicę temperatur rejestruje się w funkcji czasu (t) lub temperatury (T), otrzymując krzywą DTA:

$$\Delta T = f(t) = f(T)$$

Pomiaru różnicy temperatur dokonuje się przy pomocy układu różnicowego termopar. Składa się on z dwóch termoelementów, jeden do pomiaru temperatury próbki badanej (S) i drugi rejestrujący temperaturę próbki odniesienia (R). Próbką odniesienia (R) w termicznej analizie różnicowej jest substancja, która w czasie ogrzewania bądź chłodzenia nie ulega żadnym przemianom. Powszechnie stosowany jest α - Al_2O_3 . Podobnie jak w przypadku termogravimetrii można rejestrować pierwszą pochodną krzywej DTA, a uzyskana krzywa różniczkowa (DDTA) określa zmianę szybkości reakcji w zależności od czasu lub temperatury [94, 165, 179].

$$d(\Delta T)/dt = f(t) = f(T)$$

Otrzymane na krzywej DTA poszczególne piki można opisać charakterystycznymi parametrami związanymi z temperaturą (początek piksu (T_i), ekstrapolowany początek (T_e), maksimum piksu

(Tp), koniec pik (Tf)), kształtem i powierzchnią pik (szerokość (w), wysokość (h), powierzchnia (S), współczynnik kształtu (s)) [94, 165, 175- 176, 179-181].

III. **Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)** - technika pomiarowa, za pomocą której określa się zmiany różnicy strumieni cieplnych do próbki badanej (S) Φ_S i do próbki odniesienia (R), Φ_R , występujące pod wpływem narzuconego tym próbkom reżimu temperaturowego, lub mierzy się różnicę strumieni cieplnych do badanej próbki i próbki odniesienia i zwykle przedstawia jako funkcję temperatury.

$$\Delta \Phi_{SR} = \Phi_S - \Phi_R$$

W wyniku analizy otrzymuje się krzywą DSC, która przedstawia przepływ ciepła wymieniany przez próbkę z otoczeniem na jednostkę czasu w funkcji czasu lub temperatury [94, 165, 181].

$$dH/dt = f(T)$$

Podobnie jak w przypadku krzywej DTA, również krzywą DSC można opisać za pomocą charakterystycznych parametrów. Podczas analizy rejestrowane są efekty w postaci odcinków quasi-liniowych, stopni oraz efektów endo/egzotermicznych. Każdemu zarejestrowanemu efektowi termicznemu można przyporządkować kilka charakterystycznych punktów tj.: temperaturę początku efektu (T_{onset}), temperaturę punktu ekstremalnego (T_{max}), temperaturę końca efektu termicznego (T_{enset}). Można wyznaczyć również powierzchnię pik odpowiadającego intensywności danego efektu termicznego. Powierzchnia pik jest proporcjonalna do ilości ciepła wymienionego (ΔH) przez próbkę z otoczeniem, natomiast jego kształt determinowany jest kinetyką procesu.

Podczas analizy termicznej można zaobserwować towarzyszące zmianom temperatury przemiany fizyczne i reakcje chemiczne. W tabeli 11 zestawiono przykładowe przemiany i reakcje możliwe do badania za pomocą metod analizy termicznej.

Tabela 11. Przykładowe przemiany fizyczne i reakcje chemiczne możliwe do badania za pomocą metod analizy termicznej [94, 175].

EFEKT TERMICZNY	ZMIANA MASY	BEZ ZMIANY MASY
Endotermiczny	Parowanie Sublimacja Desorpcja Dehydratacja lub desolvatacja Rozkład Reakcje ciało stałe-ciało stałe Reakcje ciało stałe-ciecz Reakcje ciało stałe-gaz Reakcje redoks	Przemiana krystaliczna Przemiana szklista Topnienie
Egzotermiczny	Adsorpcja lub absorpcja Rozkład Reakcje ciało stałe-ciało stałe Reakcje ciało stałe-ciecz Reakcje ciało stałe-gaz Reakcje redoks	Przemiana krystaliczna Krystalizacja

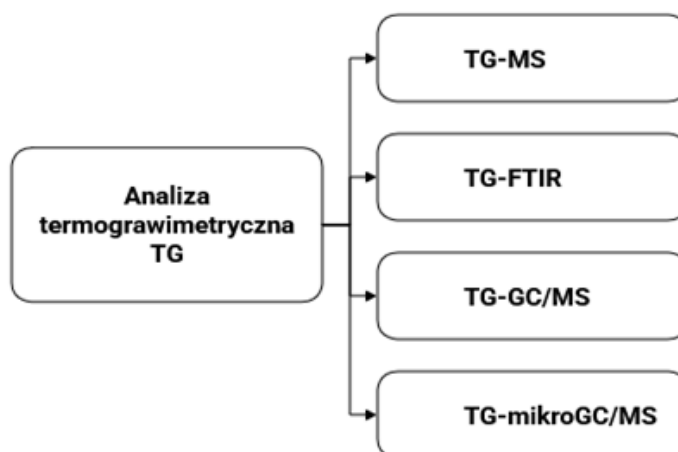
Analizowanym próbkom w zależności od występującej przemiany lub reakcji chemicznej może towarzyszyć określony efekt termiczny i zmiana masy. W przypadku zajścia procesów, którym towarzyszy efekt egzotermiczny (uwolnienie energii cieplnej) lub efektu endotermicznego (pobór energii cieplnej z zewnątrz) jest on widoczny zarówno na krzywej DTA, jak i DSC. Natomiast obserwowana przemiana może być niewidoczna na krzywej TG w postaci zmiany masy [94, 165].

Zastosowanie pojedynczej techniki dostarcza ograniczonych informacji o zachowaniu układu, stąd zwykle łączy się odmienne metody, nie tylko w obszarze różnych technik termoanalitycznych, ale również z innymi technikami instrumentalnymi. W wyniku połączenia różnych technik uzyskuje się pełniejszy obraz zachodzących przemian. Stosowane w analizie typy połączonych technik pomiarowych to:

- techniki jednoczesne - obejmują badanie próbki w tym samym czasie, dwoma lub większą liczbą technik pomiarowych, np. równoczesna analiza DTA-TG, DSC-TG;
- jednoczesne techniki sprzężone - obejmują badanie próbki za pomocą dwóch lub większej ilości technik instrumentalnych działających niezależnie, przy czym oba aparaty połączone są „łącznikiem” np. sprzężenie analizy TG ze spektrometrią mas (MS);

- techniki jednoczesne współdziałające nieciągłe - obejmują badanie próbki za pomocą dwu lub więcej sprzężonych technik badawczych, gdy pobieranie substancji do badań dla drugiej z technik lub sam pomiar odbywają się w sposób nieciągły. Przykładem jest DTA i chromatografia gazowa. Do analizy chromatograficznej pobiera się odpowiednie porcje lotnych produktów reakcji, wydzielających się z badanej próbki, która jest umieszczona w aparaturze do pierwszej z wymienionych metod [165].

W praktyce często „sprzęga się” termogravimetrię z inną techniką umożliwiającą identyfikację czy ilościowe oznaczenie produktów gazowych. Najczęściej TG łączy się ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektrometrią mas (MS), z chromatografią gazową i spektrometrią mas (GC-MS) czy też mikrochromatografią gazową i (opcjonalnie) ze spektrometrią mas MikroGC/(/MS) (rysunek 9). Korzyści wynikające ze sprzężenia poszczególnych metod zestawiono w tabeli 12 [182].



Rysunek 9. Techniki instrumentalne najczęściej łączone z termogravimetrią.

Połączenie TGA ze spektrometrem masowym (MS) lub spektrometrem w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) pozwala na badanie in-situ charakteru produktów gazowych powstających w TGA. Gdy powstaje kilka związków, MS lub FTIR mogą umożliwić obserwację ich zmian ich stężeń w czasie. Podejście takie jest ważnym elementem działań w kierunku ustalenia mechanizmu i ścieżki rozkładu [182].

Tabela 12. Korzyści wynikające z zastosowania sprzężonych metod analizy termogravimetrycznej [182].

Metoda	Cecha	Korzyści
TGA-MS	Wysoka czułość w połączeniu z bardzo szybkim pomiarem	Możliwość wykrywania bardzo małych ilości substancji. Idealne rozwiązanie do charakterystyki online wszystkich rodzajów związków lotnych.
TGA-FTIR	Wysoka specyficzność chemiczna i szybki pomiar	Charakteryzuje substancje poprzez identyfikację ich grup funkcyjnych. Idealny do pomiaru online substancji wykazujących średnią lub silną absorpcję w zakresie podczerwieni.
TGA-GC/MS	Wysoka czułość w połączeniu z doskonałą separacją	Określenie składu molekularnego i możliwość pozyskania informacji dotyczących struktury molekularnej próbki.

6.1. Zastosowanie metod analizy termicznej

Ze względu na szerokie spektrum możliwości badawczych, metody analizy termicznej znalazły zastosowanie w nauce, a także praktyce przemysłowej. Przegląd właściwości jakie mogą być badane z zastosowaniem metod DSC, DTA i TGA zestawiono w tabeli 13 [94, 182]. Dostępne doniesienia literaturowe dotyczą między innymi przemysłu farmaceutycznego [183-185], metalurgicznego [186-187] oraz spożywczego [188-189].

Tabela 13. Przegląd zastosowań metod DSC, DTA i TGA do badania określonych właściwości [94, 182].

Właściwość, zastosowania	DSC	DTA	TGA
Pojemność cieplna właściwa	•••	•	
Zmiany entalpii, entalpia przemiany	•••	•	
Entalpia topnienia, krystaliczność	•••	•	
Temperatura topnienia, zachowanie podczas topnienia	•••	•	
Oznaczanie czystości związków krystalicznych niepolimerowych	•••		•••
Zachowanie krystalizacyjne, przechłodzenie	•••	•	
Parowanie, sublimacja, desorpcja	•••	•	•••
Przejścia ciało stałe - ciało stałe, polimorfizm	•••	•••	
Przejście szkliste, mięknienie amorficzne	•••	•	
Rozkład termiczny, piroliza, depolimeryzacja, degradacja	•	•	•••
Stabilność temperaturowa	•	•	•••
Reakcje chemiczne, np. polimeryzacja	•••	•	•
Badanie kinetyki reakcji i kinetyki stosowanej (prognozy)	•••	•	•••
Degradacja oksydacyjna, stabilność oksydacyjna	•••	•••	•••
Analiza składu	•••		•••
Porównanie różnych partii produktów	•••	•	•••

•••najodpowiedniejsza •mniej odpowiednia

6.1.1. Analiza termiczna w przemyśle nawozowym

Analiza termiczna zajmuje szczególne miejsce w badaniach na potrzeby azotowego przemysłu nawozowego. Technika ta znajduje ważne zastosowania w badaniach zróżnicowanych formuł nawozowych na bazie azotanu(V) amonu. Jest wartościowym narzędziem wstępnej, laboratoryjnej oceny wpływu różnych dodatków na przemiany fazowe i stabilność termiczną azotanu(V) amonu, o czym wspomniano już w innej części pracy. Badania takie wraz z oceną wpływu zastosowanego dodatku na właściwości użytkowe otrzymanego produktu pozwalają na wybór najkorzystniejszej formulacji i są dobrą podstawą dla dalszego skalowania technologii jej wytwarzania. Należy jednak mieć na uwadze, że azotan(V) amonu to związek, w przypadku którego przebieg rozkładu termicznego zależy od wielu czynników. Doniesienia literaturowe wskazują, że na stabilność AN wpływa intensywność przepływu gazu oraz atmosfera, w której wykonywany jest pomiar oraz inne czynniki zewnętrzne [190].

Na wynik pomiaru termooanalitycznego ma wpływ również zastosowana aparatura, jej konstrukcja, rodzaj użytych tygli pomiarowych oraz sposób prowadzenia eksperymentu [179, 190 - 191]. Dlatego, fundamentalnym warunkiem zachowania rzetelności metodycznej pomiarów porównawczych wpływu poszczególnych dodatków konieczne jest stosowanie tej samej metodyki, parametrów pomiarowych i aparatury.

Znane są doniesienia literaturowe [194-200] o wykorzystaniu metod analizy termicznej w badaniach kinetyki rozkładu zarówno czystego azotanu(V) amonu, jak i w obecności AN domieszkowanego różnymi substancjami (dodatkami). Badania termooanalityczne materiałów energetycznych są ważne nie tylko dla zrozumienia kinetyki ich rozkładu termicznego, ale także dla oceny wpływu ich rozkładu na potencjalne zagrożenia związane z obrotem tymi substancjami. W dziedzinie kinetyki przemian w fazie stałej większość takich pomiarów przeprowadza się przy użyciu metod eksperymentalnych, takich jak analiza termogravimetryczna (TGA) i różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Międzynarodowa Konfederacja ds. Analizy Termicznej i Kalorymetrii (ICTAC) wydała zalecenia dotyczące analizy kinetycznej takich danych. Jedno z kluczowych zaleceń ICTAC sprowadza się na wykorzystaniu modeli w przypadku złożonych procesów (reakcje następcze, równoległe i ich kombinacje), a w przypadku prostych procesów jednoetapowych odstąpienie od arbitralnego stosowania jakichkolwiek modeli i wykorzystanie tzw. metod bezmodelowych (model-free methods) i wykonanie serii pomiarów termooanalitycznych przy kilku (co najmniej 3 a optymalnie co najmniej 5) narostach temperatury [192-193]. Otrzymane dane termooanalityczne umożliwiają uzyskanie informacji o zmianach energii aktywacji, modelu reakcji oraz współczynnika przedwykładniczym wraz ze stopniem konwersji. Szczegóły dotyczące badań kinetyki ciała stałego oraz metod wykorzystywanych do tego celu omówiono w kolejnym rozdziale.

Kinetyka rozkładu AN w fazie stałej oraz AN wraz z dodatkami z wykorzystaniem różnych metod izokonwersyjnych i warunków eksperymentalnych była przedmiotem szeregu badań [194 - 200]. Wyznaczona przez różnych badaczy wartość energii aktywacji (E_a) rozkładu azotanu(V) amonu waha się w przedziale od około 90 do około 210 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [196]. Kinetyka rozkładu termicznego AN zależy od kilku czynników, w tym temperatury, ciśnienia, warunków obróbki termicznej (izotermiczne lub nieizotermiczne) czy rodzaju substancji obecnych w układzie z AN [88]. Publikowane badania skupiające się na ocenie wpływu różnych

modyfikatorów AN dotyczą głównie związków o charakterze katalizującym rozkład termiczny azotanu(V) amonu, których celem jest obniżenie energii aktywacji tego procesu [197-198].

W nawozach na bazie AN najbardziej pożądane są dodatki, które wykazują charakter inhibitujący rozkład AN albo związki obojętne. Niewątpliwie takimi dodatkami są węglany, między innymi dolomit [104, 115], który jako składnik saletrzaków stosowany jest powszechnie od wielu lat. Badania zmian wartości energii aktywacji E_a w miarę postępu reakcji rozkładu AN w obecności wapienia czy dolomitu prowadzone przez Kaljavee pokazały złożony charakter rozkładu AN w układzie z węglanami. Początkowo tworzą się azotany(V) wapnia i magnezu (I etap), które następnie ulegają rozkładowi (II etap). W przypadku czystego AN energia aktywacji przy stopniu konwersji $0,1 < \alpha < 0,9$ mieści się w zakresie od 92,4 do 106,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. W przypadku mieszanek AN z wapieniem i dolomitem wartość energii aktywacji w tym samym zakresie zmienia się w większym stopniu, niż w przypadku czystego AN - w zależności od rodzaju wapienia lub dolomitu. Dla I etapu (rozkład i interakcje AN z dodatkami wapienia i dolomitu) E_a wynosi od 30,2 do 172,4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a w etapie II (rozkład azotanów Mg i Ca) od 59,7 do 292,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wyniki tych badań wskazują, że ani rozkład AN, ani interakcje w mieszkach AN z dodatkami wapienia lub dolomitu nie przebiegają według prostego, ale złożonego mechanizmu reakcji, obejmującego etapy zarówno o niższej, jak i wyższej energii aktywacji w porównaniu z rozkładem czystego AN.

Innym popularnie stosowanym dodatkiem do nawozów saletranych jest mączka anhydrytowa (CaSO_4). W przeciwieństwie do CaCO_3 , który jest silnym inhibitorem, siarczan(VI) wapnia częściej klasyfikowany jest jako substancja obojętna (inert) w mieszaninach z azotanem(V) amonu niż inhibitor [94]. Ta klasyfikacja wynika z fundamentalnych różnic w mechanizmach zachodzących reakcji chemicznych i zdolności do stabilizacji rozkładu AN [117].

Literatura dotycząca wpływu modyfikacji AN polihalitem na przebieg procesów termochemicznych jest nadzwyczaj skromna. Uzasadnionym jest twierdzenie, że zagadnienie to jest bardzo słabo poznane, a literatura tematu w zasadzie nie obejmuje pozycji prezentujących wyniki systematycznych badań jemu poświęconych. Przedmiotowa praca jest próbą wypełnienia tej luki i ma na celu pozyskanie i pogłębienie wiedzy o fundamentalnych przemianach AN w obecności polihalitu oraz próbą opisu kinetyki i wyznaczenia empirycznego równania kinetycznego opisującego wzmiankowane przemiany.

7. Kinetyka reakcji chemicznych w fazie stałej

Analiza kinetyki reakcji w fazie stałej jest kluczowa w badaniach materiałowych, inżynierii chemicznej, ceramice i wielu innych dziedzinach. Pozwala przewidywać stabilność materiałów, optymalizować procesy syntezy i wytwarzania (np. spiekanie, wypalanie ceramiki, rozkład paliw stałych) szeregu substancji i produktów oraz określać warunki przechowywania substancji wrażliwych na rozkład termiczny.

Trwałość wiązań w sieci krystalicznej jest fundamentalnym czynnikiem determinującym specyfikę reakcji w fazie stałej, w tym rozkładu termicznego. W przeciwieństwie do cieczy i gazów, gdzie drobiny swobodnie się poruszają, ruchliwość cząsteczek czy jonów w ciele stałym jest ograniczona w sposób istotny. Sztywność i trwałość sieci krystalicznej (czyli silne wiązania między atomami/ionami/cząsteczkami) są pierwotną przyczyną znacznego ograniczenia ruchliwości drobin. W konsekwencji w ciele stałym w sposób szczególny ujawniają się opory dyfuzyjne reagentów czy produktów reakcji a ponadto na przebieg procesów oddziałują ograniczenia transportu ciepła. Sprawia to, że przemiany fizykochemiczne zachodzą w pierwszej kolejności na powierzchni kontaktu, w obszarach zdefektowania sieci krystalicznej a ze względu na opory dyfuzji masy i ciepła przez sieć krystaliczną, szybkość procesów w fazie stałej jest relatywnie niska. Zwłaszcza procesy rozkładu termicznego, charakteryzują się specyfiką wynikającą z morfologii i porowatości ziaren oraz stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej, gdyż w sposób istotny determinują one procesy transportu masy i ciepła w ciele stałym. Równie kluczowe znaczenie dla kinetyki przemian w ciele stałym mają dyslokacje czy granice ziaren, ponieważ stanowią preferowane ścieżki dla dyfuzji i miejsca o podwyższonej reaktywności. W oczywisty sposób temperatura ma fundamentalny wpływ na szybkość reakcji (zgodnie z równaniem Arrheniusa) oraz na szybkość procesów dyfuzyjnych w ciele stałym. Przemianom fizykochemicznym i fazowym w ciele stałym zwykle towarzyszą zmiany struktury krystalicznej, co z kolei wpływa na przebieg procesów następczych. Należy zatem zaznaczyć, że reaktywność ciała stałego determinowana jest trwałością wiązań struktury krystalicznej, a relatywnie wysoka energia aktywacji i zazwyczaj wysoka temperatura rozkładu są jej bezpośrednimi konsekwencjami.

Na kinetykę reakcji w ciele stałym wpływ ma zatem szereg czynników, przez co dokładny opis procesów i etapów cząstkowych jest stosunkowo trudny. Z tego względu do opisu kinetyki

reakcji w ciele stałym wykorzystuje się ogólne równanie kinetyczne będące funkcją temperatury (T), stopnia przemiany (α) przyjmującego wartość w przedziale $\langle 0,1 \rangle$ oraz ciśnienia (p), przy czym dla reakcji biegnących pod stałym ciśnieniem (zwykle atmosferycznym) wpływ ciśnienia jest pomijany [201], a szybkość reakcji można opisać równaniem (37):

$$r = k(T) * f(\alpha) \quad (37)$$

gdzie:

r – szybkość reakcji,

k(T) – stała szybkości reakcji,

f(α) – funkcja odpowiadająca modelowi (o charakterze empirycznym lub półempirycznym) reakcji.

Uwzględniając arrheniusowską zależność stałej szybkości reakcji od temperatury równanie (37) przyjmuje postać:

$$r = \frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_\alpha}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (38)$$

gdzie:

A – czynnik przedeksponencjalny (częstości), s^{-1}

E_α – energia aktywacji odpowiadająca danemu stopniowi przemiany (kluczowy parametr związany z trwałością wiązań), $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

T – temperatura, K

τ – czas, s

R – stała gazowa, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

α – stopień przemiany (lub stopień konwersji) wyrażony równaniem (39):

$$\alpha = \frac{m_p - m_\tau}{m_p - m_k} \quad (39)$$

m_p – początkowa masa próbki tj. dla $\tau=0$,

m_τ – masa próbki po czasie τ ,

m_k – końcowa masa próbki.

Dla procesów obróbki cieplnej próbek realizowanych przy stałym narościę temperatury, równanie (38) przekształca się do następującej postaci:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_\alpha}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (40)$$

gdzie:

$\beta = \frac{dT}{d\tau}$ – tempo narostu temperatury, $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$

7.1. Kinetic triplet w opisie kinetyki przemian ciała stałego

Jak już zaznaczono ze względu na wpływ szeregu czynników zarówno o charakterze fizycznym jak i chemicznym kinetyki przemian zachodzących w fazie stałej (np. rozkład termiczny, utlenianie, piroliza, krystalizacja) jest bardziej złożony niż w przypadku cieczy czy gazów. Jest to spowodowane przede wszystkim tym, że reakcje przebiegają zwykle na granicy faz, przy silnym wpływie dyfuzji masy i transportu ciepła a ponadto towarzyszy im zmiana struktury i powierzchni reagenta. Dlatego, w odróżnieniu od reakcji biegnących w cieczach i gazach określenie jednego czy dwóch parametrów (np. jedynie energii aktywacji E_a i czynnika częstości A) nie wystarcza dla pełnego opisu kinetyki przemian ciał stałych. Kompletny opis kinetyki takich procesów wymaga (poza wymienionymi) także określenia postaci funkcji możliwie rzetelnie opisującej mechanizm reakcji w zależności od stopnia przemiany $f(\alpha)$.

Zatem w przypadku przemian ciał stałych pełen opis ich kinetyki wymaga określenia tzw. *Kinetic triplet* tj. $E_a(\alpha)$, $A(\alpha)$ oraz $f(\alpha)$, co pozwala w sposób kompletny opisać mechanizm i szybkość procesu, niezależnie od warunków eksperymentalnych (np. tempa ogrzewania). Techniki analizy termicznej umożliwiają wyznaczenie *kinetic triplet*. Do określania energii aktywacji $E_a(\alpha)$ stosowanych jest kilka podejść, które podzielić można na dwie zasadnicze grupy: metody bezmodelowe (*model-free methods* - MFM) oraz metody oparte na założonym modelu (*model-based methods* - MBM). Według zaleceń Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej i Kalorymetrii (ICTAC) przewagą MFM jest większa niezawodność zwłaszcza przy badaniu złożonych procesów obejmujących przemiany równoległe i następcze, co jest konsekwencją braku jakichkolwiek arbitralnych założeń wejściowych jak w przypadku MBM [193]. W badaniach kinetycznych, do określenia $E_a(\alpha)$, stosuje się zatem głównie izokonwersyjne MFM (*isoconversional model-free methods* – iso-MFM) [202].

Metody iso-MFM są podejściem do analizy kinetyki procesów w ciałach stałych, które nie wymagają przyjęcia konkretnego modelu reakcji $f(\alpha)$. Opierają się one natomiast na założeniu, że dla danego stopnia przemiany (α) szybkość reakcji zależy jedynie od temperatury, a nie od „historii cieplnej” próbki. Innymi słowy - na bazie analizy, jak zmienia się temperatura, przy której osiągnany jest dany stopień konwersji α , przy zróżnicowanym tempie zwiększania temperatury (β), można wyznaczyć energię aktywacji bez znajomości mechanizmu reakcji.

Metody iso-MFM wymagają zatem przeprowadzenia serii pomiarów w trybie termoprogramowanym przy zróżnicowanych, lecz ustalonych narostach temperatury i określeniu temperatur T_α przy jakich uzyskuje się określone stopnie przemiany α .

7.1.1. Energia aktywacji w funkcji stopnia przemiany ciała stałego

Istota tych metod tkwi zatem w arrheniusowskim członie równania kinetycznego (40) i jego przekształceniu przy ustalonym stopniu konwersji α lecz osiąganym przy zróżnicowanych szybkościach ogrzewania β . Przekształcenie to polega na obustronnym całkowaniu i następnym zlogarytmowaniu równania (40). W literaturze opisano szereg metod iso-MFM, które zestawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Zestawienie najczęściej stosowanych metod iso-MFM i odpowiadających im równań.

Kissinger-Akahira-Sunrose	KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT}$
Ozawa-Flynn-Wall	OFW	$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\frac{E_\alpha}{RT}$
Starink	STR	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 0.312 - 1.0008\frac{E_\alpha}{RT}$
Friedman	FDM	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT}$
Vyazovkin	VKN	$\Omega(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_i}$ $I(E_\alpha, T_\alpha) = \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT = \frac{E_\alpha}{R} P(x)$

Obecność w powyższych równaniach funkcji $g(\alpha)$ (będącej całką funkcji $f(\alpha)$) wynika z konieczności przekształcenia równania (41) (celem finalnego uzyskania liniowej zależności od T^{-1}) będącego przekształceniem równania kinetycznego (40).

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{R \cdot T}\right) dT \quad (41)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^{T_\alpha} \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{R \cdot T}\right) dT \quad (42)$$

Prawa strona równania (42) obejmuje całkę wykładniczej funkcji temperatury (tzw. całki temperaturowej (*temperature integral*)) i to właśnie ta całka stanowi kluczowy element analiz

w metodach iso-MFM. Całki tej nie można rozwiązać w sposób analityczny, dlatego stosuje się różne przybliżenia, co sprawia, że [203-205]:

- 1) metod iso-MFM jest kilka a nie jedna,
- 2) wspomniane zróżnicowane pod względem matematycznym przybliżonych rozwiązań całki są źródłem różnic między poszczególnymi metodami iso-MFM.

W świetle powyższego, metody KAS, OFW, STR (i inne [206]) różnią się jedynie postacią matematycznego przybliżenia całki. Zatem ich wspólne zastosowanie ma głównie charakter wzajemnej weryfikacji i oceny spójności wyników. We wszystkich z tych metod, wyznaczenie E_a opiera się na analizie statystycznej punktów pomiarowych i wyliczeniu E_a ze współczynnika kierunkowego funkcji liniowej o najlepszym dopasowaniu do danych eksperymentalnych.

Natomiast radykalnie odmienny charakter ma metoda Vyazovkina. Jest ona szczególnie wartościowa w wyznaczaniu parametrów kinetycznych, gdyż nie stanowi ona kolejnego, alternatywnego przybliżenia całki, ale jej istotą jest bardziej zaawansowane podejście obliczeniowe w ramach dynamicznej metody izokonwersyjnej. Eliminuje ono część fundamentalnie niezbędnych uproszczeń metod liniowych (takich jak KAS, OFW czy STR) [207]. Metodą Vyazovkina (VKN), E_a określa się bowiem na drodze numerycznego wyznaczenia minimum funkcji $\Omega(E_\alpha)$ dla każdego α przy użyciu oprogramowania komputerowego np. [208-209].

Metoda Vyazovkina stanowi nieliniowe rozwinięcie iso-MFM i pozwala dokładniej wyznaczyć E_a na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych przy szeregu zróżnicowanych szybkościach nagrzewania próbki. Jej główny atut polega na tym, że nie wymaga linearyzacji równania kinetycznego ani żadnego przybliżenia całki Arrheniusa. Zamiast tego wykorzystuje numeryczne dopasowanie funkcji i minimalizację różnic między przebiegami eksperymentalnymi a teoretycznymi dla różnych prędkości ogrzewania [210]. W efekcie użycia aparatu VKZ:

1. wyznaczyć można wartości E_a w funkcji α z większą dokładnością (E_α) - ponieważ metoda nie bazuje na uproszczonych logarytmicznych zależnościach, które wprowadzają błędy systematyczne.
2. umożliwia analizę zmienności E_a w funkcji stopnia przereagowania (α) z większą precyzją, co pozwala zidentyfikować ewentualną zmianę mechanizmu w trakcie procesu.

3. zmniejszyć wpływ „szumów” eksperymentalnych, gdyż komputerowe analizy numeryczne umożliwiają obliczenia nie tylko na punktowych wartościach temperatury odpowiadających konkretnym α , lecz na całych przebiegach termicznych i uwzględnieniu wszystkich punktów pomiarowych.
4. umożliwia obiektywne porównanie z wynikami metod konwencjonalnych (KAS, OFW) - jeśli obserwowane trendy zmian E_a nie odbiegają od siebie w sposób istotny, ułatwia identyfikację finalnego modelu izokonwersyjnego; jeśli się różnią, może to wskazywać na złożoność mechanizmu reakcji.

Reasumując, metody izokonwersyjne pozwalają przede wszystkim na określenie zmian energii aktywacji (E_a) w funkcji stopnia konwersji α . Dzięki temu można:

- określić, czy energia aktywacji zmienia się w stopniu niewielkim tzn. jest w przybliżeniu stała, co może świadczyć o prostej, jednorodnej przemianie (proces jednoetapowy), czy zmienia się wraz z α w sposób istotny (proces wieloetapowy),
- dobrać (w kolejnym kroku) właściwą funkcję mechanizmu reakcji $f(\alpha)$ i czynnik A ,
- w rezultacie otrzymać pełen *kinetic triplet* (E_a , A , $f(\alpha)$) w sposób wiarygodny i wolny od arbitralnych założeń pierwotnych.

7.1.2. Opis mechanizmu przemian ciała stałego

W analizie kinetyki nieizotermicznych procesów stosowanie różnych metod izokonwersyjnych, np. KAS, OFW, pozwala na wzajemną weryfikację energii aktywacji (E_a) uzyskanej przy różnych przybliżeniach całki temperaturowej. Jednak przydatność metod liniowych może być niska, zwłaszcza gdy E_a zmienia się wraz z α co świadczyć może o zmienności mechanizmu procesu wraz z jego postępem. W takich przypadkach metoda Vyazovkina - będąca nieliniową izokonwersyjną metodą numerycznej integracji wraz z minimalizacją błędu między przebiegami uzyskanymi przy różnych szybkościach nagrzewania [211] - daje bardziej wiarygodne zależności $E_a(\alpha)$ [212]. Według autora metody VKZ jest szczególnie użyteczna w procesach, w których E_a istotnie zależy od α , co przekracza możliwości dokładnego uchwycenia innymi technikami obliczeniowymi [213]. Niezależnie od rodzaju metody iso-MFM w jej wyniku uzyskuje się zależności $E_a(\alpha)$ i $A(\alpha)$, które jedynie w pewnym stopniu odzwierciedlają zmiany mechanizmu reakcji w trakcie procesu (np. inicjacja, propagacja, dyfuzja, ubytek powierzchni reakcyjnej). Jednak same $E_a(\alpha)$ i $A(\alpha)$ nie definiują

jednoznacznie mechanizmu reakcji - są natomiast punktem wyjścia do jego identyfikacji. Ustalenie modelu kinetycznego polega na znalezieniu funkcji $f(\alpha)$ (lub jej postaci całkowitej $g(\alpha)$), która najlepiej opisuje doświadczalne dane i jest zgodna z otrzymanymi wartościami $E_a(\alpha)$ i $A(\alpha)$.

Z literatury znanych jest szereg teoretycznych modeli reakcji w fazie stałej, zgrupowanych w kilka kategorii (Tabela 15) odzwierciedlających dominujące etapy cząstkowe zachodzące w trakcie przemian w ciele stałym tj. reakcje powierzchniowe, rozkład, dyfuzja czy krystalizacja i zarodkowanie [214-215].

Ze względu na złożoność, rzetelny opis procesów fizykochemicznych zachodzących w ciałach stałych wymaga wieloaspektowej analizy zjawisk. Jej owocem jest bogaty aparat matematyczny wiążący mechanizm procesu ze stopniem przemiany. Matematyczna strona wymienionych modeli szczegółowo omówiona jest w przeglądowej pracy Khawam'a et al. [217]. Celem wskazania właściwej postaci funkcji $f(\alpha)$, konieczne jest przeprowadzenie serii eksperymentów z różnymi prędkościami wzrostu temperatury, gdyż możliwym jest, że szereg mechanizmów może odpowiadać danym uzyskanym przy jednej prędkości wzrostu temperatury. Zgodność ta może być jedynie pozorna, co weryfikowane jest poprzez badanie tej samej próbki przy innych narostach temperatury. Jeżeli także w kolejnych eksperymentach dana funkcja $f(\alpha)$ dopasowana jest do opisu także kolejnych danych to jest to podstawą do twierdzenia, że mechanizm reakcji odpowiadający tej funkcji jest matematycznie adekwatny do pakietu danych eksperymentalnych.

W praktyce, omawiana kwestia sprowadza się do wskazania (po wyznaczeniu zależności E_a od α , A oraz funkcji $f(\alpha)$) o najlepszym dopasowaniu do eksperymentalnych danych kinetycznych (np. profilu parametrów fizycznych (masa, temperatura) w czasie). Klasycznym problemem dotyczącym metod opartych o dopasowanie funkcji matematycznych do danych eksperymentalnych jest tzw. *overfitting* tzn. ryzyko przeinterpretowania danych, gdzie dopasowanie funkcji do danych eksperymentalnych jest wysokie lecz sens fizyczny modelu dobrze pasującego do wyników eksperymentu jest niski [218]. Może być to problematyczne w sytuacjach, gdy wyniki kinetyczne są później wykorzystywane do prognozowania zachowania materiału w warunkach innych niż badane (np. operowanie AN w skali przemysłowej).

Tabela 15. Wzory kinetyczne dla różnych modeli reakcji w stanie stałym [216].

Modele kinetyczne	Forma różniczkowa $^a f(\alpha) = \frac{1}{k} \frac{d\alpha}{dt}$	Forma całkowa $g(\alpha) = kt$
Zarodkowania		
Prawo potęgowe (P2)	$2\alpha^{(1/2)}$	$\alpha^{(1/2)}$
Prawo potęgowe (P3)	$3\alpha^{(2/3)}$	$\alpha^{(1/3)}$
Prawo potęgowe (P4)	$4\alpha^{(3/4)}$	$\alpha^{(1/4)}$
Avramiego-Eroffeva (A2)	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avramiego-Eroffeva (A3)	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avramiego-Eroffeva (A4)	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Prouta-Tompkinsa	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$
Geometrycznego kurczenia		
Reakcja na 2-wymiarowej granicy faz (R2)	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
Reakcja na 3-wymiarowej granicy faz (R3)	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Dyfuzyjne		
1-wymiarowa dyfuzja (D1)	$1/2\alpha$	α^2
2-wymiarowa dyfuzja (D2)	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$[(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)] + \alpha$
3-wymiarowa dyfuzja (Jandera) (D3)	$3(1 - \alpha)^{2/3} / 2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
3-wymiarowa dyfuzja Ginstlinga-Brounshteina (D4)	$(3/2)((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)$	$1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Rzędu reakcji		
0- rzędowa (F0/R1)	1	α
1- rzędowa (F1)	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
2- rzędowa (F2)	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
3- rzędowa (F3)	$(1 - \alpha)^3$	$0,5((1 - \alpha)^{-2} - 1)$

^a W niektórych źródłach $f(\alpha)$ i $g(\alpha)$ mają przeciwne przyporządkowania.

7.1.3. Model Šestáka-Berggrena – zalety i ograniczenia

Mnogość modeli kinetycznych sprawia, że istnieje wiele kombinacji równań, które wymagają oceny zgodności dopasowania do danych eksperymentalnych. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie uogólnionego równania Šestáka-Berggrena [219]. Wyraża ono ogólny model empiryczny (43), a dzięki temu, że może być przekształcone w szereg innych, prostszych równań wykorzystuje się do wskazania, który mechanizm jest dominującym w analizowanym procesie termicznym [220-221].

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (43)$$

W równaniu tym wyróżnić można 3 czony: α^m odzwierciedla wpływ już przereagowanego obszaru czy też produktów na szybkość procesu, co można przypisać efektom autokatalitycznym lub reakjom indukowanym przez produkty reakcji, człon $(1-\alpha)^n$ uwzględnia udział i dostępność materiału surowego, a tym samym wpływ dostępności reagującego substratu na kinetykę procesu, natomiast człon $[-\ln(1-\alpha)]^p$ wiązany jest z hamowaniem szybkości reakcji, np. dyfuzją lub przemianami fazowymi [222]. Równanie Šesták-Berggrena w opisie kinetyki procesów zachodzących w ciele stałym ma swoje wady i ograniczenia. Przede wszystkim model ten jest empiryczny i stochastyczny, co wiąże się z brakiem jednoznacznej fizykochemicznej interpretacji parametrów modelu. Równanie to nie wynika z geometrycznych i kinetycznych założeń teorii procesów w ciele stałym, jego dopasowanie do danych eksperymentalnych ma źródło w aspektach statystyki matematycznej a nie mechanizmu reakcji. Stąd interpretacja fizycznego znaczenia wykładników tego równania może być problematyczna, gdyż zwykle są one wyrażone liczbami niecałkowitymi, które przyjmują wartości dodatnie jak i ujemne. Ponadto model jest trójparametrowy, co choć upraszcza zastosowanie, może być niewystarczające do pełnego uchwycenia złożoności kinetyki procesów przebiegających w ciele stałym. Krytyka modelu pojawia się także w kontekście jego oryginalności i szerokiego stosowania, jako że jest pytanie o jego mechanistyczne podstawy [223-224]. Wykazano, że równanie klasyczne, trójczłonowe równanie Šesták-Berggrena (43) można zredukować do formy dwuczłonowej (44) [225], która znajduje szerokie zastosowanie w badaniach przemian ciał stałych.

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (44)$$

Z powodów opisanych powyżej, model Šesták-Berggren'a jest szczególnie podatny na ryzyko *overfittingu* danych. Wykładniki omawianego równania mogą przyjmować zróżnicowane wartości, co sprawia że ma ono charakter uniwersalny (empiryczny), który może przyjmować bardzo wiele kształtów przebiegu reakcji dzięki trzem niezależnym parametrom (m, n, p), a w wersji uproszczonej (m i n). Zatem model Šesták-Berggren'a obejmuje ogromny zbiór funkcji przebiegu reakcji $f(\alpha)$ – co sprawia, że przy dobraniu odpowiednich parametrów można imitować niemal każdy model kinetyczny.

Uniwersalny charakter równania Šesták–Berggren'a stanowi zarówno jego zaletę jak i wadę. Dla minimalizacji ryzyka wystąpienia sytuacji dobrego dopasowania modelu do danych eksperymentalnych lecz braku sensu fizycznego takiego modelu stosować interpretację zaleca się weryfikację poprzez badania fizykochemiczne produktów reakcji np. XRD, SEM, identyfikację produktów reakcji i walidację modelu przy zróżnicowanym w szerokim zakresie naroście temperaturowym [193, 226].

8. Cel i zakres pracy

Głównym celem badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej jest ocena wpływu wybranych dodatków (polihalitu lub gipsu z odsiarczania) na bezpieczeństwo w operowaniu preparatami nawozowymi na bazie azotanu(V) amonu z wykorzystaniem różnych metod analizy termicznej. Pomiary przeprowadzono w warunkach swobodnego i ograniczonego transferu masy z otoczeniem. Chemicznym i fizykochemicznym badaniom poddano potencjalne surowce nawozowe oraz produkty otrzymane z ich udziałem. Oceniono wpływ zastosowanych dodatków na stabilność, przemiany fazowe oraz rozkład AN. Produkty nawozowe otrzymane na bazie stopu AN i dodatków poddano wybranym badaniom własności użytkowych nawozów.

Natomiast cele cząstkowe pracy to:

- I. Kompleksowa charakterystyka fizykochemiczna wybranych surowców (polihalitu i gipsu z odsiarczania) poprzez zastosowanie metod analitycznych, a następnie selekcja materiałów o optymalnych właściwościach fizykochemicznych.
- II. Modyfikacja fizykochemiczna surowców, mająca na celu usunięcie NaCl z polihalitu oraz częściowe odwodnienie gipsu do półwodnego siarczanu(VI) wapnia.
- III. Ocena wpływu:
 - sposobu preparatyki mieszanek nawozowych na bazie AN na przebieg rozkładu termicznego AN w warunkach swobodnego i ograniczonego transferu masy z otoczeniem.
 - stężenia dwóch podstawowych domieszek na przebieg rozkładu termicznego AN w warunkach swobodnego i ograniczonego transferu masy z otoczeniem.
- IV. Ustalenie wpływu polihalitu na kinetykę rozkładu AN.
- V. Badania wpływu zastosowanego dodatku na właściwości użytkowe otrzymanego w skali laboratoryjnej nawozu.

Zakres prac prowadzonych w ramach rozprawy obejmował trzy etapy. W pierwszym etapie przeprowadzono kompleksową charakterystykę fizykochemiczną polihalitu oraz gipsów z odsiarczania celem oceny zawartości składników pokarmowych i zanieczyszczeń zgodnie z

rozporządzeniem 2019/1009 oraz możliwości wykorzystania surowców do preparatyki mieszanek z AN. Pozyskane surowce poddano klasycznym oraz instrumentalnym analizom z zastosowaniem różnych technik badawczych. W wyniku przeprowadzonych analiz do dalszych badań wyselekcjonowano próbkę polihalitu (Polihalit Standard) oraz gipsy z odsiarczania z elektrowni Połaniec i Kozienice. Następnie surowce modyfikowano: z polihalitu usunięto chlorki, a gipsy z odsiarczania częściowo odwodniono.

W drugim etapie badań zmodyfikowane surowce zmieszano w różnych stężeniach z AN. Zastosowano dwie metody preparatyki próbek oraz prowadzono badania w symulowanych warunkach, uwzględniając zarówno ograniczony, jak i swobodny transfer masy z otoczeniem. W przypadku badań prowadzonych metodami TG-DTG-DTA wykorzystano tygle umożliwiające swobodny kontakt próbki z powietrzem, natomiast w badaniach DSC wykorzystano zamknięte wysokociśnieniowe tygle stalowe. Dla mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu przeprowadzono badania kinetyczne z wykorzystaniem izotermicznych metod bezmodelowych. Analiza otrzymanych wyników badań pozwoliła ocenić wpływ dodatków na bezpieczeństwo w operowaniu nawozami zawierającymi AN z polihalitem lub gipsem z odsiarczania.

W ostatnim etapie preparaty uzyskane ze stopu AN i dodatków poddano badaniom oceny wpływu zastosowanego dodatku na właściwości użytkowe otrzymanego nawozu. Badania te obejmowały wytrzymałość kształtek wyjściowych oraz wytrzymałość kształtek poddanych cyklom temperaturowym. Oceniono również retencję oleju oraz higroskopijność wytworzonych nawozów. Oznaczono zawartość wody i zbadano odczyn zawiesiny nawozu. Na podstawie otrzymanych wyników sformułowano wnioski dotyczące wpływu dodatków na właściwości użytkowe nawozu.

CZĘŚĆ BADAWCZA

9. Odczynniki i surowce

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki chemiczne i surowce:

ODCZYNNIKI CHEMICZNE

- azotan(V) amonu (POCH, Gliwice, Polska, purity ≥ 99.0 wt%),
- kwas azotowy(V) 65% Suprapur® (Merck),
- kwas solny 30% Suprapur® (Merck),
- wzorzec rtęci jednoelementowy (Inorganic Ventures),
- L-cysteina 98% (Acros Organics),
- wzorzec ICP wieloelementowy nr kat. 1.10580 CertiPUR®(Merck),
- topnik Fluxana FX-X65-2 (tetraboran litu 65%/metaboran litu34%),
- kwas solny 35-38% mas. HCl, cz.d.a., Chempur,
- kwas azotowy(V) 65% mas. HNO₃, cz.d.a., Chempur,
- tlenek lantanu(III), La₂O₃, cz.d.a., Pol-Aura,
- chlorek litu, LiCl, cz.d.a., Pol-Aura,
- kwas azotowy(V) 69-71% mas. HNO₃, cz.d.a., AppliChem,
- diwodorofosforan potasu, KH₂PO₄, cz.d.a., Pol-Aura,
- Propan-2-ol, C₃H₇OH, cz.d.a., Chempur,
- Triton X-100, cz.d.a., Pol-Aura,
- mianowany roztwór EDTA 0,05 mol/dm³, cz.d.a., Pol-Aura,
- czerń erihromowa T, wskaźnik, Chempur,
- kalces, wskaźnik, Chempur,
- wodorotlenek sodu, NaOH, cz.d.a., Stanlab,
- trietanolamina, cz.d.a., Pol-Aura,
- amoniak roztwór 25% mas. NH₃, cz.d.a., Pol-Aura,
- chlorek amonu, NH₄Cl cz.d.a , Chempur,
- olej napędowy (PKN Orlen),
- dwuwodny chlorek baru, BaCl₂·2H₂O, cz.d.a., Chempur,
- azotan(V) srebra, AgNO₃ cz.d.a, Chempur,
- mianowany roztwór tiocyjanianu potasu, KSCN 0,1 mol/dm³ cz.d.a, Pol-Aura,
- 12 hydrat siarczanu(VI) amonu żelaza(III), NH₄Fe(SO₄)₂ x 12H₂O, cz.d.a, Chempur,

SUROWCE

- 96% wag. stop azotanu(V) amonu pozyskany od jednego z krajowych producentów nawozów saletrzanych, bezpośrednio po etapie neutralizacji, bez żadnych dodatków,
- Nawozowy komercyjnie dostępny polihalit (Polysulphate Standard, Polysulphate Mini Granular , Polysulphate Granular),
- gipsy z instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną z PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A, ENEA S.A., PGNiG Termika S.A., PGE Energia Ciepła S.A.
- anhydryt z Nowy Łąd S.A. w Niwicach,
- gips kopalniany z kopalni Leszcze S.A.,
- półwodny syntetyczny gips budowlany z Doliny Nidy,
- fosfogips z Grupy Azoty Police,
- dolomit pozyskany od jednego z krajowych producentów nawozów saletrzanych.

10. Metody badawcze

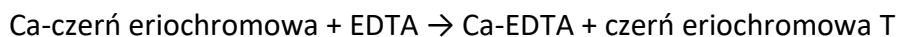
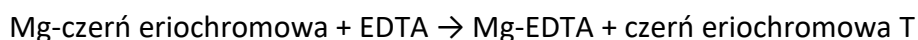
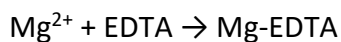
10.1. Klasyczne metody analityczne

Przed oznaczeniem wapnia, magnezu i siarczanów próbki zmineralizowano w kwasie solnym (1:1). Do oznaczania wapnia i magnezu wykorzystano metodę kompleksometryczną, grawimetrycznie oznaczono siarczany(VI) oraz części nierozpuszczalne w kwasie solnym (1:1) [227]. Natomiast chlorki oznaczono metodą Volharda.

10.1.1. Kompleksometryczne oznaczanie wapnia i magnezu

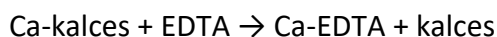
Roztwór zawierający jony wapnia i magnezu miareczkowano mianowanym roztworem EDTA w środowisku słabo zasadowym (pH 10) wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Czerni eriochromowa T, tworzy z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} nietrwały kompleks o barwie winnoczerwonej. Podczas miareczkowania, EDTA wiązał kolejno wolne jony Ca^{2+} , wolne jony Mg^{2+} , a w punkcie równoważnikowym wyparł jony Mg^{2+} i Ca^{2+} z ich kompleksów ze wskaźnikiem, co spowodowało zmianę barwy roztworu [228, 229].





(barwa winno-czerwona) (barwa niebieska)

W przypadku oznaczania jonów Ca^{2+} , roztwór zawierający jony wapnia i magnezu miareczkowano mianowanym roztworem EDTA w środowisku silnie zasadowym (pH 12-13) wobec kalcesu jako wskaźnika. Po zalkalizowaniu roztworu za pomocą NaOH, jony Mg^{2+} strąciły się w postaci $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (osad może pozostać w roztworze). EDTA łącząc się z jonami wapnia wyparł wskaźnik z jego połączenia z jonami wapnia uwalniając wolny wskaźnik o barwie fioletowej:



(barwa różowa) (barwa fioletowa)

Zawartość jonów wapnia Ca i zawartość jonów magnezu Mg, wyrażone jako ułamek masowy, w procentach, określono następującymi wzorami [228-229]:

$$\text{Ca} = \frac{V_1 \times T_1}{m}$$

$$\text{Mg} = \frac{(V_2 - V_1) \times T_2}{m}$$

w których:

m - masa próbki zawarta w porcji roztworu pobranej do oznaczenia, g

V_1 - objętość wzorcowego roztworu EDTA zużyta do miareczkowania w obecności kalcesu, ml

V_2 - objętość wzorcowego roztworu EDTA zużyta do miareczkowania w obecności czerni eriochromowej T, ml

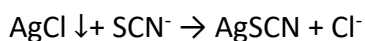
T_1 - 0,2004 x współczynnik korekcyjny $K_{C(\text{EDTA})}$ wzorcowego roztworu EDTA, g/L

T_2 - 0,1216 x współczynnik korekcyjny $K_{C(\text{EDTA})}$ wzorcowego roztworu EDTA, g/L

10.1.2. Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Metoda Volharda polegała na dodaniu nadmiaru dokładnie odmiareczkowanego roztworu AgNO_3 do próbki zawierającej chlorki zakwaszonej kwasem azotowym(V). Chlorki w próbie wytrąciły się w postaci trudno rozpuszczalnego osadu. Następnie nadmiar jonów srebra (Ag^+) został odmiareczkowany mianowanym roztworem tiocyjanianu potasu (KSCN) w

obecności ałunu żelazowo-amonowego, który pełnił rolę wskaźnika. Po wytrąceniu całego srebra, dodanie kropli roztworu tiocyjanianu potasu spowodowało pojawienie się różowego zabarwienia dzięki powstaniu zabarwionego na czerwono jonu kompleksowego $[\text{FeSCN}]^{2+}$. Obliczenie ilości chlorków opierało się na różnicy między całkowitą objętością dodanego roztworu AgNO_3 , a objętością roztworu tiocyjanianu zużytego do odmiareczkowania nadmiaru jonów srebra [230].



$$m_{\text{Cl}} = \left[\frac{C_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{1000} - \frac{C_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{1000} \right] \cdot 35,45 \cdot W$$

V_{AgNO_3} - objętość AgNO_3 dodana do próbki, ml

C_{AgNO_3} - stężenie AgNO_3 dodana do próbki, mol/dm³

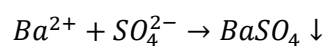
$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ - objętość NH_4SCN zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru AgNO_3 , ml

$C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ - stężenie NH_4SCN , mol/dm³

W - współmierność kolby miarowej i pipety

10.1.3. Grawimetryczne oznaczanie siarczanów(VI)

W trakcie oznaczania siarczanów(VI), do kwaśnego, gorącego roztworu dodano roztwór chlorku baru, co spowodowało wytrącenie osadu trudno rozpuszczalnego siarczanu(VI) baru. Następnie po ostygnięciu, zawiesinę przesączono a osad na sączku przemywano do całkowitego odmycia chlorków. Sączek wraz z osadem spalono w uprzednio wyprażonym i zważonym tyglu, a powstały osad w tyglu prażono w temperaturze 800°C [229, 231].



$$S(\%) = w \cdot 0,0137 \cdot \frac{v_1}{v_2 \cdot m}$$

W – masa osadu siarczanu baru, mg

V_1 – objętość roztworu ekstraktu, ml

V_2 – objętość porcji ekstraktu, ml

m - naważka próbki do badań, g

10.1.4. Oznaczanie części nierozpuszczalnych w kwasie solnym (1:1)

Zasada metody polega na wagowym oznaczeniu zawartości części nierozpuszczalnych w kwasie solnym (1:1). Analizowaną próbkę umieszczono w zlewce w roztworze kwasu solnego i utrzymywano w stanie wrzenia około 15 minut. Po opadnięciu osadu zawartość zlewki przesączono przez twardy sączonek i przemywano gorącą wodą do momentu zaniku reakcji na jony chlorkowe. Sączonek spalono w uprzednio wyprażonym i zważonym tyglu. Osad prażono w temperaturze 1000°C do stałej masy. Zawartość części nierozpuszczalnych w kwasie solnym w % wag. obliczono według wzoru:

$$\text{części nierozpuszczalne} = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

m_1 – masa próbki badanej, g

m_2 – masa osadu po wyprażeniu, g.

We wszystkich analizach wynik końcowy stanowiła średnia arytmetyczna z co najmniej dwóch oddzielnych oznaczeń.

10.2. Instrumentalne metody analityczne

10.2.1. Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES) i atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką zimnych par (CV-AAS)

Do badań zawartości metali ciężkich (As, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn) i mikroelementów (B, Mo, Mn, Co, Fe) wykorzystano optyczną spektrometrię emisyjną z plazmą indukcyjnie sprzężoną ICP-OES oraz spektrometr emisyjny Varian 720-ES. Mineralizację próbek do wykonania oznaczeń techniką ICP-OES przeprowadzono w zamkniętym systemie mikrofalowym CEM MARS 6.

Zawartość rtęci oznaczono na przeznaczonym do tego celu analizatorze rtęci DMA-80 EVO (Milestone), który wykorzystuje atomową spektrometrię absorpcyjną z techniką zimnych par CV-AAS. Próbki zostały bezpośrednio oznaczone bez uprzedniej mineralizacji.

10.2.2. Spektrometria rentgenofluorescencyjna (XRF)

Pomiary XRF wykonano przy użyciu sekwencyjnego spektrometru fluorescencyjnego z dyspersją fali ARL™ PERFORM'X firmy THERMO. Spektrometr wyposażony jest w lampę rentgenowską z katodą Rh o maksymalnej mocy wzbudzenia 4,2 kW. Wszystkie pomiary wykonano w głębokiej próżni w celu zminimalizowania strat sygnału spowodowanych absorpcją w powietrzu.

W przypadku gipsów do pomiarów XRF zastosowano tabletki stapiane w formie perły. Zastosowanie tej metody preparatyki próbki w znacznym stopniu pozwoliło na zminimalizowanie wpływu efektu matrycowego. Próbki przed stopieniem wymagały wstępnego przygotowania poprzez jednogodzinną kalcynację w temperaturze 1000°C. Perły do analizy otrzymano w wyniku stapiania 0,5 g uprzednio kalcynowanej próbki z 8,5 g topnika Fluxana FX-X65-2 (tetraboran litu 65%/metaboran litu 34%) oraz 3 kroplami roztworu jodku amonu, pełniącego rolę czynnika antyadhezyjnego. Stapianie próbki przeprowadzono w stapiarce elektrycznej firmy Fluxana Vitriox® w temperaturze 1200°C przez 16 min. i w dedykowanym do tego celu platynowym zestawie naczyń. Do analizy składu próbek zastosowano komercyjną, wielopierwiastkową krzywą kalibracji FX - Profesional dostarczoną przez firmę Fluxana,. Straty prażenia zostały uwzględnione w obliczeniach zawartości poszczególnych pierwiastków.

Przygotowanie próbek polihalitytów do analizy XRF wymagało odmiennej preparatyki ze względu na zeszklenie próbek w temperaturze 1000°C, co za tym idzie brak możliwości homogenizacji materiału do badań. W związku z powyższym do pomiarów zastosowano tabletki prasowane, otrzymane w wyniku wprasowania wyjściowej próbki w spoiwo (Boreox, Fluxana) przy użyciu prasy hydraulicznej Herzog HTP-40 (Herzog Maschinenfabrik GmbH & Co. KG). W celu otrzymania stabilnej pastylki zastosowano specjalne foremki aluminiowe oraz nacisk tłoka prasy na próbkę 90kN przez 10 sekund. Przygotowane w ten sposób tabletki poddano analizie XRF z wykorzystaniem oprogramowania UniQuant do bezwzorcowej analizy chemicznej, określającego stężenia pierwiastków głównych i śladowych. Oprogramowanie UniQuant wykorzystuje metodę parametrów fundamentalnych (FP) i zaawansowane algorytmy do obliczania składu chemicznego na podstawie teoretycznych intensywności wiązek rentgenowskich.

10.2.3. Rentgenowska analiza fazowa (XRPD)

Dyfraktogramy proszkowe zarejestrowano na dyfraktometrze rentgenowskim Empyrean firmy PANalytical pracującym w geometrii Bragga-Brentano, stosując promieniowanie lampy miedzianej $\text{CuK}\alpha$ o długości fali 1,54180 Å. Standardowe wyposażenie aparatu stanowi stół transmisyjno-odbiciowy oraz szybki detektor liniowy PIXcel^{3D}. Dyfraktogramy proszkowe zarejestrowano w zakresie kąta $2\Theta=5-80^\circ$, z krokiem skanowania 2Θ .

10.2.4. Spektroskopia emisyjna płomieniowa (FES)

Potas oznaczono metodą z wykorzystaniem spektroskopii emisyjnej płomieniowej (FES - Flame Emission Spectroscopy). FES to analityczna technika oparta na pomiarze światła emitowanego przez atomy wzbudzone termicznie w płomieniu. Próbkę zawierającą potas jest rozpylana bezpośrednio w płomieniu o wysokiej temperaturze, a elektrony potasu ulegają wzbudzeniu elektronowemu. Gdy elektrony powracają do stanu podstawowego, emitują fotony światła o charakterystycznej długości fali dla potasu. Intensywność emitowanego światła jest proporcjonalna do stężenia potasu w próbce. Do oznaczenia wykorzystano analizator SEAL Analytical wyposażony w fotometr płomieniowy Sherwood.

10.2.5. Analiza wielkości cząstek

Objętościowy rozkład wielkości ziaren w próbkach wyznaczono przy użyciu analizatora Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical) z wykorzystaniem przystawki dyspergującej na sucho. Zadaniem głównego elementu optycznego (ławy optycznej) jest oświetlenie próbki czerwonym światłem laserowym oraz światłem niebieskim, następnie zebranie danych w postaci wzoru rozproszenia światła wygenerowanego na skutek obecności cząstek próbki w układzie przy użyciu detektorów. Następnie uzyskane dane zostały przetworzone przez oprogramowanie w celu uzyskania dokładnej informacji o wielkościach cząstek. Wyniki zostały przedstawione w postaci rozkładu objętościowego. Wyniki obejmują kluczowe parametry statystyczne rozkładu poszczególnych frakcji Dv_{50} , Dv_{10} i Dv_{90} , które są standardowymi udziałami procentowymi odczytywanymi z analizy.

- Dv50 - wielkość cząstek w mikrometrach, dla której 50% próbki jest mniejsza i 50% większa. Wartość ta nazywana jest także średnicą masową lub medianą rozkładu wielkości cząstek po objętości
- Dv10- wielkość cząstek, poniżej której znajduje się 10% próbki
- Dv90 - wielkość cząstek, poniżej której znajduje się 90% próbki.

10.2.6. Całkowity węgiel organiczny (TOC)

Metoda pomiaru całkowitego węgla organicznego (TOC) polegała na absorpcji promieniowania podczerwonego o określonej długości fali przez cząsteczki dwutlenku węgla. Składniki organiczne utlenione zostały do CO₂ przy użyciu utleniacza, w szczelnym reaktorze o wysokiej temperaturze. Do pomiaru TOC wykorzystany został analizator TOC SIEVERS InnovOx (GE Analytical Instruments).

10.2.7. Metody analizy termicznej

W pracy wykorzystano również jednoczesne techniki analizy termicznej TG/DTG/DTA, TG/DSC oraz techniki sprzężone z innymi metodami analitycznymi takie jak TG/MS, opisane szczegółowo w rozdziale 6. Warunki pomiarowe dla każdej z metod opisane są w rozdziałach, w których prezentowane są wyniki badań otrzymane z ich udziałem. W przypadku tych metod do analiz wykorzystano analizator termiczny STA 449 F3 Jupiter sprzężony z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS 403D Aëolos firmy Netzsch.

Do badań kinetycznych wykorzystano krzywe TG/DTG azotanu(V) amonu czda oraz mieszaniny AN czda z dodatkiem 20% wag. polihalitu. Krzywe otrzymano z wykorzystaniem analizatora NETZSCH STA 449 F5 Jupiter w przepływie powietrza syntetycznego (50 cm³ min⁻¹) przy szybkościach narostu temperatury $\beta = 2, 5, 10, 15$ i $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ w zakresie temperatur 30 - 400°C. Zastosowano tygiel DSC bez pokrywki wykonany z Al₂O₃. Analizowano próbki zawierające 10 mg azotanu(V) amonu (w przypadku mieszaniny z polihalitem - 12,5 mg próbki).

Widma ATR-FTIR (spektroskopia w podczerwieni z osłabionym całkowitym odbiciem i transformacją Fouriera) badanych materiałów rejestrowano na spektrofotometrze Nicolet 6700 (Thermo Scientific) wyposażonym w przystawkę Smart iTR (kryształ diamentowy) w

zakresie 4000-600 cm^{-1} . Widma FTIR gazów wydzielanych podczas rozkładu termicznego badanych materiałów rejestrowano za pomocą spektrofotometru Nicolet 6700 sprzężonego z analizatorem termicznym Q5000 (TA) w atmosferze azotu. Próbkę (~30 mg) ogrzewano w otwartych tyglach platynowych do temperatury 700°C z szybkością nagrzewania 20°C min^{-1} w przepływie azotu (25 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$).

10.3. Badania właściwości fizykochemicznych preparatów nawozowych

Wytworzone w skali laboratoryjnej preparaty nawozowe na bazie azotanu(V) amonu poddano badaniom mającym na celu określenie wpływu zastosowanych dodatków na właściwości użytkowe. Badania te obejmowały oznaczanie wytrzymałości granul na ściskanie oraz wytrzymałości granul na ściskanie po cyklach temperaturowych, oznaczanie retencji oleju, oznaczanie higroskopijności próbek nawozów, zawartości wilgoci oraz pomiary odczynu wodnej zawiesiny nawozu [4, 98].

10.3.1. Oznaczanie wytrzymałości kształtek na ściskanie oraz wytrzymałości kształtek po cyklach temperaturowych

Do badań wytrzymałości wytworzonych kształtek nawozów na ściskanie wykorzystano urządzenie ERWEKA TBH 225D. Każdorazowo do pomiaru pobierano 20-30 kształtki o średnicy 4,00 - 5,00 mm. Badaniom takim poddano również kształtki po cyklach temperaturowych. Badane preparaty poddano cyklowi temperaturowym w komorze klimatycznej KK 115 TOP+ (POL-EKO). W komorze ustawionej na pracę w temperaturze 50°C umieszczono badane próbki i utrzymywano w tej temperaturze przez dwie godziny. Następnie chłodzono próbki do temperatury 25°C i kontynuowano utrzymywanie w tej temperaturze przez dwie godziny. Kombinacja następujących po sobie zmian w temperaturach 50°C i 25°C stanowi jeden cykl termiczny. Wytrzymałość kształtek na ściskanie mierzono po 2, 5, 10 i 15 cyklach zmian temperatury.

10.3.2. Oznaczanie retencji oleju

Retencję oleju w badanych próbkach oznaczano po dwóch cyklach temperaturowych. Próbkę nawozu o masie 50 g zanurzano całkowicie w oleju napędowym, przykryto szkiełkiem zegarkowym i pozostawiono na 1 h w temperaturze pokojowej. Następnie przesączono i

pozostawiono na kolejną godzinę na sitku, celem spłynięcia nadmiaru oleju. Następnie odsączano pozostały olej na bibule filtracyjnej zgodnie z procedurą opisaną w rozporządzeniu 2019/1009. Retencja oleju zatrzymanego w próbce nawozu wyrażona w % wag. obliczona została ze wzoru:

$$\text{retencja oleju} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

m_1 – masa próbki badanej, g

m_2 – masa próbki po retencji oleju, g

Wynik końcowy stanowiła średnia arytmetyczna dwóch oddzielnych oznaczeń.

10.3.3. Oznaczanie higroskopijności nawozu

Higroskopijność jest to zdolność substancji do absorbowania wilgoci z powietrza z wytworzeniem roztworu. Wszystkie nawozy mają maksymalną wilgotność względną (RH) określaną, jako krytyczną wilgotność względną (CRH), powyżej której nawóz absorbuje wilgoć i poniżej której nie wchłania wilgoci. CRH jest unikalną właściwością każdego nawozu i zależy od temperatury, składu nawozu oraz obecności zanieczyszczeń. Wartość CRH jest zazwyczaj wyznaczana w temperaturze 30°C i ma tendencję do zmniejszenia się nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury. Krytyczną wilgotność względną wyznaczono na podstawie przyrostu masy próbek, przyjmując za CRH wartość najmniejszej wilgotności powietrza, przy której widoczna była wyraźna absorpcja wilgoci. Badania przeprowadzono w komorze klimatycznej KK 115 TOP+ (POL-EKO). Wilgotność w komorze regulowano automatycznie utrzymując dowolną, stałą jej wartość w zadanej temperaturze. Pomiar względnej wilgotności krytycznej badanych próbek polegał na ekspozycji próbek o tej samej masie w atmosferze zwiększanej wilgotności powietrza w temperaturze 20°C i pomiarze zmian masy próbek. Za krytyczną względną wilgotność przyjęto wartość najmniejszej wilgotności względnej powietrza, przy której widoczna była wyraźna absorpcja wilgoci. Badanie w danej wilgotności prowadzono przez 24 godziny, a następnie próbki były ważone. Jeśli w zadanej wilgotności masa próbki nie ulegała zmianie, wartość wilgotności względnej zwiększano o kolejne 5%. Wynik stanowiła średnia arytmetyczna dwóch oddzielnych oznaczeń.

10.3.4. Oznaczanie zawartości wilgoci

Zawartość wilgoci mierzono z wykorzystaniem suszarki laboratoryjnej. Próbki nawozów zważono, a następnie suszono przez 1h w temperaturze 70°C, po czym ponownie zważono. Zawartość wilgoci obliczono z różnicy masy przed i po suszeniu, wyrażając ją w procentach.

10.3.5. Odczyn wodnych zawiesin

10 g nawozu o wysokiej zawartości azotu na bazie AN rozpuszczono w 100 ml wody. Po odstaniu zawiesiny, pehametrem laboratoryjnym CPC-505 (Elmetron) zmierzono pH.

11. Preparatyka sporządzania mieszanek AN z dodatkami

Mieszaniny AN z testowanymi w pracy dodatkami przygotowano według dwóch różnych wariantów. W przypadku I wariantu wszystkie reakcje między azotanem(V) amonu a dodatkiem, które mogą zachodzić w podwyższonej temperaturze podczas przemysłowej produkcji nawozów, zostały zarejestrowane podczas analizy termicznej. Wyniki badań uzyskanych zgodnie ze pierwszym wariantem były kluczowe, bowiem dostarczały informacji o bezpieczeństwie wytwarzania nawozu. Warunkowały podjęcie badań w większej skali i warunkach zbliżonych do przemysłowych.

11.1. Wariant I

Zgodnie z pierwszym sposobem, AN i modyfikowany dodatek (polihalit po usunięciu chlorków lub gips z odsiarczania po częściowym odwodnieniu) zmieszano i ucierano do momentu uzyskania jednorodnej mieszaniny za pomocą agatowego moździerza i tłuczka. Odpowiednie ilości azotanu(V) amonu o czystości cz.d.a. i modyfikowanego dodatku, niezbędne do uzyskania 1 g mieszaniny oraz pożądanego stężenia dodatku (5, 10, 20% wag.; gdzie 5% wag. definiowane jest jako 5 g dodatku na 95 g AN itd.) zmieszano i ujednorodniono.

11.2. Wariant II

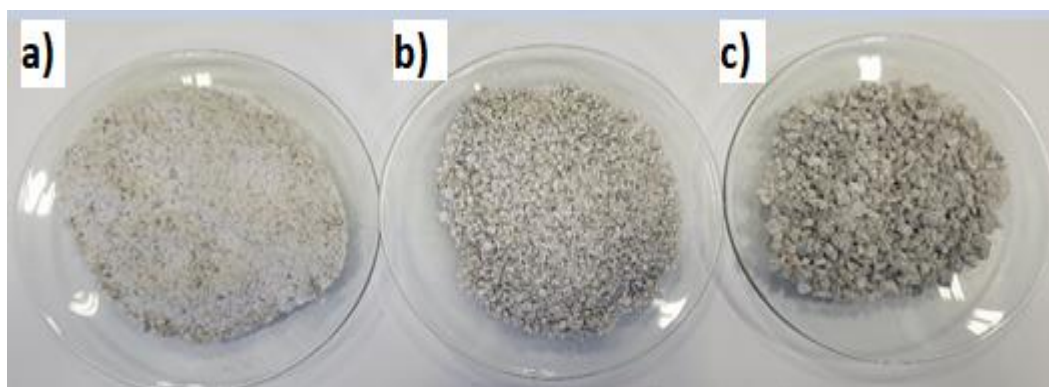
Drugi wariant przygotowania próbki odzwierciedla warunki podczas produkcji nawozów na bazie AN metodą granulacji mechanicznej, w której surowiec jest dodawany do stopu azotanu(V) amonu o temperaturze około 130 - 150°C. Przygotowano naważki surowców odpowiadające pożądanym składom finalnych mieszanek. Następnie 96% stop AN ogrzewano do temperatury około 130 - 145°C. Do tak przygotowanego stopu wprowadzano zaplanowane dodatki. Temperaturę otrzymanej mieszaniny utrzymywano przez około 10 minut w zakresie 125 - 135°C intensywnie mieszając. Po tym czasie mieszaninę wylano na rozgrzaną płytkę ze stali nierdzewnej w celu zestalenia i uzyskania cząstek w kształcie walców (w dalszej części pracy określanych jako kształtki) - rysunek 10. Po wystudzeniu uzyskaną partię nawozu suszono w temperaturze około 70°C przez 1h. Następnie otrzymane kształtki nawozów poddano badaniom fizykochemicznym mającym na celu ocenę wpływu zastosowanych dodatków na własności użytkowe nawozu.



Rysunek 10. Płytkę ze stali nierdzewnej wykorzystywana do uzyskiwania kształtek nawozów na bazie azotanu(V) amonu w skali laboratoryjnej.

12. Badania fizykochemiczne polihalitu

Do badań wstępnych wykorzystano trzy próbki komercyjnie dostępnego polihalitu (Polysulphate Standard (PS), Polysulphate Mini Granular (PMG), Polysulphate Granular (PG)). Produkty polihalitowe dostępne na rynku przedstawiono na rysunku 11. Pozyskany polihalit poddano standardowym procedurom badawczym stosowanym w pracach z nowym surowcem nawozowym, a mianowicie ocenie fizykochemicznej (zawartości składników pokarmowych oraz zanieczyszczeń). Badane próbki polihalitu uprzednio zostały zmielone w młynku laboratoryjnym i suszone w temperaturze 105°C przez 2h.



Rysunek 11. Produkty polihalitu dostępne na rynku: a) Polysulphate Standard b) Polysulphate Mini Granular c) Polysulphate Granular.

W pierwszej kolejności wykonano badania XRF. Badania przeprowadzone techniką XRF zarówno w przypadku polihalitu, jak i gipsów z odsiarczania miały charakter skaningowy i poglądowy, służąc przede wszystkim jako narzędzie do wstępnej oceny i wychwycenia istotnych różnic w składzie pierwiastkowym analizowanych próbek. Metodyka XRF pozwoliła na szybką analizę zawartości pierwiastkowej w dużej ilości próbek (głównie w przypadku gipsów z odsiarczania), umożliwiając identyfikację różnic i wybór próbek do dalszych bardziej szczegółowych badań z zastosowaniem metod analitycznych z wyższą dokładnością. Skład pierwiastkowy badanych próbek polihalitowych uzyskany w oparciu o analizę XRF przedstawiono w tabeli 16. Uzyskane metodą XRF wyniki analiz wykazały nieznaczne różnice w składzie pierwiastkowym, co można było przewidzieć, biorąc pod uwagę, że dwie z nich były granulatami tego samego surowca.

Tabela 16. Skład pierwiastkowy badanych próbek polihalitowych uzyskany w oparciu o analizę XRF.

	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	Cl
	% wag.								
Polihalit Standard	5,87	16,93	13,38	46,58	10,80	0,40	0,02	0,20	5,76
Polihalit Granular	6,03	17,64	13,08	47,42	10,43	0,19	0,01	0,20	4,92
Polihalit Minigranular	5,99	18,18	13,23	48,07	9,36	0,25	0,01	0,19	4,65

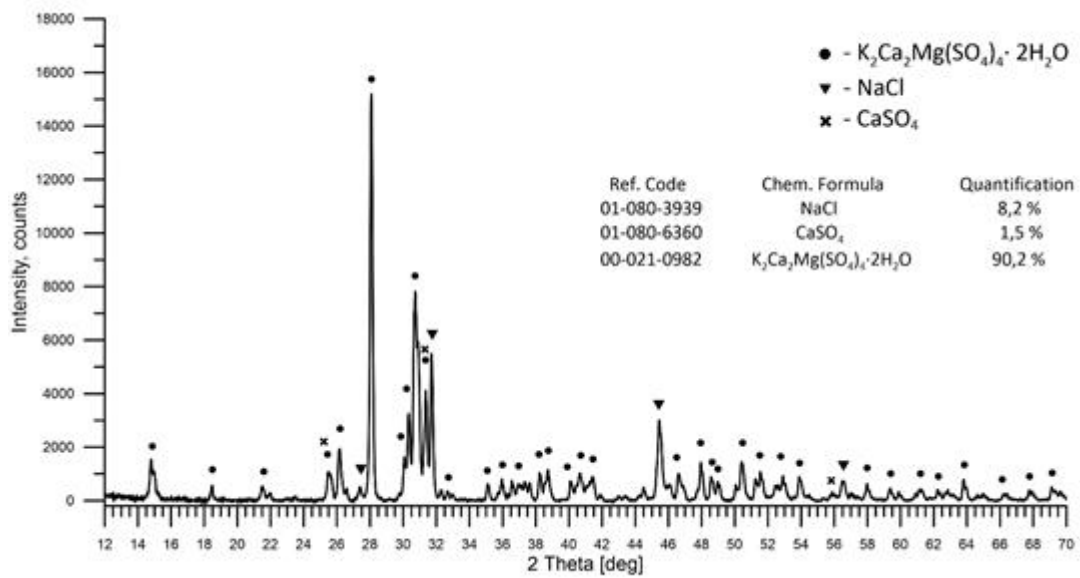
Podobne rezultaty uzyskano metodami ICP-OES oraz CV-AAS. Zawartości metali ciężkich takich jak arsen, kadm, rtęć, ołów, miedź, chrom, nikiel i cynk we wszystkich analizowanych próbkach były znacznie poniżej dopuszczalnych limitów. Zawartość chromu(VI) nie została oznaczona ze względu na bardzo niskie stężenie chromu całkowitego. Zawartości metali ciężkich w badanych surowcach polihalitowych zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Zawartości metali ciężkich w badanych surowcach polihalitowych oraz ich dopuszczalne limity zgodnie z rozporządzeniem [4].

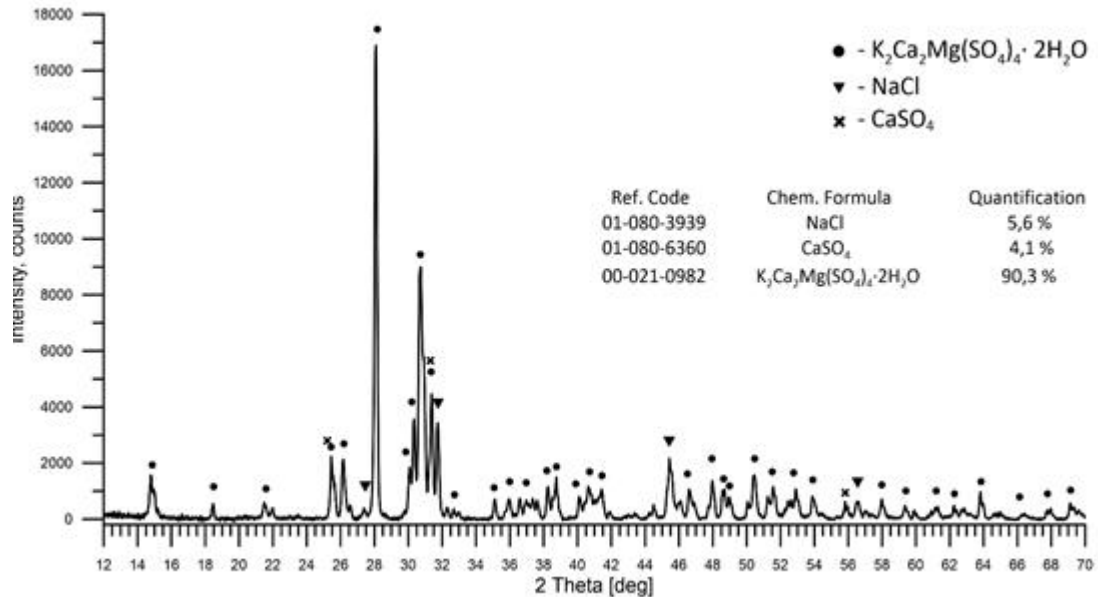
	As	Cd	Pb	Hg	Cu	Cr(VI)	Ni	Zn
mg·kg ⁻¹ (s.m.)								
Limit	40	3	120	1	600	2	100	1500
PS Polihalit Standard	<3.0	<0.5	<3.0	<0.003	<1.0	<1.0*	<1.0	3.22
Polihalit Granular	<0.1	<0.1	<0.5	<0.05	<5.0	<1.0*	-	-
Polihalit Minigranular	<0.1	<0.1	<0.5	<0.05	<5.0	1.8*	-	-

*oznaczono chrom całkowity

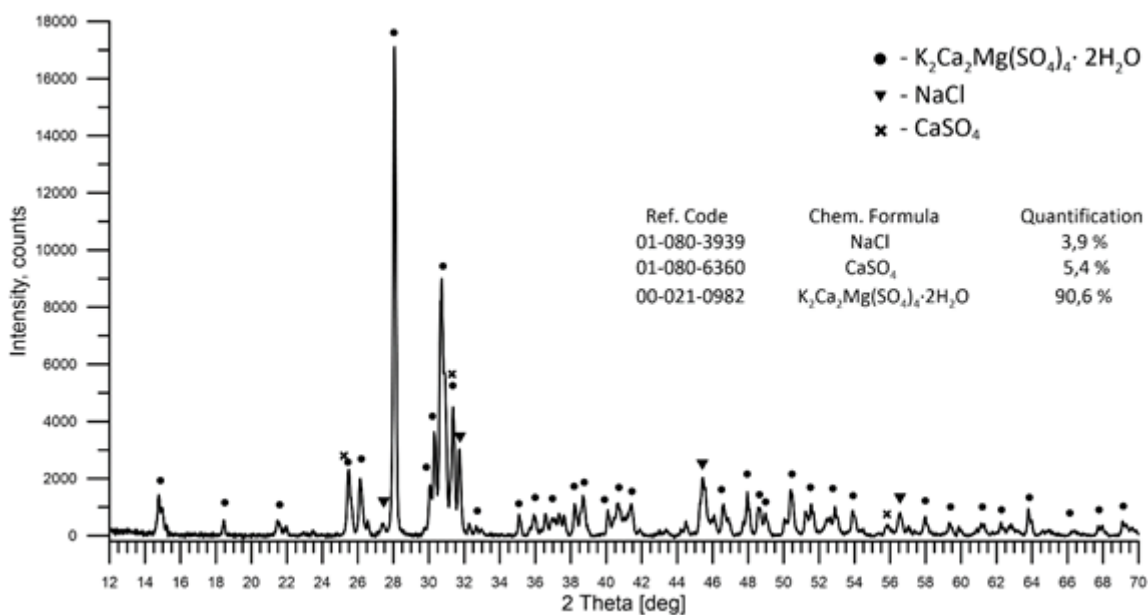
Celem wyznaczenia składu fazowego przeprowadzono również badania XRPD. Na rysunkach 12-14 przedstawiono dyfraktogramy proszkowe próbek polihalitów.



Rysunek 12. Dyfraktogram proszkowy próbki Polihaliu Standard.



Rysunek 13. Dyfraktogram proszkowy próbki Polihaliu Granular.



Rysunek 14. Dyfraktogram proszkowy próbki Polihalitu Mini Granular.

Na podstawie analizy dyfraktogramów można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach dominująca faza krystaliczna pochodzi od polihalitu (karta bazy danych ICDD 00-021-0982). Charakterystyczne refleksy identyfikujące fazę polihalitu występują przy kącie 2θ : 28,0°; 30,3°, 30,6°; 30,9°; 31,3° [232-233]. Na podstawie analizy XRPD widoczne są zanieczyszczenia w postaci chlorku sodu i siarczanu(VI) wapnia. Chlorek sodu został zidentyfikowany na podstawie karty bazy danych (ICSD 01-070-2509). Zgodnie z analizą XRPD najwięcej chlorku sodu zawierał Polihalit Standard. Charakterystyczne refleksy identyfikujące fazę NaCl występują przy kącie 2θ : 31,68°; 45,41°, 56,43°. W próbach znaleziono również fazę CaSO₄ (ICSD 01-080-6361), której główne charakterystyczne refleksy pojawiają się przy kącie 2θ : 25,4°; 31,3°; 38,6°, 40,8° i 48,6°.

Kolejnym krokiem było ustalenie dokładnych zawartości obecnych w surowcach polihalitowych składników pokarmowych oraz chlorków. Do tego celu wykorzystano klasyczne metody analityczne. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 18. Wyniki te potwierdziły, że poszczególne badane próbki chemicznie nie różnią się od siebie znacząco (głównie zawartością siarczanów(VI) oraz chlorków), a ich składy są zbliżone do prezentowanych w literaturze [6, 234]. Z tego względu, pomimo najwyższej zawartości chlorków, do dalszych badań wytypowano najmniej przetworzony surowiec - Polihalit Standard. Wszystkie prezentowane w dalszej części pracy badania dotyczą tego surowca.

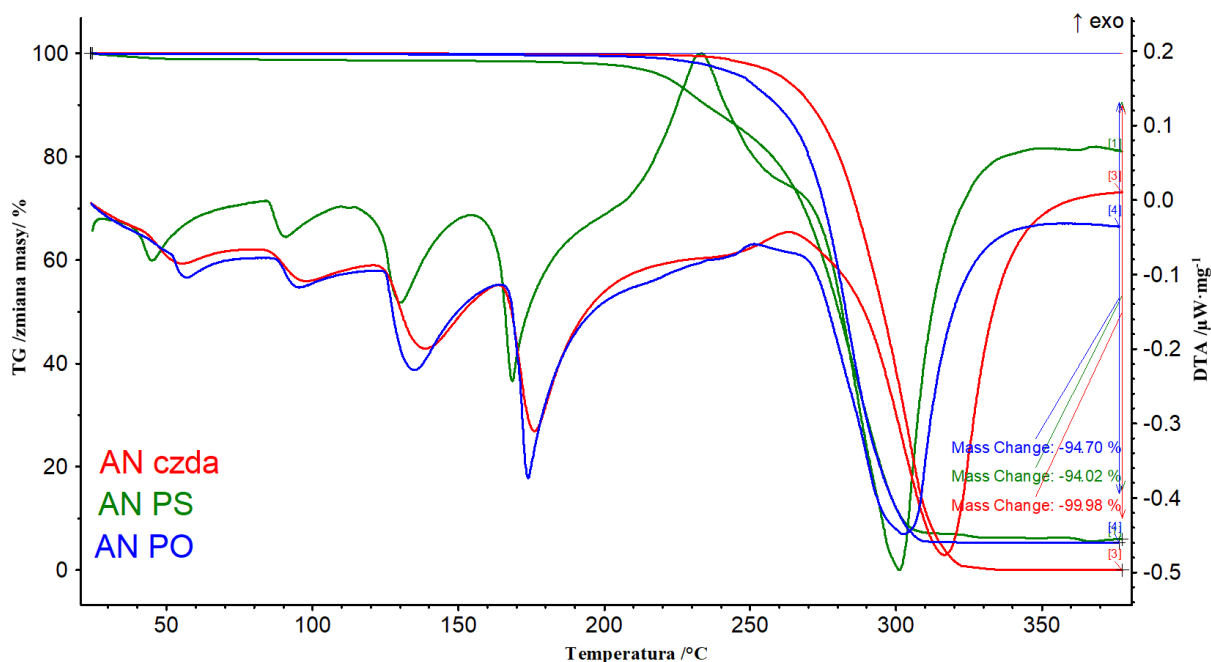
Tabela 18. Zawartości składników pokarmowych oraz chlorków w badanych surowcach polihalitowych wyrażone w % wag..

	Polihalit Standard	Polihalit Mini Granular	Polihalit Granular
K ₂ O	13,45	13,89	14,42
CaO	17,56	18,65	18,79
MgO	6,09	6,15	6,30
SO ₃	47,36	49,02	50,05
Cl ⁻	5,15	3,33	3,18

12.1. Modyfikacja polihalitu

Niekorzystny wpływ chlorków w układzie z azotanem(V) amonu jest zagadnieniem znanym od wielu lat. Ze względu na ich katalizujący wpływ na rozkład AN, chlorki klasyfikowane są jako promotory, o czym wspomniano już w jednym z poprzednich rozdziałów [109, 111, 114]. Wiadomym jest, że zawartość Cl w surowcu na poziomie 0,05% wag. zwiększa intensywność reakcji rozkładu 30-75 razy w temperaturze około 200°C [96], a sama obecność chlorków potrafi obniżyć temperaturę początku rozkładu azotanu(V) amonu nawet o 70°C [77]. Ze względu na dość dużą zawartość chlorków wykorzystanie surowego polihalitu jako dodatku do AN wydawało się wątpliwe. W związku z tym przeprowadzono badania „poglądowe” mające na celu określenie zasadności kontynuowania prac.

Niewielką próbkę surowego polihalitu przemywano wodą do momentu usunięcia jonów chlorkowych, wysuszono, a preparat taki wykorzystano do sporządzenia mieszaniny z AN. Badaniom TG-DTA w tych samych warunkach pomiarowych poddano 20 mg próbkę AN (AN czda), 20 mg mieszaninę AN z surowym polihalitem (PS) w ilości 5% wag. (AN PS) oraz mieszaninę AN z oczyszczonym z chlorków polihalitem (PO) również w ilości 5% wag. (AN PO). Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 15 oraz w tabeli 19.



Rysunek 15. Krzywe TG-DTA badanych próbek.

Tabela 19. Temperatry przemian fazowych i efektu egzotermicznego rozkładu próbek (AN cz.d.a, AN PS oraz AN PO) oraz całkowity ubytek masy.

	Temperatura przemian fazowych (T_{max})				Temperatura efektu endo- lub egzotermiczny		Całkowity ubytek masy, /%	
	°C							
	IV → III	III → II	II → I	topnienie	T_{onset}	T_{max}		
AN czda	54,9	96,6	138,4	174,9	251,6	263,5	99,98	
AN PS	44,8	91,0	130,1	168,5	214,2	233,2	94,03	
AN PO	56,7	95,4	135,1	173,9	247,7	251,4	94,70	

W warunkach analizy TG-DTA azotan(V) amonu uległ sekwencji trzech przemian fazowych ciało stałe-ciało stałe. Przemiany te widoczne są jako trzy efekty endotermiczne. Czwarty efekt endotermiczny związany jest z topnieniem AN. Do temperatury około 300°C cała próbka ulega rozkładowi. Całkowity ubytek masy, temperatury przemian fazowych i temperatury egzotermicznego lub endotermicznego efektu towarzyszącym rozkładowi przedstawiono w tabeli 19. Tylko w mieszaninie azotanu(V) amonu z nieoczyszczonym polihalitem widoczny jest ostry pik egzotermiczny związany z rozkładem AN. W przypadku rozkładu AN obecność efektu egzotermicznego określona jest przez warunki pomiaru oraz obecność związków o charakterze katalizującym rozkład [91, 110]. W tym przypadku są to

chlorki. Obecność chlorków w polihalicie przy jego tylko 5% wag. udziale w mieszaninie powoduje, że rozkład zachodzi szybciej, bardziej gwałtownie i z efektem egzotermicznym. Na krzywej TG widoczne jest również, że rozkład mieszaniny z nieoczyszczonym polihalitem rozpoczyna się w temperaturze najniższej. Temperatuty przemian fazowych oraz efektu endotermicznego podczas rozkładu w przypadku czystego azotanu(V) amonu i mieszaniny AN z oczyszczonym polihalitem są podobne.

Otrzymane wyniki badań „poglądowych” potwierdziły katalityczny wpływ chlorków będących zanieczyszczeniem polihalitu na rozkład AN i wykluczyły surowiec w takiej postaci tj. nieoczyszczonej z dalszych badań. Jednocześnie zauważono korzystny wpływ zastosowania oczyszczonego z chlorków polihalitu na przebieg rozkładu AN.

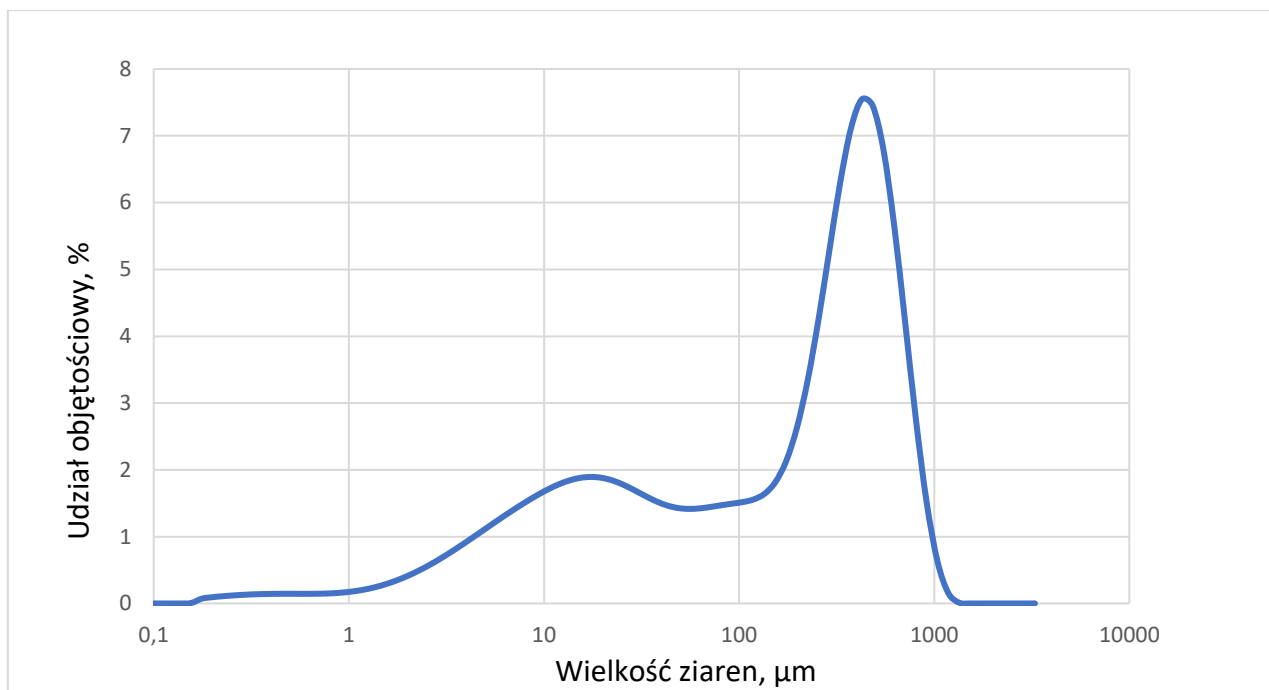
Weryfikacja możliwości odmycia polihalitu z chlorków przy jednoczesnej jak najmniejszej stracie składników pokarmowych stała się kolejnym celem pracy.

12.1.1. Oczyszczanie polihalitu z chlorków

Do dalszych badań próbkę polihalitu o masie około 2kg zmielono w młynie dyskowym Retzsch DM 400. Rozkład uziarnienia próbki po zmieleniu przedstawiono na rysunku 16. Charakterystyczne wielkości dla rozkładu uziarnienia tj. Dv_{50} , Dv_{10} i Dv_{90} próbki zmielonego polihalitu wynosiły odpowiednio 237 μm ; 7,02 μm oraz 624 μm . Polihalit o takim uziarnieniu poddano procesowi oczyszczania od chlorków.

W badaniach usuwania chlorków z polihalitu brano pod uwagę dwa czynniki, a mianowicie wpływ temperatury wody i stosunek wagowy polihalitu do wody. Przetestowano cztery różne warianty:

1. temperatura wody 20°C i stosunek 1:5;
2. temperatura wody 20°C i stosunek 2:5;
3. temperatura wody 30°C i stosunek 1:5;
4. temperatura wody 30°C i stosunek 2:5.



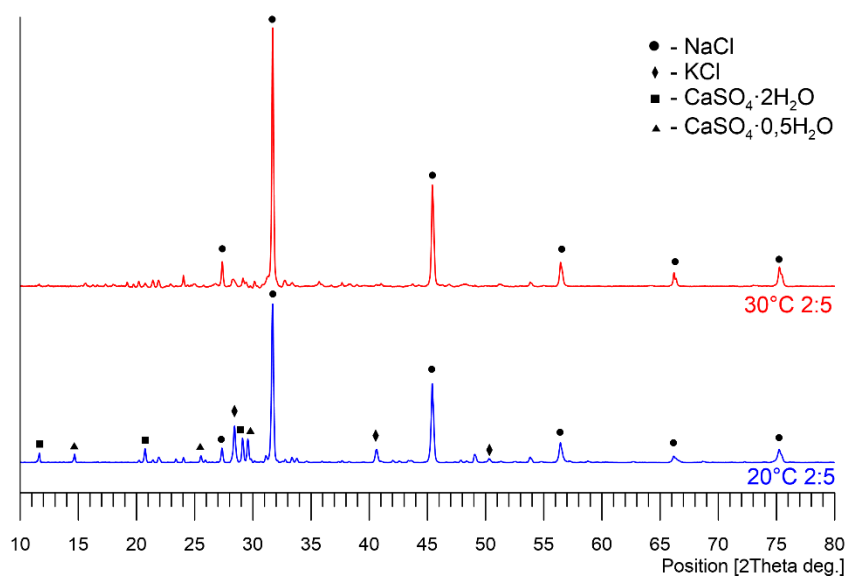
Rysunek 16. Rozkład wielkości ziaren polihalitu po zmieleniu.

Próbkę polihalitu o masie 100 g umieszczono na twardym sączku w lejku, a następnie zalano odpowiednią ilością wody o określonej temperaturze. Delikatnie zamieszano i pozostawiono do całkowitego odsączenia (do następnego dnia). Pozostałość z sączka była suszona w temperaturze 105°C przez godzinę, a następnie ponownie określono zawartość chlorków, wapnia, potasu, magnezu i siarki. Określono również zawartość substancji nierozpuszczalnych i krzemionki. Wodne roztwory powstałe po przemyciu polihalitu z chlorków pozostawiono w temperaturze pokojowej celem powolnego odparowania wody, a następnie w wybranych próbkach wykonano analizy XRPD. W tabeli 20 przedstawiono skład chemiczny surowego polihalitu oraz próbek po usunięciu chlorków. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w żadnym z badanych przypadków nie udało się całkowicie usunąć chlorków, ale w przypadku próbki (2:5 30°C) pozostało go około dwa razy więcej niż w pozostałych próbkach. We wszystkich badanych przypadkach zawartość potasu nieznacznie wzrosła w stosunku do polihalitu przed usunięciem chlorków. Znacznie większy wzrost zaobserwowano przypadku udziału tlenku wapnia. Najwięcej magnezu w odniesieniu do zawartości pierwotnej migrowało do roztworu wodnego z próbki oznaczonej jako (20°C 1:5). Najwyższą skuteczność usuwania chlorków (ponad 96% wag.) uzyskano w próbce (20°C 2:5). Po usunięciu chlorków we wszystkich próbkach powstał gips, co potwierdziły badania TG-DSC oraz XRPD przedstawiono w dalszej części pracy.

Tabela 20. Skład chemiczny próbek w % wag. po odmyciu chlorków oraz surowego polihalitu.

	20°C 1:5	20°C 2:5	30°C 1:5	30°C 2:5	Surowy polihalit
K ₂ O	13,86	13,57	13,96	14,03	13,46
CaO	21,11	21,04	20,35	20,07	17,56
MgO	4,96	5,16	5,46	5,33	6,09
SO ₃	52,77	51,80	51,82	51,00	47,36
Cl ⁻	0,21	0,18	0,21	0,43	5,15
Części nierozpuszczalne i krzemionka	0,35	0,40	0,41	0,22	0,39

Na rysunku 17 przedstawiono dyfraktogramy proszkowe próbek otrzymane po powolnym odparowaniu (w temperaturze pokojowej) roztworów pozostałych po odmyciu chlorków (20°C 2:5; 30°C 2:5). Z analizy dyfraktogramów proszkowych wynika, że dominującą fazą krystaliczną jest chlorek sodu. W obydwu próbkach widoczne były również śladowe ilości innych związków, głównie gipsu i półwodnego siarczanu(VI) wapnia, które uległy rozpuszczeniu. Obecność intensywniejszych refleksów od CaSO₄·2H₂O oraz CaSO₄·0,5H₂O w próbce (20°C 2:5) wynika z obniżenia rozpuszczalności siarczanu(VI) wapnia wraz ze wzrostem temperatury [167-169].



Rysunek 17. Dyfraktogramy proszkowe wybranych próbek (20°C 2:5; 30°C 2:5).

Okazało się, że całkowite odmycie polihalitu z chlorków podczas jednorazowej operacji w badanych warunkach było niemożliwe. Uzyskanie całkowitego odmycia z chlorków przy jednoczesnej jak najmniejszej stracie składników pokarmowych wymagałoby optymalizacji szeregu innych czynników (między innymi wielkości uziarnienia, czasu i szybkości mieszania itp.). Badania tego zagadnienia wykraczały poza ramy pracy. Biorąc pod uwagę głównie końcową zawartość chlorków w próbce, jak również fakt, że na odmywanie chlorków temperatura nie ma znaczącego wpływu (rozpuszczalność chlorku sodu jest zbliżona w szerokim zakresie temperatur [235]), ostatecznie do dalszych badań wybrano polihalit po dwukrotnym przemyciu wodą o temperaturze 20°C. Preparatyka polegała na zmieszaniu 200 g polihalitu z 500 cm³ dejonizowanej wody, a następnie odsączenie mieszaniny. Czynność tę wykonano dwukrotnie, co skutkowało całkowitym wymyciem jonów Cl z próbki (co zostało potwierdzone analizą miareczkową metodą Volharda).

12.1.2. Charakterystyka fizykochemiczna i termiczna oczyszczonego polihalitu

W oczyszczonym z chlorków polihalicie ponownie wykonano rozkład wielkości ziaren. Wyniki tej analizy wraz z charakterystycznymi parametrami D_v50, D_v10 i D_v90 przedstawiono na rysunku 18 oraz w tabeli 21 (zestawiając porównawczo z polihalitem przed oczyszczaniem). Na podstawie informacji przedstawionych w tabeli widać, że po odmyciu chlorków uziarnienie w próbce polihalitu nieznacznie wzrosło, co spowodowane było wymyciem najdrobniejszej frakcji, a tym samym zwiększeniu udziału większych frakcji. Polihalit o takiej frakcji uziarnienia został poddany dalszym badaniom.

Tabela 21. Charakterystyczne wielkości D_v50, D_v10 i D_v90 dla próbek polihalitu zmielonego oraz oczyszczonego z chlorków.

	Uziarnienie		
	D _v (10) μm	D _v (50) μm	D _v (90) μm
Polihalit	7,02	237	624
Polihalit oczyszczony	8,84	255	672



Rysunek 18. Rozkład wielkości ziaren polihality po oczyszczeniu z chlorków.

W oczyszczonym polihalicie oznaczono zawartość składników pokarmowych, mikroelementów oraz metali ciężkich. Wyniki analizy zawartości składników pokarmowych zestawiono w tabeli 22. Dwukrotne odmywanie spowodowało, że za wyjątkiem tlenku magnezu, w przypadku którego odnotowano wzrost zawartości w odniesieniu do polihality jednokrotnie odmywanego, zawartości pozostałych składników pokarmowych uległy obniżeniu. Zarówno w polihalicie oczyszczonym z chlorków, jak i surowym, oznaczono zawartość mikroelementów oraz węgla organicznego. Zawartość węgla organicznego wynosiła $C_o < 0,125$ % wag.. Wyniki oznaczeń ICP-OES zestawiono w tabeli 23. W próbkach polihality wykryto obecność takich mikroelementów jak cynk, bor, żelazo czy mangan, co jest zgodne z danymi przedstawionymi w literaturze [126]. Odmycie z chlorków nie zmieniło stężenia metali ciężkich, co widoczne jest w tabeli 24. Oczyszczony polihality charakteryzował się wysoką czystością, co uczyniło go cennym surowcem potasowym w kontekście wykorzystania jako komponentu do nawozów.

Tabela 22. Zawartość składników pokarmowych w polihalicie po oczyszczeniu, (% wag.).

% wag.	Oczyszczony polihalit
K ₂ O	13,18
CaO	19,28
MgO	5,98
SO ₃	50,72
Cl ⁻	-

Tabela 23. Zawartości mikroelementów w polihalicie oraz polihalicie po oczyszczeniu z chlorków.

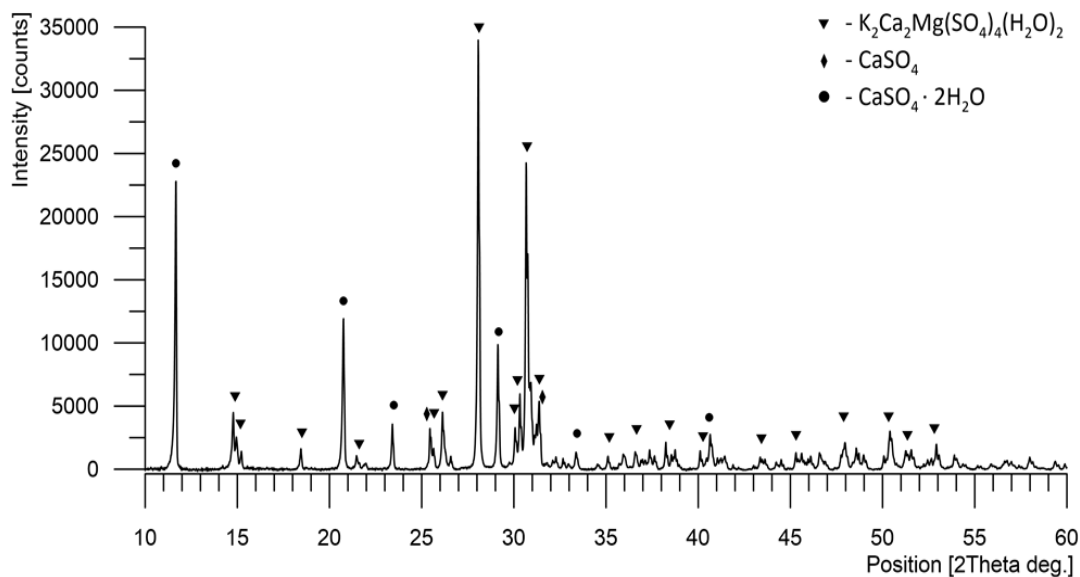
	Zn	B	Fe	Co	Mn	Mo
	mg·kg ⁻¹ (s.m.)					
Polihalit	3,22	224	8,63	<1,0	1,86	<1,0
Polihalit oczyszczony	3,82	274	38,8	<1,0	1,82	<1,0

Tabela 24. Zawartości metali ciężkich w polihalicie po oczyszczeniu z chlorków.

	As	Cd	Pb	Hg	Cu	Cr(VI)	Ni	Zn
	mg·kg ⁻¹ (s.m.)							
Limit	40	3	120	1	600	2	100	1500
Polihalit oczyszczony	<3.0	<0.5	<3.0	<0.003	<1.0	<1.0*	<1.0	3.82

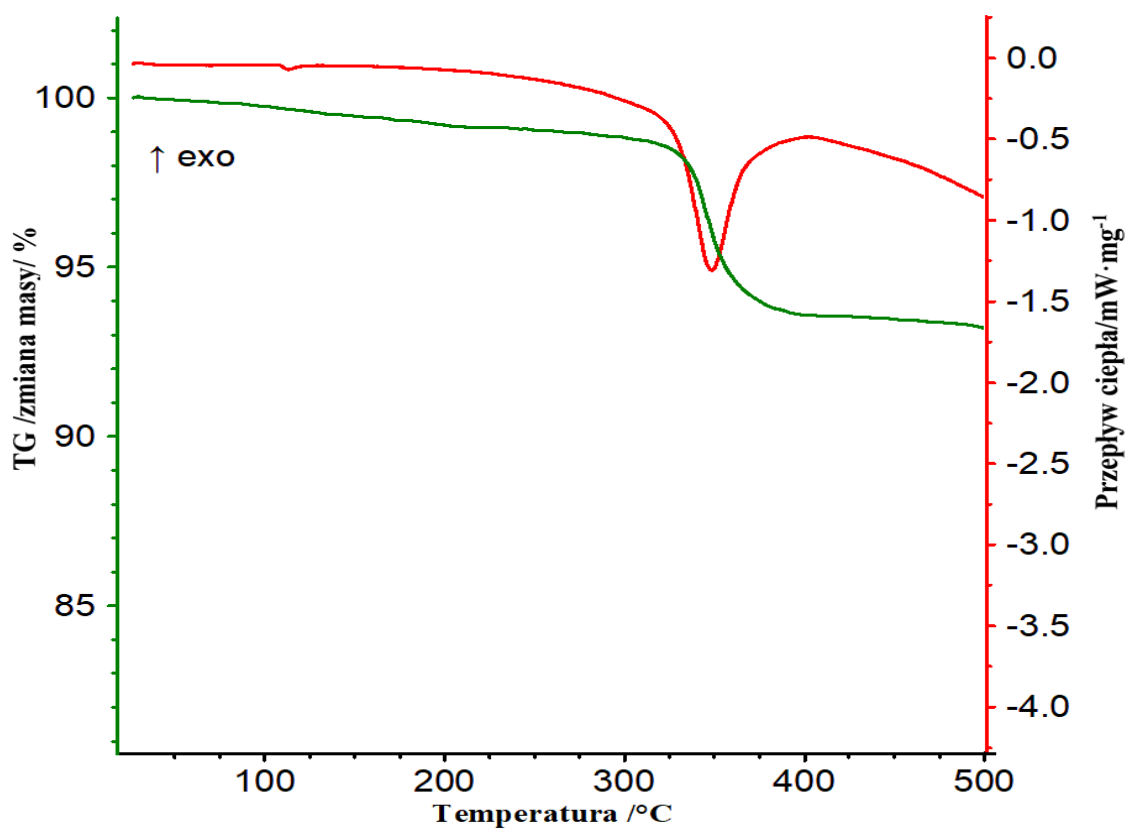
*oznaczono chrom całkowity

Wykonano analizę XRDP oczyszczonego polihalitu. Wyniki tej analizy przedstawiono na rysunku 19. Główne fazy i odpowiadające im charakterystyczne refleksy widoczne są na dyfraktogramach. Badanie XRPD oczyszczonego polihalitu są zgodne z wynikami analizy miareczkowej, tzn. w preparacie nie stwierdzono krystalicznych faz zawierających chlorki. Pojawiła się natomiast nowa faza - CaSO₄·2H₂O (ICDD 00-033-0311). Charakterystyczne refleksy identyfikujące fazę CaSO₄·2H₂O występują przy kątach 2θ: 11.59.°; 20.72°, 29.11°; 33.10° [236].

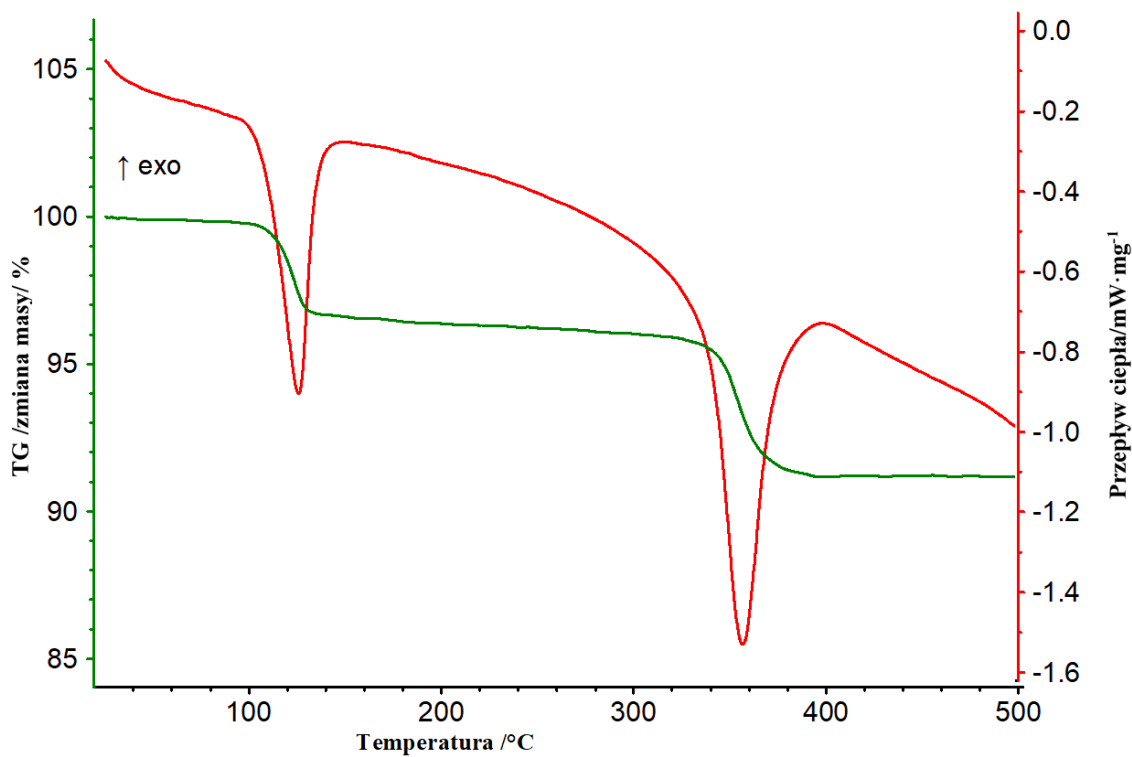


Rysunek 19. Dyfraktogram proszkowy oczyszczonego polihalitu.

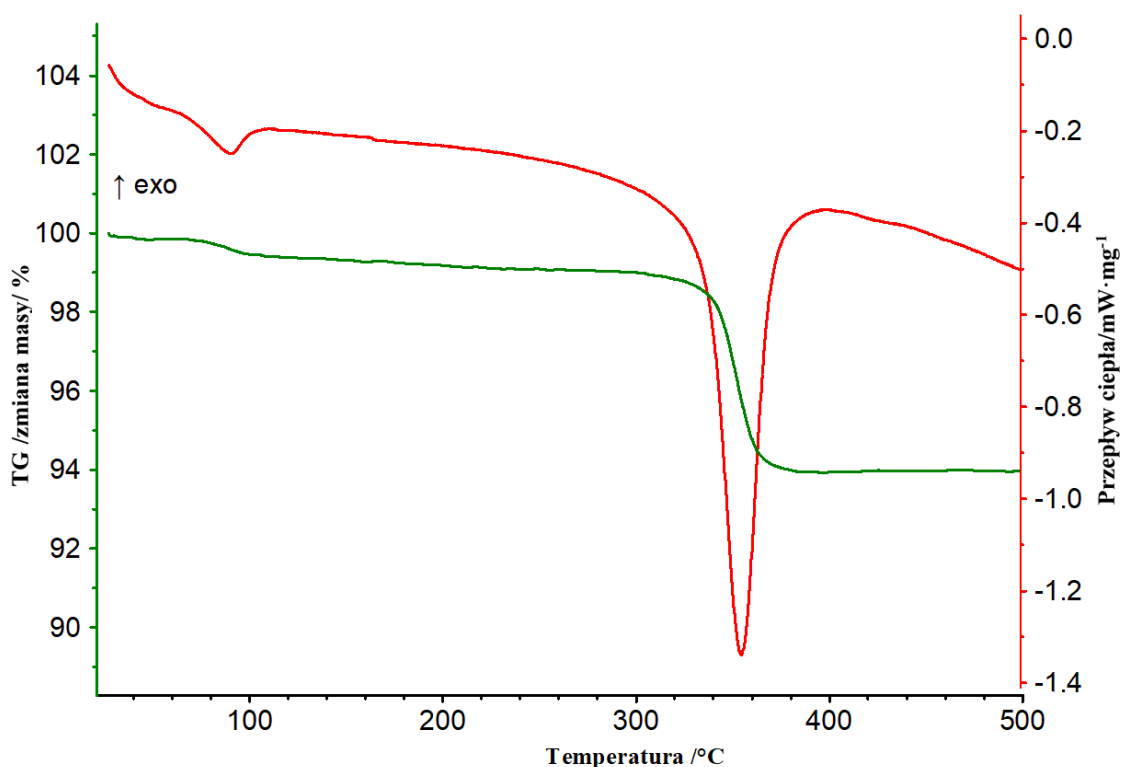
Krzywe TG-DSC rozkładu termicznego polihalitu i oczyszczonego polihalitu przedstawiono na rysunkach 20 i 21. Próbkę ogrzewano do temperatury 500°C. W przypadku polihalitu pierwszy etap niewielkiej utraty masy (do około 300°C) był spowodowany utratą wilgoci i zanieczyszczeń. W zakresie temperatur 330 - 370°C widoczny jest endotermiczny pik DSC odpowiadający procesowi dehydratacji ($T_{\text{onset}} - 329^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{max}} - 348^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{endset}} - 367^{\circ}\text{C}$) korespondujący z ubytkiem masy 5,37% wag.. Niższy ubytek masy niż w przypadku próbki zawierającej 100% polihalitu (5,98% wag.) wynika z obecności trwałych domieszek (w tym przypadku głównie chlorku sodu i siarczanu(VI) wapnia) [145]. Do temperatury 500°C próbka traci 6,80% wag. swojej masy. Na krzywych TG/DSC (rysunek 21) widoczne są dwa ubytki masy i związane z nimi efekty endotermiczne. Pierwszy efekt endotermiczny ($T_{\text{onset}} - 108^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{max}} - 125^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{endset}} - 134^{\circ}\text{C}$) związany jest z dehydratacją gipsu, którego obecność została również potwierdzona badaniami XRPD. Ubytek masy do temperatury 150°C wyniósł 3,37% wag.. Czysty gips traci 20,92% wody krystalizacyjnej w zakresie temperatur 100-250°C [153]. Na tej podstawie można stwierdzić, że w próbce znajduje się około 16 % wag. gipsu, zakładając, że cały ubytek masy do 150°C pochodzi wyłącznie z utraty wody krystalizacyjnej z gipsu. Drugi endotermiczny pik jest związany z dehydratacją oczyszczonego polihalitu i wystąpił w temperaturze o około 10°C wyższej niż w przypadku nieoczyszczonego polihalitu ($T_{\text{onset}} - 340^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{max}} - 356^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{endset}} - 372^{\circ}\text{C}$). Podczas dehydratacji próbka utraciła 5,03% wag. masy. Całkowita utrata masy wyniosła 8,84% wag..



Rysunek 20. Krzywe TG-DSC polihalitu.



Rysunek 21. Krzywe TG-DSC oczyszczonego z chlorków polihalitu (suszenie w 105°C przez 0,5 h).



Rysunek 22. Krzywe TG-DSC oczyszczonego z chlorków polihalitu po 2 h suszenia w 220°C.

Następnie celem usunięcia wody krystalizacyjnej pochodzącej z gipsu, próbkę polihalitu po oczyszczeniu z chlorków suszono przez 2 godziny w temperaturze 220°C. Na rysunku 22 przedstawiono krzywe TG-DSC po wysuszeniu oczyszczonego polihalitu. Z rysunku 22 wynika, że w próbce po suszeniu pozostały nieznaczące ilości wody krystalizacyjnej pochodzącej z gipsu.

Podsumowując rozdział 12 należy stwierdzić, że do dalszych badań wykorzystano polihalit dwukrotnie odmyty z chlorków, a następnie suszony przez 2 godziny w temperaturze 220°C.

13. Badania wpływu oczyszczonego polihalitu na rozkład termiczny azotanu(V) amonu

Z wykorzystaniem metod analizy termicznej przeprowadzono ocenę wpływu dodatku oczyszczonego z chlorków polihalitu na rozkład termiczny i przemiany fazowe azotanu(V)

amonu. Badania przeprowadzono zarówno przy ograniczonej transferze masy z otoczeniem w tyglach ciśnieniowych (DSC), jak i w otwartych tyglach ze swobodnym kontaktem próbki z powietrzem syntetycznym (TG-DTA). W przypadku mieszanek wykonanych zgodnie z pierwszym sposobem pomiary TG-DTA powtórzono dla każdej z próbek trzykrotnie, a wynik przedstawiono jako średnią wraz z odchyleniem standardowym. Pomiary w tyglach ciśnieniowych ze względu na znacznie większy koszt związany z akcesoriami (tygle i jednorazowe złote uszczelki) w większości analiz wykonywano jednokrotnie. Warunki prowadzenia wszystkich pomiarów opisanych w rozdziale 13 zestawiono w tabeli 25.

Tabela 25. Warunki prowadzenia pomiarów termooanalitycznych badanych próbek.

PARAMETRY POMIARU		
Zakres temperaturowy	30-400 °C	30-400 °C
Rodzaj nośnika	TG-DSC	TG-DTA
Metoda badawcza	DSC	TG-DTA
Gaz nośny	azot	powietrze syntetyczne
Szybkość przepływu gazu	70 mL/min	50 mL/min
Szybkość narostu temperatury	5 °C/min	10 °C/min
Rodzaj tygla	ciśnieniowy tygiel DSC	tygiel DTA wykonany z Al ₂ O ₃ bez pokrywki
Naważka	3,5 - 4,0 mg	52,5 mg, 55,5 mg, 62,5 mg (w każdej próbce 50 mg AN)

13.1. Termogravimetria i termiczna analiza różnicowa (TG-DTG-DTA)

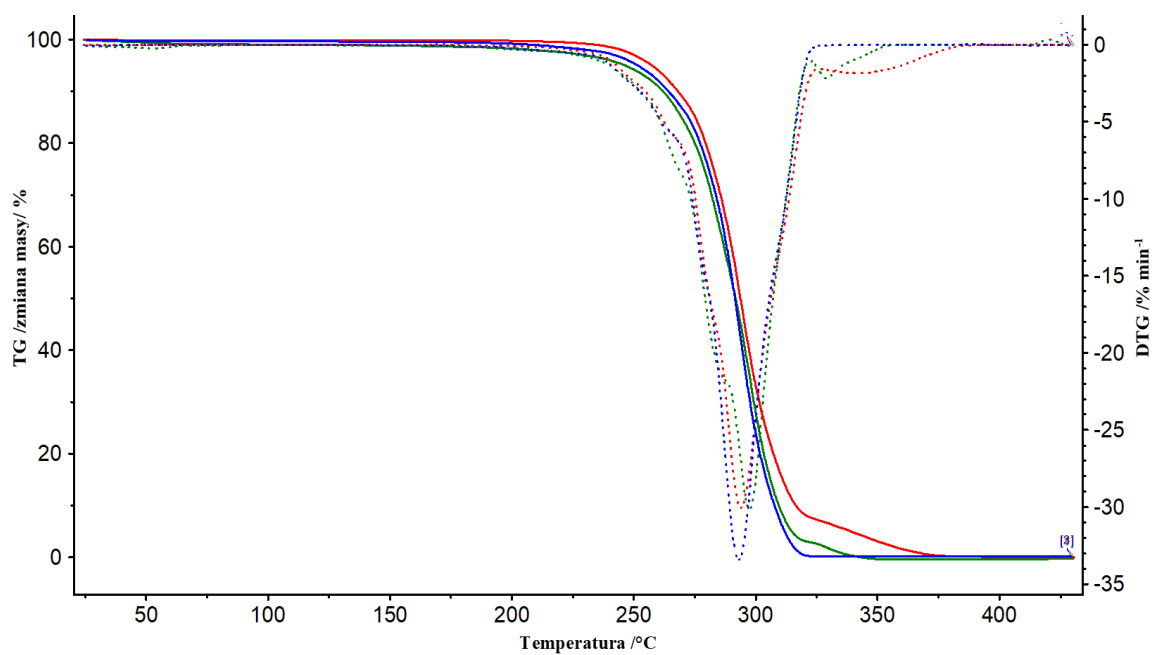
W skali laboratoryjnej sporządzono 1g preparaty na bazie azotanu(V) amonu (AN cz.d.a) zawierające 5, 10 i 20% wag. oczyszczonego z chlorków polihalitu (P), które wytworzone zostały poprzez ucieranie surowców w moździerzu do momentu powstania homogenicznej mieszaniny. Badaniom TG-DTG-DTA poddano cztery próbki oznaczone jako: AN czda; AN 5 P; AN 10 P; AN 20 P.

Krzywe TG-DTG oraz krzywe DTA wszystkich próbek analizowanych w atmosferze powietrza syntetycznego w otwartych tyglach przedstawiono na rysunkach 23-30. Temperatury, przy których następował 1% wag., 5% wag., 10% wag. i 50% wag. ubytek masy

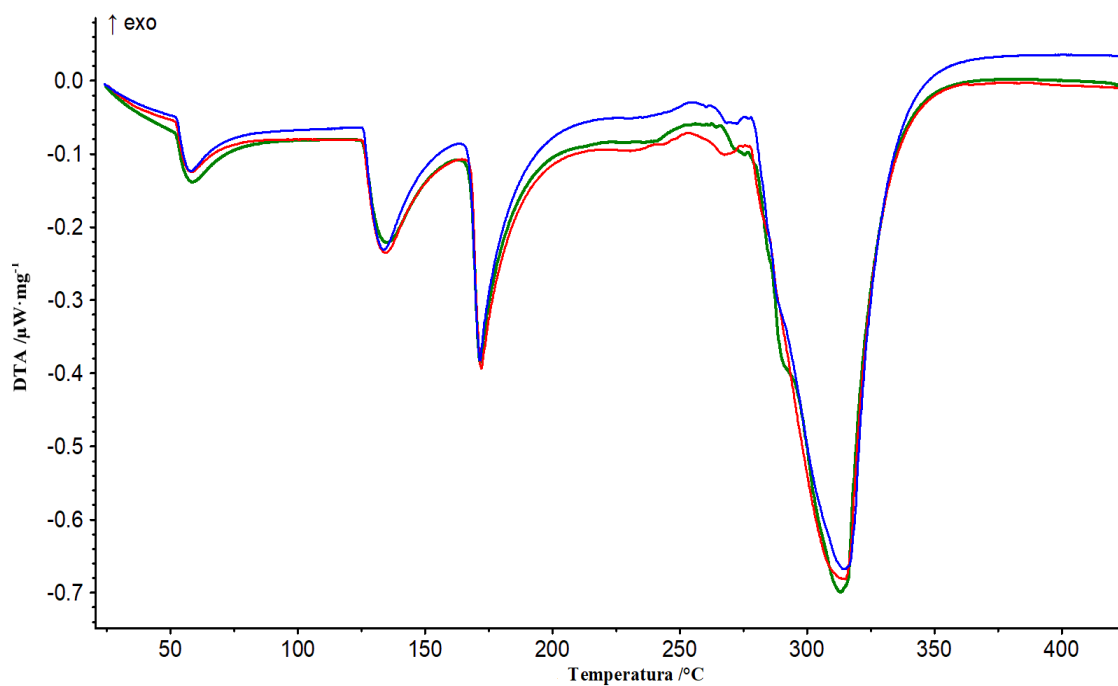
badanych próbek przedstawiono w tabeli 26. W przypadku analizy TG temperatura, w której ubytek masy osiągnął 1% wag. (mierzony powyżej 105°C) uznawana była za utratę stabilności termicznej i początek rozkładu azotanu(V) amonu. Dalszy ubytek masy podczas ogrzewania próbki obrazował dynamikę rozkładu. We wszystkich analizowanych próbkach zawartość azotanu(V) amonu była taka sama (50±1 mg). Rysunki 28 - 30 przedstawiają krzywe DTA badanych próbek. Otrzymane na ich podstawie dane (temperatury przemian fazowych AN i temperatury rozkładu) zestawiono w tabeli 27. Temperaturę początku rozkładu ($T_{\text{onset}} - 208^{\circ}\text{C}$) czystego AN w porównaniu do temperatury początku rozkładu mieszanin wykorzystano do oceny wpływu dodatku polihalitu na rozkład termiczny AN. Na podstawie literatury założono, że dodatek polihalitu, powodujący przesunięcie temperatury dla mieszaniny z AN o co najmniej 10°C w kierunku wyższych temperatur, ma właściwości inhibitujące, a o co najmniej 10°C w kierunku niższych temperatur promuje egzotermiczny rozkład AN. Odchylenie temperatury mniejsze niż ($\pm 10^{\circ}\text{C}$) uznano za wskazujące na obojętny charakter związku wobec AN [109].

Rysunki 23 i 24 przedstawiają krzywe TG-DTG, DTA próbek AN cz.d.a

- AN przeszedł dwie przemiany fazowe ciało stałe - ciało stałe, które uwidaczniają się w postaci dwóch efektów endotermicznych (IV→III/II około 58°C, II→I około 134°C). Przemiana fazowa III→II nie została zaobserwowana. Związane jest to z istotnym wpływem wody na występowanie fazy III. Niektórzy badacze sugerują, że suchy azotan(V) amonu (mniej niż 0,1% wag. zawartości wody) nie występuje w postaci fazy III i ulega przemianie fazowej z fazy krystalicznej IV do II w temperaturze około 51 °C. Przy niskiej zawartości wilgoci obserwuje się jednoczesne przemiany faz IV → III i IV → II w zakresie temperatur od 32 do 55°C [62, 67, 237]. Trzeci efekt endotermiczny związany jest z topnieniem AN (172°C);
- rozkład AN następuje w temperaturze około 210°C (temperatura 1% wag. ubytku masy - 221±10,87°C; $T_{\text{onset}} - 208\pm 1,21^{\circ}\text{C}$);
- w warunkach pomiaru TG-DTG-DTA proces rozkładu widoczny był w postaci efektu endotermicznego [104];
- cała próbka uległa rozkładowi do temperatury około 350°C.



Rysunek 23. Krzywe TG-DTG próbki AN cz.d.a (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 24. Krzywe DTA próbki AN cz.d.a (powietrze, otwarty tygiel).

Rysunki 25 i 28 przedstawiają krzywe TG-DTG, DTA próbki AN 5P.

- na krzywych DTA zidentyfikowano zmiany odpowiadające trzem przemianom fazowym ciało stałe-ciało stałe, widoczne jako efekty endotermiczne. Pierwsze przejście fazowe IV→III występuje w temperaturze około 42°C. Przemiana fazowa III→II występuje w temperaturze około 93°C, a po nim następuje przejście fazowe II→I w temperaturze 134°C. Przejście fazowe II→I występuje w tej samej temperaturze, co w przypadku czystego azotanu(V) amonu. Temperatura topnienia AN z dodatkiem 5% wag. okazała się być na poziomie 174°C tj. o około 2°C wyższa niż w przypadku czystego AN;
- zaobserwowano utratę stabilności termicznej próbki w temperaturze o 5°C niższej niż dla czystego AN. Na podstawie krzywych TG podczas dalszego rozkładu próbki (tabela 26), nie zaobserwowano wyraźnego wpływu dodatku 5% wag. polihalitu na przyspieszenie rozkładu AN, podczas gdy ta sama ilość dodatku na krzywych DTA spowodowała przesunięcie temperatury T_{onset} o ponad 40°C w kierunku wyższych temperatur (tabela 27), wskazując wyraźnie inhibitujący charakter oczyszczonego polihalitu;
- proces rozkładu, zdominowany przez efekt endotermiczny, zakończył się w temperaturze około 350°C.

Rozkład termiczny próbki AN z 10% wag. dodatkiem polihalitu przedstawiono na rysunkach 26 i 29.

- na podstawie krzywej TG można stwierdzić, że 1% wag. ubytek masy odpowiada temperaturze niższej o około 8°C niż w przypadku czystego AN (temperatura 1% wag. ubytku masy - $213 \pm 4,18^\circ\text{C}$). Jednak podczas analizy różnica między temperaturami ubytku masy (5, 10 i 50% wag.) zmniejsza się w porównaniu z próbką AN, co wskazuje, że rozkład próbki z 10% wag. dodatkiem polihalitu rozpoczyna się w niższej temperaturze, ale nie przyspiesza rozkładu;
- wcześniejszy początek rozkładu próbki związany jest z większą zawartością wilgoci [115];

- porównanie krzywych DTA świadczy o tym, że próbka AN z 10% wag. dodatkiem polihalitu ulega 3 przemianom fazowym ciało stałe-ciało stałe, które widoczne są jako efekty endotermiczne (IV→III około 44°C, III→II około 92°C, II→I około 134°C);
- czwarty endotermiczny efekt związany jest z topnieniem i pojawił się w temperaturze 174°C;
- rozkład próbki rozpoczyna się w temperaturze $T_{onset} - 234 \pm 16,15^\circ\text{C}$ tzn. w temperaturze o ponad 20°C wyższej niż w przypadku czystego AN;
- w próbce z 10% wag. dodatkiem polihalitu również potwierdzony został jego inhibitujący wpływ na rozkład AN.

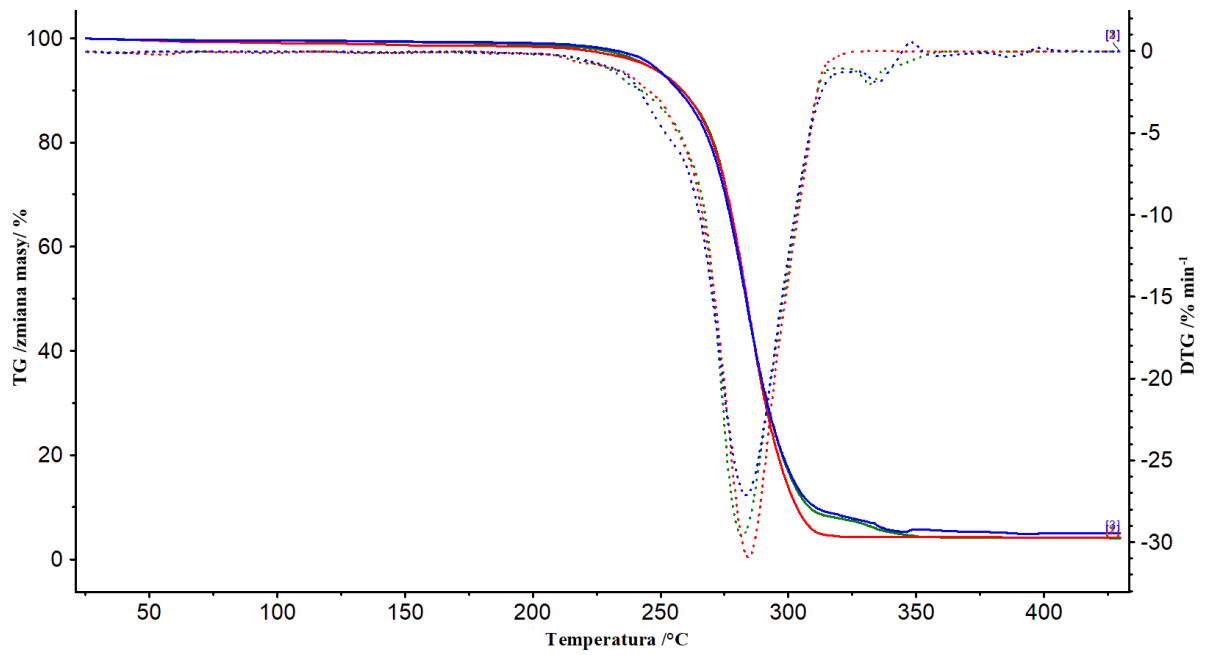
Rysunki 27 i 30 przedstawiają krzywe TG/DTG, DTA próbek AN z 20% wag. dodatkiem polihalitu.

- dodatek 20% wag. polihalitu, podobnie jak dodatek polihalitu do AN w mniejszych ilościach, spowodował „pozorną”, utratę stabilności termicznej w temperaturze niższej niż w przypadku czystego AN (temperatura 1% wag. ubytku masy - $207 \pm 2,32^\circ\text{C}$);
- pomimo najniższej temperatury 1% wag. ubytku masy, temperatury dalszych ubytków masy podczas rozkładu były podobne jak w przypadku próbek z 5% wag. i 10% wag. zawartością polihalitu, potwierdzając po raz kolejny, że dodatek polihalitu nie zwiększa dynamiki rozkładu AN;
- na podstawie analiz TG wyraźnie widać wpływ oczyszczonego polihalitu na stabilność termiczną próbki. Wraz ze wzrostem zawartości polihalitu próbka szybciej traci stabilność termiczną, chociaż dynamika rozkładu w wyższych temperaturach jest bardzo podobna zarówno dla 5% wag., 10% wag. jak i 20% wag. dodatku oczyszczonego polihalitu;
- jest to spowodowane absorpcją wilgoci z powietrza, 1% wag. ubytku masy w tym przypadku nie może być wyznacznikiem utraty stabilności termicznej AN;
- według ostatnich literaturowych wytycznych odnośnie wykorzystania analizy termicznej w badaniach z AN w przypadku dodatków, które są bardzo higroskopijne lub tracą wodę krystalizacyjną w niższej temperaturze ocena stabilności na podstawie porównania temperatur odpowiadających 1% wag. ubytku masy może prowadzić do dużych błędów [238].

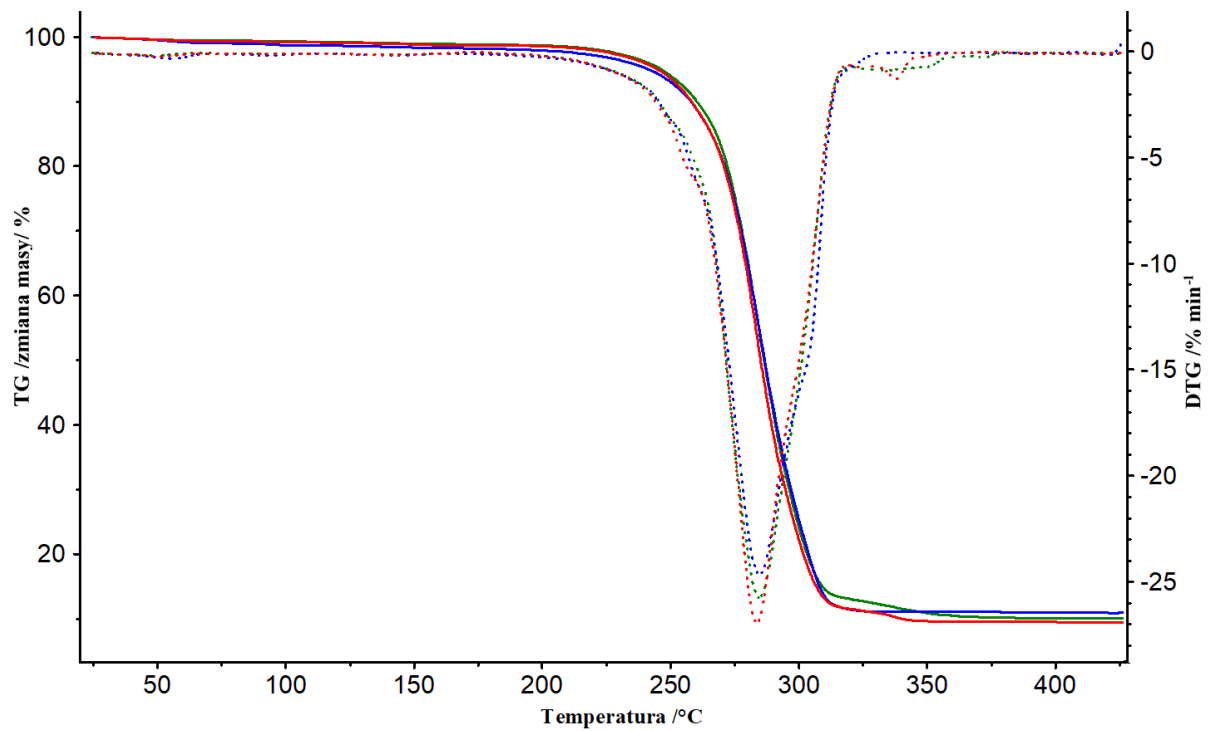
- w przypadku analizy DTA temperatura inicjacji rozkładu (T_{onset}) próbki również maleje wraz ze wzrostem ilości oczyszczonego polihalitu w mieszaninie, ale we wszystkich przypadkach T_{onset} zostaje przesunięte w kierunku wyższych temperatur o znacznie więcej niż 10°C;
- w warunkach pomiarów dodatek 5% wag., 10% wag. lub 20% wag. oczyszczony polihalit wykazuje inhibitujący wpływ na rozkład termiczny azotanu(V) amonu,
- okazało się także, że dodatek polihalitu przesuwa przemianę fazową IV→III w kierunku niższej temperatury, co może niekorzystnie wpłynąć na stabilizację termiczną.

Tabela 26. Temperatry ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy w mieszkankach AN z polihalitem otrzymane na podstawie analiz TG.

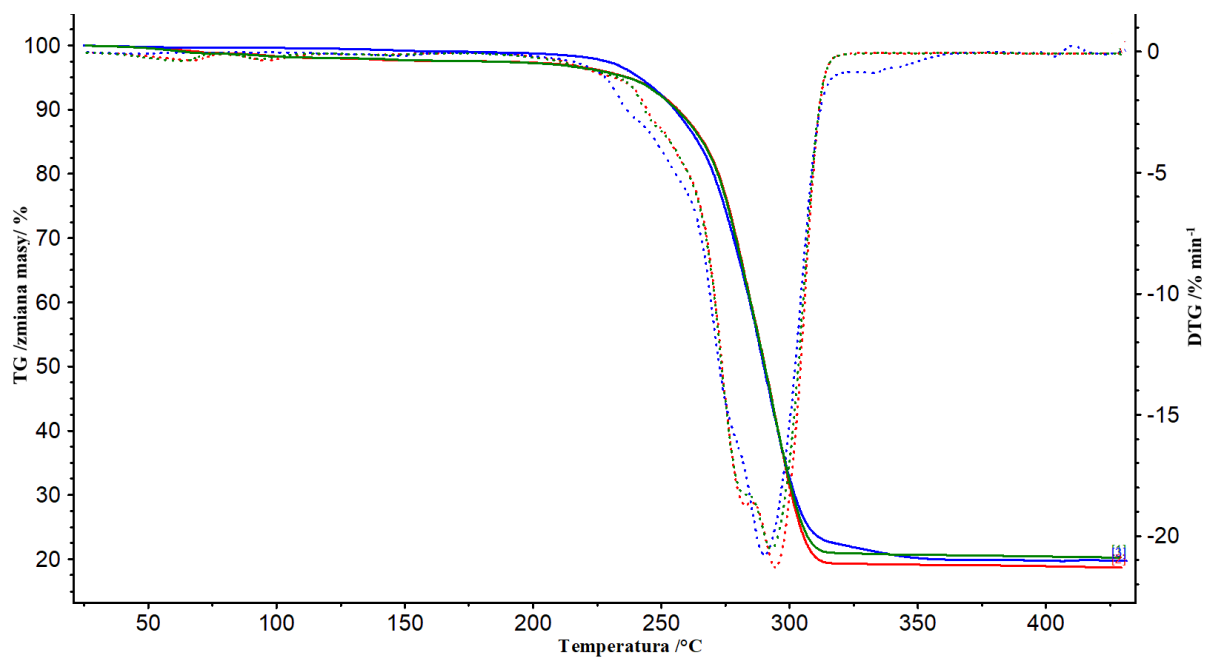
	Temperatura utraty masy, °C				Ubytek masy (do 105°C) % wag.	Całkowity ubytek masy % wag.
	1 % wag.	5 % wag.	10 % wag.	50 % wag.		
AN czda	221±10,87	254±2.94	265±1,93	292±0,93	0,45±0,47	99,95±0,03
AN 5 P	216±3,24	247±0,71	259±0,83	284±0,31	0,62±0,30	95,50±0,38
AN 10 P	213±4,18	248±0,74	260±0,96	286±0,92	0,92±0,29	89,83±0,61
AN 20 P	207±2,32	246±2,05	259±2,05	291±0,59	1,36±0,82	80,44±0,65



Rysunek 25. Krzywe TG-DTG próbki AN 5P (powietrze, otwarty tygiel).



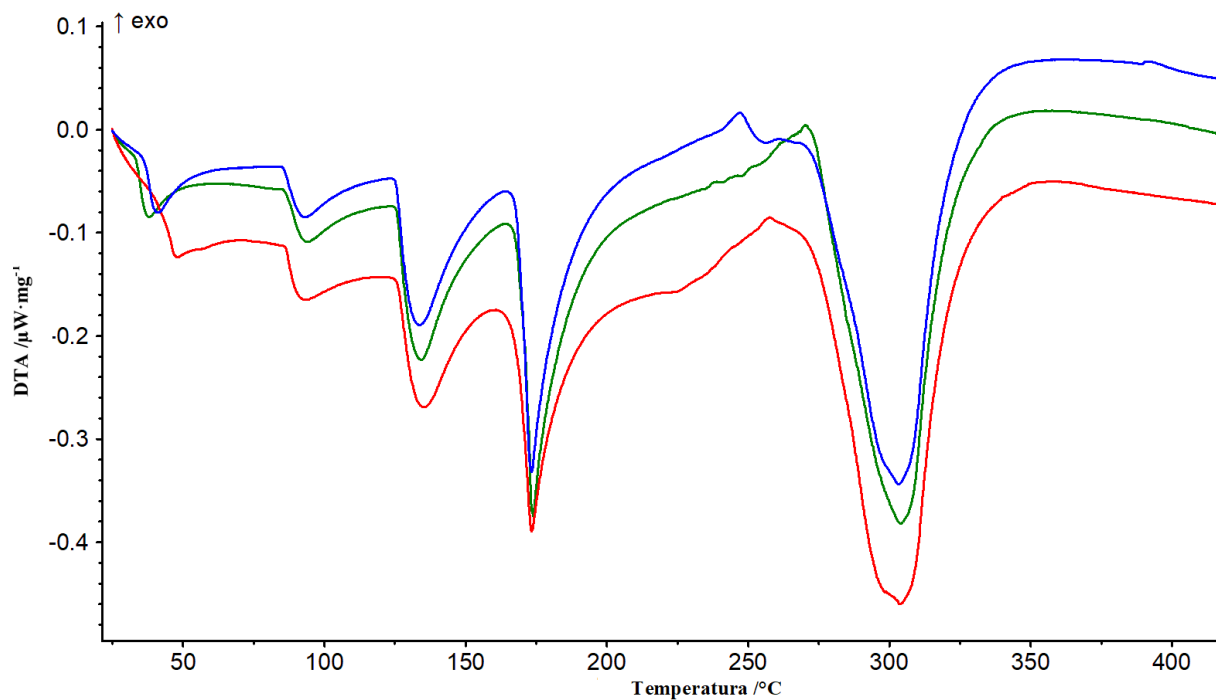
Rysunek 26. Krzywe TG-DTG próbki AN 10P (powietrze, otwarty tygiel) .



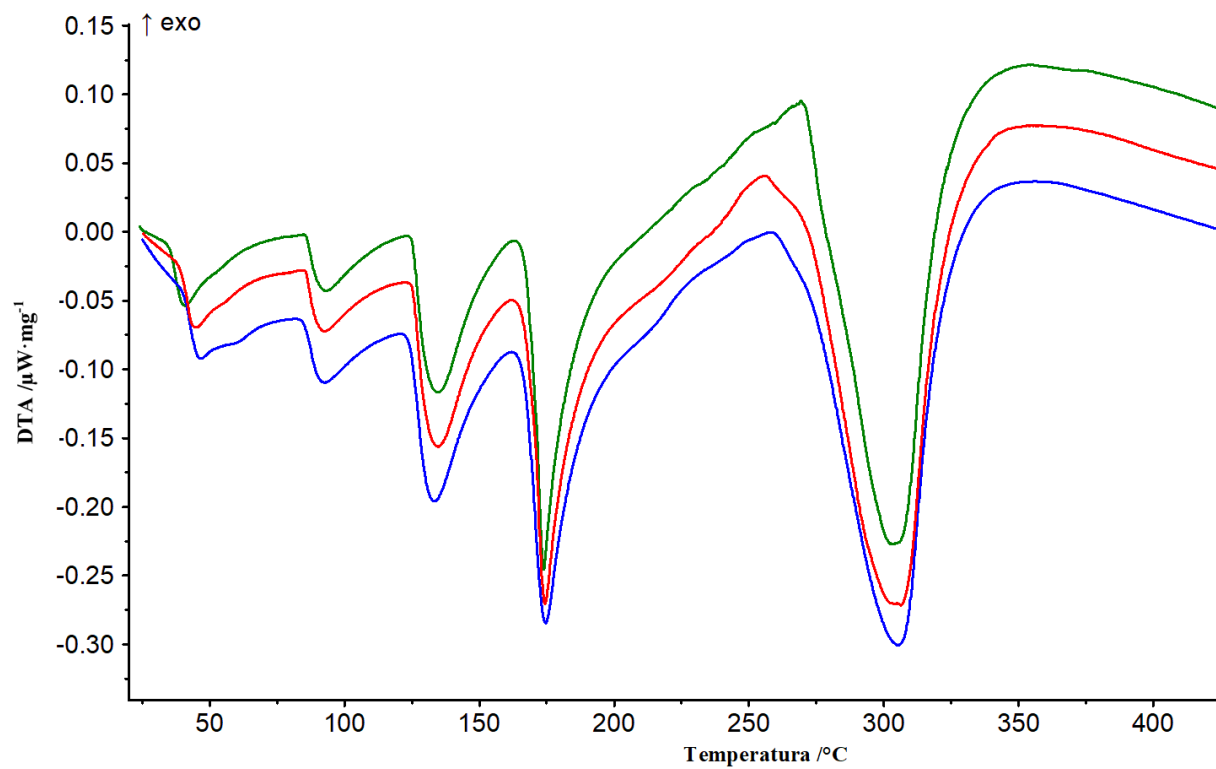
Rysunek 27. Krzywe TG-DTG próbki AN 20P (powietrze, otwarty tygiel) .

Tabela 27. Temperatry przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.

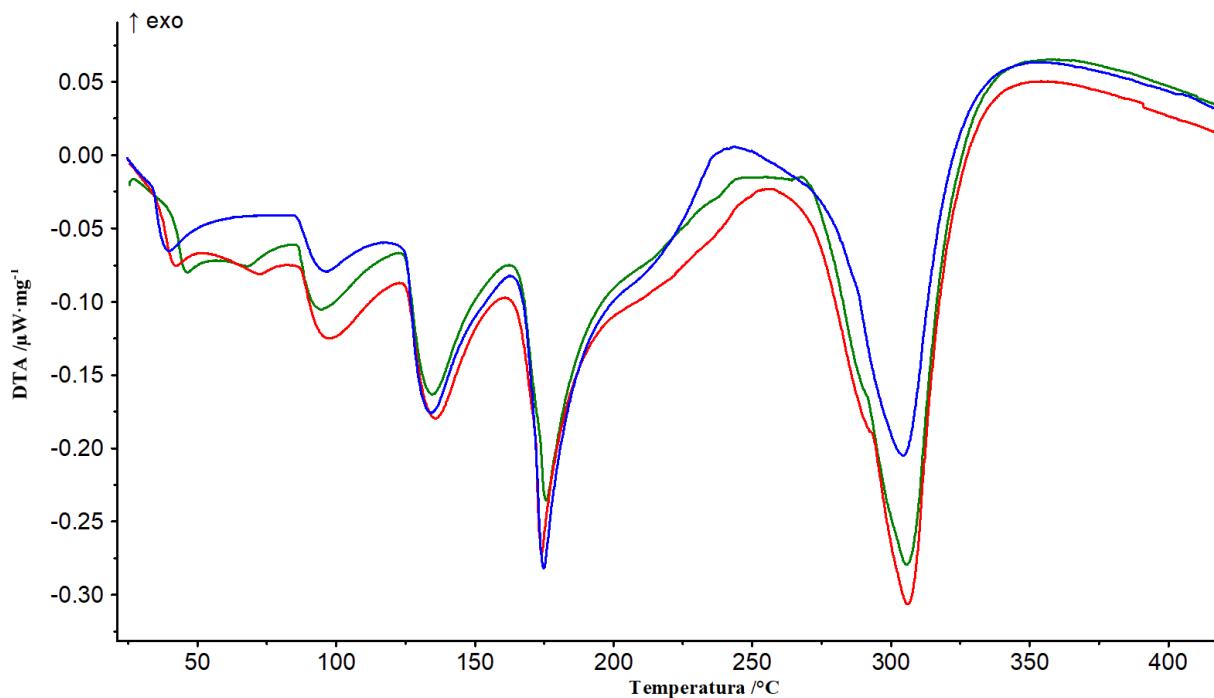
	Temperatura przemian fazowych			Topnienie	Charakterystyczne temperatury rozkładu	
	T_{max}				T_{onset}	T_{max}
	IV→III /II	III→II	II→I	°C		
AN czda	58±0,42	-	134±0,54	172±0,26	208±1,21	274±5,39
AN 5 P	42±4,22	93±0,52	134±0,71	174±0,24	251±11,60	262±10,34
AN 10 P	44±2,19	92±0,34	134±0,75	174±0,17	234±16,15	262±5,89
AN 20 P	42±2,68	96±1,39	135±0,65	175±0,70	223±7,15	257±9,80



Rysunek 28. Krzywe DTA próbki AN 5P (powietrze, otwarty tygiel).



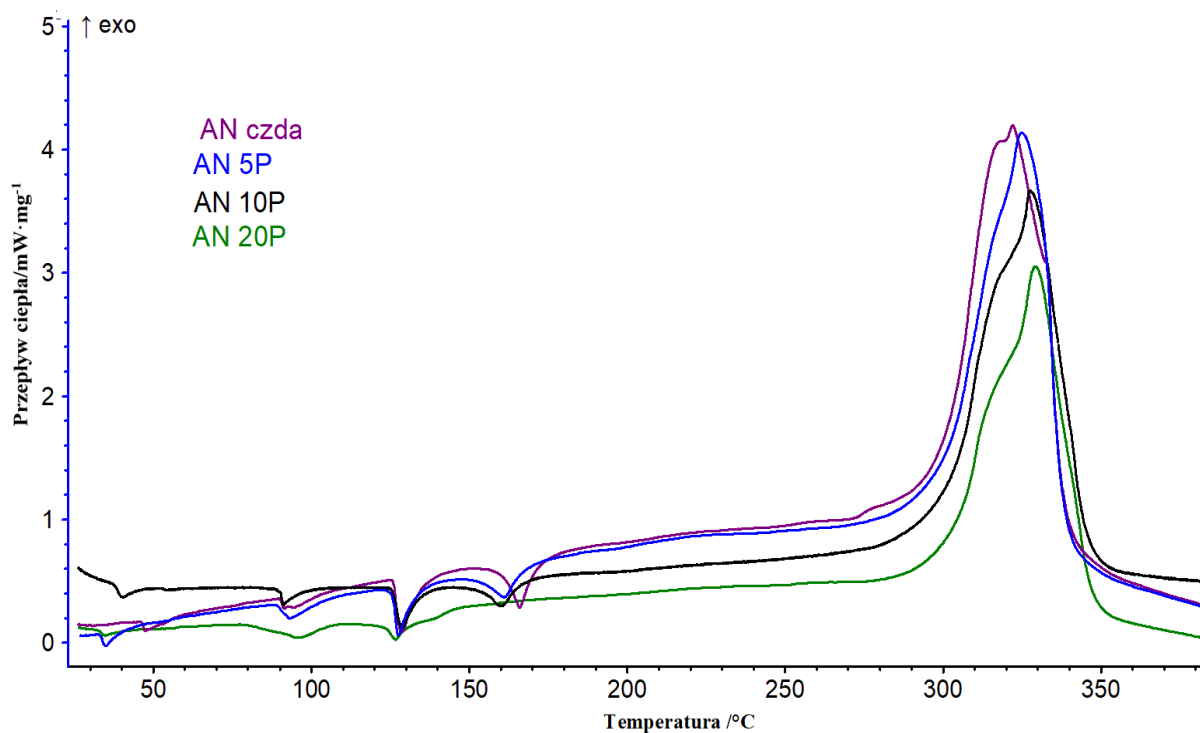
Rysunek 29. Krzywe DTA próbki AN 10P (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 30. Krzywe DTA próbki AN 20P (powietrze, otwarty tygiel).

13.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Krzywe DSC wszystkich próbek analizowanych w atmosferze azotu w tyglach wysokociśnieniowych zilustrowano na rysunku 31. Tabela 28 przedstawia dane termiczne (temperatury przemian fazowych, topnienia, rozkładu egzotermicznego oraz wydzielone ciepło) uzyskane z krzywych DSC. Podobnie jak w przypadku analiz TG-DTA, temperatura początku rozkładu czystego azotanu(V) amonu ($T_{\text{onset}} 300^{\circ}\text{C}$) w porównaniu z temperaturą początku rozkładu mieszanin została wykorzystana do sklasyfikowania wpływu dodatku polihalitu na rozkład termiczny AN.



Rysunek 31. Krzywe DSC próbek AN oraz mieszanin AN z polihalitem (azot, tygle ciśnieniowe).

Tabela 28. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu otrzymane na podstawie krzywych DSC.

	Temperatura przemian fazowych			Topnienie	Temperatura rozkładu egzotermicznego		Ciepło wydzielone podczas rozkładu ΔH $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
	T_{max}				T_{onset}	T_{max}	
	IV→III	III→II	II→I	°C			
AN czda	48	94	129	166	300	322	1321
AN 5 P	35	93	128	161	289	325	1215
AN 10 P	40	91	129	160	301	328	1105
AN 20 P	35	96	127	140	311	347	975

- z krzywej DSC można wywnioskować, że AN ulega 3 przejściom fazowym ciało stałe-ciało stałe, które można postrzegać jako trzy efekty endotermiczne (IV→III około 48°C, III→II około 94°C, II→I około 129°C). Czwarty efekt endotermiczny związany był z topnieniem AN i rozpoczął się w temperaturze 166°C. Rozkład AN zachodzi w temperaturze około 300°C, widoczny jako pik egzotermiczny (T_{onset} - 300°C, T_{max} - 322°C) z ciepłem wydzielonym podczas rozkładu równym 1321 J·g⁻¹.

- wiadomym jest, że reakcje AN w układach zamkniętych różnią się od reakcji w tyglach otwartych - rozkład AN widoczny jest jako efekt egzotermiczny [70, 111, 190];
- przejście fazowe AN IV→III badanych próbek zachodzi w niższej temperaturze niż w przypadku czystego AN, co ujawniła także analiza DTA,
- temperatury kolejnych przemian fazowych (III→II, II→I) dla mieszanin z dodatkiem 5, 10 lub 20 (% wag.) oczyszczonego polihalitu były bardzo zbliżone do temperatur dla próbki AN;
- próbki z 5% wag. i 10% wag. dodatkiem polihalitu zaczęły topić się w temperaturze o 5°C niższej niż czysty AN. Ponadto temperatura początku rozkładu dla tych dwóch próbek okazała się niemal taka sama w przypadku próbki (AN 10P) lub ponad 10°C niższa (AN 5P) niż dla AN.
- ciepło uwolnione wskutek rozkładu próbek AN 5P i AN 10P wynosiło odpowiednio 1215 J·g⁻¹ oraz 1105 J·g⁻¹;
- uogólniając, biorąc pod uwagę temperaturę początku rozkładu (T_{onset}) dodatkowi 5% wag. można przypisać właściwości promujące wobec rozkładu AN, natomiast dodatkowi 10% wag. polihalitu można przypisać neutralne właściwości wobec AN;
- proces topnienia preparatu zawierającego 20% wag. polihalitu rozpoczyna się w znacznie niższej temperaturze (140°C);
- temperatura początkowa (T_{onset}) przesunęła się o ponad 10°C w kierunku wyższych temperatur wskazując zgodnie z przyjętymi kryteriami inhibitujący charakter dodatku 20% wag. polihalitu;
- ciepło uwolnione wskutek rozkładu próbki AN 20P wynosi 975 J·g⁻¹;
- dane termiczne z pomiarów DSC wyraźnie pokazują (tabela 28), że wzrost zawartości polihalitu w próbkach prowadzi do przesunięcia temperatury początku rozkładu w kierunku wyższych temperatur, co jest korzystnym zjawiskiem;
- przesunięcie temperatury o więcej niż 10°C występuje tylko w przypadku próbki AN z 20% wag. polihalitu;
- należy również zwrócić uwagę, że w przypadku próbek AN 5P i AN 20P zakwalifikowanie do danej grupy (promotor, inhibitor) jest dość niejednoznaczna, gdyż odnotowano niemal graniczne przesunięcie temperaturowe;

- nie zmienia to faktu, że widoczna jest zależność pozytywnego wpływu wzrostu stężenia polihalitu na rozkład AN;
- wyniki badań preparatów tyglach zamkniętych, przy ograniczonym transferze masy z otoczeniem, które najlepiej odzwierciedlają rzeczywiste warunki magazynowania, demonstrują bezpośrednią zależność: im wyższa zawartość polihalitu w mieszaninie z AN, tym wyższy poziom bezpieczeństwa podczas przechowywania nawozu.

Reasumując należy stwierdzić, że wpływ dodatku polihalitu na rozkład termiczny azotanu(V) amonu zależy od jego zawartości w mieszaninie i warunków prowadzenia termoanalizy. W przypadku analizy TG/DTA w otwartych tyglach w atmosferze powietrza temperatura początku rozkładu (T_{onset}) mieszanin jest o co najmniej 15°C wyższa niż w przypadku czystego azotanu(V) amonu, co wskazuje na inhibitoryczne właściwości oczyszczonego polihalitu. Jednak wraz ze wzrostem stężenia polihalitu w mieszaninach, temperatura T_{onset} rozkładu maleje. Odwrotną zależność zaobserwowano w badaniach w tyglach ciśnieniowych. Im wyższa zawartość oczyszczonego polihalitu w próbce, tym bardziej temperatura początku egzotermicznego rozkładu (T_{onset}) przesuwano się w kierunku wyższych temperatur. Według przyjętych kryteriów oceny otrzymane wyniki wskazują na neutralny lub inhibitoryczny wpływ oczyszczonego polihalitu na rozkład termiczny azotanu(V) amonu.

W przypadku wpływu polihalitu na przemiany fazowe AN, na podstawie analiz zarówno w warunkach swobodnego, jak i ograniczonego transportu masy, można stwierdzić, że obecność polihalitu w mieszaninie z azotanem(V) amonu znacząco obniża temperaturę przemiany fazowej IV \rightarrow III, zwiększając tym samym ryzyko wczesnej destabilizacji strukturalnej AN. Temperatry pozostałych przemian fazowych pozostają zbliżone do obserwowanych dla czystego azotanu(V) amonu. Oznacza to, że polihalit modyfikuje głównie przemianę fazową AN w niskich temperaturach, co jest istotne dla bezpieczeństwa przechowywania nawozów, ale nie wpływa na stabilność w wysokich temperaturach i może poprawić bezpieczeństwo związane z produkcją i obrotem nawozami na bazie azotanu(V) amonu.

Najnowsze doniesienia literaturowe dotyczące tej samej tematyki wskazują, że kalcynacja polihalitu zwiększa dostępność potasu, a aktywowany potas reaguje z azotanem(V) amonu wpływając na niskotemperaturową przemianę fazową. K_2SO_4 pochodzący z kalcynacji polihalitu w temperaturze 450°C wykazuje zwiększoną reaktywność w porównaniu z

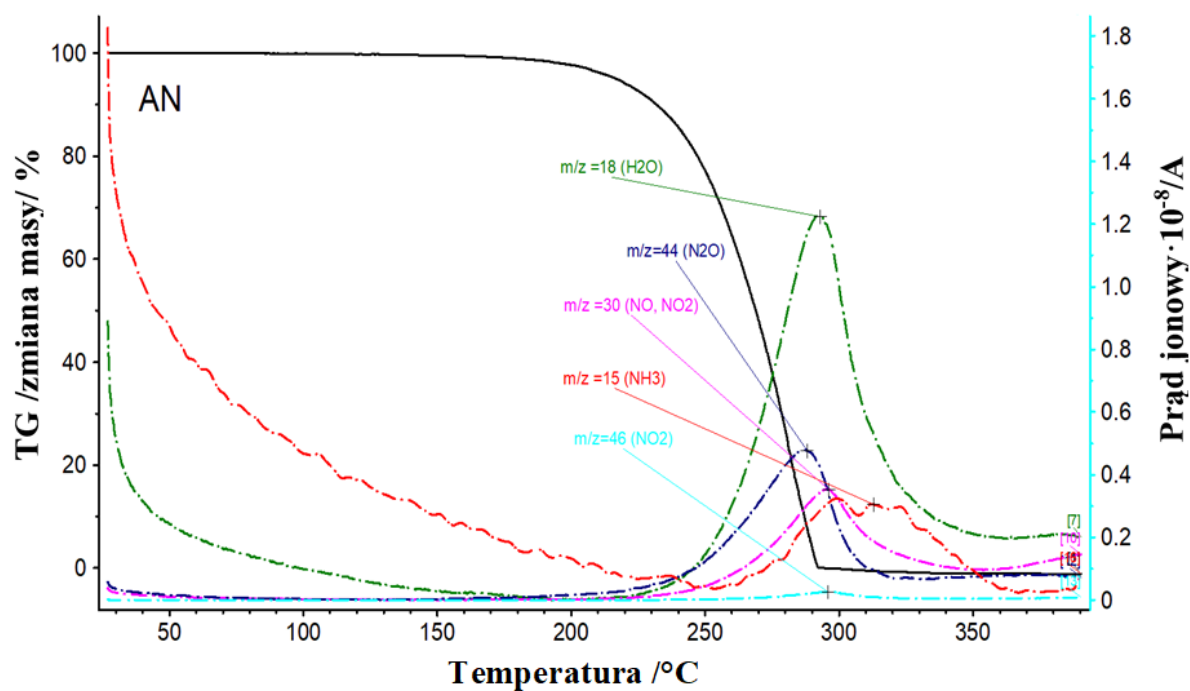
surowcem niekalcynowanym, co przejawia się w większej zdolności aktywacji potasu i interakcji w układzie z AN [239].

Podsumowując przeprowadzone badania, należy stwierdzić, że niezależnie od warunków badań oczyszczony polihalit ma neutralny lub inhibitujący wpływ na rozkład termiczny AN. Przedstawione wyniki określają jedynie stabilność termiczną badanej próbki w opisanych warunkach. W warunkach przemysłowych do AN mogą być dodawane różne dodatki stabilizujące postać fizyczną AN, a ich równoczesny wpływ z polihalityem nie był badany. Polihalit może dodatkowo zostać poddany kalcynacji, która aktywuje potas i pozytywnie wpływa na niskotemperaturowe przejście fazowe azotanu(V) amonu [239].

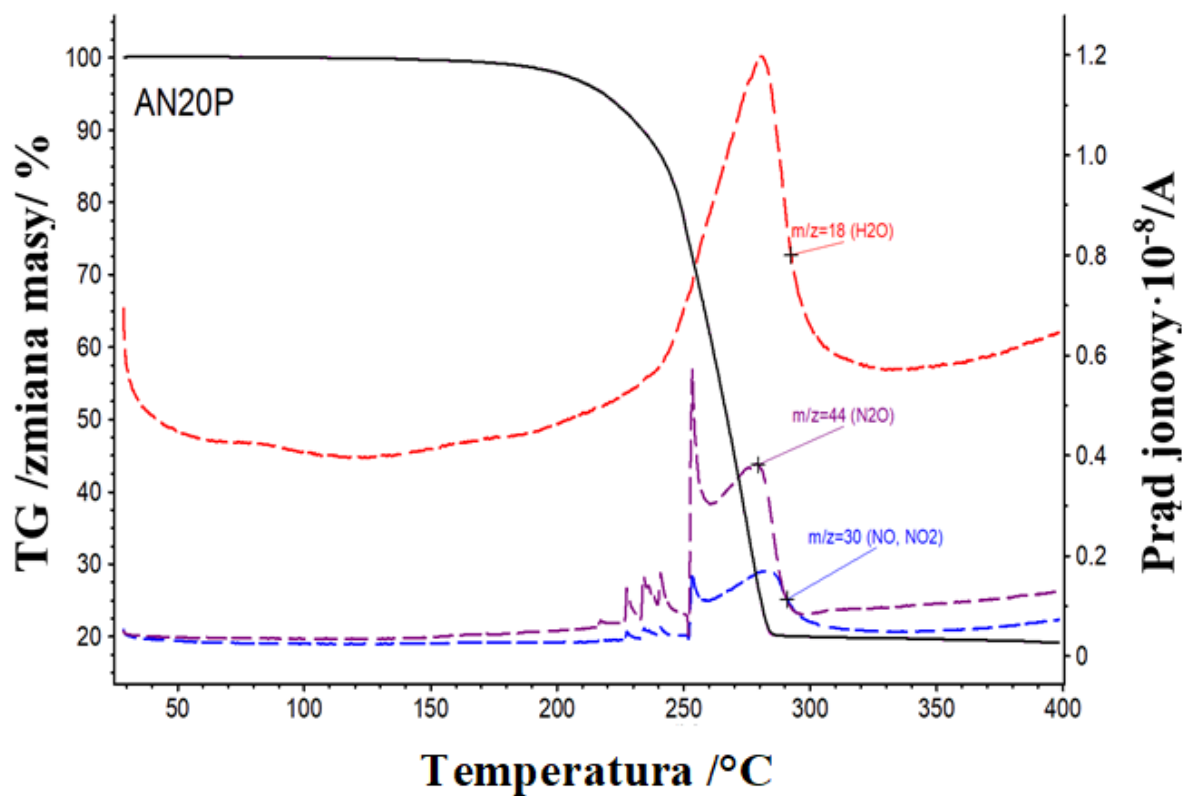
13.3. Badania TG-MS i TG-FTIR

Celem dopełnienia uzyskanych wyników dla mieszaniny zawierającej 20% wag. polihalityu przeprowadzono dodatkowe badania TG-MS, TG-FTIR oraz XRPD w celu określenia charakteru interakcji między składnikami oraz identyfikacji produktów rozkładu termicznego. Dodatkowo dla tej samej mieszaniny przeprowadzono badania kinetyczne, których wyniki zaprezentowane zostały w kolejnym rozdziale.

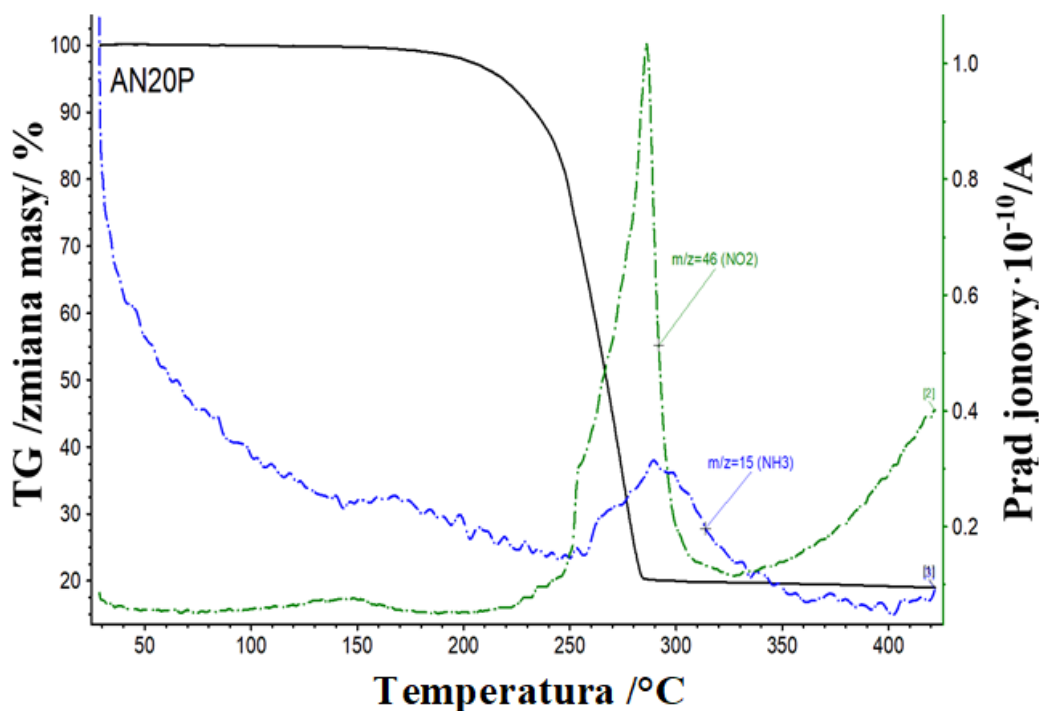
Na rysunkach 32 – 34 przedstawiono krzywe TG-MS próbki AN oraz mieszanin AN z polihalityem. Program termiczny obejmował szybkość narostu temperatury równy $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ w zakresie temperatury 30 - 400 °C w atmosferze powietrza syntetycznego o przepływie $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Każdą próbkę umieszczono w tyglu DSC bez pokrywki wykonanym z Al_2O_3 umożliwiając analizę produktów gazowych. Analiza wydzielonego gazu przeprowadzona metodą MS oparta była na indywidualnym programie zawierającym charakterystyczne sygnały m/z dla poszczególnych gazów: 12 (CO , CO_2), 15 (NH_3), 17 (NH_3 , H_2O), 18 (H_2O), 30 (NO , NO_2 , N_2O), 44 (N_2O , CO_2), 46 (NO_2) i 64 (SO_2). Wybór sygnałów oparto na podstawie wcześniejszych doświadczeń badawczych z AN, doniesień literaturowych oraz przewidywanych ścieżek rozkładu AN, co umożliwiło identyfikację kluczowych produktów, takich jak tlenki azotu czy amoniak [104, 240-241]. Na rysunkach przedstawiono albo najintensywniejsze sygnały (m/z) dla danego gazu, albo sygnał o mniejszej intensywności, ale charakterystyczny tylko dla danego gazu (przykładowo m/z - 15 dla NH_3).



Rysunek 32. Krzywe TG-MS próbki AN cz.d.a (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 33. Krzywe TG-MS próbki mieszaniny AN z 20% wag. polihality (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 34. Krzywe TG-MS próbki mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu (powietrze, otwarty tygiel).

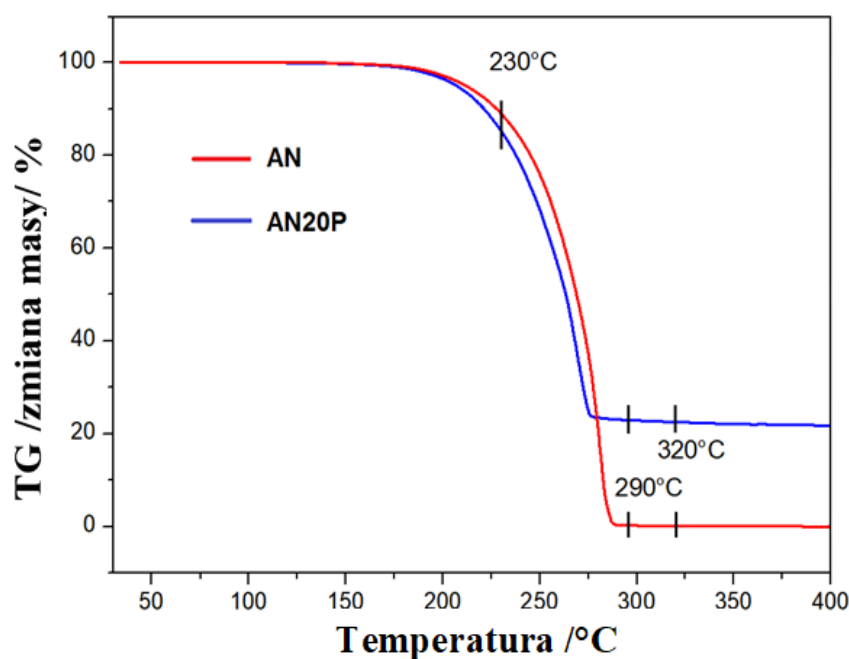
W przypadku rozkładu termicznego AN wykryto sygnały pochodzące od takich gazów jak: para wodna, amoniak, tlenek azotu(I), tlenek azotu(II) czy tlenek azotu(IV), co jest zgodne z tematyczną literaturą [115, 242]. Pomimo wielu doniesień literaturowych dotyczących rozkładu AN, proces ten nie został on jeszcze w pełni opisany. Wielu autorów stosowało różnorodne podejścia mające na celu określenie konkretnych produktów gazowych i wyjaśnienie mechanizmu reakcji. Przykładowo, AN poddawano szybkiemu ogrzewaniu, a powstające produkty pośrednie analizowano przy użyciu szybkiego skanowania FTIR [57], spektroskopii Ramana połączonej z DSC lub MS [70] lub analizy EGA [111]. Mimo wielu propozycji układów współbieżnych i następczych reakcji, w wyniku których AN mógłby ulec rozkładowi, nadal nie ustalono, która reakcja jest dominująca, ani jaki jest ich względny udział w całym procesie [243].

Generalizując, rozkład termiczny inicjowany jest przez reakcję przeniesienia protonu (równanie (45)). Podczas ogrzewania, w zakresie temperatur od 200°C do 230°C, zachodzi egzotermiczny rozkład (równanie (46) i (47)). Powyżej 230°C rozkład termiczny przebiega zgodnie z równaniem (48). Większość proponowanych opisów mechanizmów rozkładu zakłada powstawanie HNO_3 . Wydzielony HNO_3 rozkłada się do NO_2^+ , NO_3^- , H_2O , które następnie mogą utleniać NH_3 do produktów końcowych N_2O i H_2O . Oczywiście, przewidziano

więcej różnych mechanizmów reakcji, z innymi produktami gazowymi lub pośrednimi (np. HNO_2 , NH_4NO_2 itd.) [57]. Powstanie HNO_3 i NH_3 zgodnie z równaniem 45 jest powiązane z procesem rozkładu endotermicznego [243].



Te same gazy zarejestrowano podczas rozkładu mieszaniny z AN z polihalitem. Biorąc pod uwagę zmieniające się wartości prądu jonowego (rysunek 33), widać, że gazowe produkty biorą udział w reakcjach, które nie mają miejsca w przypadku próbki AN cz.d.a. Polihalit nie reaguje z azotanem(V) amonu do temperatury początku jego rozkładu. Reakcje polihalitu z AN mogą zachodzić w temperaturach wyższych.



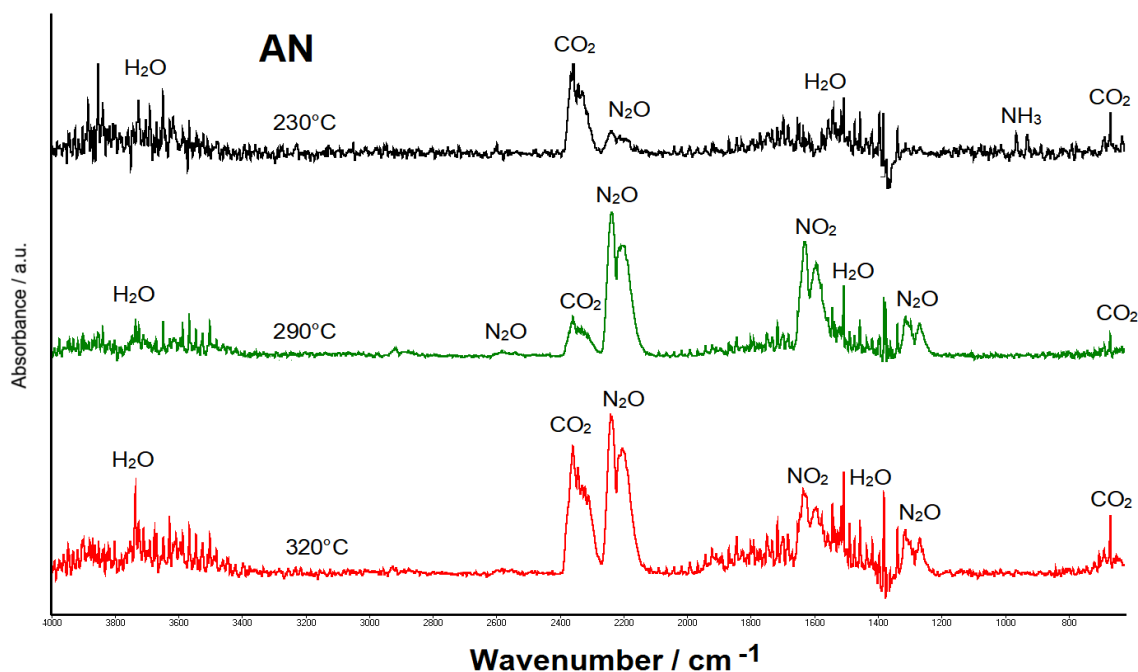
Rysunek 35. Krzywe TG próbki AN i mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu (azot, otwarty tygiel platynowy).

W celu potwierdzenia obserwacji wykonano również badania TG-FTIR, a otrzymane widma FTIR przedstawiono na rysunkach 35-37. W przypadku rozkładu AN, oprócz pasm wody ($4000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$; $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ pochodzących od drgań rozciągających i deformacyjnych

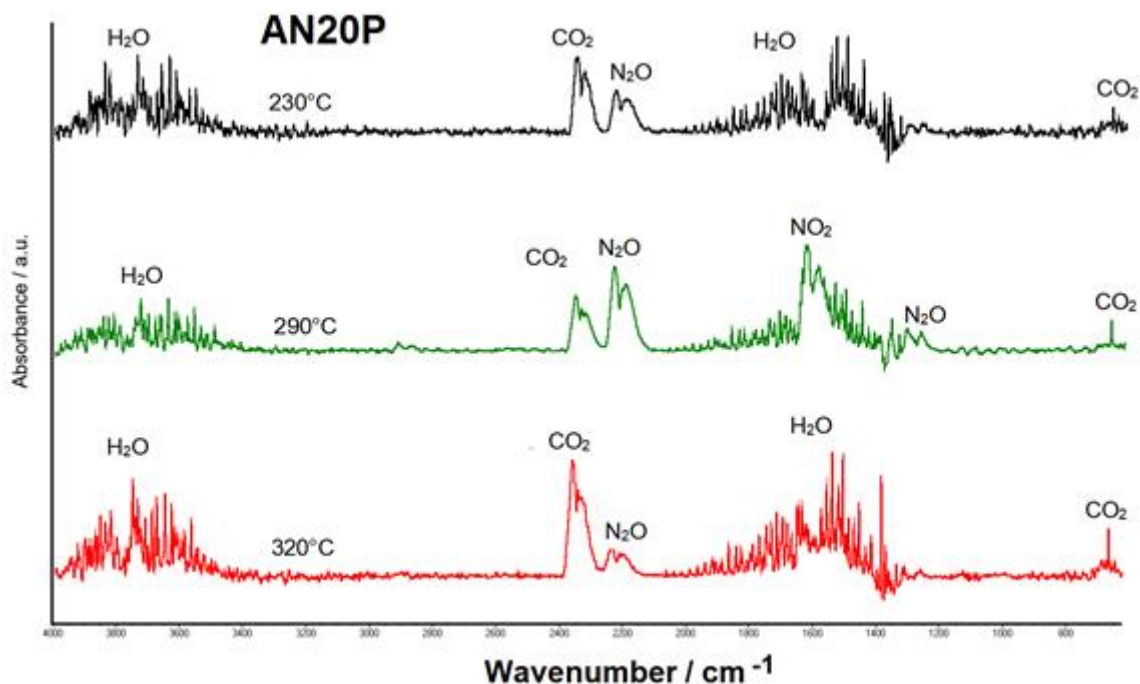
wody) występują także pasma charakterystyczne dla ditlenku węgla ($2357, 2343 \text{ cm}^{-1}$ oraz 668 cm^{-1}), ale należy traktować je jako „szumy”.

Jako pierwsze produkty rozkładu AN pojawiają się pasma pochodzące od N_2O ($2337, 2204 \text{ cm}^{-1}$ - bardzo intensywne oraz $1313, 1269 \text{ cm}^{-1}$ o znacznie niższej intensywności). Ponadto w przypadku AN, widoczne są słabe pasma związane z drganiami wydzielanego amoniaku przy 965 oraz 930 cm^{-1} w stosunkowo niskiej temperaturze ok. 230°C , które nie są widoczne dla domieszkowanego AN. W wyższej temperaturze pojawiają się pasma od NO_2 ($1660, 1594 \text{ cm}^{-1}$) [100, 242]. Z wykorzystaniem metod TG-MS i TG-FTIR wykryto te same produkty gazowe.

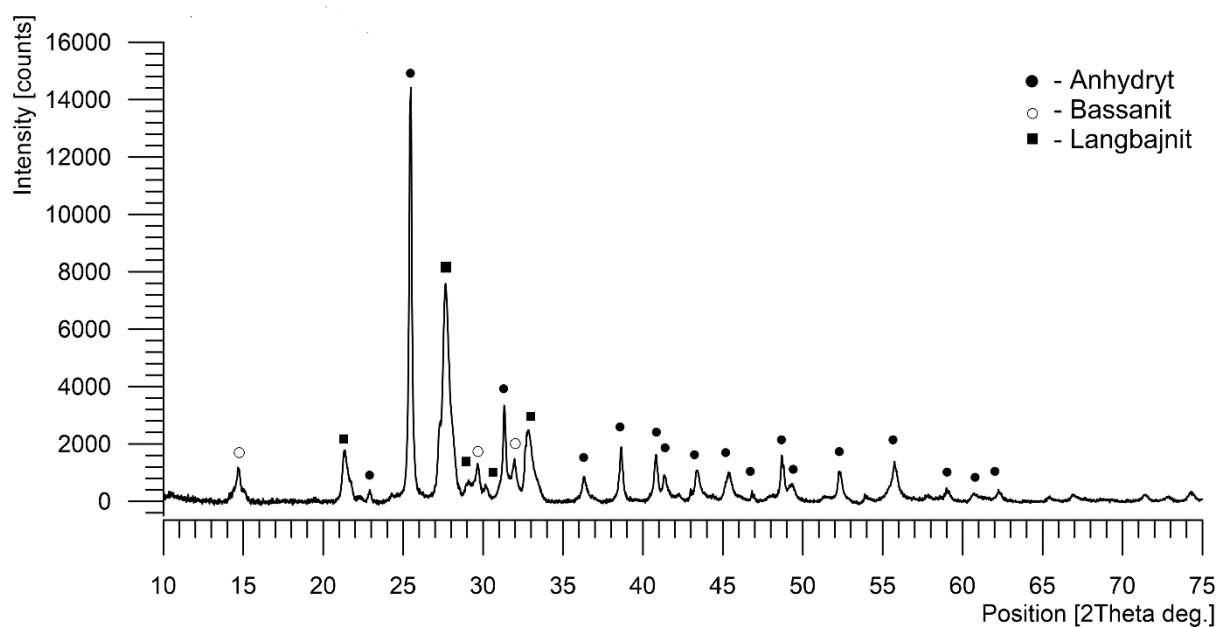
Celem sprawdzenia czy podczas rozkładu termicznego powstają nowe produkty stałe przeprowadzono również analizę XRPD w próbkach po kalcynacji w temperaturze 400°C . Próbkę polihalitu oraz próbkę mieszaniny AN w polihalitem (20% wag.) kalcynowano w piecu W pozostałościach z kalcynacji przeprowadzono analizy XRPD, a ich wyniki przedstawiono na rysunkach 38 i 39.



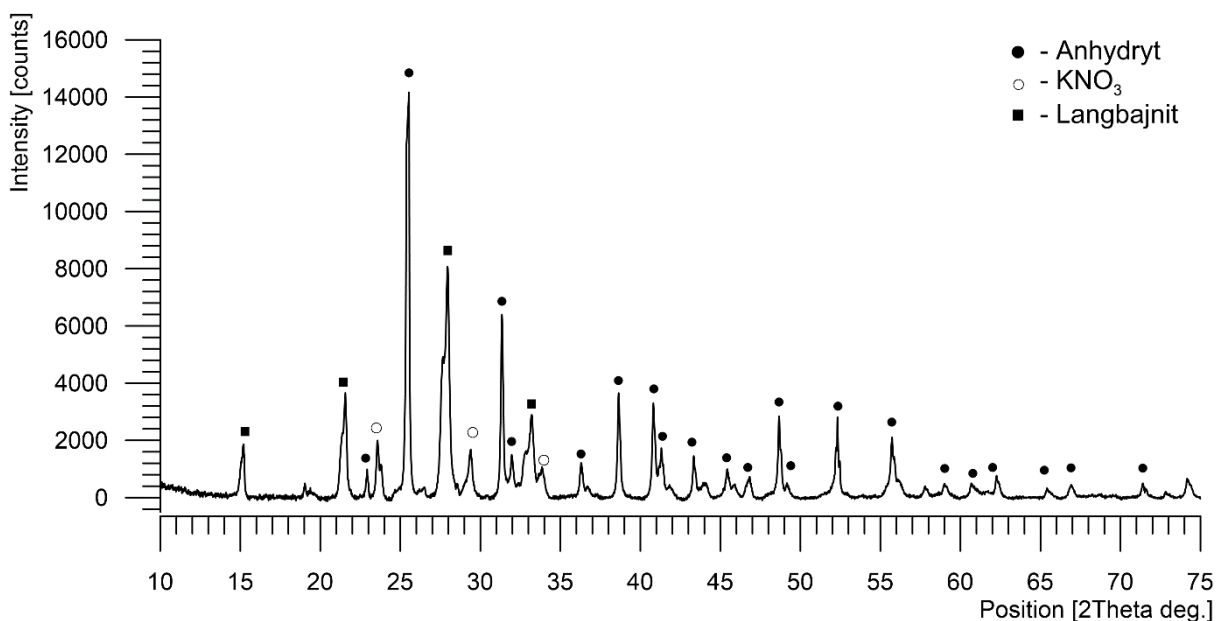
Rysunek 36. Widma FTIR produktów gazowych rozkładu termicznego AN (azot, otwarty tygiel platynowy).



Rysunek 37. Widma FTIR produktów gazowych rozkładu termicznego mieszanki AN z 20% wag. polihalitu (azot, otwarty tygiel platynowy).



Rysunek 38. Dyfraktogram XRPD pozostałości po kalcynacji polihalitu w temperaturze 400°C.



Rysunek 39. Dyfraktogram XRPD pozostałości po kalcynacji mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu w temperaturze 400°C.

W próbce po kalcynacji polihalitu występuje anhydryt (CaSO_4), langbajnit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$) i bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Obecność bassanitu związana jest z częściową dehydratacją resztkowego gipsu, będącego pozostałością po oczyszczaniu polihalitu. Langbajnit i anhydryt to produkty, które powstają w wyniku kalcynacji polihalitu [145-146]. W próbce powstałej wskutek kalcynacji mieszaniny azotanu(V) amonu z polihalitem zidentyfikowano produkt stały w postaci azotanu(V) potasu. Obserwacja ta sugeruje, że siarczan(VI) potasu (K_2SO_4), uaktywniony podczas kalcynacji [239], uczestniczył w reakcji podwójnej wymiany z azotanem(V) amonu, w wyniku, której powstał KNO_3 . Drugim produktem tej reakcji jest siarczan(VI) amonu - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, który całkowicie rozkłada się do temperatury około 350–400°C [240, 243]. Z tego powodu nie stwierdzono jego obecności w pozostałości po kalcynacji. Proponowany mechanizm przemian, które mogły mieć miejsce podczas rozkładu mieszaniny przedstawiają poniższe równania reakcji (50–52):

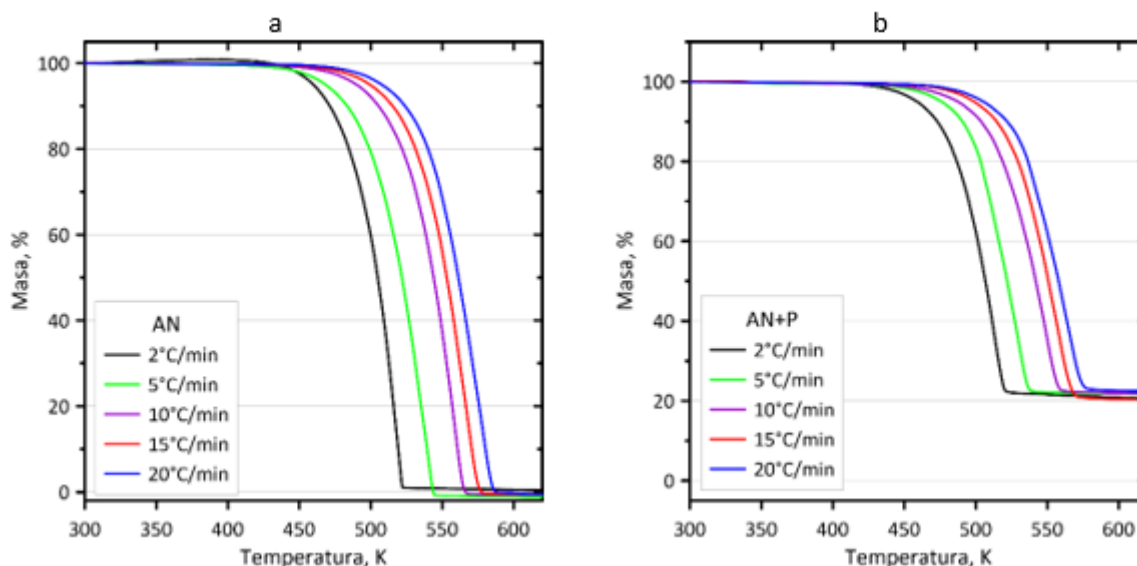


Podsumowując należy, stwierdzić, że polihalit nie jest reaktywny w układzie z AN w zakresie temperatur, w których przebiega granulacja mechaniczna (130-150°C). Kalcynacja

uaktywnia K_2SO_4 z polihalitu przez co staje się on reaktywny w układzie z AN. Obok langbajnitru i anhydrytu stałym produktem rozkładu mieszaniny AN z polihalitem jest azotan(V) potasu.

14. Wpływ polihalitu na kinetykę przemian AN

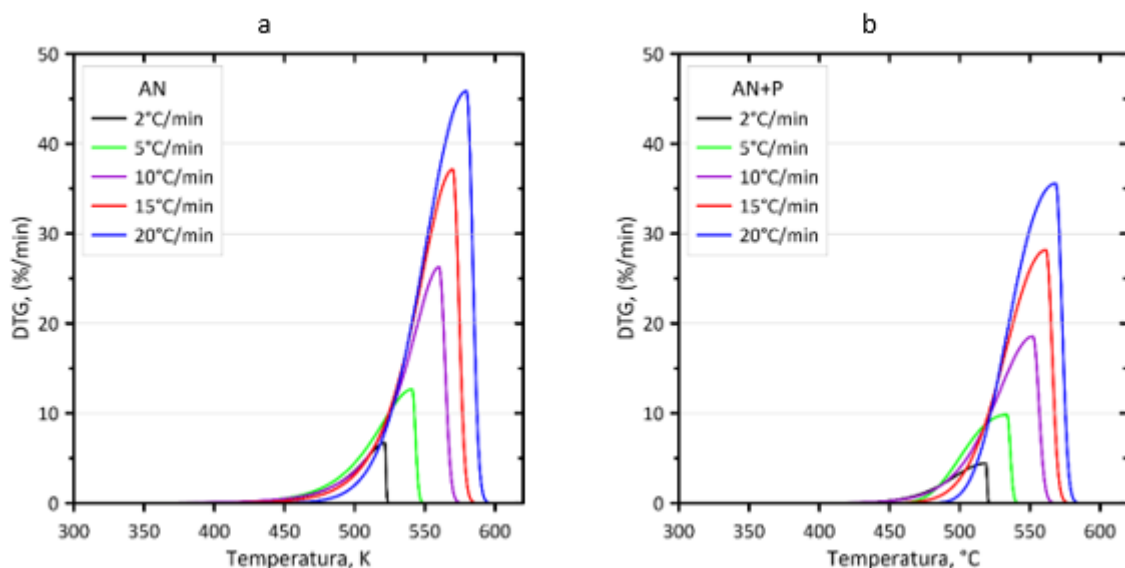
Profile TG badanych próbek tj. AN i AN z 20% wag. dodatkiem oczyszczonego polihalitu (AN+P) wyznaczone przy zróżnicowanym w szerokim zakresie naroście temperaturowym zestawiono na rysunkach 40 a-b. Zarówno w przypadku czystego AN jak i układu AN+P wzrost szybkości zwiększania temperatury pomiaru spowodował przesunięcie temperatury inicjacji przemian w kierunku wyższych temperatur. Zgodnie z oczekiwaniami w zakresie do 600 K próbki czystego azotanu(V) amonu uległy całkowitemu rozkładowi, a pomiar kończono przy zerowej masie próbki. W przypadku układu AN+P, rozkład próbki okazał się niecałkowity a końcowa masa stanowiła około 20% wag. wyjściowej. Odpowiada to nominalnemu składowi badanej mieszaniny AN+P, w której udział polihalitu stanowi około 20% wag. Oznacza to, że w AN także w mieszaninie z polihalitem ulega całkowitemu rozkładowi w zakresie do 600 K.



Rysunek 40. Porównanie profili TG czystego AN (a) oraz układu AN+P (b) przy naroście temperatury w zakresie 2-20 °C·min⁻¹.

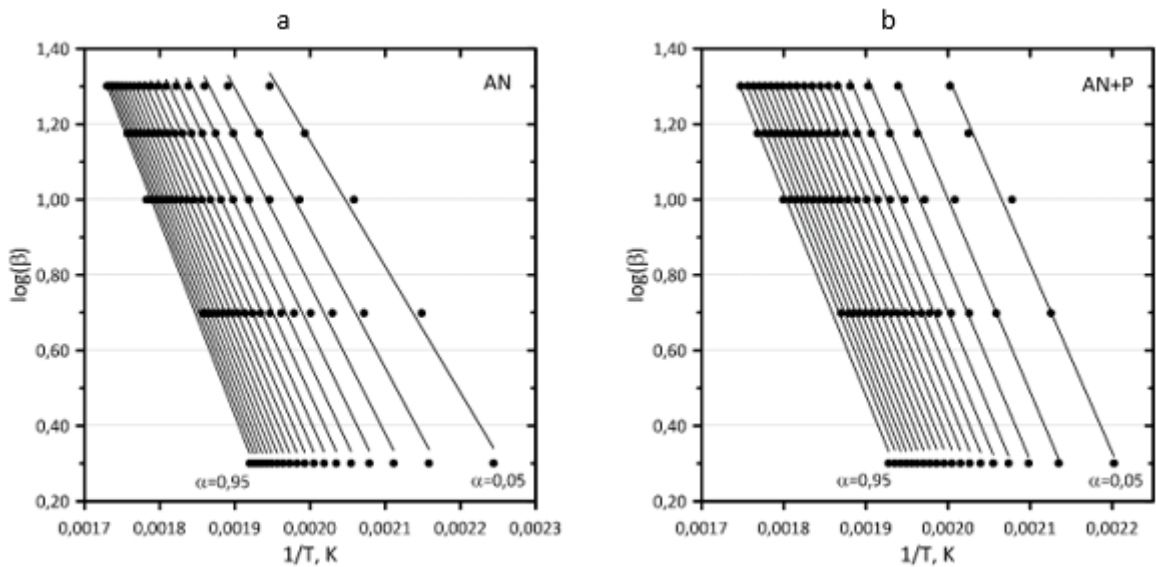
Przebieg zjawisk wywołanych działaniem narastającej temperatury lepiej obrazują krzywe DTG (rysunek 41). Zarówno w przypadku AN jak i układu AN+P na wszystkich krzywych

DTG widoczne są pojedyncze piki. Wskazuje to, że proces przemiany obu preparatów (AN) i (AN+P) przebiega jednoetapowo, a zmiana szybkości narostu temperatury nie wpływa na ilość etapów. Kształt krzywych TG i DTG świadczy o tym, że polihalit nie ulega przemianom w badanym zakresie temperaturowym albo intensywność jego przemian jest relatywnie niska w porównaniu z szybkością rozkładu AN, przez co nie są one widoczne w obrazie termogravimetrycznym. Uwagę zwraca także niesymetryczność pików na krzywych DTG, przy czym ramiona narastające (występujące przed maksimum pików) są nachylone pod znacznie mniejszym kątem niż ramiona opadające. Niezależnie od obecności polihalitu w układzie procesy termiczne gwałtownie „wygasają” po osiągnięciu przez układ temperatur odpowiadającym maksimum poszczególnych pików.

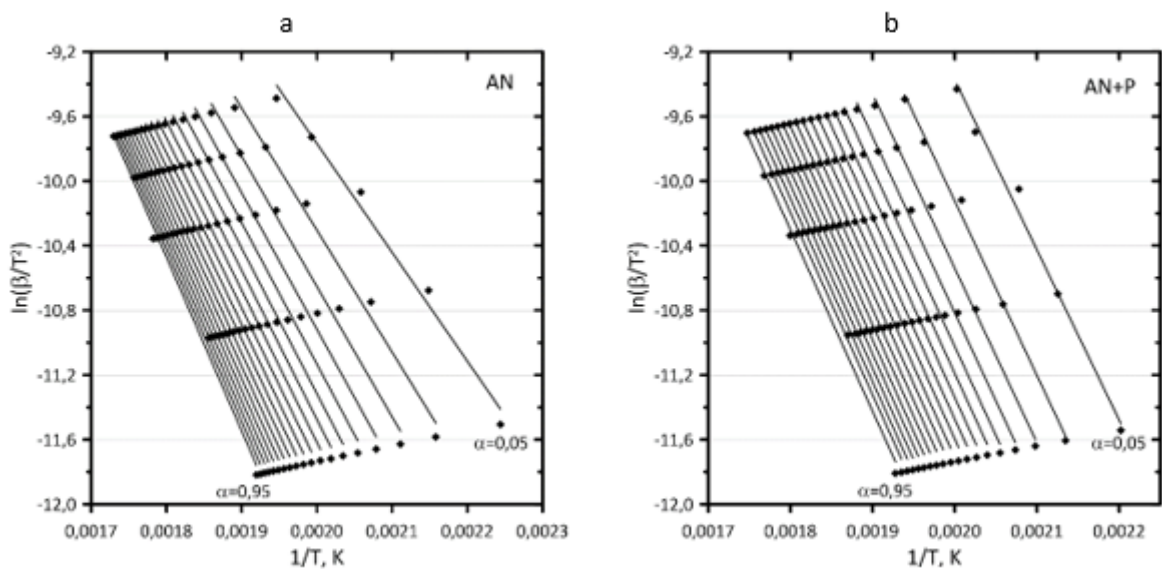


Rysunek 41. Profile DTG czystego AN (a) oraz układu AN+P (b) przy naroście temperatury w zakresie 2-20 °C · min⁻¹.

Na rys. 42 a i b przedstawiono graficzną postać zależności wynikających z równania (Ozawa-Flynn-Wall - OFW) a na rys. 43 a i b wynikających z równania Kissinger-Akahira-Sunrose - KAS (Tabela 14) umożliwiających wyznaczenie bezmodelowymi metodami izokonwersyjnymi (iso-MFM) zmian energii aktywacji. Zarówno dla OFW jak i KAS zmiana kąta nachylenia krzywych izokonwersyjnych wyznaczonych dla α w zakresie 0,05 do 0,95 świadczy szczególnie o zmianie energii aktywacji. Jest to widoczne zwłaszcza w obszarze niskich stopni przemiany. Przy wyższych stopniach przemiany krzywe izokonwersyjne nachylone są pod podobnym kątem, co wskazuje na stosunkowo niewielkie zmiany energii aktywacji.



Rysunek 42. Zależności odpowiadające metodzie OFW wyznaczenia zmian energii aktywacji wraz z postępem konwersji α dla czystego AN (a) i układu AN+P (b).



Rysunek 43. Zależności odpowiadające metodzie KAS wyznaczenia zmian energii aktywacji wraz z postępem konwersji α dla czystego AN (a) i układu AN+P (b).

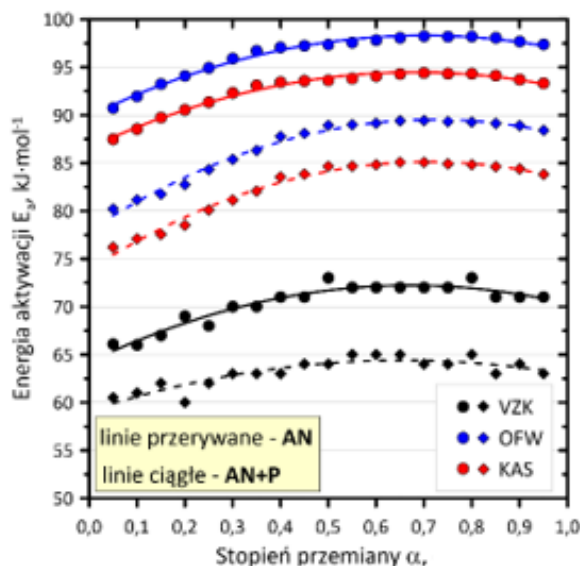
W tabeli 29 zestawiono porównanie wartości energii aktywacji dla AN oraz układu AN+P wyznaczonych 3 całkowymi metodami iso-MFM tj. OFW, KAS i VKZ (Vyazovkina), a na rysunku 44 przedstawiono je w formie graficznej.

Tabela 29. Zestawienie wartości energii aktywacji E_a wraz ze stopniem przemiany α dla AN i układu AN+P.

α	AN			AN+P		
	E_a , kJ·mol ⁻¹ , VZK	E_a , kJ·mol ⁻¹ , OFW	E_a , kJ·mol ⁻¹ , KAS	E_a , kJ·mol ⁻¹ , VZK	E_a , kJ·mol ⁻¹ , OFW	E_a , kJ·mol ⁻¹ , KAS
0,05	62,1	80,2±7,5	76,2±8,0	66,1	90,7±4,6	87,5±4,9
0,10	61,0	81,2±6,8	77,1±7,2	66,0	92,0±2,9	88,5±3,1
0,15	62,0	81,7±6,1	77,5±6,4	67,0	93,2±3,0	89,7±3,2
0,20	60,0	82,7±5,6	78,5±6,0	69,0	94,1±2,7	90,5±2,9
0,25	62,0	84,3±5,5	80,1±5,8	68,0	94,9±3,0	91,3±3,3
0,30	63,0	85,4±5,0	81,1±5,3	70,0	95,9±3,8	92,3±4,1
0,35	63,0	86,3±5,1	82,1±5,4	70,0	96,7±4,4	93,1±4,7
0,40	63,0	87,8±4,9	83,5±5,1	71,0	97,1±4,8	93,4±5,1
0,45	64,0	88,1±4,6	83,8±4,8	71,0	97,2±5,1	93,6±5,4
0,50	64,0	88,9±4,4	84,7±4,6	73,0	97,3±5,3	93,6±5,6
0,55	65,0	89,0±4,2	84,7±4,4	72,0	97,6±5,4	93,8±5,7
0,60	65,0	89,2±3,9	84,8±4,2	72,0	97,8±5,3	94,1±5,6
0,65	65,0	89,4±3,7	85,1±4,0	72,0	98,1±5,2	94,3±5,5
0,70	64,0	89,4±3,6	85,1±3,8	72,0	98,2±5,2	94,4±5,5
0,75	64,0	89,3±3,3	84,9±3,5	72,0	98,2±4,9	94,3±5,2
0,80	65,0	89,3±3,0	84,8±3,2	73,0	98,2±4,9	94,3±5,1
0,85	63,0	89,1±2,7	84,6±2,9	71,0	98,1±4,9	94,1±5,2
0,90	64,0	88,9±2,5	84,4±2,6	71,0	97,7±5,1	93,7±5,4
0,95	63,0	82,1±9,5	83,8±2,4	71,0	97,4±4,7	93,3±5,0
Średnia	63,3	86,8	82,5	70,4	96,3	92,6

Wszystkie zastosowane metody świadczą o wzroście energii aktywacji wraz ze zwiększaniem stopnia przemiany, przy czym jest on bardziej wyraźny w obszarze niskich stopni konwersji. Podkreślić należy, że we wszystkich przypadkach zmiana E_a w funkcji α okazała się mała, a różnice E_a dla różnych α w stosunku do średniej nie przekraczają 10%. Mała zmiana wartości E_a w całym zakresie α potwierdza wniosek płynący z oceny kształtu profilów DTG, że przemiany termiczne badanych preparatów są jednoetapowe [193, 210]. Należy wszakże zwrócić uwagę na to, że zastosowane metody dają dość zróżnicowane wartości E_a . Najwyższe wartości stwierdzono dla układu AN+P metodą OFW tj. w zakresie 87,6-96,9 kJ·mol⁻¹. Nieco niższe wartości odnotowano stosując metodę KAS dla układu AN+P (84,1-92,9 kJ·mol⁻¹). Metodą VKZ uzyskano znacząco niższe (w stosunku do OFW i KAS wartości) wartości E_a (66-73 kJ·mol⁻¹ dla układu AN+P oraz 61-63 kJ·mol⁻¹ dla czystego AN). Wszystkie metody wskazują także jednoznacznie, że energia aktywacji przyjmuje w całym

zakresie stopnia przemiany większe (średnio o około $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (VKZ) i około $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (OFW i KAS)) wartości dla układu AN+P niż dla czystego AN.



Rysunek 44. Zależność energii aktywacji od stopnia przemiany układu AN oraz AN+P wyznaczona 3 metodami iso-MFM.

Słaba zależność E_a od stopnia przemiany (α) jest zgodna z doniesieniami innych autorów, którzy obserwowali podobne trendy [194, 244]. Wartości energii aktywacji wyznaczone każdą z 3 metod wykazują podobne zależności od α , a różnice w stosunku do średniej nie przekraczają kilku $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, co skłania do stwierdzenia o prostym, jednoetapowym przebiegu rozkładu termicznego. Należy podkreślić, że wprowadzone trendy zmian E_a rozkładu AN w funkcji α są zbliżone do obserwowanych przez innych badaczy, to jednak różnice w wartości E_a wyznaczonych w niniejszej pracy w stosunku do doniesień literaturowych są dość istotne. Energia aktywacji rozkładu AN wyznaczona metodą Vyazovkin'a przez jej autora przyjmuje wartości około $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [194], tj. o niemal $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wyższe niż wyznaczone w ramach niniejszej pracy. Jeszcze większe wartości energii aktywacji w oparciu o metodę Ozawa-FlynnWall uzyskał zespół Xu et al. [245], którego badania świadczą o tym, że parametr ten może przyjmować wartości ponad $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, przy średniej wynoszącej $129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O ogromnym zróżnicowaniu wartości energii aktywacji rozkładu AN w doniesieniach literaturowych świadczy także praca Dave et al. [246], z której wynika, że parametr ten może przyjmować wartość nawet ponad $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Z kolei inne dane literaturowe wskazują na to,

że energia aktywacji rozkładu AN jest radykalnie niższa, np. z pracy Zhe et al. [87] wynika, że średnia energia aktywacji rozkładu AN wynosi $66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wyznaczone zatem w ramach niniejszej pracy wartości E_a dla rozkładu azotanu(V) amonu są zgodne z doniesieniami literaturowymi. Zaznaczyć jednak należy, że zakres wartości E_a wyznaczonych przez różne grupy badawcze jest bardzo szeroki. Wynika to przede wszystkim z różnic w stosowanych przez różnych badaczy metodyk matematycznej obróbki danych eksperymentalnych a także właściwości fizykochemicznych próbki poddawanej testom (np. jej uziarnienia czy morfologii). Nie mniej istotnym czynnikiem wpływającym na wartość E_a jest czystość materiału, gdyż obecność w AN nawet niewielkich ilości niektórych substancji o działaniu katalizującym rozkład AN może powodować radykalne zmniejszenie bariery energetycznej.

W oparciu o zależności E_a od stopnia przemiany (α) uzyskane metodą VKZ dla AN i układów AN+P:

$$\text{AN: } E_a(\alpha) = 59,157 + 15,940 \cdot \alpha - 12,133 \cdot \alpha^2 \quad (53)$$

$$\text{AN+P: } E_a(\alpha) = 64,236 + 23,791 \cdot \alpha - 17,718 \cdot \alpha^2 \quad (54)$$

oraz uwzględniając statystyczne uproszczone podejście Šesták-Berggrena (równanie 43) i podstawienie wymienionych zależności do równania (40) oraz wykorzystując optymalizację parametrów statystycznych za pomocą nieliniarnej minimalizacji sumy kwadratów odchyłeń F (równanie 55) podczas dopasowywania modelu (AG_{calc}) do eksperymentalnego profilu DTG:

$$F = \sum_{i=1}^N (S_{exp}^{DTG} - AG_{calc})^2 \quad (55)$$

gdzie:

N - liczba punktów pomiaru DTG.

F – suma odchyłeń kwadratów; funkcja celu

wyznaczono parametry statystyczne tj. A – współczynnik przedeksponencjalny, m , n – parametry równania Šesták-Berggrena wyznaczono przy użyciu Excel Solver i algorytmu regresji nieliniowej GRG (Generalized Reduced Gradient). Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 30.

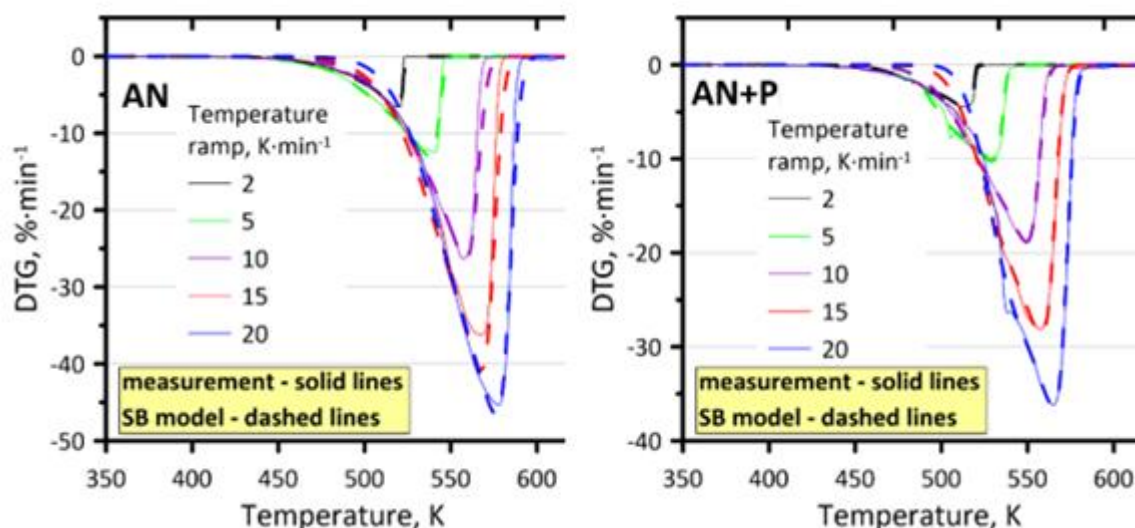
Tabela 30. Zestawienie wartości parametrów statystycznych równań kinetyki rozkładu AN i układu AN+P.

Narost temperatury, °C·min ⁻¹	AN				AN+P			
	A, min ⁻¹	m	n	R ²	A, min ⁻¹	m	n	R ²
2	4,569·10 ⁷	0,96	0,38	0,994	3,459·10 ⁸	1,21	0,61	0,991
5	5,984·10 ⁷	0,86	0,48	0,991	5,113·10 ⁸	1,10	0,70	0,987
10	7,718·10 ⁷	0,99	0,52	0,991	5,425·10 ⁸	1,19	0,71	0,996
15	9,232·10 ⁷	0,96	0,56	0,989	6,832·10 ⁸	1,20	0,76	0,995
20	9,246·10 ⁷	0,87	0,57	0,992	6,510·10 ⁸	1,07	0,72	0,995
Średnia	7,350·10⁷	0,93	0,50		5,468·10⁸	1,15	0,70	

Porównanie zestawionych danych świadczy o różnicach w kinetyce procesu rozkładu czystego AN i AN domieszkowanego P. Wyznaczone dla przypadku AN wartości statystycznych parametrów A i m równania kinetycznego przyjmują niższe wartości niż dla układu AN+P, natomiast wartości n są wyższe w przypadku AN+P. Średnia wartość współczynnika przedeksponencjalnego A okazała się o rząd wielkości większa dla rozkładu AN domieszkowanego polihalitem w porównaniu z czystym AN. Rozkład AN w obecności P opisują także wykładniki potęgowe członu Šesták-Berggrena dotyczącego modelu procesu. Większe wartości współczynników m i n dla układu AN+P można przypisać oddziaływaniu P na przebieg rozkładu AN. Wysokie, bliskie jedności wartości współczynnika determinacji świadczą o bardzo dobrym dopasowaniu modelu do danych eksperymentalnych. Jednak, jak zaznaczono współczynniki te mają charakter statystyczny, dlatego przypisanie im znaczenia fizycznego jest problematyczne. W oparciu o doniesienia zwiększanie wartości współczynnika m przypisać można korzystnemu wpływowi produktów rozkładu na jego przebieg natomiast zwiększenie wartości współczynnika n przypisać można oddziaływaniu nieprzereagowanej części materiału np. zmianie właściwości fizykochemicznych np. porowatości czy rekrytalizacji lub topienia w trakcie obróbki termicznej.

Dobre dopasowanie równań kinetycznych wykorzystujących zależność energii aktywacji od stopnia przemiany oraz zakładając, że przebieg procesów w sposób matematyczny wyraża człon Šesták-Berggrena w formie graficznej przedstawiono na rys. 45. Zarówno dla czystego AN jak i układu AN+P uzyskano relatywnie zadowalające dopasowanie modelowych krzywych

DTG do krzywych DTG uzyskanych eksperymentalnie przy zróżnicowanym naroście temperatury.

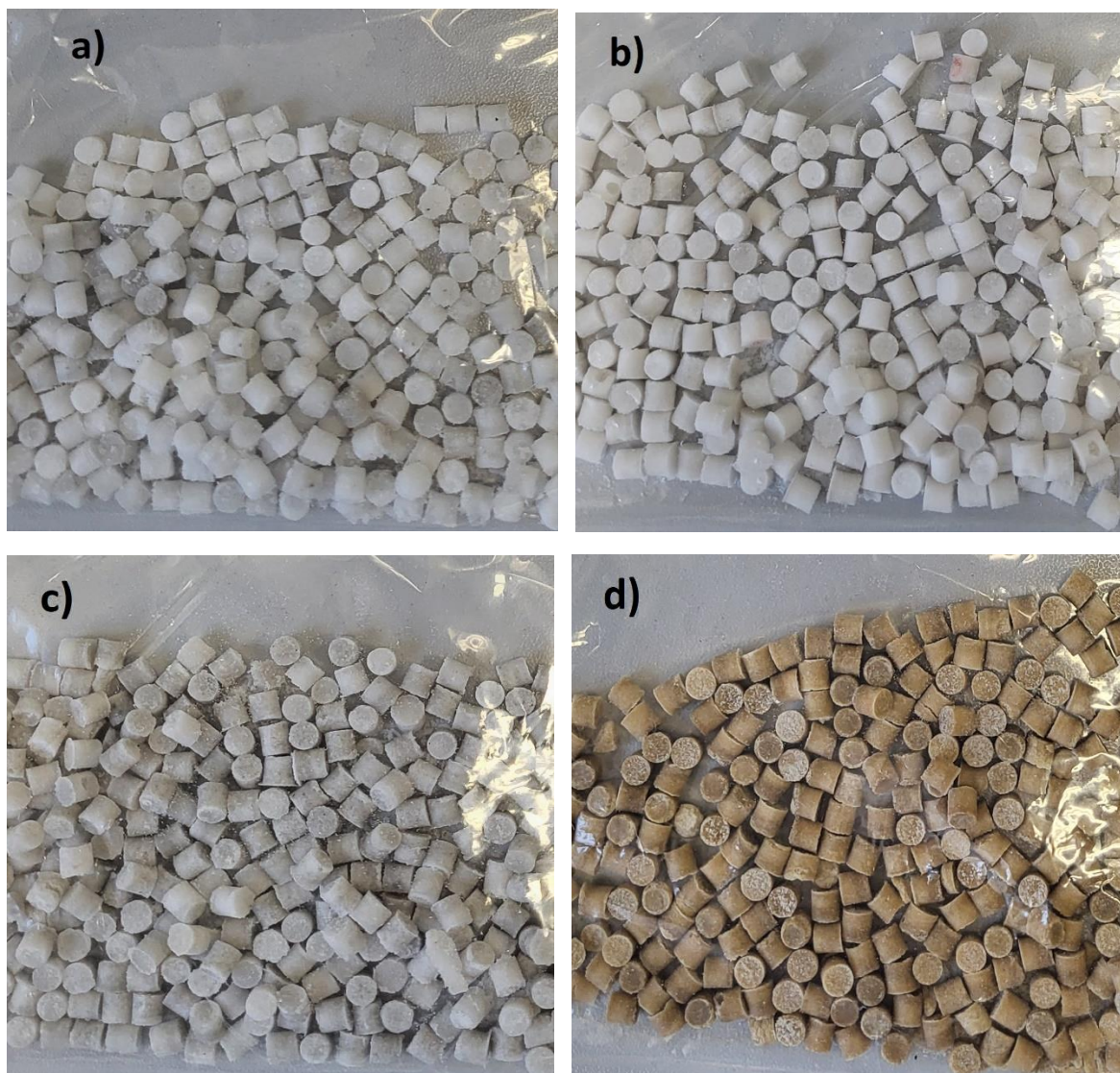


Rysunek 45. Porównanie zgodności eksperymentalnych profili DTG i wyznaczonych przy użyciu modelu Šesták-Berggrena dla AN i układu AN+P.

15. Wyniki analizy termicznej preparatów nawozowych otrzymanych na bazie stopu AN i oczyszczonego polihalitu

Wstępne badania laboratoryjne, przeprowadzone w niewielkiej skali, potwierdziły korzystny wpływ polihalitu na kinetykę oraz proces rozkładu AN. W związku z tym przeprowadzono badania na większą skalę, bardziej odzwierciedlające warunki technologiczne produkcji nawozów na bazie AN oraz umożliwiające jednoczesną ocenę wpływu zastosowanego dodatku na właściwości użytkowe otrzymanego nawozu. Próbki nawozów sporządzono zgodnie z opisem wariantu II (rozdział 11), a naważki surowców zestawiono w tabeli 31. Preparaty nawozowe otrzymano ze stopu AN oraz oczyszczonego z chlorków polihalitu. Otrzymano preparaty o takim samym stężeniu, czyli 5% wag., 10% wag. oraz 20% wag. Dodatkowo, głównie w celach porównawczym, sporządzono preparat zawierający zarówno polihalit (P) i dolomit (D) w ilościach po 10% wag. Pozytywny wpływ obecności dolomitu w układzie z AN jest bardzo dobrze znany [100, 104, 115]. Badane próbki

oznaczono jako: AN 5 P; AN 10P; AN 20 P; AN 10 P10D. Otrzymane produkty nawozowe przedstawiono na rysunku 46.



Rysunek 46. Preparaty nawozowe otrzymane na bazie AN, polihalitu oraz dolomitu: a) AN 5 P; b) AN 10 P; c) AN 20 P; d) AN 10P10D.

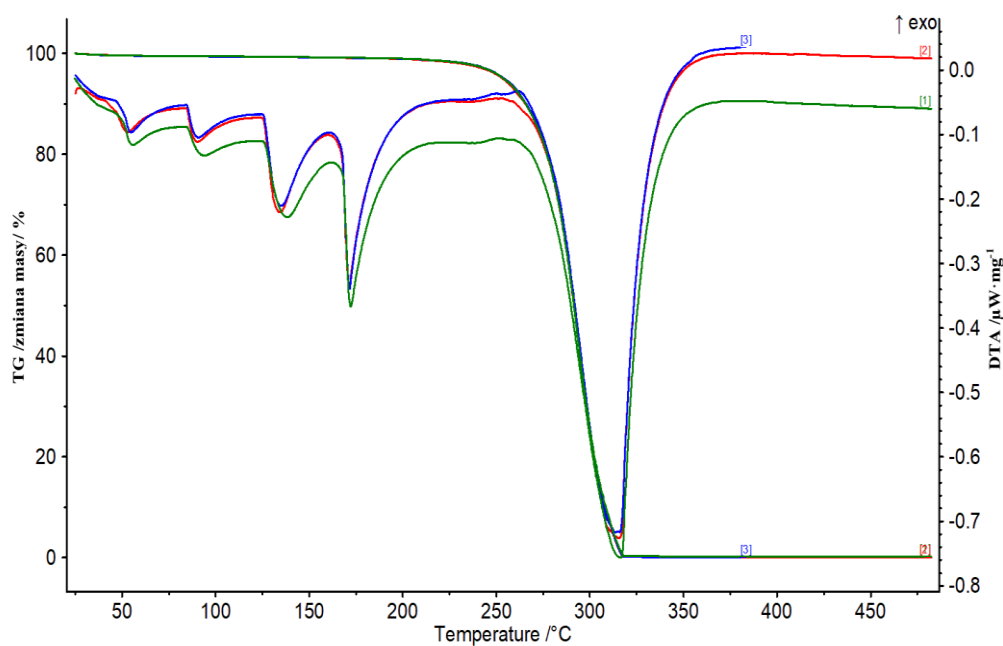
Tabela 31. Naważki surowców do preparatyki oraz obserwacje podczas wytwarzania próbek nawozów z polihalitem w większej skali laboratoryjnej.

Symbol próbki	Naważki surowców, g						Temp. podczas mieszania składników	Temp. podczas wylewania mieszanki	Obserwacje podczas ujednolicania	Wygląd próbki po ujednoliceniu
	Stop AN	Woda	Dodatek		Wypełniacz					
			Rodzaj	Masa	Rodzaj	Masa				
AN 5P	142,5	8,5	P	7,5	-	-	do 135°C	129°C	Próbka dobrze się ujednorodniła, jednakże podczas wylewania częściowo osadziła się na dnie zlewki.	Widoczne wykwity AN oraz niejednorodność otrzymanego produktu.
AN 10P	135,0	8,1	P	15	-	-	do 135°C	125°C	Łatwe ujednorodnienie próbki.	Produkt jednorodny.
AN 20P	120,0	7,2	P	30	-	-	do 130°C	130°C	Łatwe ujednorodnienie próbki.	Produkt niejednorodny, widoczne rozwarstwienia na kształtkach.
AN 10P10D	120,0	7,2	P	15	D	15	do 135°C	130°C	Próbka dobrze się ujednorodniła, po dodaniu dolomitu czuć było bardzo delikatny zapach amoniaku	Produkt jednorodny.

P – polihalit, D - dolomit

15.1. Termograwimetria i termiczna analiza różnicowa (TG-DTA)

Celem tej części badań było porównanie czy sposób preparatyki ma wpływ na wyniki analiz termicznych. Dla otrzymanych preparatów nawozowych ponownie przeprowadzono analizy TG-DTA oraz DSC w warunkach swobodnego i ograniczonego transferu masy z otoczeniem przy identycznych parametrach pomiarowych, jak to opisano w rozdziale 13 (tabela 25). W związku z tym, że do badań wykorzystano stop saletry amonowej, wyniki analiz interpretowane były w odniesieniu do stopu AN. Wykonano analizy TG/DTA stopu AN w trzech powtórzeniach. Wyniki tych badań zestawiono w tabelach 32 i 33 oraz na rysunku 47. Do dalszej interpretacji wykorzystano uśrednione wartości, które dodatkowo zestawiono w tabelach razem z wynikami dla preparatów nawozowych.



Rysunek 47. Krzywe TG-DTA próbki stopu AN (powietrze, otwarty tygiel).

Tabela 32. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.

	Temperatura utraty masy, °C				Ubytek masy (do 105°C) % wag.	Całkowity ubytek masy % wag.
	1 % wag.	5 % wag.	10 % wag.	50 % wag.		
AN stop	222,3	255,4	266,5	291,7	0,63	99,97
AN stop	225,1	256,1	266,6	291,7	0,64	99,81
AN stop	226,2	256,5	267,0	291,8	0,66	99,87
	224,5±2,01	256,0±0,55	266,7±0,26	291,7±0,05	0,64±0,01	99,88±0,08

Tabela 33. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.

	Temperatura przemian fazowych T_{max}			Topnienie	Charakterystyczne temperatury rozkładu	
	IV→III	III→II	II→I		T_{onset}	T_{max}
	°C					
AN stop	52,9	89,8	134,2	171,3	188,1	266,4
AN stop	55,5	92,9	137,2	172,3	212,6	267,7
AN stop	54,8	90,4	134,7	171,6	190,2	262,5
	54,4±1,35	91,0±1,64	135,4±1,61	171,7±0,51	197,0±13,51	265,5±2,71

Porównując wynik analiz DTA stopu AN do AN cz.d.a zauważalne jest obniżenie temperatur zarówno przemian fazowych jak i charakterystycznych temperatur rozkładu [238]. Stwierdzono trzy przemiany fazowe AN (IV→III, III→II, II→I). Pierwsza przemiana występuje w temperaturze około 4°C niższej, natomiast topnienie w temperaturze około 1°C niższej niż dla AN cz.d.a. Charakterystyczne temperatury rozkładu (T_{onset} , T_{max}) występują w temperaturze niższej o około 10°C. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG różniły się maksymalnie o 3°C (przy ubytku 1% wag.), w pozostałych przypadkach było to tylko około 1°C. Uzyskane wyniki dla stopu AN nie różniły się istotnie w porównaniu do AN czda, a zaobserwowane różnice wynikały wyłącznie z większej zawartości wody w próbce.

Krzywe TG i DTA wszystkich analizowanych próbek zestawiono na rysunkach 48 - 51, a zbiorcze krzywe TG oraz DTA na rysunkach 52 - 53. Wyniki uzyskane na ich podstawie zestawiono w tabelach 34 i 35.

Tabela 34. Temperatuty ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.

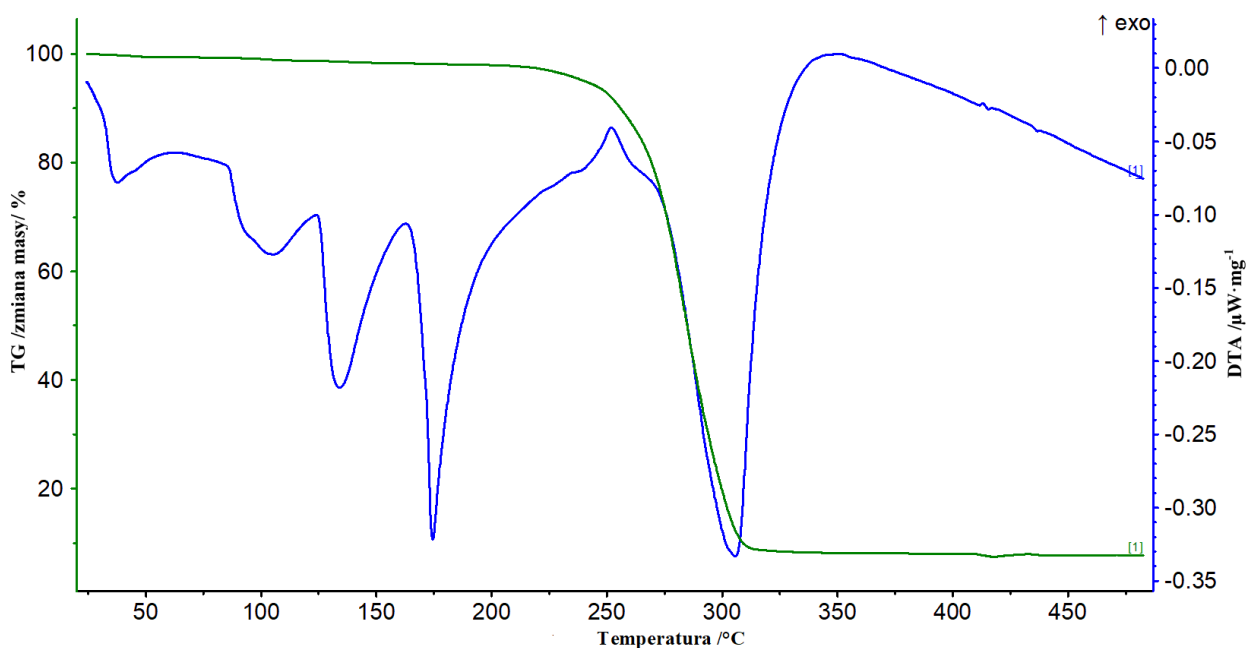
	Temperatura utraty masy, °C				Ubytek masy (do 105°C) % wag.	Całkowity ubytok masy % wag.
	1 % wag.	5 % wag.	10 % wag.	50 % wag.		
AN stop	224,5	256,0	266,7	291,7	0,64	99,88
AN 5P	202,0	246,1	257,8	285,3	1,08	92,30
AN 10P	150,0	244,4	258,6	287,4	1,65	90,91
AN 20P	166,1	243,8	258,1	292,3	1,07	73,01
AN 10P10D	199,1	251,6	265,4	308,8	0,83	73,16

Tabela 35. Temperatuty przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.

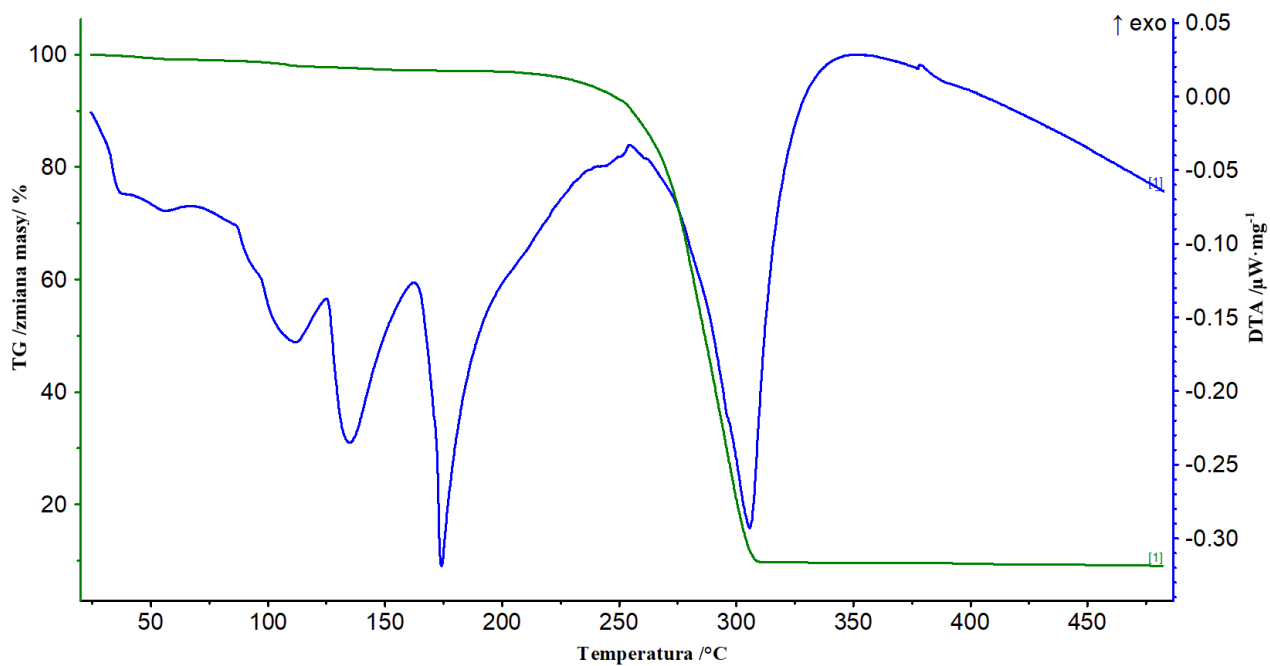
	Temperatura przemian fazowych T_{max}			Topnienie	Charakterystyczne temperatury rozkładu	
	IV→III	III→II	II→I		T_{onset}	T_{max}
	°C					
AN stop	54,4	91,0	135,4	171,7	197,0	265,5
AN 5P	36,8	106,0	125,5	174,4	246,1	252,1
AN 10P	39,7	110,6	126,1	174,1	221,3	254,8
AN 20P	38,4	109,6	134,1	174,1	223,4	253,0
AN 10P10D	37,8	105,5	134,2	173,5	205,5	244,2

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że sposób przygotowania próbek nie ma wpływu na wynik pomiaru. Zauważalne są te same główne tendencje, a mianowicie obniżenie temperatury przemiany fazowej IV→III w nawozach z polihalitem średnio o około 15°C w odniesieniu do stopu AN, co jest niekorzystnym zjawiskiem i może wpłynąć na destabilizującą na strukturę nawozu podczas cykli temperaturowych. Przemiana fazowa III→II została również przesunięta o około 15°C, ale w kierunku wyższej temperatury. Może to być spowodowane obecnością wody, wydaje się, że efekty endotermiczne pochodzące od dehydratacji i przemiany III→II mogą się pokrywać. Równoczesna obecność dolomitu z polihalitem w nawozie nie powoduje przesunięcia temperatury przemiany fazowej IV→III w kierunku wyższych temperatur. Natomiast zdecydowanie spowalnia rozkład próbki i przesuwa zakończenie rozkładu próbki w obszar stosunkowo wysokich temperatur (około 350°C), co jest korzystnym zjawiskiem [115, 200, 240]. Otrzymane próbki nawozów są niejednorodne, różnią się zawartością wody, co wynika ze sposobu ich przygotowania.

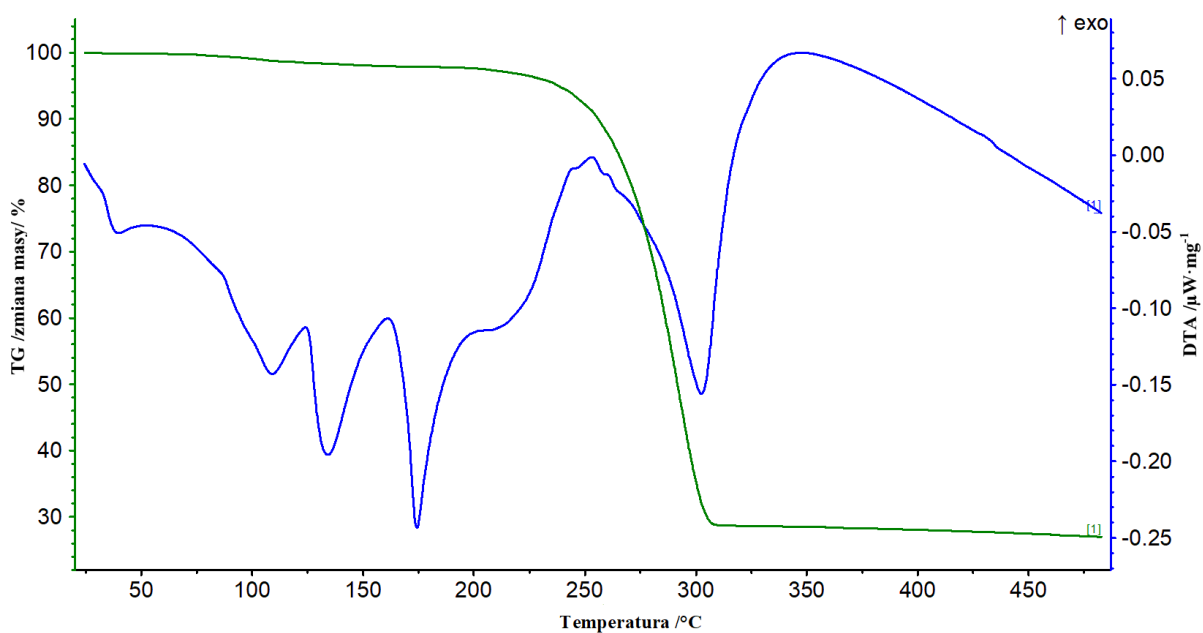
Ponownie uwidocznił się efekt polegający na, że im więcej wody w próbce, tym w niższej temperaturze następuje 1% wag. ubytek masy. Na podstawie przyjętych wcześniej kryteriów oceny można przypisać dodatkowi polihalitu inhibitujące właściwości w obecności AN. Wpływ dodatku polihalitu na rozkład termiczny azotanu(V) amonu zależy od jego zawartości w mieszaninie. Sposób przygotowania próbki nie miał wyraźnego wpływu na otrzymane wyniki. W przypadku analizy TG-DTA w otwartych tyglach w atmosferze powietrza temperatura inicjacji rozkładu (T_{onset}) mieszanin z polihalitem jest o co najmniej 25°C wyższa, niż w przypadku stopu azotanu(V) amonu, co wskazuje na inhibitujące właściwości oczyszczonego polihalitu. W przypadku próbki zawierającej zarówno polihalit i dolomit temperatura T_{onset} jest wyższa tylko o około 8°C . Rozkład AN w obecności dolomitu przebiega według innego, złożonego mechanizmu [200]. Podobnie jak w badaniach w mniejszej skali, wraz ze wzrostem stężenia polihalitu w mieszaninach, temperatura T_{onset} rozkładu maleje.



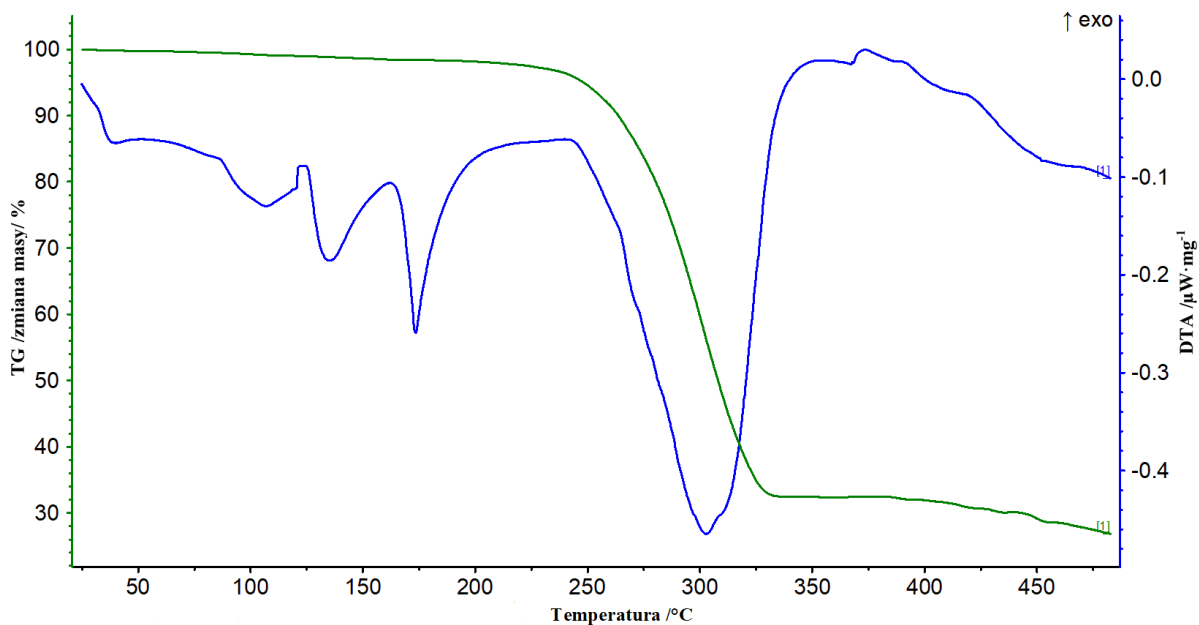
Rysunek 48. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 5P (powietrze, otwarty tygiel).



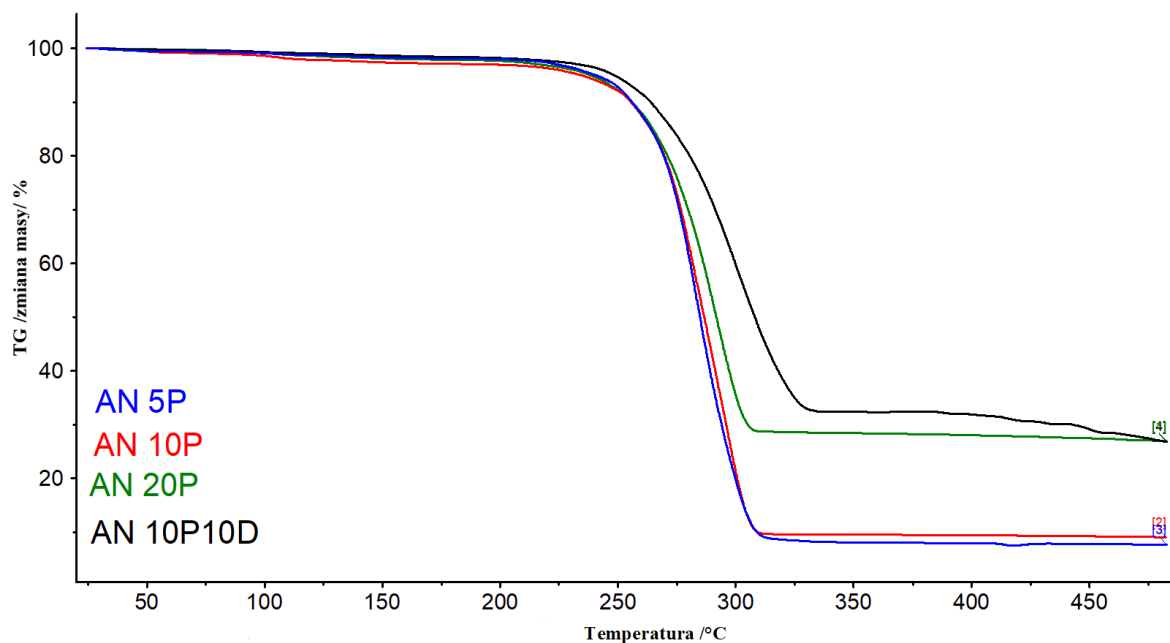
Rysunek 49. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 10P (powietrze, otwarty tygiel).



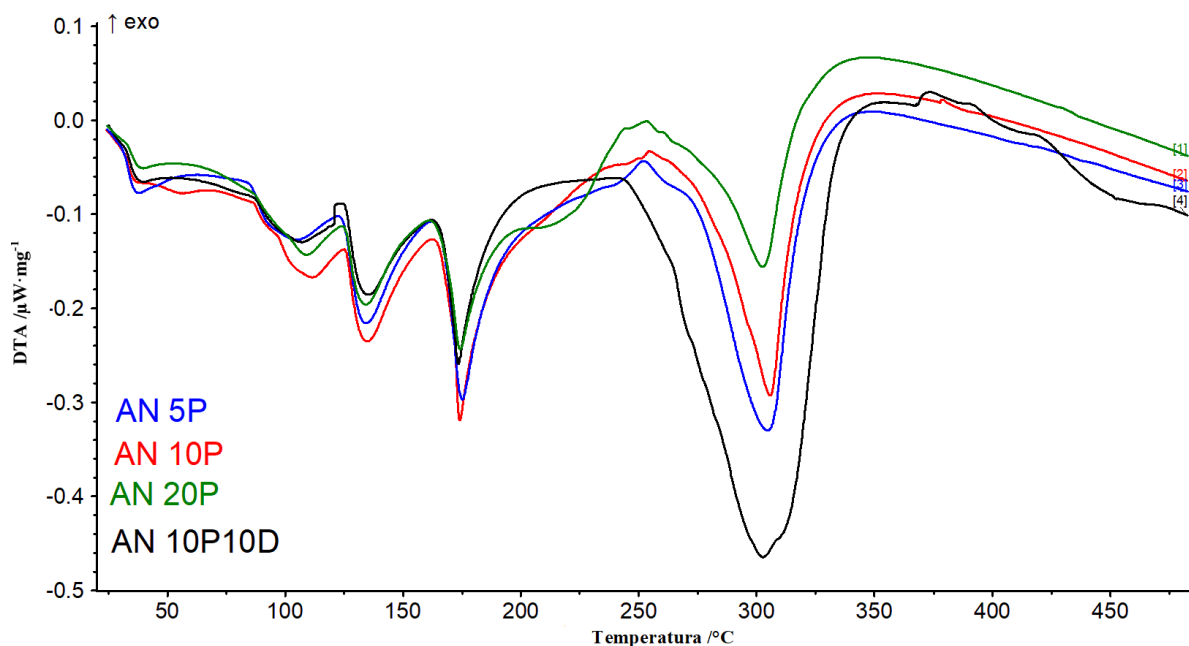
Rysunek 50. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 20P (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 51. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 10P10D (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 52. Krzywe TG otrzymane dla nawozów AN z polihalitem (powietrze, otwarty tygiel).



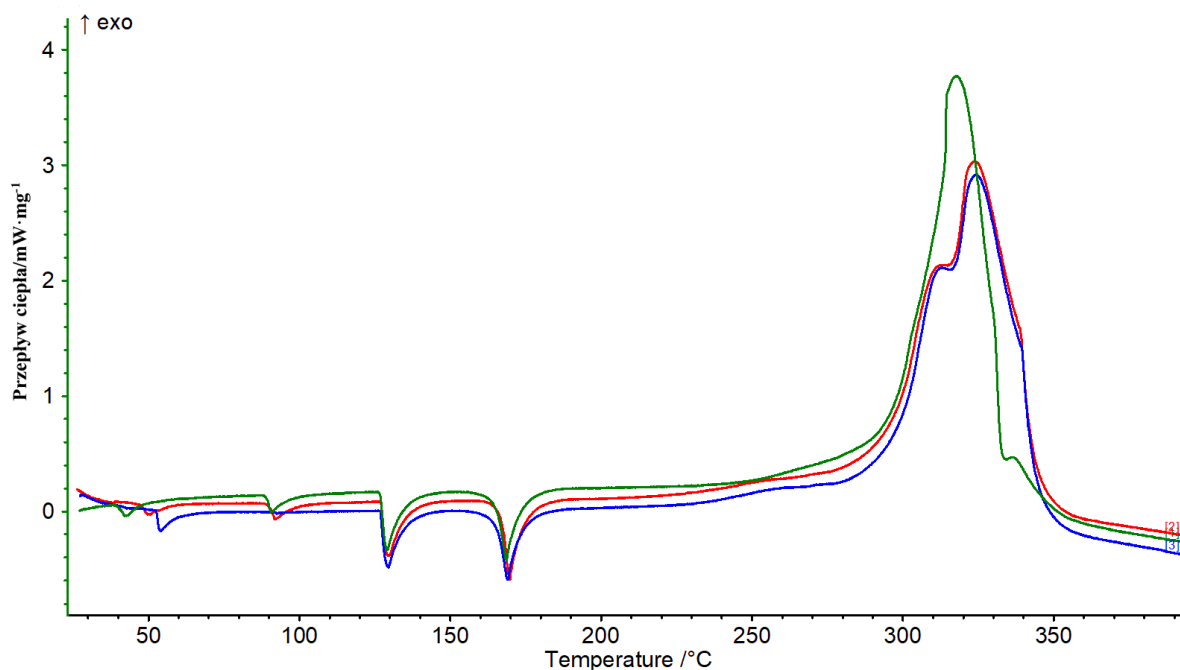
Rysunek 53. Krzywe DTA otrzymane dla nawozów AN z polihalitem (powietrze, otwarty tygiel).

15.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Na rysunkach 54 i 55 przedstawiono krzywe DSC próbek stopu AN i mieszanin AN z polihalitem otrzymanych ze stopu, a uzyskane na ich podstawie dane dotyczące rozkładu próbek zestawiono odpowiednio w tabelach 36 i 37.

Tabela 36. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz wydzielone ciepło rozkładu stopu AN.

	Temperatura przemian fazowych			Topnienie	Charakterystyczne temperatury rozkładu		Ciepło wydzielone wskutek rozkładu ΔH
	T_{max}				T_{onset}	T_{max}	
	IV→III	III→II	II→I				
°C							$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
AN stop	42,7	91,0	129,0	168,6	312,6	317,9	1287
AN stop	50,4	92,0	129,5	169,7	309,0	324,0	1224
AN stop	54,1	92,7	129,4	169,0	305,4	324,3	1237
	49,07 ±5,81	91,90 ±0,85	129,30 ±0,26	169,10 ±0,56	309,00 ±3,60	322,07 ±3,61	1249,33 ±33,26



Rysunek 54. Krzywe DSC próbek stopu AN (azot, tygle ciśnieniowe).

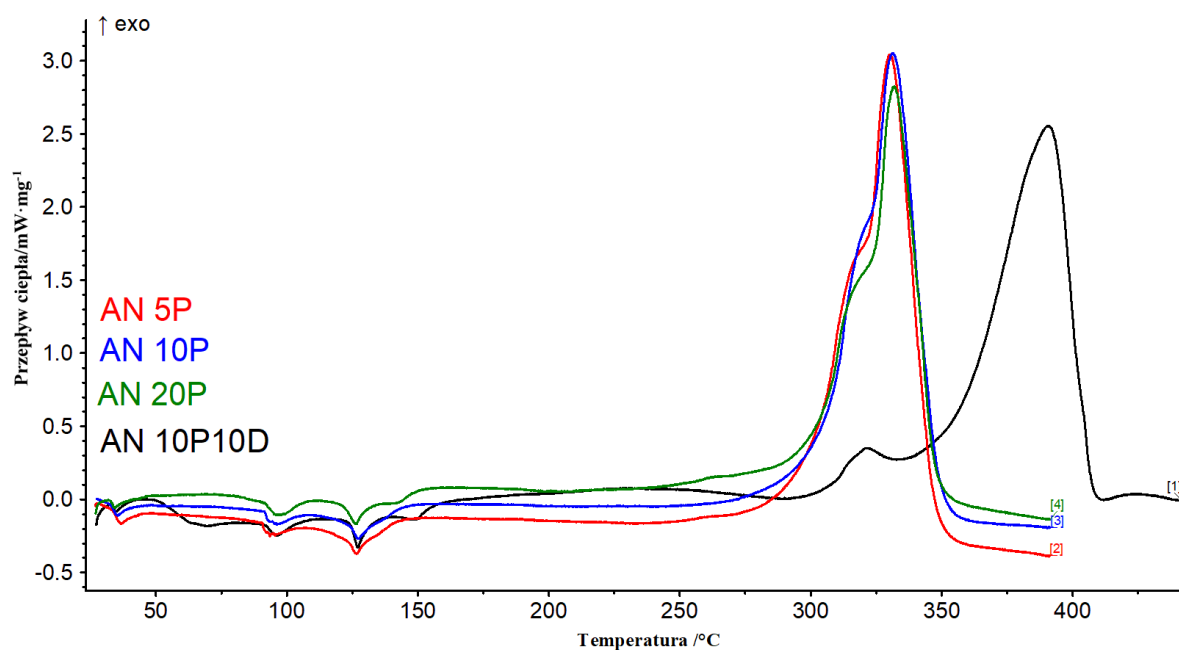
Porównanie wyników analiz DSC stopu AN do AN cz.d.a świadczy o tym, że w przypadku temperatur przemian fazowych oraz topnienia nie występują znaczące różnice (1-3°C). Początek temperatury rozkładu (T_{onset}) stwierdzono w temperaturze wyższej o około 9°C. Zarejestrowano trzy przemiany fazowe AN (IV→III, III→II, II→I). Ciepło wydzielone wskutek rozkładu zostało obniżone o około $72 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Podobnie jak w przypadku analiz TG-DTA preparatów nawozowych otrzymanych ze stopu uzyskane wyniki nie różniły się istotnie, a zaobserwowane różnice względem AN cz.d.a wynikały wyłącznie z większej zawartości wody.

Badania próbek nawozów na bazie stopu AN (AN 5P i AN 10P) wykazały, że różnica temperatury inicjacji rozkładu (T_{onset}) dla czystego stopu AN a badanymi próbkami nie przekracza 10°C, co wskazuje na neutralny wpływ dodatku w zastosowanych stężeniach. W przypadku próbki AN 20P wynosiła ponad 10°C, wskazując na inhibitujący charakter dodatku. Większa skala i sposób przygotowania próbek, nie wpłynął na otrzymany wynik. W badaniach w tyglach ciśnieniowych uwidoczniła się zależność, że im wyższa zawartość oczyszczonego polihalitu w próbce, tym bardziej temperatura początku egzotermicznego rozkładu (T_{onset}) przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. W przypadku próbki, w której obok polihalitu wykorzystano również dolomit pozytywny wpływ dodatków w układzie z AN w warunkach ograniczonego transferu masy uwidocznił się w sposób najbardziej wyraźny ($T_{\text{onset}} - 363^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} - 391^\circ\text{C}$).

Tabela 37. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu nawozów na bazie AN z polihalitem.

	Temperatura przemian fazowych			Topnienie	Charakterystyczne temperatury rozkładu		Ciepło wydzielone podczas rozkładu ΔH
	T_{max}				T_{onset}	T_{max}	
	IV→III	III→II	II→I	°C			J·g ⁻¹
AN stop	49,1	91,9	129,3	169,1	309,0	322,1	1249
AN 5P	36,7	93,7	126,6	-	318,1	330,2	1034
AN 10P	35,3	96,2	127,3	-	316,2	331,3	978
AN 20P	34,4	96,1	126,2	143,0	321,1	331,8	827
AN 10P10D	34,9	96,1	127,1	149,2	363,3	390,8	1113

Obecność polihalitu w mieszaninie z azotanem(V) amonu znacząco obniża temperaturę przemiany fazowej IV→III, co zaobserwowano już we wcześniejszych badaniach, a w warunkach ograniczonego transferu masy zostało ponownie potwierdzone.



Rysunek 55. Krzywe DSC mieszanin AN z polihalitem otrzymane na bazie stopu AN (azot, tygle ciśnieniowe).

Otrzymane wyniki wskazują na inhibitujący lub neutralny wpływ oczyszczonego polihalitu na rozkład termiczny azotanu(V) amonu. Najkorzystniejszy wpływ na rozkład AN

wykazuje dodatek 20% wag. polihalitu. Sposób przygotowania próbek nie wpływa na otrzymane wyniki zarówno w warunkach swobodnego, jak i ograniczonego transferu masy z otoczeniem. Obecność polihalitu w mieszaninie z AN znacząco obniża temperaturę przemiany fazowej IV→III, zwiększając tym samym ryzyko wczesnej destabilizacji strukturalnej AN.

16. Wpływ polihalitu na właściwości użytkowe preparatów nawozowych na bazie AN

W tabeli 38 zestawiono wyniki pomiarów wytrzymałości kształtek na zgniatanie oraz zmiany wytrzymałości kształtek nawozów poddanych działaniu cyklicznym zmianom temperatury (25°C i 50°C).

Analiza wyników ujawnia znaczące różnice w odporności termicznej poszczególnych wariantów, co ma kluczowe znaczenie dla praktycznego zastosowania. Próbki wykazują zróżnicowaną wytrzymałość początkową. Nawóz AN 10P10D wykazuje najwyższą wytrzymałość kształtek na ściskanie (345 N), podczas gdy nawóz AN 5P wykazuje najniższą (181 N). W przypadku nawozów azotowych innych niż nawozy granulowane wieżowo, wytrzymałość większa od 20N na granule jest uznawana za wystarczającą [122]. Uzyskano zatem preparaty nawozowe o bardzo wysokiej wytrzymałości, znacząco przewyższającej oczekiwania ich użytkowników. Wszystkie próbki poddane 2 cyklom temperaturowym wykazują wzrost wytrzymałości, aczkolwiek biorąc pod uwagę fakt, że nawet do 40% populacji stanowiły kształtki słabe (poniżej 2N, które nie uwzględniane były w średniej) to wyniki te nie są zadowalające. Widoczny jest niekorzystny wpływ dodatku polihalitu na stabilność temperaturową próbki, co prawdopodobnie związany jest z obniżeniem temperatury przemiany fazowej IV→III azotanu(V) amonu, zwiększając tym samym ryzyko wczesnej destabilizacji strukturalnej AN. Kolejne cykle termiczne powodują dalszy wzrost degradacji próbek i osłabienie ich wytrzymałości na zgniatanie. Najwyższą wytrzymałość kształtek na zgniatanie po 15 cyklach termicznych, a zarazem najmniejszy wzrost średniego rozmiaru kształtek uzyskano w przypadku próbki z 20% wag. dodatkiem polihalitu. Niestety uzyskane kształtki nie były jednorodne, co mogło być spowodowane zbyt dużym uziarnieniem polihalitu. Wypełniacze powszechnie stosowane podczas granulacji mechanicznej cechują się uziarnieniem, gdzie $D_v(90)\mu\text{m} < 100$. Wykorzystany do badań polihalit charakteryzował się

obecnością znacznie większych ziaren ($D_v(90)\mu\text{m} - 672$; $D_v(50)\mu\text{m} - 255$; $D_v(10)\mu\text{m} - 8,84$), co też częściowo mogło wpłynąć na otrzymane wyniki, a w szczególności jednorodność próbek.

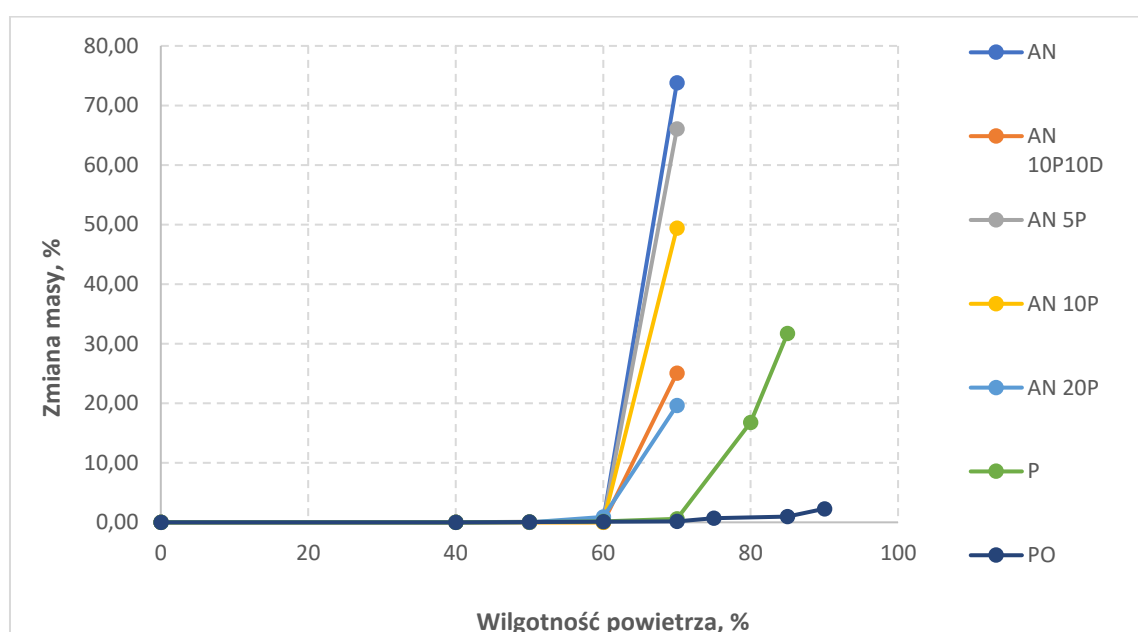
Tabela 38. Zmiany wytrzymałości próbek nawozów poddanych działaniu cyklicznie zmieniającej się temperatury (25°C i 50°C).

BADANE PARAMETRY			OPIS PRÓBY			
			1	2	3	4
			AN 5P	AN 10P	AN 20P	AN 10P10D
Średni rozmiar granul [mm]			4,15	4,24	4,34	4,21
Średnia wytrzymałość [N/granulę]			181,50	284,60	283,45	345,14
Zmiany wytrzymałości po cyklach temperaturowych	Po 2 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,55	4,44	4,45	4,44
		Średnia wytrzymałość [N]	246,25 *20%	306,43 *30%	343,89 *40%	375,25 *30%
	Po 5 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,64	4,46	4,46	4,39
		Średnia wytrzymałość [N]	221,50	273,27	315,33	346,25
	Po 10 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,69	4,52	4,51	4,45
		Średnia wytrzymałość [N]	200,10	196,40	294,30	295,75 *50%
	Po 15 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,99	4,68	4,58	4,62
		Średnia wytrzymałość [N]	89,87	98,45	201,26 *5%	189,64 *26%

*% granul poniżej 2N

Na rysunku 56 przedstawiono zmiany masy badanych preparatów w temperaturze 20°C przechowywanych w atmosferze powietrza o różnej wilgotności. Oprócz badanych

próbek na wykresie zamieszczono dodatkowo wyniki uzyskane dla stopu AN (AN), polihalitu surowego (P) oraz polihalitu oczyszczonego z chlorków (PO). Polihalit oczyszczony z chlorków nie absorbuje wilgoci z powietrza aż do wilgotności około 85%. Analizując wykresy widać wyraźnie, że oczyszczenie polihalitu z chlorku sodu zmniejsza tendencję do absorpcji wilgoci z powietrza. Wilgotność krytyczna dla nawozów z polihalitem w temperaturze 20°C mieściła się w zakresie 60-65%, przy czym wyraźnie widoczna jest zależność, że im więcej polihalitu w próbce, tym mniejsza absorpcja wilgoci z powietrza. Najmniej wilgoci zaabsorbowały próbki opisane jako AN 20P i AN 10P10D.



Rysunek 56. Zmiany masy badanych preparatów przechowywanych w temperaturze 20°C w atmosferze powietrza o różnej wilgotności.

W tabeli 39 zestawiono pozostałe mierzone parametry tj. straty suszenia, retencję oleju oraz pH. Zgodnie z wymogami rozporządzenia [4] wszystkie próbki spełniają kryteria dotyczące pH, tj. co najmniej 4,50. W przypadku analizy retencji oleju po dwóch cyklach termicznych dla dwóch próbek przekroczone zostały dopuszczalne wartości (AN 5P, AN 10P). Przyczyną uzyskania takich wyników może być obniżenie stabilności termicznej związane z obniżeniem temperatury przemiany fazowej IV→III oraz niejednorodność próbek, o czym wspomniano już wcześniej. Okazało się również, że próbki różnią się zawartością wody różne zawartości wody w próbkach, co związane jest ze sposobem wytwarzania nawozów i brakiem

możliwości kontroli masy podczas ujednorodniania stopu AN z polihalitem w podwyższonej temperaturze.

Tabela 39. Straty suszenia, retencja oleju oraz odczyn wodnej zawiesiny nawozów z polihalitem.

	AN 5P	AN 10P	AN 20P	AN 10P10D
Straty suszenia, 70°C (1h)	2,33	0,79	1,93	0,94
Retencja oleju, %	4,90	4,30	2,60	2,50
pH	5,56	5,85	5,88	7,00

Z porównania wszystkich badanych parametrów mających wpływ na właściwości użytkowe wytworzonych nawozów, wynika, że najlepsze wyniki uzyskano dla nawozu zawierającego 20% wag. polihalitu.

17. Badania fizykochemiczne gipsu z odsiarczania

Zdjęcia próbek gipsów pozyskanych z polskich instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną przedstawiono na rysunku 57. Oprócz nich przedmiotem porównawczych badań były inne surowce, z dominującym udziałem CaSO_4 :

- anhydryt z Nowy Łąd S.A. w Niwicach,
- gips naturalny z kopalni Leszcze S.A.,
- półwodny syntetyczny gips budowlany z Doliny Nidy,
- fosfogips z Grupy Azoty Police.



Rysunek 57. Zdjęcie gipsów pozyskanych z polskich instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną.

Skład chemiczny badanych próbek oznaczono metodami XRF, ICP-OES, a skład fazowy za pomocą XRPD. Wyniki analizy XRF oraz straty prażenia (LOI) w 1000°C zestawiono w tabeli 41. Skład próbek wskazuje, że bazą wszystkich badanych surowców był CaSO_4 . Krzemionka (SiO_2) stanowiła drugi pod względem zawartości związek. W próbce fosfogipsu stwierdzono również obecność P_2O_5 , którą można przypisać pozostałościom kwasu fosforowego lub fosforytu [166, 171]. Wyższą zawartość tlenku glinu (Al_2O_3) w stosunku do pozostałych stwierdzono dla próbki gipsu naturalnego. Skład gipsu z odsiarczania może się różnić w zależności od źródła pochodzenia. Stężenie głównych składników, takich jak CaO , SO_3 i SiO_2 zgodnie z wynikami analizy XRF próbek różnych gipsów (Chiny, Grecja i Turcja) mieści się w zakresach: odpowiednio 31,84 – 33,40% wag.; 42,19 – 43,79% wag. i 0,30 – 2,03% wag. [246]. Jak widać w tabeli 41, w przypadku próbek gipsów z polskich instalacji odsiarczania spalin zawartość SO_3 mieściła się w podanym zakresie za wyjątkiem próbki gipsu z Dolnej Odry (44,81% wag.). Zawartość krzemionki również mieściła się w podanym zakresie. Jedynie próbka gipsu z Doliny Odry mieściła się w podanym zakresie zawartości CaO , pozostałe charakteryzowały się jego niższym udziałem. Próbki znacząco różniły się zawartością wody związanej fizycznie, co obrazują wyniki strat prażenia (LOI).

Stężenia metali ciężkich przedstawiono w tabeli 40. Stężenia metali takich jak As, Cd, Pb, Cu, Ni w analizowanych próbkach były znacznie niższe od dopuszczalnych norm, w wielu przypadkach znajdowały się poniżej granicy wykrywalności. W próbce gipsu z Połańca stężenie rtęci było nieznacznie wyższe niż $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W pozostałych badanych próbkach stężenie rtęci było znacznie poniżej dopuszczalnego limitu. Wartość stężenia chromu całkowitego wynosiła

5,99 mg·kg⁻¹ i 4,87 mg·kg⁻¹ odpowiednio w próbkach fosfogipsu i gipsu naturalnego. Dopuszczalny limit 2 mg·kg⁻¹ dotyczy Cr(VI), w związku z tym, że były to surowce wykorzystane jedynie jako próbki porównawcze, analizy takiej nie wykonywano. Stężenie metali ciężkich w analizowanych próbkach gipsów pochodzących z elektrowni i elektrociepłowni w Polsce było niższe niż oznaczone w pracy [247]. Również w próbce fosfogipsu stężenie metali ciężkich było stosunkowo niskie w odniesieniu do wyników uzyskanych w innej pracy [248].

Tabela 40. Stężenie metali ciężkich w badanych próbkach.

	As	Cd	Pb	Hg	Cu	Cr	Ni
	mg·kg ⁻¹ (s.m.)						
Gips Kozienice	<4,0	<1,0	<8,0	0,685	1,92	1,54	1,12
Gips Połaniec	<4,0	<1,0	<8,0	1,038	2,35	1,89	1,89
Gips Dolna Odra	<4,0	<1,0	<8,0	0,169	1,28	1,46	<1,0
Gips Opole	<4,0	<1,0	8,1	0,111	<1,0	2,34	1,81
Gips Turów	<4,0	<1,0	<8,0	0,055	1,36	1,27	<1,0
Gips Siekierki	<4,0	<1,0	<8,0	0,052	1,97	3,11	<1,0
Gips Rybnik	<4,0	<1,0	<8,0	0,172	1,83	1,72	1,20
Gips Bełchatów	<4,0	<1,0	<8,0	0,304	1,91	2,19	2,51
Gips naturalny	<4,0	<1,0	<8,0	<0,002	3,96	4,87	4,58
Fosfogips Police	8,05	1,70	10,4	0,031	3,39	5,99	3,58
Gips Dolina Nidy	<4,0	<1,0	<8,0	0,465	1,39	1,83	<1,0
Anhydryt	<4,0	<1,0	15,5	<0.002	1,23	<1,0	<1,0

Tabela 41. Wyniki analizy XRF (% wag.) oraz straty prażenia (LOI) w 1000°C (% wag.).

	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃	NiO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	LOI
	% [m/m]													
Gips Kozienice	0,166	30,966	0,018	0,010	0,004	0,052	0,022	0,009	0,007	0,344	43,417	0,010	0,019	26,210
Gips Połaniec	0,264	31,498	0,018	0,048	0,016	0,057	0,023	0,012	0,020	1,069	43,425	0,011	0,023	25,090
Gips Dolna Odra	0,067	32,320	0,017	0,023	<0,001	0,061	0,022	0,007	0,004	0,270	44,815	0,006	0,018	22,150
Gips Opole	0,138	31,683	0,018	0,114	<0,001	0,060	0,026	0,009	0,014	1,064	42,294	0,011	0,023	25,250
Gips Turów	0,223	30,931	0,017	0,079	0,013	0,084	0,023	0,016	0,004	0,608	42,957	0,025	0,019	24,120
Gips Siekierki	0,299	28,816	0,016	0,037	0,006	0,049	0,022	0,026	0,012	0,405	39,916	0,003	0,023	31,210
Gips Rybnik	0,237	31,483	0,018	0,046	0,011	0,060	0,023	0,014	0,005	0,455	43,466	0,011	0,021	24,770
Gips Bełchatów	0,190	30,964	0,016	0,114	0,002	0,072	0,025	0,019	0,015	1,075	41,066	0,013	0,025	26,460
Gips naturalny	1,001	30,257	0,020	0,401	0,175	0,039	0,047	0,006	0,010	3,876	40,511	0,298	0,061	22,940
Fosfogips	0,094	30,078	0,022	0,319	0,070	0,073	0,036	0,008	4,025	4,681	35,672	0,135	0,050	25,170
Gips Dolina Nidy	0,105	38,194	0,020	0,024	0,008	0,049	0,027	0,005	0,006	0,359	52,995	0,007	0,026	7,550
Anhydryt	<0,001	39,530	0,020	<0,001	0,001	0,543	0,036	0,008	0,004	0,550	54,470	0,304	0,019	5,130

Fazy krystalograficzne zidentyfikowane w próbkach gipsów z odsiarczania na podstawie analizy XRPD zestawiono w tabeli 42, a wszystkie dyfraktogramy zestawiono w załączniku I (rysunki I. 1 - I. 11). Na dyfraktogramach zidentyfikowano refleksy pochodzące od: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LPF-009-3817), CaCO_3 (LPF-008-0198), CaSO_4 (ICSD-080-6360), SiO_2 (ICSD - 075-8322) oraz $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ICSD -074-2787). Wyniki XRPD potwierdziły, że główne zanieczyszczenie gipsów z odsiarczania stanowi SiO_2 . W niektórych próbkach wykryto również CaCO_3 . Badania próbek gipsów z odsiarczania wykazały, że wszystkie z nich cechują się wysoką czystością i zawierają niewiele zanieczyszczeń w tym metali ciężkich. Materiały te spełniają wymagania jakościowe stawiane surowcom zgodnie z rozporządzeniem nawozowym [4].

Tabela 42. Fazy krystalograficzne zidentyfikowane w próbkach gipsów z odsiarczania na podstawie analizy XRPD.

	Zidentyfikowane fazy krystalograficzne	Zawartość, %
Gips Kozienice	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
Gips Połaniec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CaCO_3 SiO_2	96,8 2,3 1,0
Gips Dolna Odra	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
Gips Opole	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
Gips Turów	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SiO_2	99,7 0,3
Gips Siekierki	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
Gips Rybnik	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
Gips Bełchatów	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SiO_2	99,8 0,2
Fosfogips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SiO_2	95 5
Gips Dolina Nidy	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	100
Anhydryt	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CaCO_3	91,8 5,4 2,8

Wszystkie próbki gipsów wysuszono w temperaturze pokojowej, a następnie wykonano analizy wielkości ziaren. Charakterystyczne wielkości D_v50, D_v10 i D_v90 zestawiono w tabeli 43, a rozkłady wielkości cząstek zestawiono w załączniku II (rysunki II. 1 - II. 12).

Tabela 43. D_v50, D_v10 i D_v90 dla próbek gipsówz odsiarczania.

	Uziarnienie		
	D _v (10) μm	D _v (50) μm	D _v (90) μm
Gips Kozienice	4,02	21,9	47,2
Gips Połaniec	4,72	22,5	50,4
Gips Dolna Odra	5,50	27,8	54,1
Gips Opole	4,79	24,9	49,6
Gips Turów	8,18	29,3	51,6
Gips Siekierki	3,53	17,5	42,8
Gips Rybnik	4,12	23,1	50,5
Gips Bełchatów	4,94	23,1	56,1
Gips kopalniany	21,3	263	1050
Fosfogips	8,00	42,8	85,3
Gips Dolina Nidy	8,41	31,2	58,5
Mączka anhydrytowa	3,05	26,1	122

Analiza rozkładu uziarnienia wskazuje na wysoki stopień podobieństwa pod tym względem wszystkich gipsów z odsiarczania. Wartości D_v(10), D_v(50) i D_v(90) wynoszą odpowiednio 3,53–8,18 μm, 17,8–27,8 μm oraz 42,8–58,5 μm i są zbliżone do prezentowanych w literaturze [163, 249]. Zbliżone rozkłady uziarnienia są wynikiem tego, że produkty powstają w wyniku reakcji chemicznej. W przeciwieństwie do pozostałych próbek zawartych w tabeli 43 i charakteryzujących się rozkładami uziarnienia będącymi rezultatem mielenia mechanicznego, a nie syntezy chemicznej.

Ze względu na podobny skład chemiczny i rozkład uziarnienia gipsów z odsiarczania dalsze testy wykonano jedynie dla dwóch próbek (Połaniec i Kozienice) oraz innych surowców na bazie siarczanu(VI) wapnia.

17.1. Wyniki analiz TG-DTG-MS oraz DSC badanych surowców

Krzywe TG-DTG-MS badanych próbek (gipsu z Kozienic (GK), gipsu z Połańca (GP), gipsu z Doliny Nidy (DN), anhydrytu (A), gipsu naturalnego (GN) i fosfogipsu (FG)) w atmosferze azotu przedstawiono na rysunkach 58-63, natomiast krzywe DSC w atmosferze powietrza przedstawiono na rysunkach 64-65. Warunki prowadzenia wszystkich pomiarów termoanalitycznych opisanych w tym rozdziale przedstawiono w tabeli 44. Gazowe produkty rozkładu badanych podczas analiz TG-MS w atmosferze azotu zestawiono w tabeli 45. Zakresy temperaturowe ubytków masy badanych próbek przedstawiono w tabeli 46. Sygnał MS (m/z 18) pochodzący od pary wodnej został wykryty we wszystkich próbkach, nie został jednak przedstawiony na wszystkich rysunkach. Powodem tego była bardzo wysoka wartość prądu jonowego przez co pozostałe sygnały byłyby niewidoczne na jednym wykresie.

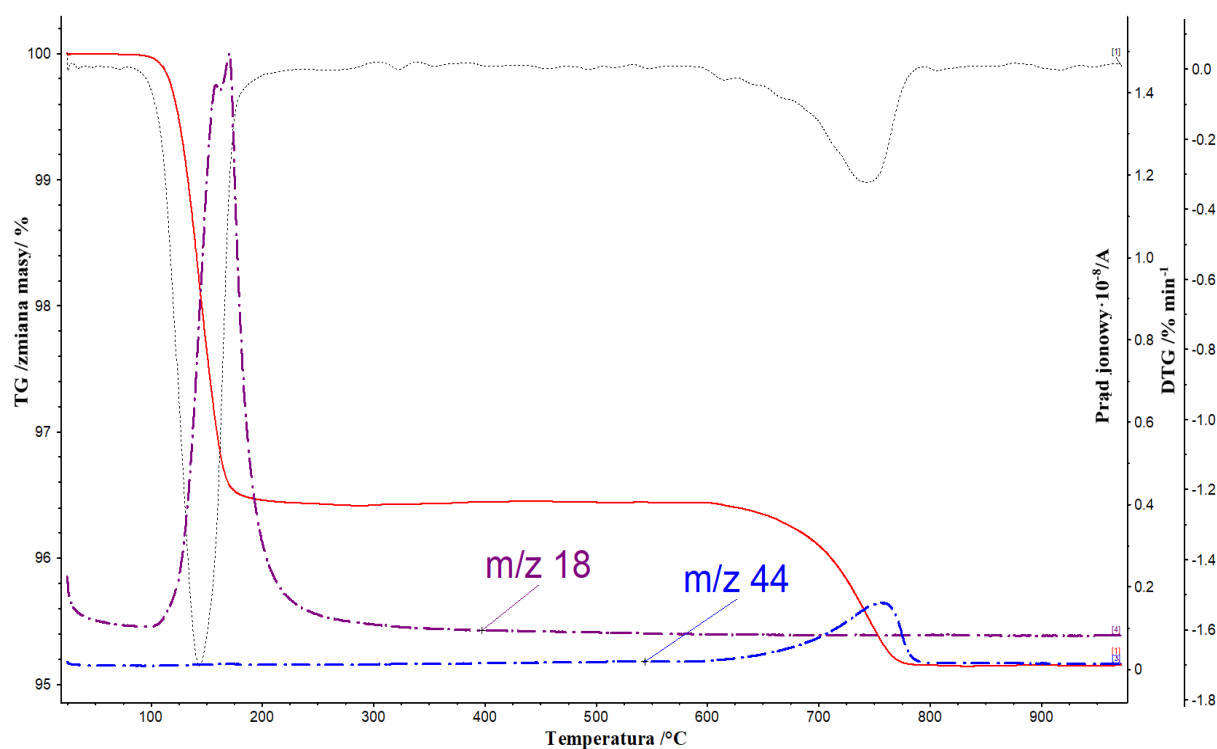
Tabela 44. Warunki prowadzenia pomiarów termoanalitycznych badanych próbek.

PARAMETRY POMIARU		
Zakres temperaturowy	30-1000 °C	30-1000 °C
Rodzaj nośnika	TG-DSC	TG-DTA
Metoda badawcza	DSC	TG-DTA
Gaz nośny	powietrze syntetyczne	azot
Szybkość przepływu gazu	50 mL/min	50 mL/min
Szybkość narostu temperatury	20°C/min	20°C/min
Rodzaj tygla	tygiel DSC z Al ₂ O ₃ bez pokrywki	tygiel DTA wykonany z Al ₂ O ₃ bez pokrywki
Naważka	10 mg	50 mg

Rysunek 58 przedstawia krzywe TG-DTG-MS dla próbki anhydrytu (A). W temperaturze powyżej 100°C widoczna jest utrata wody krystalizacyjnej, której towarzyszy efekt endotermiczny zarejestrowany na krzywej DSC (rysunek 64). Dowodzi, to że w próbce oprócz bezwodnego siarczanu(VI) wapnia obecny jest CaSO₄·2H₂O, który traci wodę krystalizacyjną.

Powyżej 600°C następuje kolejna utrata masy z efektem endotermicznym odpowiadającym rozkładowi węglanów, które często stanowią zanieczyszczenie anhydrytu [89]. O przemianie z wydzieleniem CO₂ świadczy pochodzący od ditlenku węgla. Dalsze zwiększanie temperatury do 900°C nie powoduje utraty masy. Rozkład termiczny bezwodnego CaSO₄ możliwy jest w znacznie wyższej temperaturze. zachodzi w temperaturze około 1257° [250].

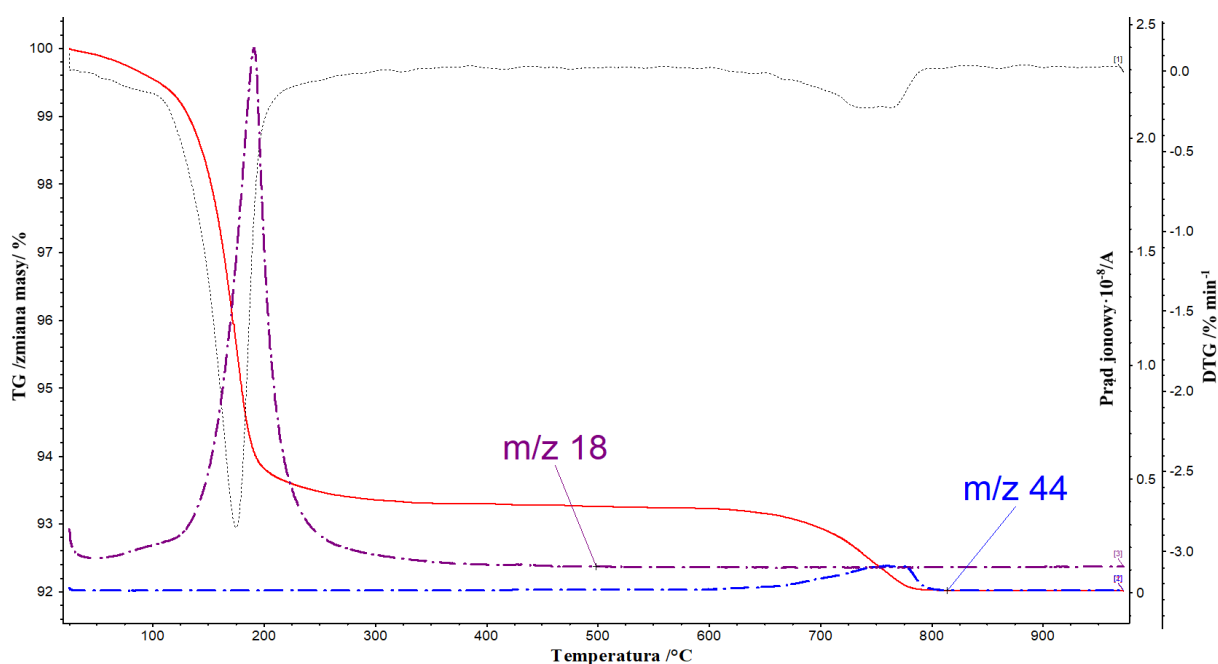
Krzywe TG-DTG próbki gipsu z Doliny Nidy, a także widma masowe wydzielonych gazów, przedstawiono na rysunku 59. Krzywa TG pokazuje niewielką utratę masy do około 200°C związaną z utratą wilgoci oraz równoczesnym początkiem utraty wody krystalizacyjnej, której towarzyszy efekt endotermiczny widoczny na krzywej DSC (rysunek 64). Podobnie jak w przypadku anhydrytu, próbka gipsu z Doliny Nidy zawiera węglany, stanowiące zanieczyszczenie ulegające rozkładowi w temperaturze około 700°C [251]. Próbka hemihydratu w temperaturze powyżej 800°C pozostaje stabilna.



Rysunek 58. Krzywe TG-DTG-MS próbki anhydrytu.

Tabela 45. Gazy zidentyfikowane podczas analiz TG-MS badanych próbek w atmosferze azotu.

Próbka	Wzór	Wydzielone gazy
Anhydryt (A)	CaSO_4	H_2O , CO_2
Gips Dolina Nidy (DN)	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	H_2O , CO_2
Fosfogips (FG)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O , CO_2 , SO_2 , O_2
Gips naturalny (GN)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O , CO_2 , SO_2
Gips Kozienice (GK)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O , CO_2
Gips Połaniec (GP)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O , CO_2



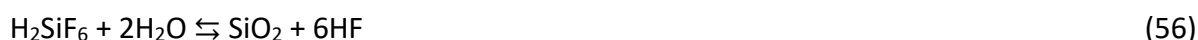
Rysunek 59. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu z Doliny Nidy.

Rozkład termiczny pozostałych próbek, których głównym składnikiem był gips, przedstawiono na rysunkach 60-63. Rozkład termiczny i proces dehydratacji gipsu zależą od wielu czynników i były przedmiotem licznych badań [163, 167, 252-255]. Według doniesień literaturowych dehydratacja gipsu przebiega zgodnie z reakcjami (34) i (35) opisanymi w rozdziale 5.2.2 [254].

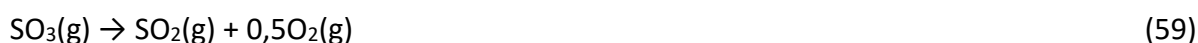
Tabela 46. Zakresy temperaturowe ubytków masy badanych próbek.

	Ubytek masy, /% wag.				
	Zakres temperatury /°C			Całkowity	Teoretyczny
	30-100	100-250	600-800		
Anhydryt (A)	-	3,54	1,29	4,85	-
Gips Dolina Nidy (DN)	0,45	6,07	1,20	7,99	6,21
Fosfogips (FG)	0,57	18,86	-	24,12	20,92
Gips naturalny (GN)	1,77	18,16	1,50	23,20	20,92
Gips Kozienice (GK)	3,28	19,53	0,19	23,20	20,92
Gips Połaniec (GP)	2,56	19,38	0,67	22,64	20,92

Na krzywych DTG i DSC dehydratacja jest obserwowana jako dwa nakładające się procesy chemiczne. Dehydratacja kończy się w temperaturze około 250°C. Ubytki masy badanych próbek w temperaturze do 250°C mieściły się w zakresie 18,16–19,53% wag. (tabela 46). Kolejne ubytki masy (w temperaturze do 700°C) odpowiadają rozkładowi węglanów. Węglany wykryto w prawie wszystkich badanych próbkach (z wyjątkiem próbki FG), co widoczne jest na rysunkach 58–59, 61-63. W przypadku próbki fosfogipsu zidentyfikowano również sygnał pochodzący od ditlenku węgla (m/z 44), powstającego w wyniku termicznego rozkładu materii organicznej, która jest bardzo częstym zanieczyszczeniem fosfogipsów [256-257]. Jak wynika z rysunku 60, w próbce fosfogipsu zaobserwowano sygnały charakterystyczne dla SO₂ (m/z 64) i O₂ (m/z 32). Ich pojawienie się wiąże się z zanieczyszczeniem fosfogipsu kwasem siarkowym(VI). Oprócz hydratów siarczanu(VI) wapnia, w składzie fosfogipsu znajdują się między innymi pozostałości kwasów [166, 171]. Kwas siarkowy(VI) w fosfogipsie może również powstawać w wyniku reakcji 56-57 [166]:



Rozkład termiczny kwasu siarkowego(VI) zazwyczaj zachodzi w temperaturze około 877°C i przebiega według następujących reakcji [258]:



Zakres temperatur, w którym pojawił się tlenek siarki(IV) i tlen, wskazuje na obecność kwasu siarkowego(VI) w próbce. Tlenek siarki(IV) wykryto również wśród gazowych produktów rozkładu próbki fosfogipsu, ale w zakresie temperatur około 500–600°C. W tym przypadku jest to spowodowane rozkładem termicznym siarczanu(IV) wapnia [259]. Odwodniony związek ulega rozkładowi zgodnie reakcji (60) i (lub) rozkładowi (61) w temperaturach powyżej 527°C.



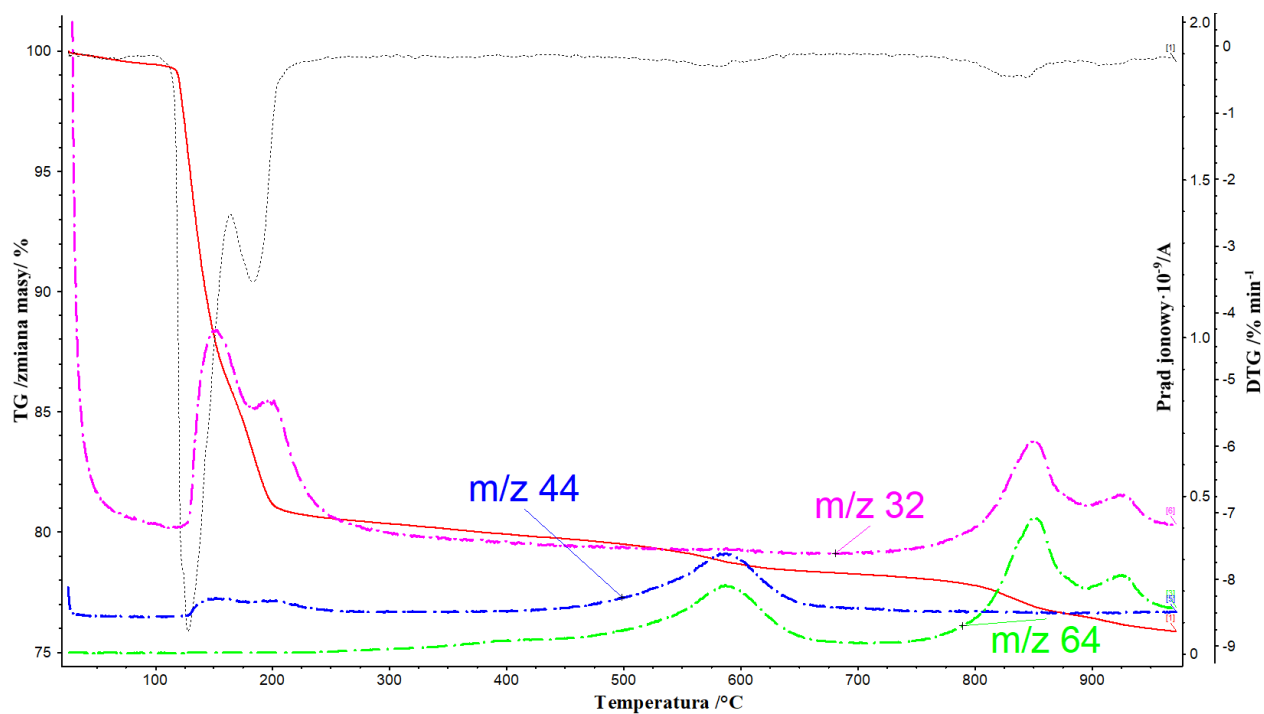
W powietrzu CaSO_3 może być częściowo utleniony w temperaturze 450°C do CaSO_4 (reakcja 62), a w atmosferze azotu może ulec reakcji dysproporcjonowania [260].



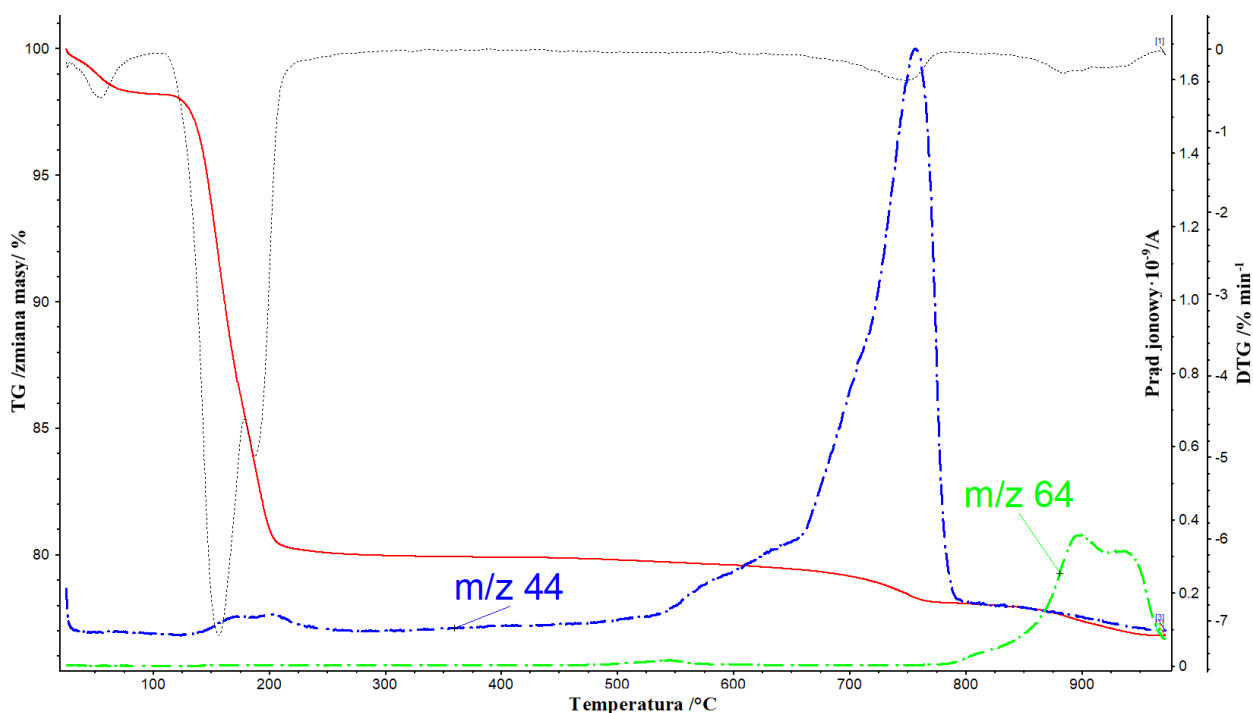
W zakresie temperatur 849°C-1119°C w atmosferze azotu, siarczan(VI) wapnia i siarczek wapnia reagują ze sobą, tworząc tlenek wapnia i dwutlenek siarki (reakcja 12) [261]:



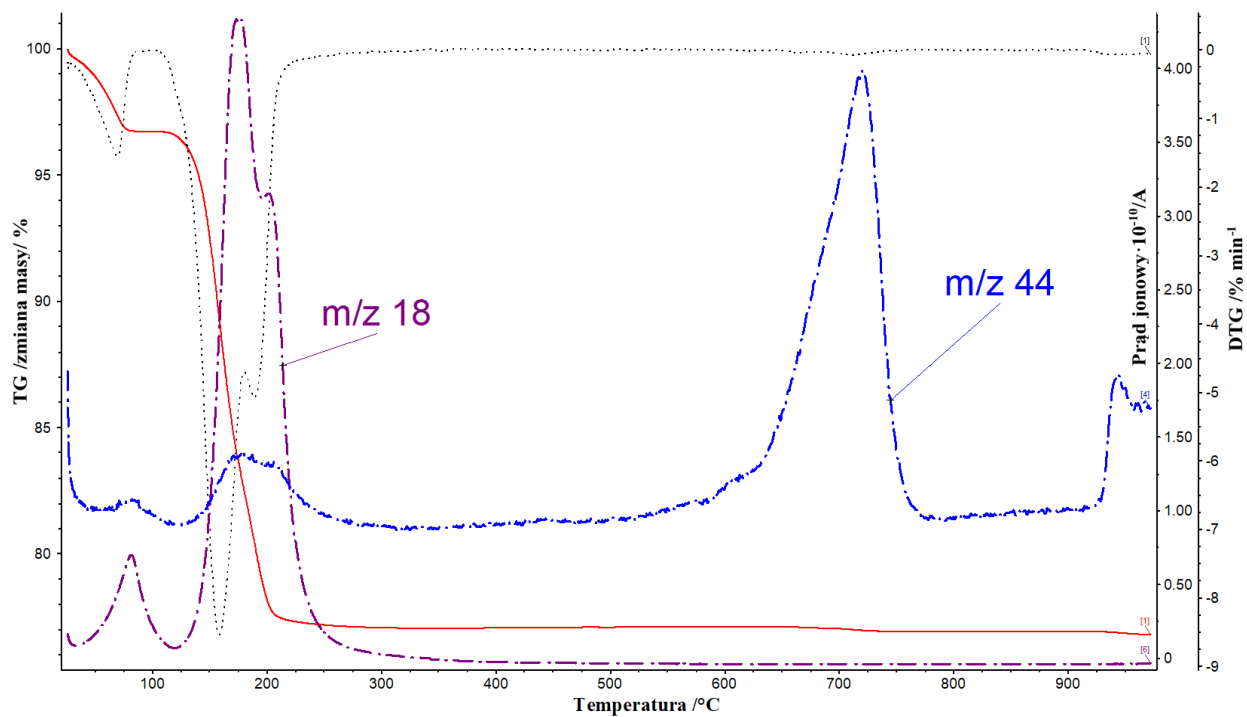
Obecność sygnału pochodzącego od SO_2 (m/z 64) w próbce gipsu naturalnego w temperaturze powyżej 800°C może być wynikiem przytoczonej wyżej reakcji. Próbki fosfogipsu i gipsu naturalnego nie są stabilne w całym badanym zakresie temperaturowym, jak wynika to z krzywych TG. Krzywe TG-DTG gipsów z odsiarczania są bardzo podobne. Zaobserwowano jedynie pewne różnice w zawartości wody związanej fizycznie a także różnice w utracie masy w zakresie temperatur 600–800°C, odpowiadające rozkładowi węglanów.



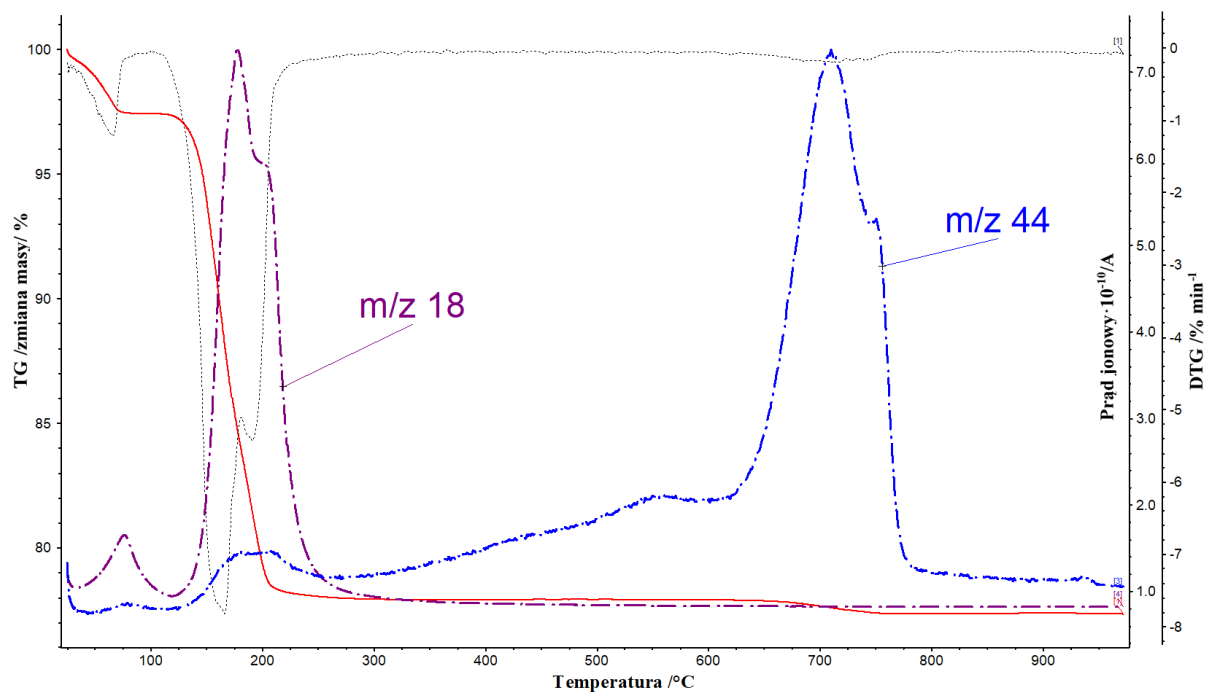
Rysunek 60. Krzywe TG-DTG-MS próbki fosfogipsu.



Rysunek 61. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu naturalnego.



Rysunek 62. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu z Kozienic.



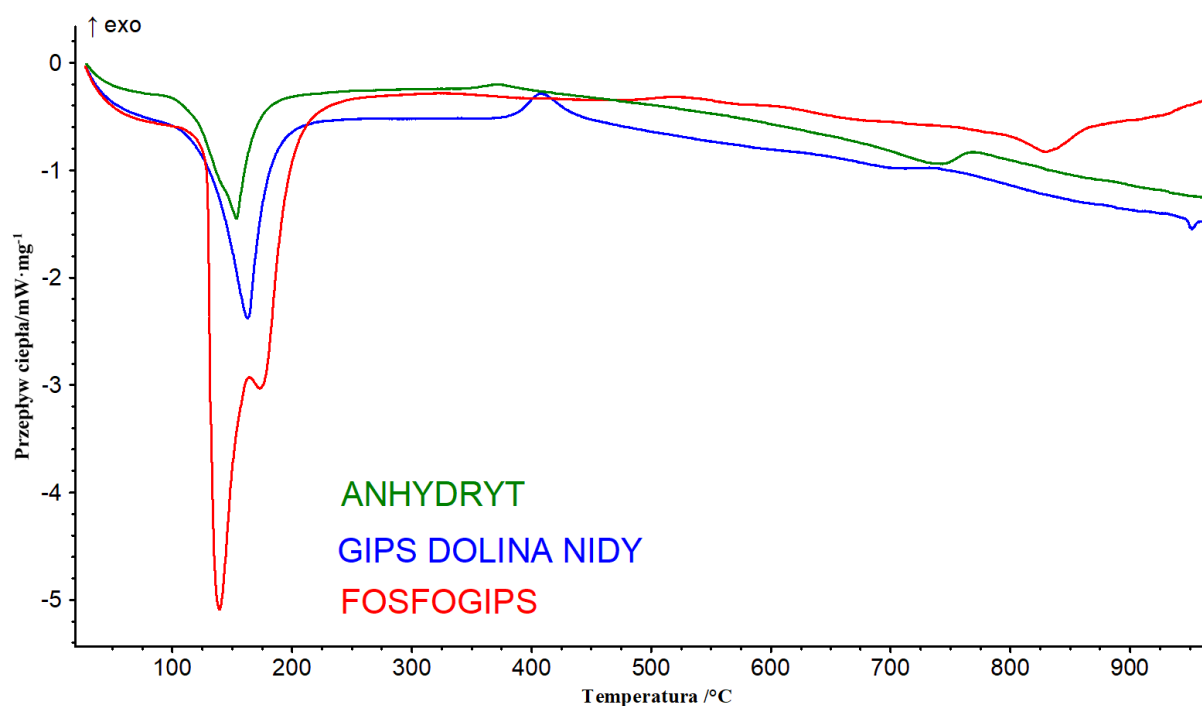
Rysunek 63. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu z Połańca.

Krzywe DSC wszystkich analizowanych próbek w atmosferze powietrza syntetycznego przedstawiono na rysunkach 64-65. Charakterystyczne dane termiczne związane z

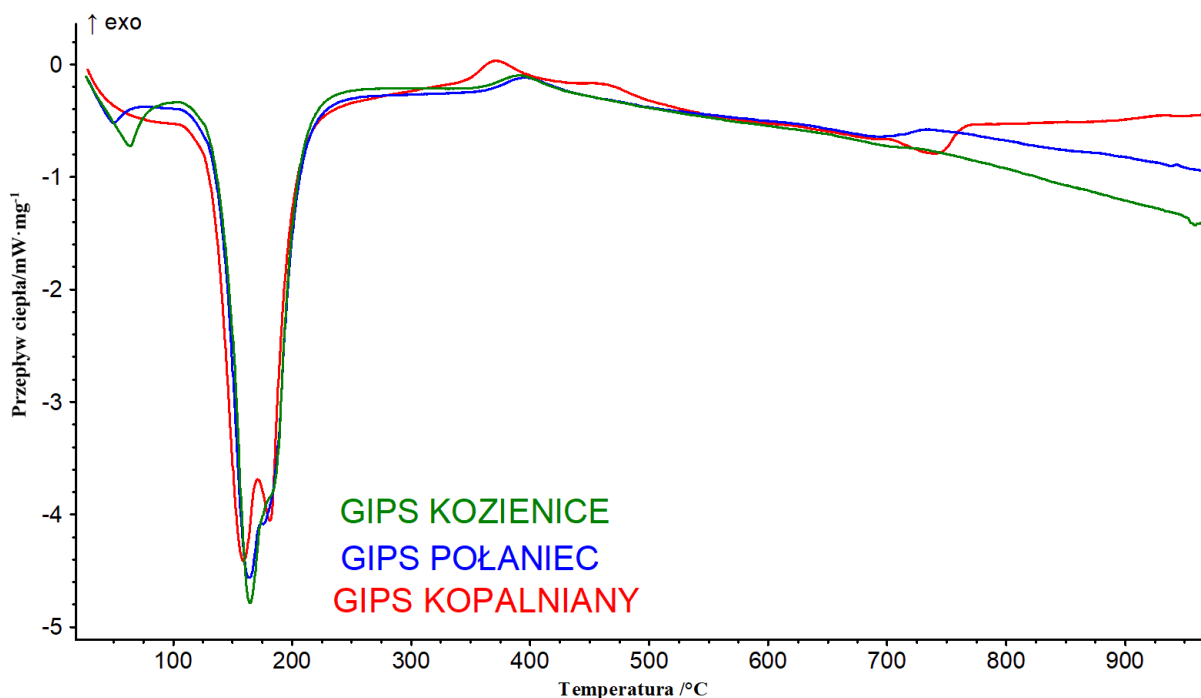
dehydratacją i przemianą fazową uzyskane z krzywych DSC przedstawiono w tabeli 47. Krzywe DSC próbek anhydrytu, gipsu z Doliny Nidy oraz fosfogipsu zaprezentowano na rysunku 64. Wynika z nich, że utracie wody krystalizacyjnej towarzyszy efekt endotermiczny występujący w temperaturze powyżej 100°C. W przypadku próbki anhydrytu niska wartość ciepła dehydratacji gipsu (113 J·g⁻¹) wynika z tego, że stanowił on jedynie domieszkę. W próbce półwodnego siarczanu(VI) wapnia z Doliny Nidy wartość entalpii dehydratacji odpowiada przejściu bassanitu w anhydryt. Dla próbek na bazie CaSO₄·2H₂O entalpię dehydratacji obliczono dla obu etapów łącznie, ponieważ etapy dehydratacji gipsów nakładały się. Dehydratacja zakończyła się w temperaturze około 250°C. Najwyższe wartości ciepła dehydratacji wyznaczono dla próbek gipsów z odsiarczania. Dla próbek fosfogipsu i gipsu naturalnego wartości te okazały się niższe, co wynikało z obecności większej ilości zanieczyszczeń w tych materiałach. Na krzywych DSC stwierdzono również zróżnicowaną zawartość wilgoci. W przypadku próbek o największej utracie masy w zakresie temperatur 30–100°C (tabela 46) na krzywych DSC pojawiły się niewielkie efekty endotermiczne (próbki GK, GP). Na podstawie krzywych DSC można stwierdzić, że próbka hemihydratu jest mniej stabilna termicznie niż gipsy z odsiarczania, a jej rozkład rozpoczyna się w niższej temperaturze. Kolejną zmianą termiczną widoczną na krzywych DSC jest efekt egzotermiczny w temperaturze ~400°C, związany z przemianami: $\gamma\text{-CaSO}_4$ (anhydryt III) \rightarrow $\beta\text{-CaSO}_4$ (anhydryt II) [254]. Jedynie w przypadku próbki fosfogipsu na krzywej DSC wspomniany już efekt egzotermiczny jest ledwo widoczny. Ponadto w przypadku fosfogipsu w temperaturze około 500°C ($T_{\text{onset}} = 490,4^\circ\text{C}$) występuje niewielki pik egzotermiczny (entalpia 5,59 J·g⁻¹). Podczas rozkładu termicznego fosfogipsów przemiany rozpuszczalnego anhydrytu III w nierozpuszczalny anhydryt obserwowano w temperaturach 428°C [262] oraz 450°C [263]. Różnica temperatury może wynikać z wpływu różnych warunków analizy, pochodzenia oraz składu chemicznego próbek. Następnym pik endotermiczny widoczny na krzywych DSC w temperaturze około 700°C odpowiada rozkładowi węglanów.

Tabela 47. Dane termiczne badanych surowców uzyskane z krzywych DSC.

	Dehydratacja				Przemiana fazowa			
	Temperatura /°C			$\Delta H/$ $J \cdot g^{-1}$	Temperatura /°C			$\Delta H/$ $J \cdot g^{-1}$
	T_{onset}	T_{max}	T_{endset}		T_{onset}	T_{max}	T_{endset}	
Anhydryt (A)	112,8	153,7	167,0	113,1	354,2	372,9	410,7	4,67
Gips Dolina Nidy (DN)	133,2	162,5	178,1	186,4	387,0	407,4	433,2	23,84
Fosfogips (FG)	129,1	139,2	160,4	528,4	490,4	523,7	562,0	5,59
Gips naturalny (GN)	133,9	159,1	197,7	556,0	349,7	370,9	388,6	18,11
Gips Kozenice (GK)	142,9	164,6	202,9	573,0	361,9	392,1	4223	18,29
Gips Połaniec (GP)	139,4	164,6	203,3	572,8	365,2	395,8	427,5	18,52



Rysunek 64. Krzywe DSC dla próbek anhydrytu, gipsu z Doliny Nidy oraz fosfogipsu.



Rysunek 65. Krzywe DSC dla próbek gipsów z Kozienic i Połania oraz gipsu naturalnego.

Charakterystyczne pasma (cm^{-1}) w widmach podczerwieni badanych próbek wraz z ich oznaczeniami zestawiono w tabeli 48. Widma ATR-FTIR badanych próbek (rysunek 66) wykazują pasma w zakresie $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ przypisane drganiom rozciągającym grup OH z cząsteczek wody. Najniższą intensywność tych pasm obserwuje się dla próbek anhydrytu i gipsu z Doliny Nidy. Obecność cząsteczek wody w próbce anhydrytu potwierdza wcześniejszy wniosek o zanieczyszczeniu próbki pewną ilością $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jako źródła wody.

Widma w podczerwieni wszystkich próbek zawierających gips wykazują również podwójne pasma przypisane drganiom zginającym grup OH cząsteczek wody przy około 1683 i 1620 cm^{-1} ze względu na ich odmienny charakter. Pierwsza cząsteczka wody jest związana wiązaniem wodorowym z jonem siarczanowym(VI), podczas gdy druga cząsteczka jest kowalencyjnie związana z atomem wapnia. Widmo w podczerwieni próbki gipsu z Doliny Nidy przedstawia tylko jeden pik przy 1617 cm^{-1} charakterystyczny dla bassenitu. Widma ATR-FTIR badanych próbek wykazują bardzo intensywne pasmo przy 1100 cm^{-1} oraz bardzo słabe pasmo przy 1003 cm^{-1} przypisane drganiom rozciągającym asymetrycznym (ν_3) i rozciągającym symetrycznym (ν_1) jonów siarczanowych(VI) [257, 264]. Dodatkowo, dwa pasma przy około 667 i 595 cm^{-1} pojawiają się w wyniku asymetrycznych drgań zginających (ν_4) grup

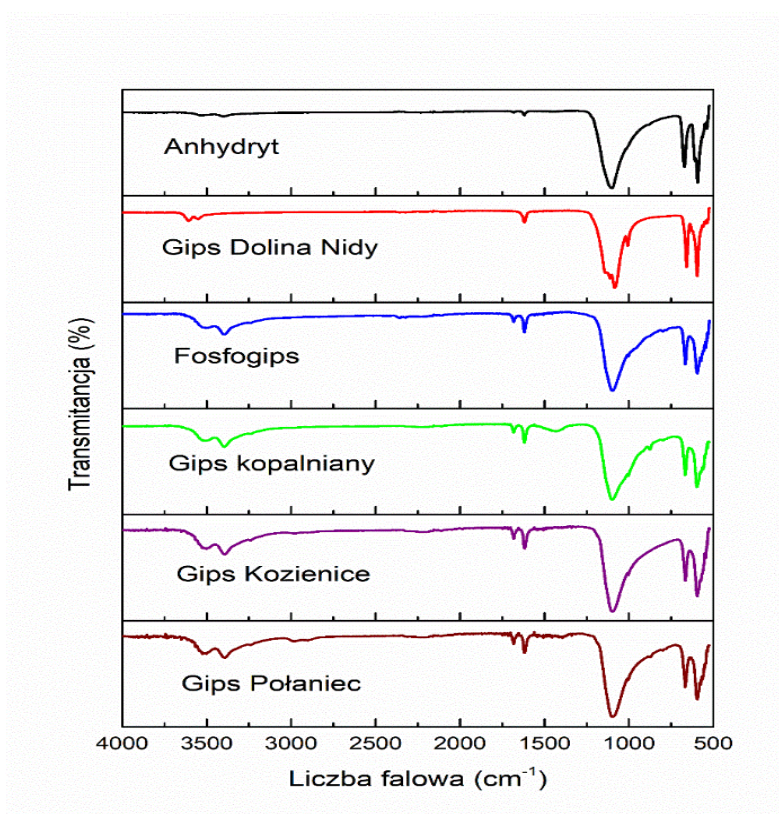
siarczanowych(VI). W przypadku próbki gipsu z Doliny Nidy drgania te obserwuje się odpowiednio przy 657 i 595 cm^{-1} .

Widmo ATR-FTIR gipsu naturalnego wykazuje również pasma przy 1434, 876 i 799 cm^{-1} , które można przypisać drganiom rozciągającym i zginającym (ν_3) jonów węglanowych [265]. Ostatnie pasmo obserwuje się również w widmach w podczerwieni próbki fosfogipsu i gipsu z Połańca. Widma w podczerwieni gipsów z odsiarczania wykazują również pasma przy 2988 i 2900 cm^{-1} przypisane drganiom rozciągającym grup CH pochodzących od węglowodorów. Dla gipsu z Połańca obserwuje się również słabe pasma przy około 800 i 780 cm^{-1} związane z pozapłaszczyznowymi drganiami zginającymi grup CH węglowodorów aromatycznych [266].

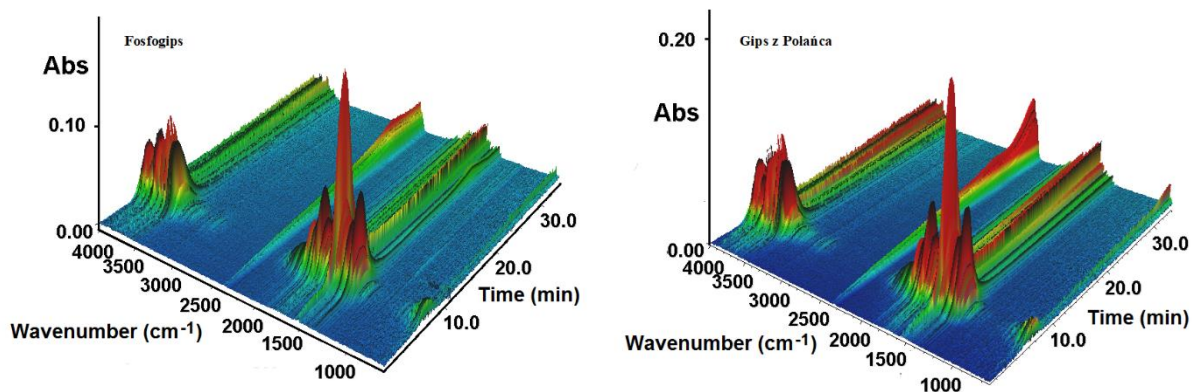
Metoda TG-FTIR została zastosowana do analizy gazowych produktów rozkładu termicznego badanych materiałów. Widma w podczerwieni gazów wydzielających się podczas ogrzewania różnych próbek w azocie są bardzo podobne do siebie. Na rysunku 67 przedstawiono dwa wybrane widma dla próbki fosfogipsu oraz gipsu z Połańca. Woda i ditlenek węgla są głównymi produktami ich rozkładu. Uwalnianie cząsteczek wody ma miejsce powyżej 100°C. Widma FTIR produktów gazowych rozkładu wykazują bardzo charakterystyczne pasma w obszarach liczb falowych 4000 - 3500 cm^{-1} i 1800 - 1300 cm^{-1} przypisane drganiom rozciągającym i deformacyjnym cząsteczek wody. Dalsze ogrzewanie próbek powoduje uwolnienie cząsteczek ditlenku węgla, o czym świadczy obecność na widmach FTIR charakterystycznych pasm przy 2358, 2343 cm^{-1} oraz tych w zakresie 750–600 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających i deformacyjnych ditlenku węgla. Ogrzewanie próbki fosfogipsu prowadzi do wydzielania cząsteczek tlenku siarki(IV) obserwowanych powyżej 450°C. Widma FTIR wykazują szerokie pasmo z maksimami przy 1374 i 1339 cm^{-1} związanych z drganiami rozciągającymi SO_2 . Ten lotny produkt nie jest obserwowany w widmach FTIR pozostałych próbek.

Tabela 48. Charakterystyczne pasma ATR-FTIR (cm^{-1}) w próbkach wraz z oznaczeniami.

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_3, \nu_1(\text{SO}_4^{2-})$	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$
Anhydryt (A)	3524, 3402	-	1683, 1620		1097, 1014	-	671, 592
Gips Dolina Nidy (DN)	3606, 3551, 3242	-	1617	-	1139, 1085, 1007	-	657, 626
Fosfogips (FG)	3502, 3396, 3242	-	1682, 1618	-	1096, 1003	799	667, 595
Gips naturalny (GN)	3502, 3395, 3242	-	1682, 1618	1434	1100, 1003	876, 799	667, 598
Gips Kozienice (GK)	3502, 3393, 3241	2988, 2900	1681, 1616	-	1100, 1003	-	667, 595
Gips Połaniec (GP)	3509, 3395; 3242	2987, 2900	1687, 1619	-	1096; 1003	802, 780	667, 595



Rysunek 66. Widma ATR-FTIR badanych próbek.



Rysunek 67. Widma FTIR gazów wydzielonych dla próbek fosfogipsu i gipsu z odsiarczania.

Na podstawie kompleksowej charakterystyki fizykochemicznej badanych surowców należy podkreślić, że gips otrzymywany w procesie odsiarczania spalin wyróżnia się stosunkowo małą ilością zanieczyszczeń w porównaniu do innych surowców zawierających siarczanu(VI) wapnia, takich jak fosfogips czy gips naturalny. Główne zanieczyszczenie gipsów z odsiarczania stanowią węglany, które jak już wspomniano mają inhibujący wpływ na rozkład termiczny azotanu(V) amonu. Nie są przeciwwskazaniem do użycia gipsu z odsiarczania w mieszaninie z AN.

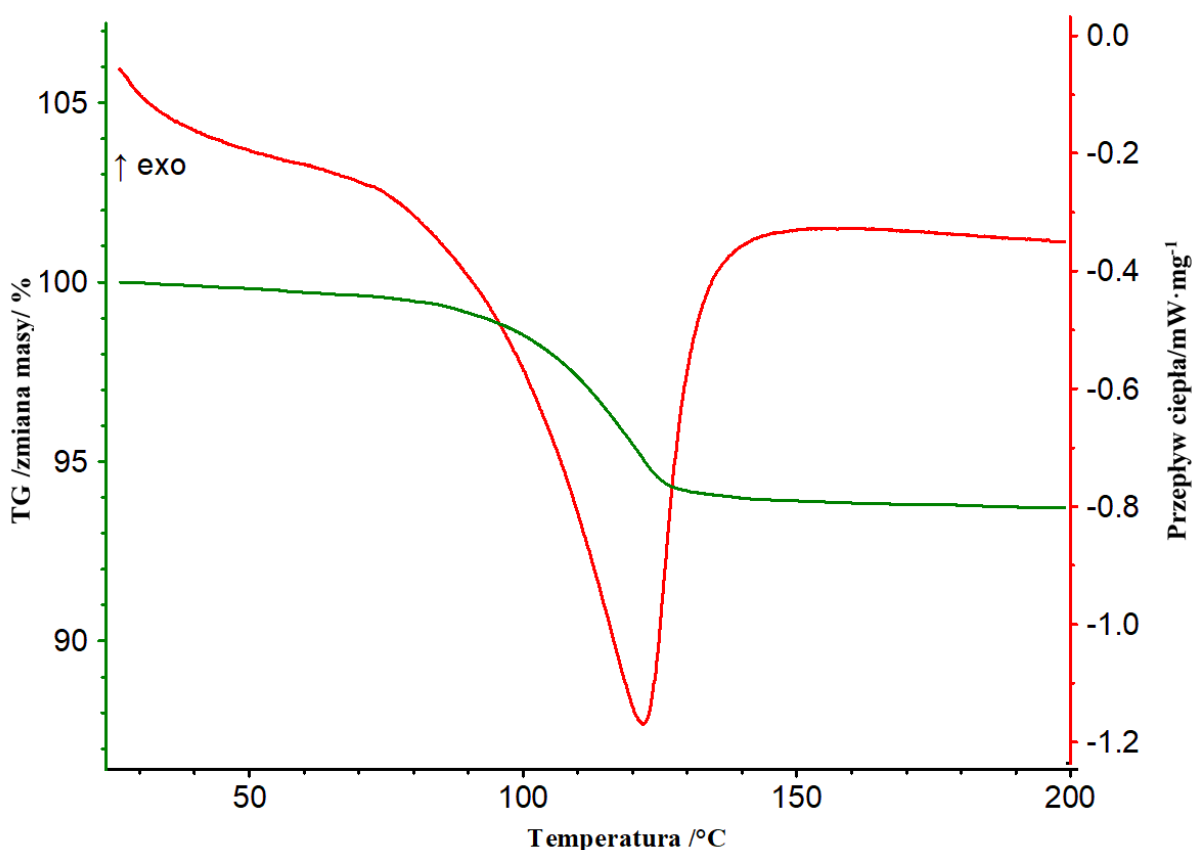
17.2. Odwodnienie gipsu do półwodnego siarczanu(VI) wapnia

Gips z odsiarczania może zawierać nawet do 10% wag. wilgoci oraz 21% wag. wody krystalizacyjnej, którą traci w stosunkowo niskiej temperaturze (powyżej 100°C). Z tych powodów gips nie może być stosowany w takich samych proporcjach co anhydryt, który pełni rolę wypełniacza w nawozach saletrzanych (około 20% wag.). Jego zastosowanie wymuszałoby zmianę parametrów procesowych (temperatury, zawartości wody w węzle granulacji itp.). Z praktycznego punktu widzenia prostszym rozwiązaniem jest modyfikacja poprzez częściowe lub całkowite usunięcie wody. Częściowe lub całkowite odwodnienie gipsu następuje wskutek kalcynacji.

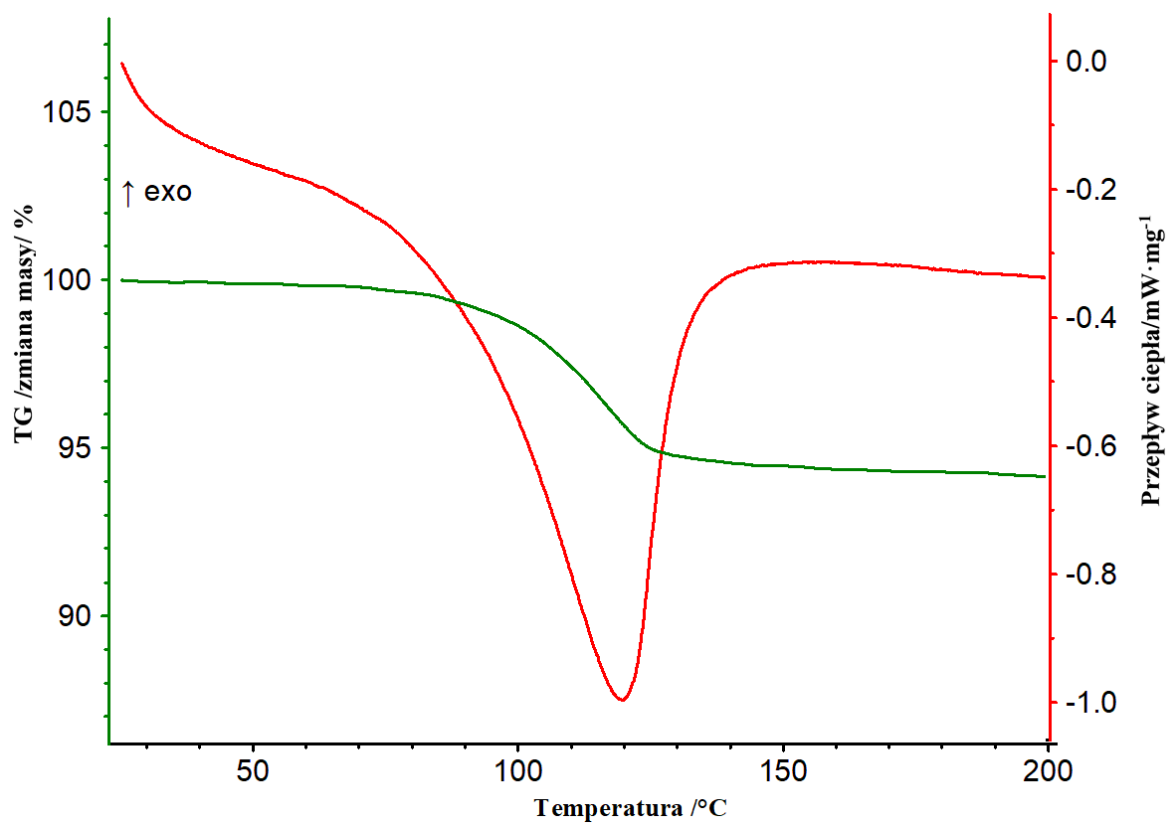
Na podstawie informacji literaturowych o wpływie temperatury na rozkład faz uwodnionych i wyników badań własnych przeprowadzono częściowe odwodnienie gipsu do półwodnego siarczanu(VI) wapnia. Surowce na bazie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suszono przez dwie godziny w temperaturze 150°C [267-268]. Po suszeniu próbki poddano analizie TG-DSC oraz XRPD, a

wyniki tych analiz przedstawiono odpowiednio na rysunkach 68-70 oraz 71-72. Na rysunkach 68-70 przedstawiono proces odwadniania półwodnego siarczanu(VI) wapnia. Dehydratacja przebiegała do osiągnięcia temperatury około 150°C. W wyniku dehydratacji próbki gipsu z Połańca, gipsu z Kozienic i fosfogipsu utraciły odpowiednio 6,10 %wag., 5,84% wag. oraz 4,13% wag. odpowiadające wodzie krystalizacyjnej, co w przypadku gipsów z odsiarczania odpowiada wartości bardzo zbliżonej do wartości teoretycznej dla czystego półwodnego siarczanu(VI) wapnia (6,21% wag.). Analizy TG-DSC potwierdziły, że w wyniku odwadniania uzyskano hemihydrat. Analizy XRPD fosfogipsu ujawniła obecność refleksów pochodzących od $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ oraz SiO_2 , natomiast w gipsie z Kozienic refleksów jedynie od fazy $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Analizy potwierdziły, że w wyniku kalcynacji surowców na bazie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uzyskano częściowo odwodniony siarczan(VI) wapnia i ten surowiec został wykorzystany do dalszych badań.

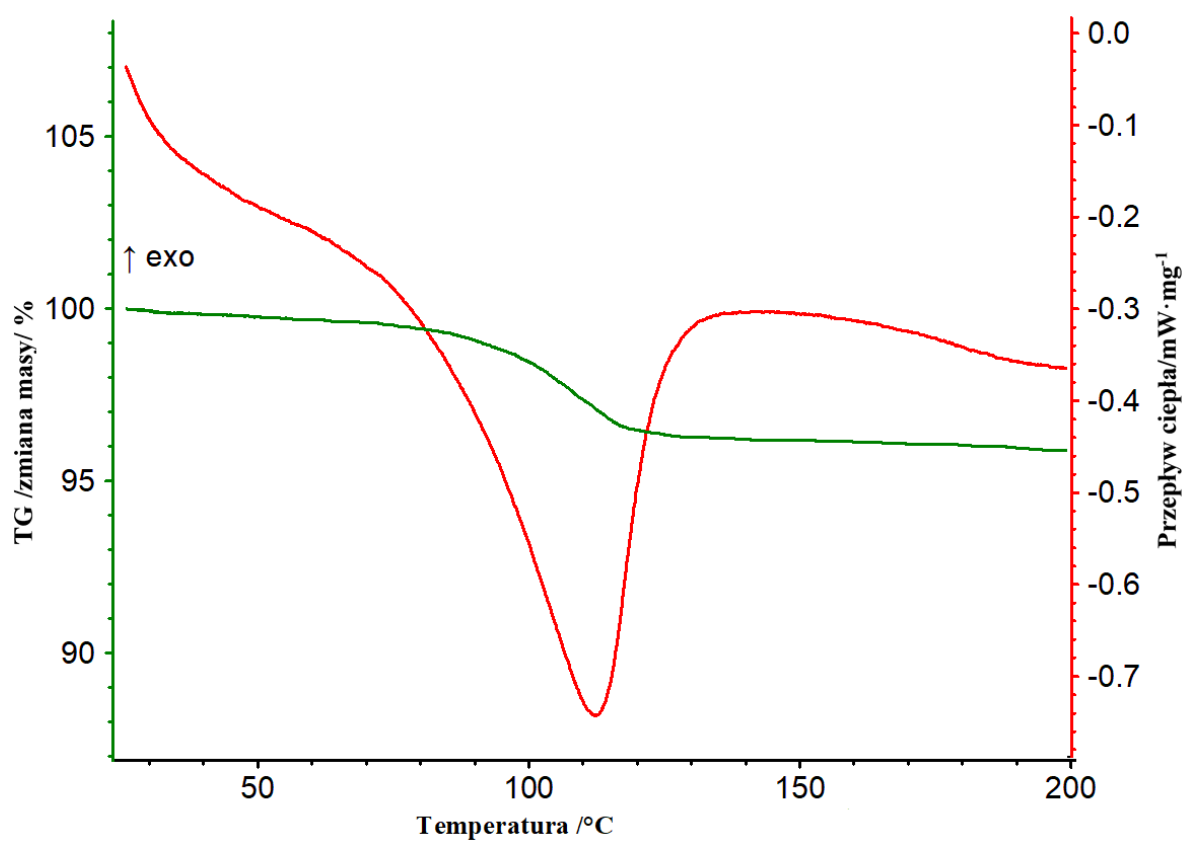
W surowcach oznaczono również zawartość węgla organicznego (C_0), którego zawartość okazała się bardzo niska <0,125 % wag..



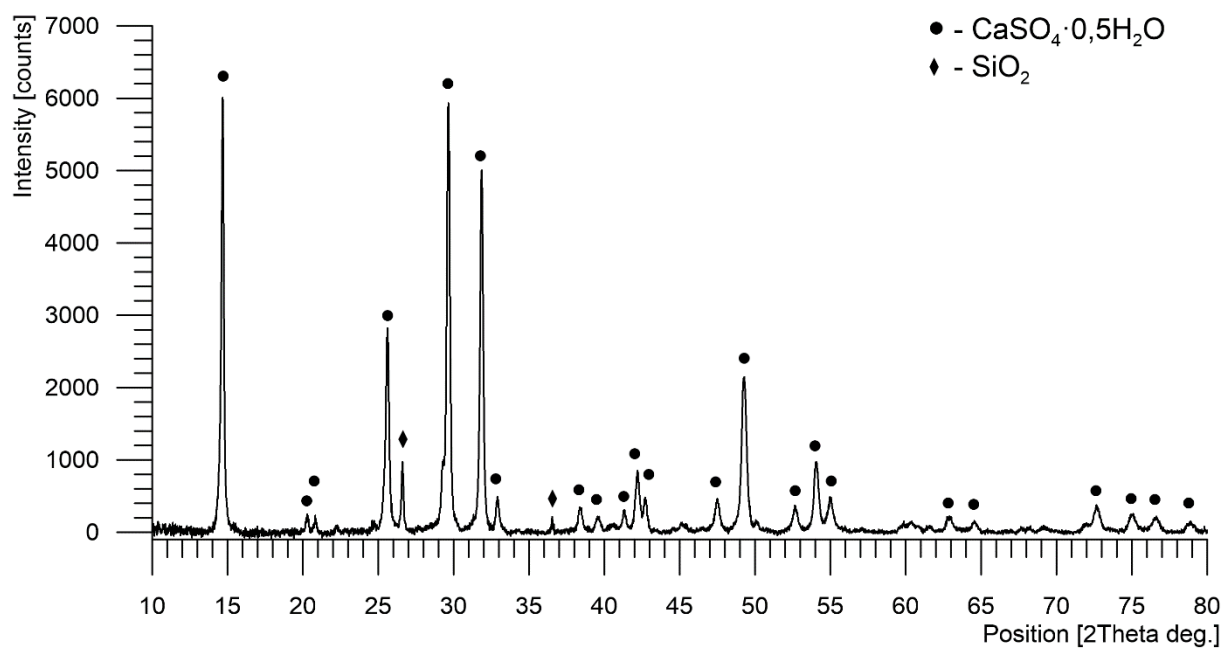
Rysunek 68. Krzywe TG-DSC częściowo odwodnionego gipsu z Połańca.



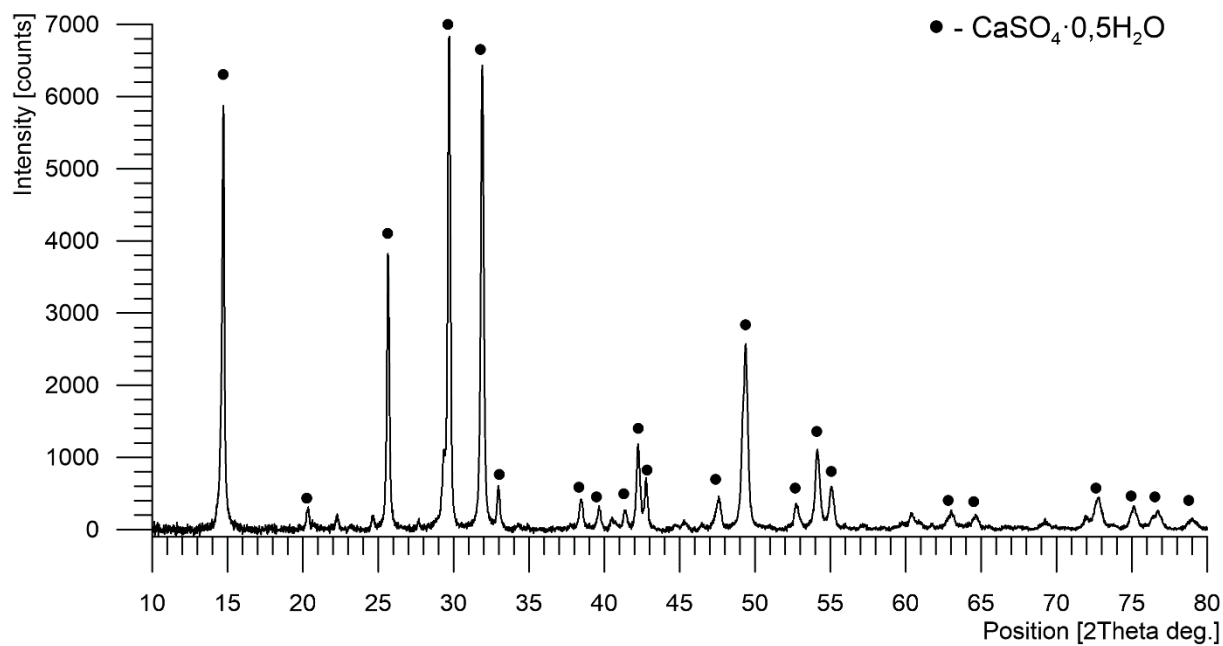
Rysunek 69. Krzywe TG-DSC częściowo odwodnionego gipsu z Kozienic.



Rysunek 70. Krzywe TG-DSC częściowo odwodnionego fosfogipsu z Polic.



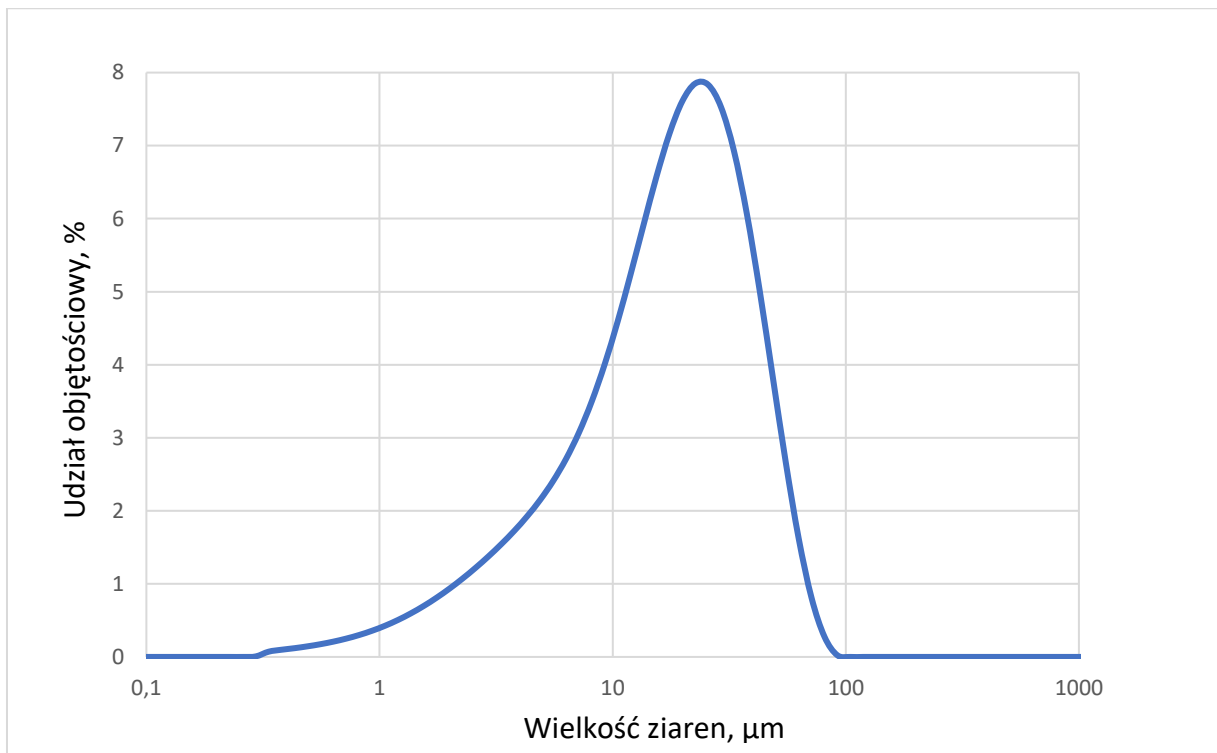
Rysunek 71. Dyfraktogram proszkowy próbki fosfogipsu po kalcynacji.



Rysunek 72. Dyfraktogram proszkowy próbki gipsu z Kozienc po kalcynacji.

Dla częściowo odwodnionych surowców przeprowadzono analizę rozkładu wielkości ziaren, a wyniki tych analiz przedstawiono na rysunkach 73 i 74 a w tabeli 49 zamieszczono

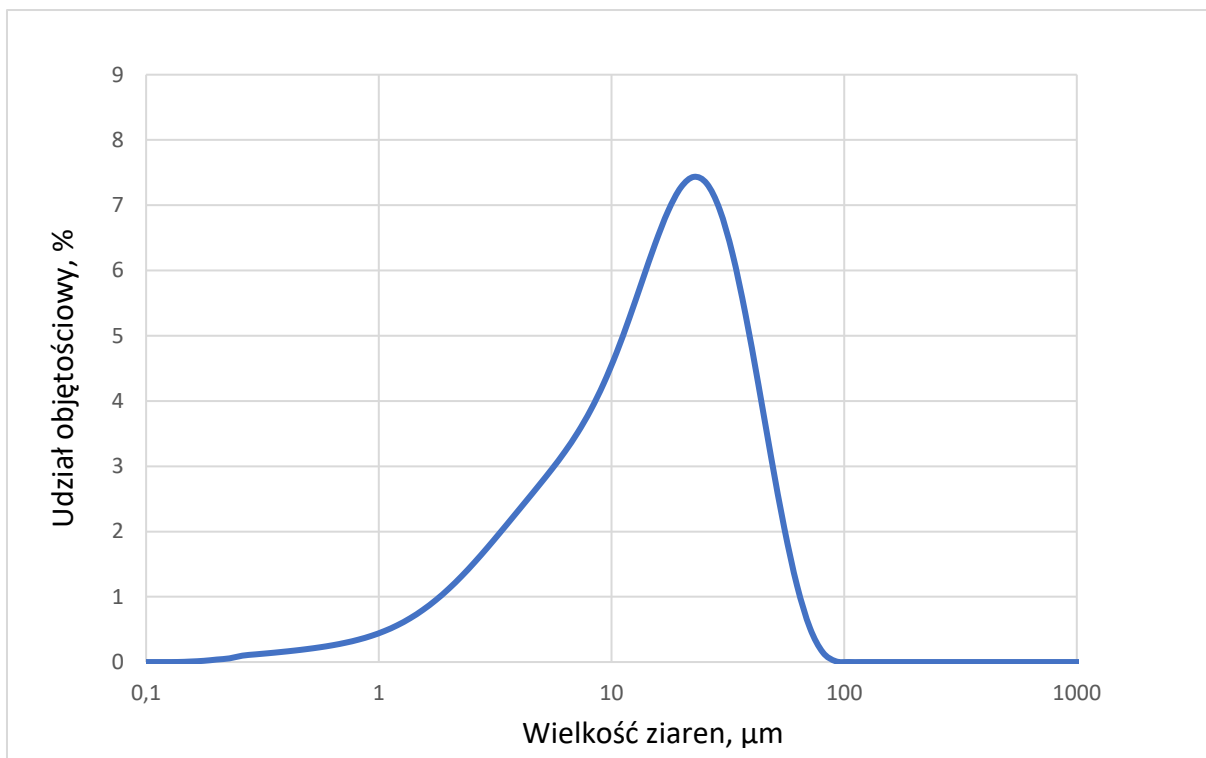
porównanie z uziarnieniem przed dehydratacją. Proces częściowego odwodnienia spowodował zmianę rozkładu granulometrycznego cząstek.



Rysunek 73. Rozkład wielkości ziaren częściowo odwodnionego gipsu Połaniec.

Tabela 49. Charakterystyczne wielkości D_v50 , D_v10 i D_v90 dla gipsów oraz częściowo odwodnionych gipsów.

	Uziarnienie		
	$D_v(10) \mu\text{m}$	$D_v(50) \mu\text{m}$	$D_v(90) \mu\text{m}$
Gips Kozienice (GK)	4,02	21,9	47,2
Częściowo odwodniony (GK)	3,19	16,1	39,4
Gips Połaniec (GP)	4,72	22,5	50,4
Częściowo odwodniony (GP)	3,85	18,0	42,4



Rysunek 74. Rozkład wielkości ziaren częściowo odwodnionego gipsu Kozienice.

18. Badania wpływu półwodnego siarczanu(VI) wapnia na rozkład termiczny AN

Z wykorzystaniem metod analizy termicznej przeprowadzono ocenę wpływu dodatku częściowo odwodnionego gipsu z odsiarczania i fosfogipsu na rozkład termiczny i przemiany fazowe azotanu(V) amonu. Badania przeprowadzono zarówno przy ograniczonym transferze masy z otoczeniem w tyglach wysokociśnieniowych (DSC), jak i w otwartych tyglach ze swobodnym kontaktem próbki z powietrzem syntetycznym (TG-DTA). Pomiary prowadzono zgodnie z warunkami opisanymi w tabeli 25 w rozdziale 13 oraz I wariantem preparatyki (rozdział 11.1).

18.1. Termograwimetria i termiczna analiza różnicowa (TG-DTA)

W skali laboratoryjnej według wariantu I preparatyki sporządzono 1g mieszaniny azotanu(V) amonu (AN czda) zawierające po 10 i 20% wag. częściowo odwodnionych gipsów z odsiarczania (gipsu z Kozienic (GK), gipsu z Połańca (GP)) oraz fosfogipsu (FG)). Badaniom TG-

DTA poddano sześć próbek oznaczonych jako: AN GK10, AN GP10, AN FG10, AN GK20, AN GP20, AN FG20.

Dla próbek zawierających 10% wag. dodatku krzywe TG-DTA analizowane w atmosferze powietrza syntetycznego w otwartych tyglach przedstawiono na rysunkach 75-77, natomiast na rysunkach 78-79 przedstawiono zbiorcze zestawienie krzywych TG oraz DTA. Temperatury, przy których następował 1% wag., 5% wag, 10% wag. i 50% wag. ubytek masy badanych próbek przedstawiono w tabeli 50. Temperatura, w której ubytek masy osiągnął 1% wag. (mierzony powyżej 105°C) uznawana była za wskaźnik utraty stabilności termicznej i początku rozkładu azotanu(V) amonu. Otrzymane na podstawie analiz DTA dane termiczne (temperatury przemian fazowych, topnienia i rozkładu AN) zestawiono w tabeli 51. Temperaturę inicjacji rozkładu ($T_{\text{onset}} - 208^{\circ}\text{C}$) czystego AN w porównaniu do temperatury początku rozkładu mieszanin wykorzystano do oceny wpływu dodatku częściowo odwodnionego gipsu na rozkład termiczny AN. W oparciu o dane literaturowe przyjęto, że dodatek hemihydratu, skutkujący przesunięciem temperatury o co najmniej 10°C w kierunku wyższych temperatur, ma właściwości inhibitujące, a o co najmniej 10°C w kierunku niższych temperatur promuje egzotermiczny rozkład AN. Odchylenie temperatury mniejsze niż ($\pm 10^{\circ}\text{C}$) uznano za wskazujące na obojętny charakter związku wobec AN [109].

Przemiany zachodzące podczas rozkładu czystego AN zostały opisane już w rozdziale 13. Na podstawie wyników uzyskanych z analiz TG-DTA dla próbek zawierających 10% wag. częściowo odwodnionego gipsu (AN GK10, AN GP10, AN FG10) można stwierdzić, że:

- na krzywych DTA zaobserwowano dwie przemiany fazowe ciało stałe - ciało stałe, widoczne jako dwa efekty endotermiczne. Pierwsze przejście fazowe IV→III/II wystąpiło w temperaturze około 58°C dla wszystkich trzech analizowanych próbek. Przemiana fazowa II→I nastąpiła w temperaturze około 133-134°C. Uzyskane temperatury przemian są niemal takie same jak dla czystego AN. Temperatura topnienia AN z dodatkiem 10% wag. częściowo odwodnionych surowców okazała się o 1-2°C wyższa niż w przypadku czystego AN i wynosiła 173-174°C;
- w przypadku próbek (AN GK10, AN GP10) zaobserwowano przesunięcie temperatury inicjacji rozkładu (T_{onset}) o co najmniej 28°C w kierunku wyższych temperatur, co wskazuje na inhibitujący charakter dodatku;

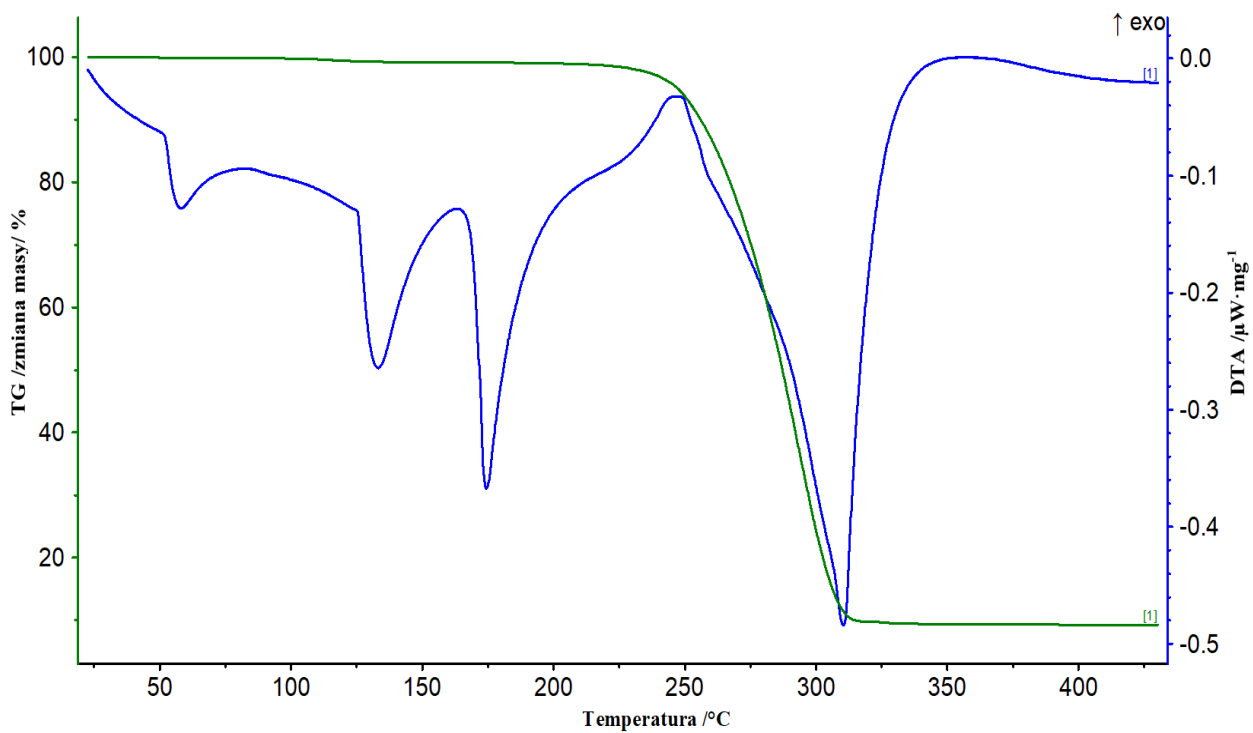
- w badanych warunkach również obecność fosfogipsu wykazywała pozytywny wpływ na rozkład AN, jednakże AN w mieszaninie z fosfogipsem traci stabilność termiczną w najniższej temperaturze, jak również najszybciej ulega rozkładowi, co widoczne jest na rysunku 78 oraz w tabeli 51;
- przemiana fazowa IV→III/II zaszła w niemal takiej samej temperaturze jak w przypadku czystego AN;
- temperatury ubytków 1% wag., 5% wag, 10% wag. i 50% wag. masy w przypadku miesznin z gipsami z odsiarcznia nie odbiegały znacząco od temperatur uzyskanych dla czystego AN;
- AN w mieszaninie z fosfogipsem traci stabilność termiczną w najniższej temperaturze (ubytek 1% wag. masy - 218°C), jak również w najniższej temperaturze 50% wag. próbki ulega rozkładowi (282°C).

Tabela 50. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.

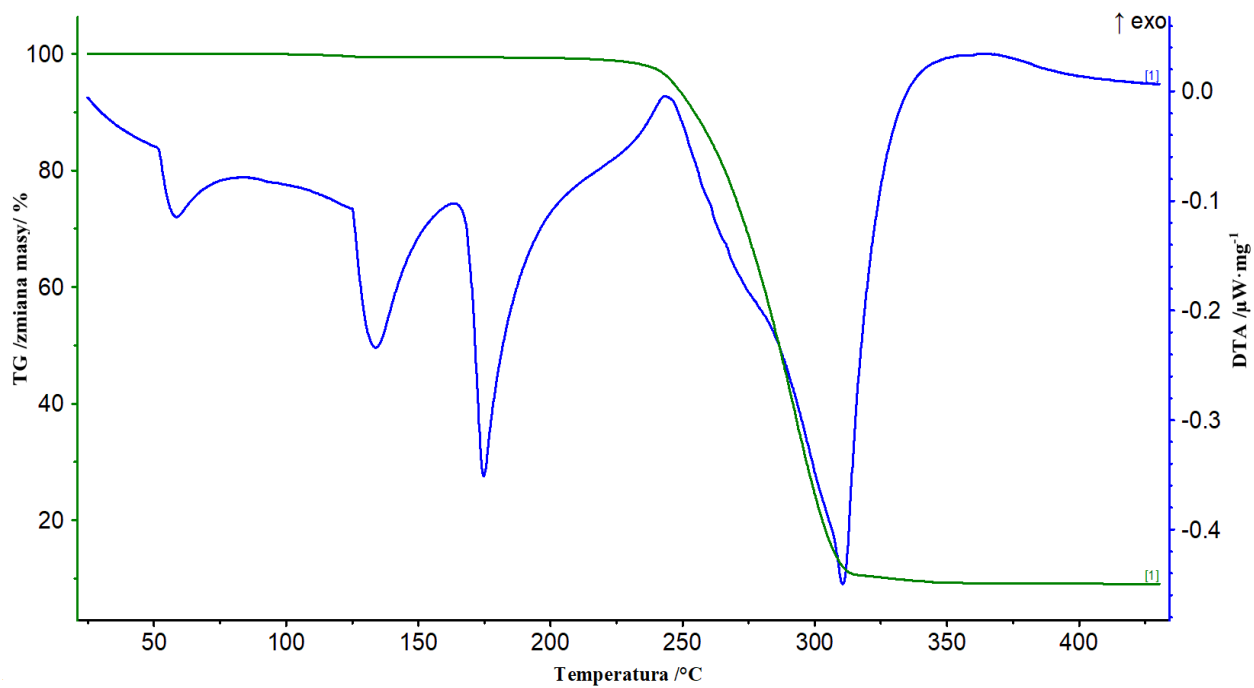
	Temperatura utraty masy, °C				Ubytek masy (do 105°C) % wag.	Całkowity ubytek masy % wag.
	1 % wag.	5 % wag.	10 % wag.	50 % wag.		
AN czda	221±10,87	254±2,94	265±1,93	292±0,93	0,45±0,47	99,95±0,03
AN GK10	219,5	248,0	256,5	287,3	0,34	90,72
AN GP10	223,3	246,8	254,7	286,6	0,12	90,94
AN FG10	218,0	242,6	252,1	281,9	0,24	90,63

Tabela 51. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek wyznaczone na podstawie analiz DTA.

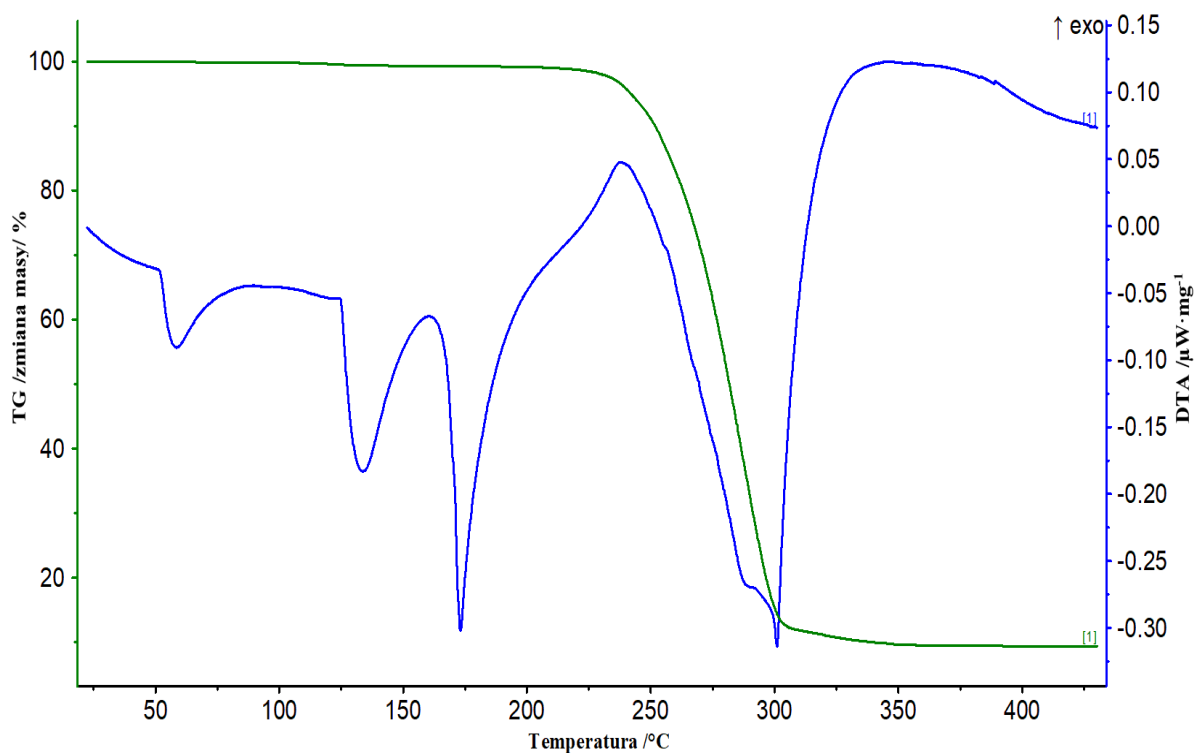
	Temperatura przemian fazowych T _{max}			Topnienie	Charakterystyczne temperatury rozkładu	
	IV→III /II	III→II	II→I		T _{onset}	T _{max}
	°C					
AN czda	58±0,42	-	134±0,54	172±0,26	208±1,21	274±5,39
AN GK10	57,6	-	133,3	174,4	239,2	248,6
AN GP10	58,1	-	134,0	174,7	236,0	244,3
AN FG10	58,5	-	133,7	173,3	226,2	239,1



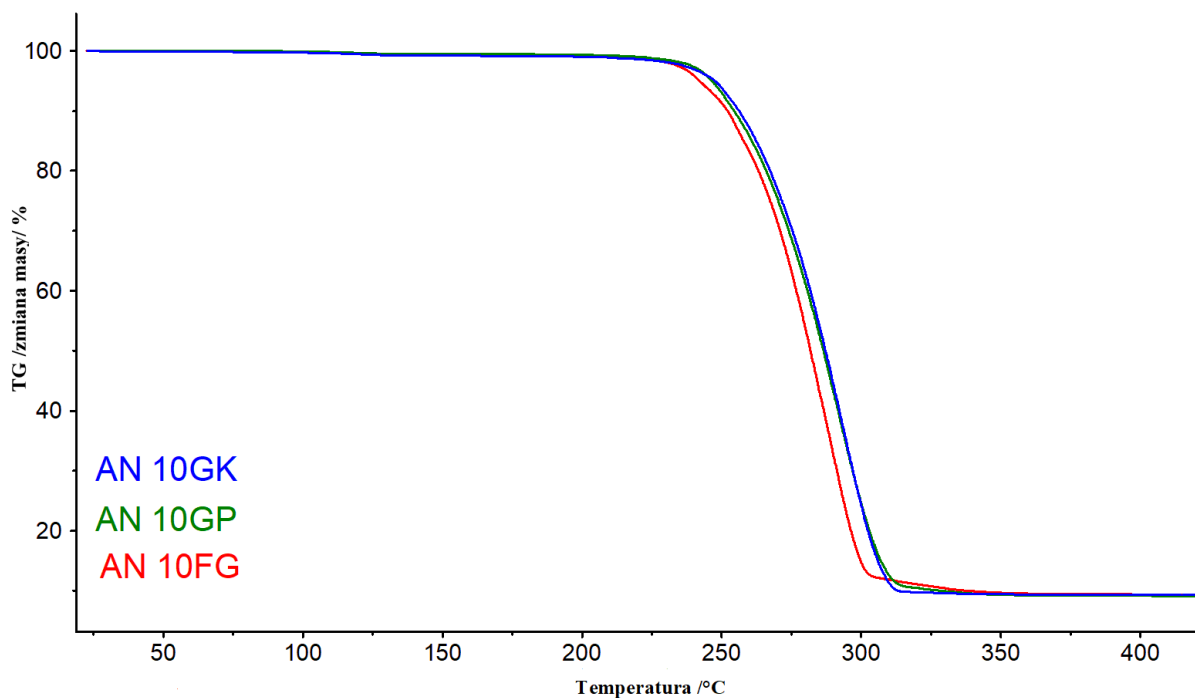
Rysunek 75. Krzywe TG-DTA próbki GK 10 (powietrze, otwarty tygiel).



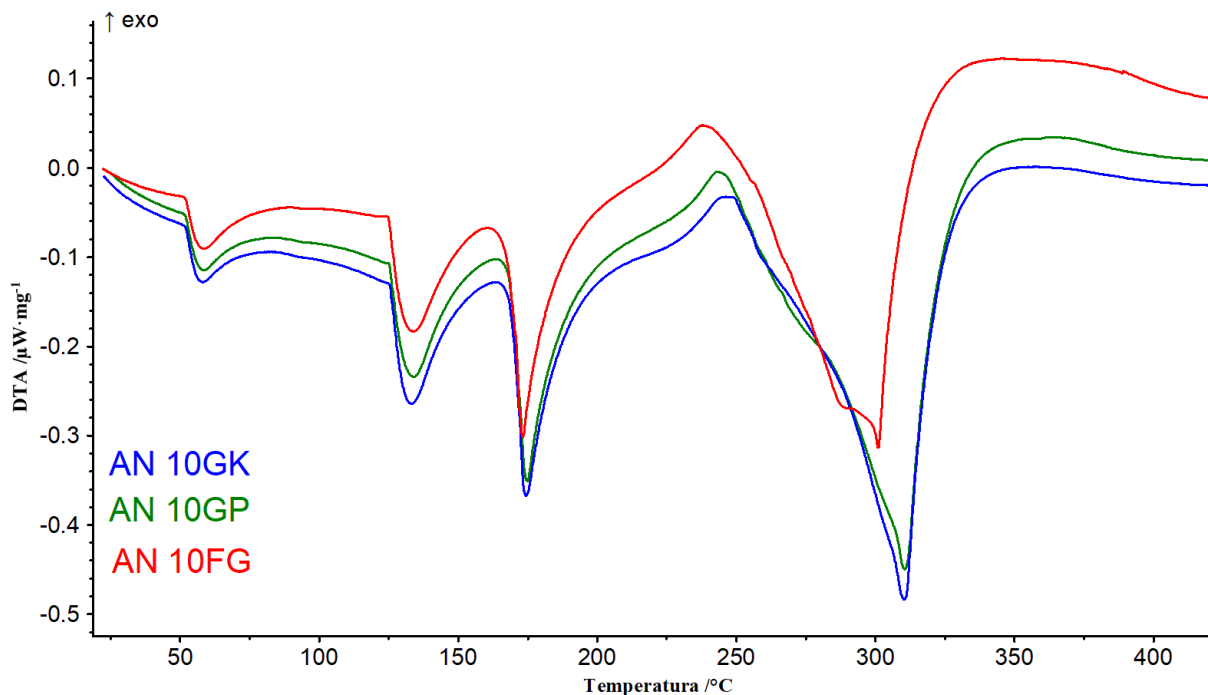
Rysunek 76. Krzywe TG-DTA próbki GP 10 (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 77. Krzywe TG-DTA próbki FG 10 (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 78. Krzywe TG mieszanek z AN 10% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 79. Krzywe DTA mieszanek AN z 10% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).

Analogiczne badania (TG-DTA) przeprowadzono dla mieszanin zawierających po 20% wag. surowców na bazie $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ w mieszaninie z AN. Wyniki analiz przedstawiono na rysunkach 80 - 82 natomiast na rysunkach 83 - 84 przedstawiono zbiorcze zestawienie krzywych TG oraz DTA. Temperatury, przy których następował 1% wag., 5% wag, 10% wag. i 50% wag. ubytek masy badanych próbek przedstawiono w tabeli 52. Na podstawie wyników dla próbek (AN GK20, AN GP20, AN FG20) można stwierdzić, że:

- na krzywych DTA zaobserwowano dwie przemiany fazowe ciało stałe - ciało stałe, widoczne jako dwa efekty endotermiczne. Pierwsza przemiana fazowa $\text{IV} \rightarrow \text{III/II}$ występuje w temperaturze około 58°C dla wszystkich trzech analizowanych próbek (temperatura niemalże identyczna jak dla czystego AN oraz jak w przypadku mieszanin z 10% wag. dodatkiem);
- w temperaturze zbliżonej jak dla czystego AN nastąpiła również przemiana fazowa $\text{II} \rightarrow \text{I}$ ($134\text{-}135^\circ\text{C}$). Temperatura topnienia AN z dodatkiem 20% wag. częściowo odwodnionych surowców była o około 1°C wyższa niż w przypadku czystego AN i wynosiła około 173°C ;

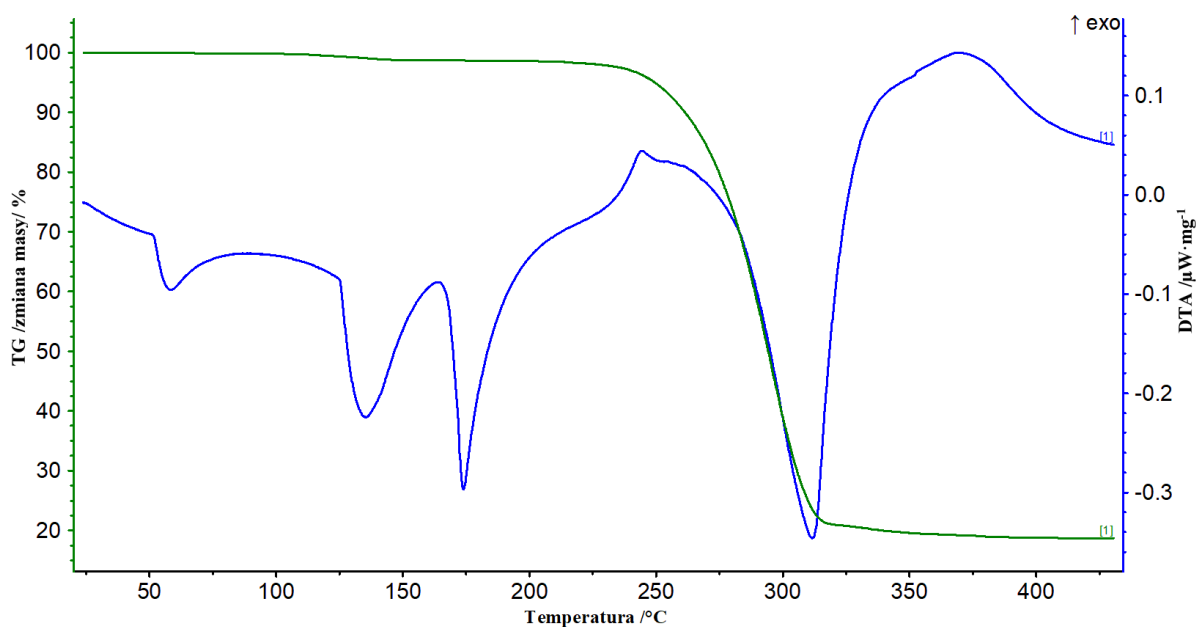
- w przypadku próbek (AN GK20, AN GP20) zaobserwowano przesunięcie temperatury inicjacji rozkładu (T_{onset}) o co najmniej 26°C w kierunku wyższych temperatur, co wskazywałoby na inhibujący charakter dodatku;
- zawartość fosfogipsu w ilości 20% wag. wykazywała pozytywny wpływ na rozkład AN, jednakże AN w mieszaninie z fosfogipsem podobnie jak w przypadku jego udziału w ilości 10% wag. ma najniższą temperaturę inicjacji rozkładu ($T_{\text{onset}} = 223,9^{\circ}\text{C}$), jak również najszybciej ulega rozkładowi, co widoczne jest na rysunku 83;
- temperatury ubytków 5% wag, 10% wag. i 50% wag. masy w przypadku miesznin z 20% wag. dodatku nie odbiegały znacząco od temperatur uzyskanych dla AN czda;
- wyjątkowo niskie temperatury zaobserwowano w przypadku 1% wag. ubytku masy dla próbek (GP 20, GK 20), ale z pewnością nie jest to związane z utratą stabilności termicznej AN, a raczej z dalszą dehydratacją $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- w przypadku 10% wag. dodatku wpływ ten był praktycznie niezauważalny, zwiększanie udziału $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ do 20% wag., a tym samym wody, powoduje, że w pierwszej kolejności zachodzi dehydratacja, w kolejnym etapie rozkład termiczny AN;
- w tym przypadku nie można brać pod uwagę temperatury ubytku 1% wag. masy, jako wyznacznika stabilności termicznej AN, co zgodne jest z literaturą [238];

Tabela 52. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.

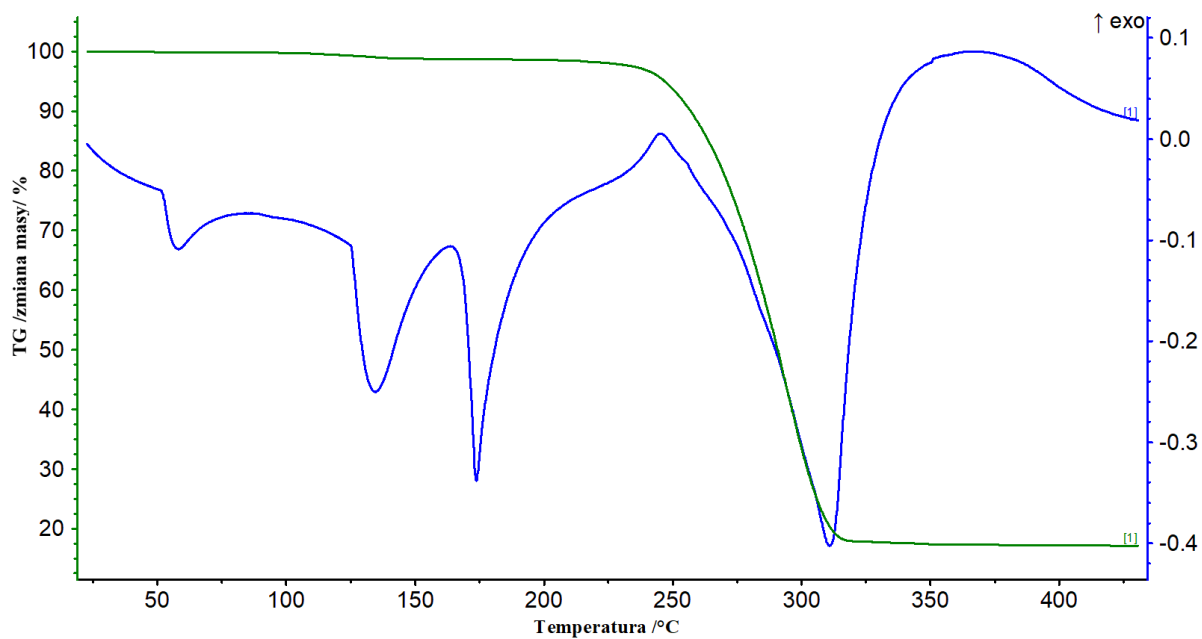
	Temperatura utraty masy, °C				Ubytek masy (do 105°C) % wag.	Całkowity ubytok masy % wag.
	1 % wag.	5 % wag.	10 % wag.	50 % wag.		
AN czda	221±10,87	254±2,94	265±1,93	292±0,93	0,45±0,47	99,95±0,03
AN GP 20	181,3	247,7	257,4	290,9	0,31	82,86
AN GK 20	152,3	250,2	261,8	294,2	0,26	81,28
AN FG 20	200,0	241,1	250,4	281,7	0,24	82,25

Tabela 53. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.

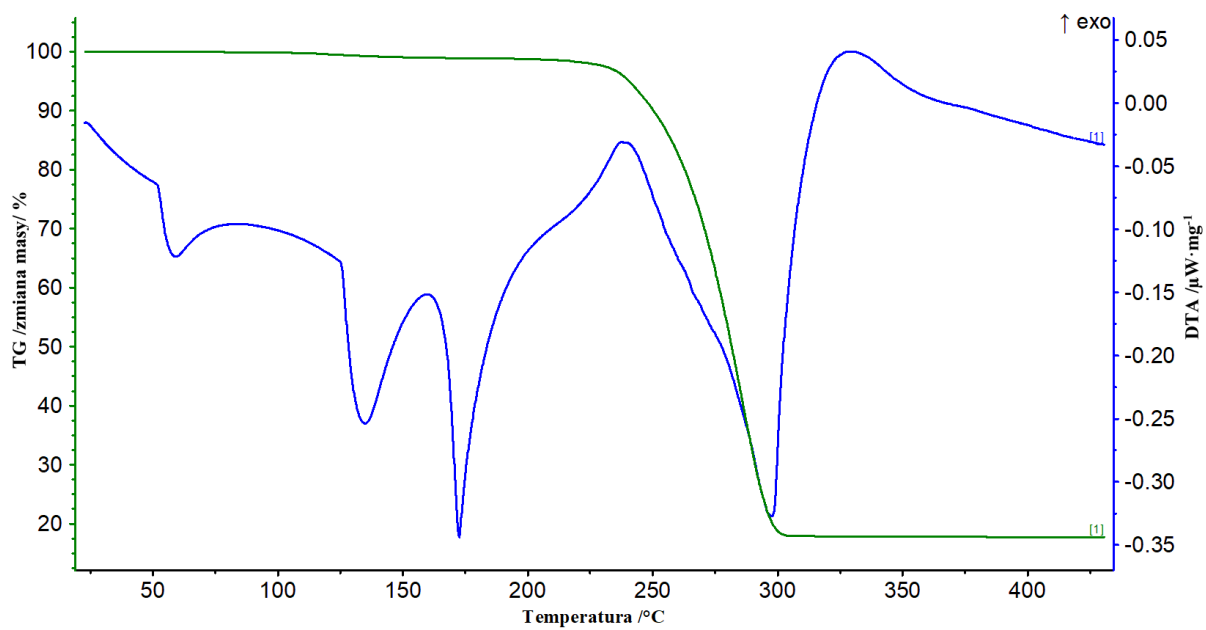
	Temperatura przemian fazowych			Topnienie	Charakterystyczne temperatury rozkładu	
	T_{max}				T_{onset}	T_{max}
	IV→III /II	III→II	II→I	°C		
AN czda	58±0.42	-	134±0.54	172±0.26	208±1.21	274±5.39
AN GP 20	57,7	-	134,5	173,7	243,3	245,2
AN GK 20	58,2	-	135,0	173,9	234,5	244,2
AN FG 20	58,4	-	134,7	172,6	223,9	240,9



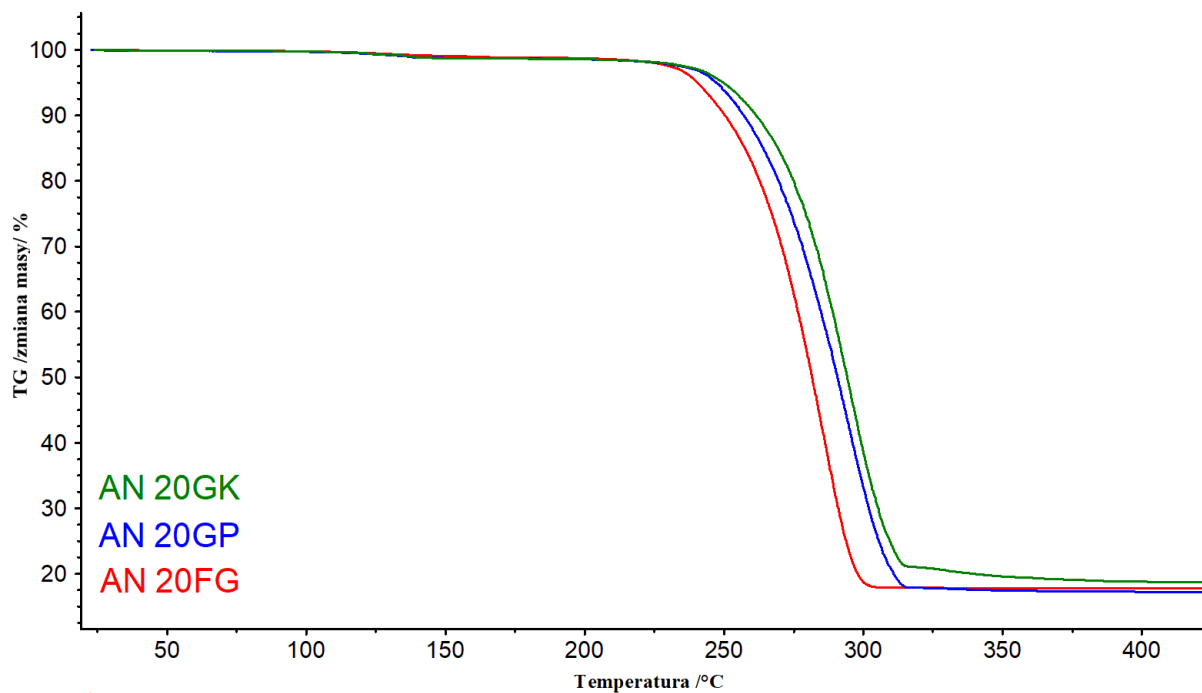
Rysunek 80. Krzywe TG-DTA próbki AN GK 20 (powietrze, otwarty tygiel).



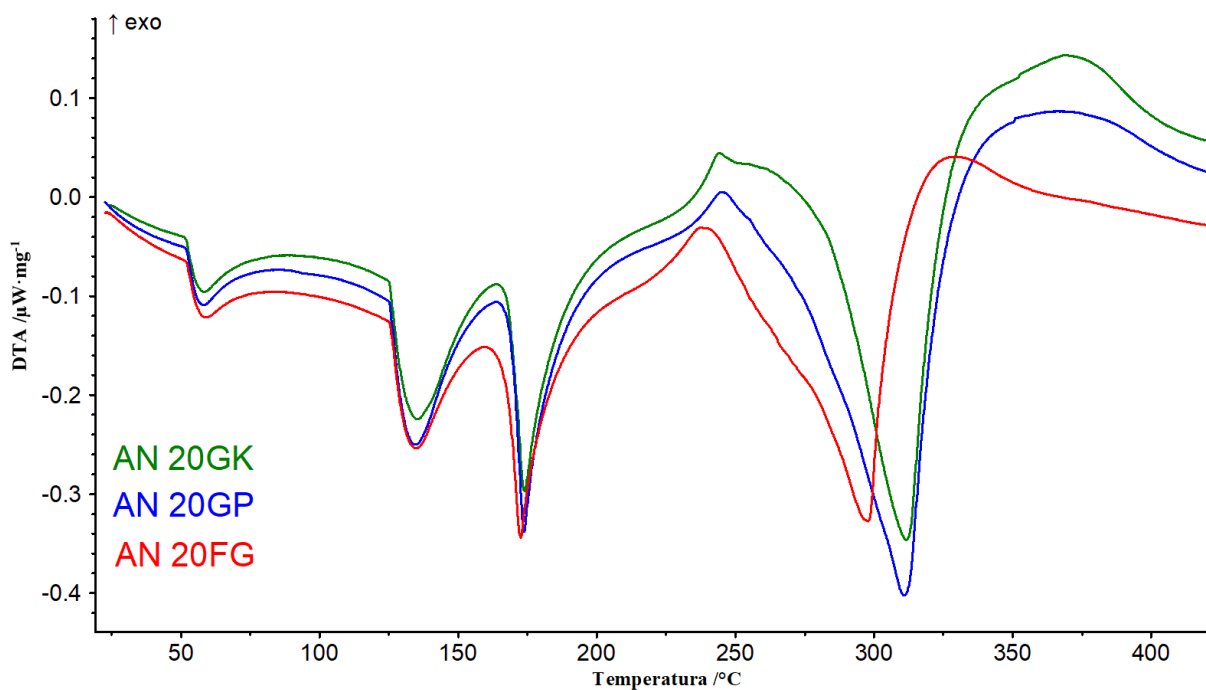
Rysunek 81. Krzywe TG-DTA próbki AN GP 20 (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 82. Krzywe TG-DTA próbki AN FG 20 (powietrze, otwarty tygiel).



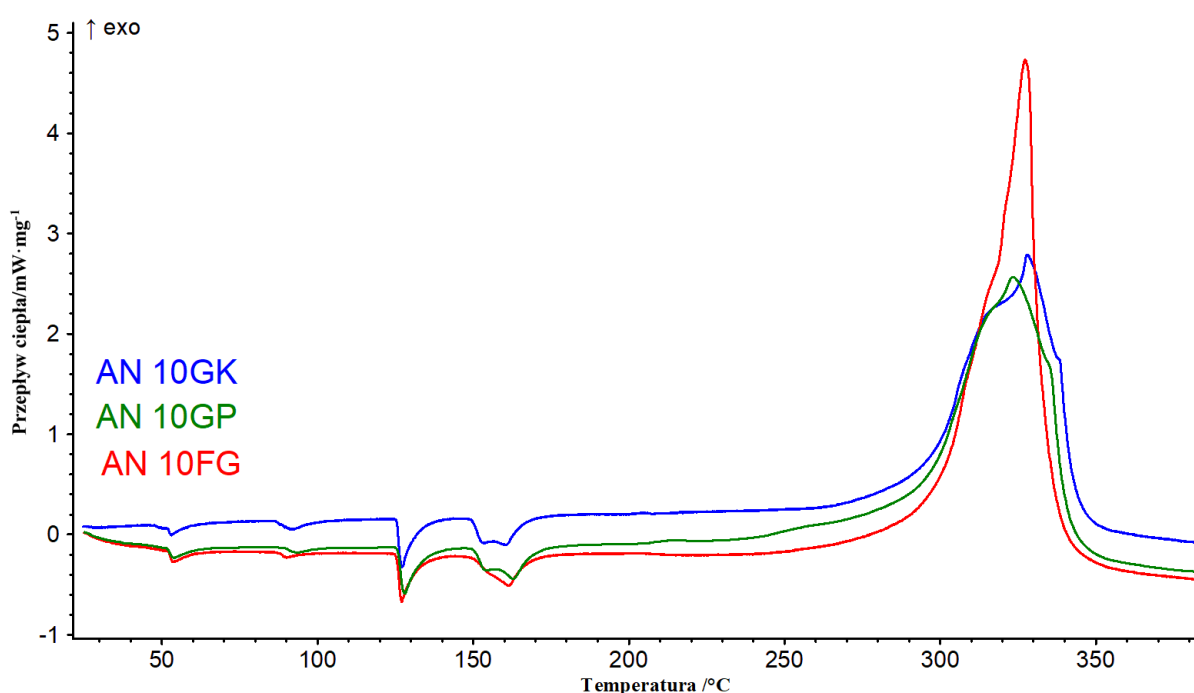
Rysunek 83. Krzywe TG mieszanek AN z 20% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).



Rysunek 84. Krzywe DTA mieszanek AN z 20% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).

18.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Krzywe DSC mieszanin AN z dodatkiem 10% wag. oraz 20% wag. GK, GP, FG w atmosferze azotu w warunkach ograniczonego transferu masy z otoczeniem przedstawiono na rysunkach 85 i 86. Tabele 54 i 55 przedstawiają dane termiczne (temperatury przemian fazowych, topnienia, rozkładu egzotermicznego oraz wydzielone ciepło) uzyskane z krzywych DSC. Podobnie jak w przypadku analiz TG-DTA, temperatura początku rozkładu czystego azotanu(V) amonu (T_{onset} 300°C) w porównaniu z temperaturą początku rozkładu mieszanin została wykorzystana do sklasyfikowania wpływu dodatku częściowo odwodnionego gipsu i fosfogipsu na rozkład termiczny.



Rysunek 85. Krzywe DSC mieszanin stopu AN z 10% wag. GK, GP, FG (azot, tygłe ciśnieniowe).

Tabela 54. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu mieszanek AN z 10% wag. GK, GP, FG.

	Temperatura przemiany fazowej			Topnienie	Temperatura efektu egzotermicznego		Ciepło uwolnione podczas rozkładu ΔH
	T_{max}				T_{onset}	T_{max}	
	IV→III	III→II	II→I				
°C							
AN czda	48	94	129	166	300	322	1321
AN 10GK	53,1	92,4	127,1	160,4	292,1	327,9	1106
AN 10GP	53,8	93,5	128,0	162,8	296,0	323,4	1180
AN 10FG	53,8	90,1	127,1	161,3	312,4	327,4	1311

Na podstawie wyników dla mieszanin AN z 10% wag. GK, GP, FG należy stwierdzić, że:

- temperatura przemiany fazowej AN IV→III badanych próbek była wyższa niż w przypadku czystego AN, co jest korzystnym zjawiskiem;
- temperatury kolejnych przemian fazowych (III→II, II→I) w mieszaninach AN z dodatkiem 10 % wag. częściowo odwodnionych gipsów z odsiarczania nie odbiegały znacząco od tych uzyskanych dla AN (różnica około 1-2°C);
- wszystkie badane próbki zaczęły topić się w temperaturze około 5°C niższej niż czysty AN;
- ciepło uwolnione podczas rozkładu próbek AN 10GK, AN 10GP, AN 10FG wynosiło odpowiednio 1106 J·g⁻¹, 1180 J·g⁻¹ oraz 1311 J·g⁻¹;
- różnica temperatury inicjacji rozkładu (T_{onset}) w przypadku próbek AN 10GK, AN 10GP w porównaniu do czystego AN była mniejsza niż 10°C wskazując zgodnie z przyjętymi kryteriami na neutralny charakter dodatku w ilości 10% wag.;
- dla mieszaniny AN z 10% wag. zawartością fosfogipsu - temperatura T_{onset} została przesunięta o ponad 10°C w kierunku wyższych temperatur wskazując zgodnie z przyjętymi kryteriami na inhibitujący charakter dodatku;
- jednakże na rysunku 85 wyraźnie widać, że pomimo wyższej temperatury T_{onset} rozkład przebiega szybko i gwałtownie; wartość ciepła uwolnionego podczas rozkładu jest największa,
- fosfogips w mieszaninie AN w podwyższonej temperaturze może stwarzać zagrożenie niekontrolowanego wybuchu;

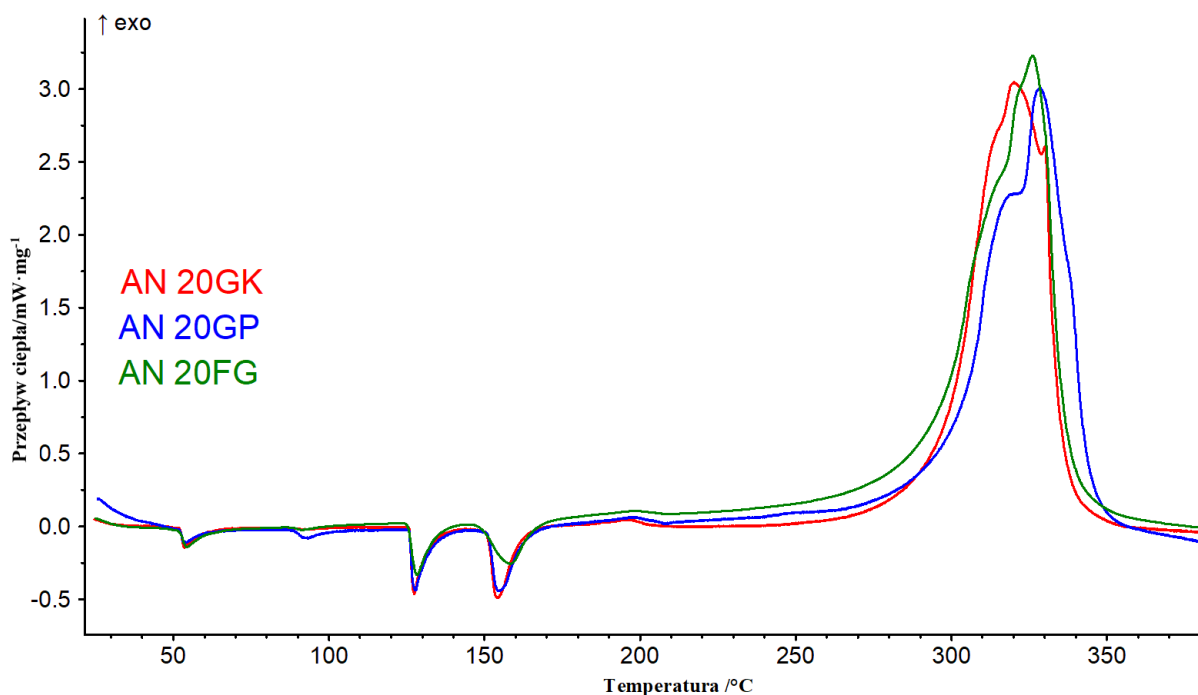
Na rysunku 86 oraz w tabeli 55 przedstawiono wyniki badań uzyskane z analizy DSC dla mieszanin AN z 20% wag. zawartością dodatku.

- podobnie jak w przypadku mieszanin AN z 10% wag. dodatków temperatura przejścia fazowego AN IV→III badanych próbek okazała się wyższa niż w przypadku czystego AN, co jest korzystnym zjawiskiem;

- temperatury kolejnych przemian fazowych (III→II, II→I) w mieszaninach AN z dodatkiem 10% wag. częściowo odwodnionych gipsów z odsiarczania nie odbiegały znacząco od tych uzyskanych dla AN (różnica około 1-3°C);
- wszystkie badane próbki zaczęły topić się w temperaturze o co najmniej 8°C niższej niż czysty AN;
- ciepło uwolnione podczas rozkładu próbek AN 20GK, AN 20GP, AN 20FG wynosiło odpowiednio 1065 J·g⁻¹, 1083 J·g⁻¹ oraz 1119 J·g⁻¹;
- temperatury inicjacji rozkładu (T_{onset}) we wszystkich badanych mieszaninach z 20% wag. zawartością częściowo odwodnionych surowców wskazywały na neutralny charakter dodatków wobec AN;
- przy zawartości 20% wag. fosfogipsu w mieszaninie z AN rozkład próbki przebiega łagodniej niż z 10% wag. jego zawartością, aczkolwiek biorąc pod uwagę największe ciepło wydzielone podczas rozkładu próbki istnieje większe zagrożenie samoistnego wybuchu (przy tej samej zawartości AN we wszystkich próbkach);
- uogólniając wyniki uzyskane dla dwóch stężeń częściowo odwodnionego gipsu z odsiarczania tj. 10% wag. i 20% wag. w mieszaninie z AN, biorąc pod uwagę temperaturę początku rozkładu (T_{onset}) dodatkom można przypisać właściwości neutralne wobec rozkładu AN;
- otrzymane wyniki potwierdzają doniesienia literaturowe o neutralnym wpływie siarczanu(VI) wapnia na rozkład AN [94, 117, 240].

Tabela 55. Temperatury (T_{onset}, T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu mieszanek AN z 20% wag. GK, GP, FG.

	Temperatura przemiany fazowej			Topnienie	Temperatura efektu egzotermicznego		Ciepło uwolnione podczas rozkładu ΔH J·g ⁻¹
	T _{max}				T _{onset}	T _{max}	
	IV→III	III→II	II→I				
°C							
AN czda	48	94	129	166	300	322	1321
AN 20GK	53,5	90,3	127,4	154,2	297,2	320,1	1065
AN 20GP	53,9	93,2	127,9	154,6	308,1	328,7	1083
AN 20FG	54,4	91,3	128,3	158,3	296,5	326,1	1119



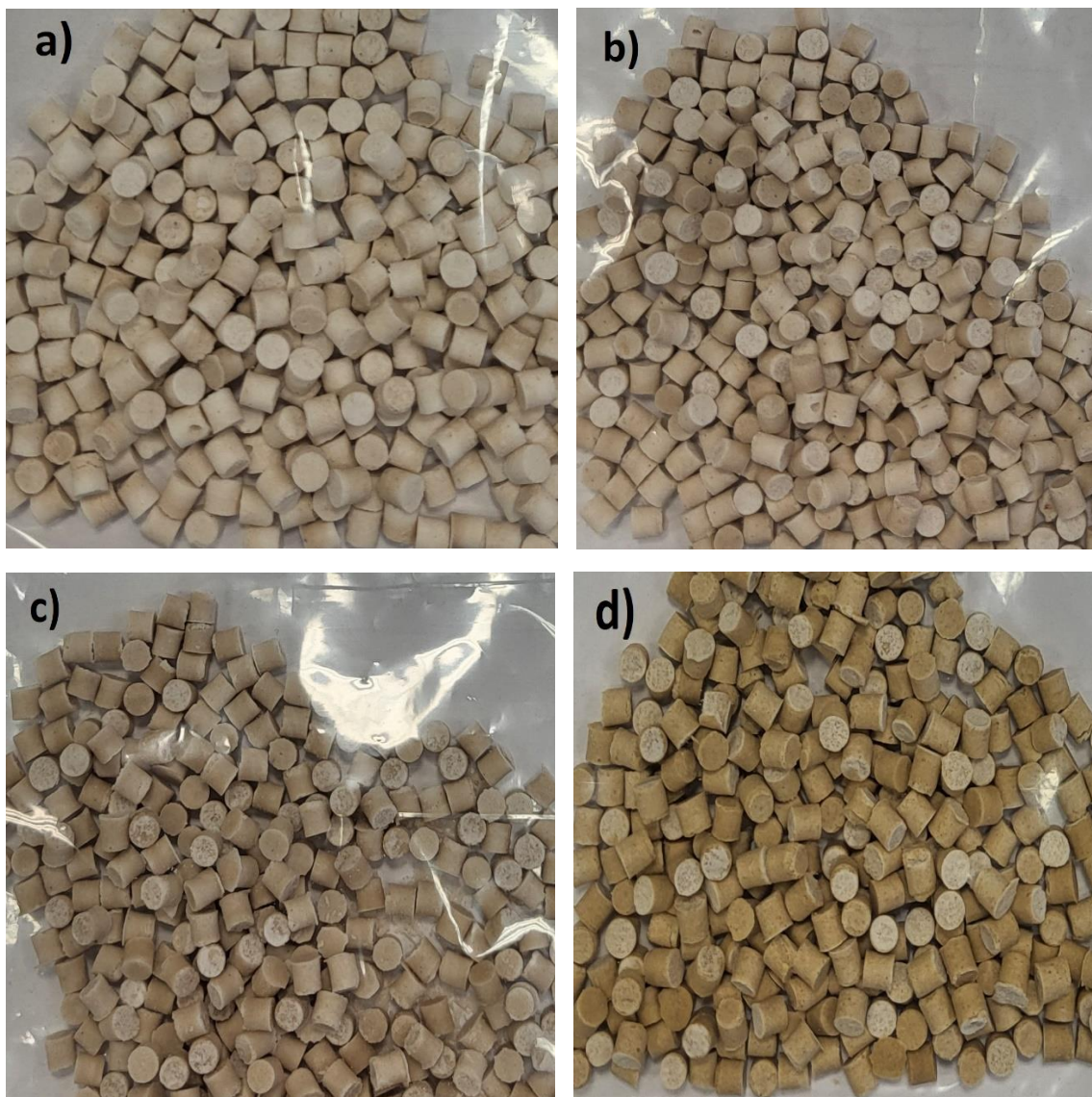
Rysunek 86. Krzywe DSC mieszanin AN z 20% wag. GK, GP, FG (azot, tygłe ciśnieniowe).

Podsumowując należy stwierdzić, że wpływ dodatku częściowo odwodnionego gipsu z odsiarczania na rozkład termiczny azotanu(V) amonu zarówno przy jego zawartości 10% wag., jak i 20% wag. wykazuje pozytywny wpływ na przebieg rozkładu mieszaniny. W przypadku analizy TG-DTA w otwartych tygłach w atmosferze powietrza różnica temperatury początku rozkładu (T_{onset}) mieszanin z 10% i 20% wag. GK i GP jest o co najmniej 26°C wyższa niż w przypadku czystego azotanu(V) amonu, co wskazuje na inhibitujące właściwości częściowo odwodnionego gipsu z odsiarczania. W warunkach ograniczonego transferu masy zarówno dla 10% wag. jak i 20% wag. dodatku na podstawie różnicy temperatur (T_{onset}) można przypisać gipsowi z odsiarczania właściwości neutralne wobec AN.

Przemiana fazowa IV→III/II w przypadku obu stężeń częściowo odwodnionego gipsu wystąpiła w temperaturze około 58°C (temperatura niemalże identyczna jak dla czystego AN), co nie powinno wpłynąć na wcześniejszą destabilizację strukturalną AN.

19. Preparaty nawozowe otrzymane na bazie AN i półwodnego siarczanu(VI) wapnia

Podobnie jak w przypadku polihalitu, również z częściowo odwodnionymi gipsami wytworzono w większej skali preparaty nawozy w warunkach lepiej odzwierciedlających warunki technologiczne rzeczywistej produkcji nawozowe na bazie AN, co umożliwiło ocenę wpływu zastosowanego dodatku na właściwości użytkowe otrzymanego preparatu. Próbkę nawozów sporządzono zgodnie z opisem wariantu II (rozdział 11), odpowiadające im naważki surowców zestawiono w tabeli 56. Nawozy wytworzono ze stopu AN oraz częściowo odwodnionych gipsów. W związku ze stwierdzonymi niewielkimi różnicami właściwości fizykochemicznych mieszanin z gipsami z Kozienic i Połańca sporządzonych według wariantu I do dalszych badań wykorzystano tylko jeden gips, a mianowicie gips z Kozienic. Ze względów bezpieczeństwa fosfogips został wykluczony z dalszych badań. Dodatek ten obniża temperaturę inicjacji rozkładu azotanu(V) amonu i istotnie przyspiesza jego przebieg. Operowaniu większymi ilościami stopu AN w temperaturze powyżej 130°C wiąże się ze znaczącym ryzykiem wybuchu. Sporządzono nawozy zawierające 10% wag. (10G) oraz 20% wag. (20G) gipsu z Kozienic. Wykorzystano też częściowo odwodniony, komercyjnie dostępny gips z Doliny Nidy w ilości również 20% wag. (20DN). Ponadto głównie w celach porównawczych, sporządzono nawóz zawierający równocześnie gips z Kozienic (G) i dolomit (D) w ilościach po 10% wag. Badane próbki oznaczono jako: AN 10G; AN 20G; AN 20 DN; AN 10 G10D. Wykorzystane surowce miały zdecydowanie drobniejsze uziarnienie w porównaniu do polihalitu. Podczas sporządzania mieszanin ze stopem oba komponenty bardzo łatwo ujednorodniały się. Preparaty nawozowe przedstawiono na rysunku 87.



Rysunek 87. Preparaty nawozowe otrzymane na bazie stopu AN, gipsu oraz dolomitu: a) AN 10 G; b) AN 20 G; c) AN 20 DN; d) AN 10 G10D.

Tabela 56. Naważki surowców do preparatyki oraz obserwacje podczas wytwarzania preparatów nawozowych z częściowo odwodnionym gipsem w większej skali laboratoryjnej.

Symbol próbki	Naważki surowców, g						Temp. podczas mieszania składników	Temp. podczas wylewania mieszaniny	Obserwacje podczas ujednolicania	Wygląd próbki po ujednoliceniu
	Stop AN	Woda	Dodatek		Wypełniacz					
			Rodzaj	Masa	Rodzaj	Masa				
AN 10G	135,0	8,1	G	15,0	-	-	do 130°C	120°C	łatwe ujednolicenie próbki.	Produkt jednorodny.
AN 20G	120,0	7,2	G	30,0	-	-	do 130°C	130°C	łatwe ujednolicenie próbki.	Produkt jednorodny.
AN 20DN	120,0	7,2	G	30,0	-	-	do 125°C	130°C	łatwe ujednolicenie próbki.	Produkt jednorodny.
AN 10G10D	120,0	7,2	G	15,0	D	15,0	do 135°C	127°C	Próbka łatwo się ujednoliciła, po dodaniu dolomitu czuć było delikatny zapach amoniaku.	Produkt jednorodny.

G - częściowo odwodniony gips z Kozienic, DN – hemihydrat z Doliny Nidy, D - dolomit

19.1. Badanie wpływu półwodnego wpływu siarczanu(VI) wapnia na właściwości użytkowe preparatu nawozowego na bazie AN

W tabeli 57 zestawiono wyniki pomiarów wytrzymałości kształtek na zgniatanie oraz zmiany wytrzymałości kształtek nawozów poddanych działaniu cyklicznie zmieniającej się temperatury (25°C i 50°C).

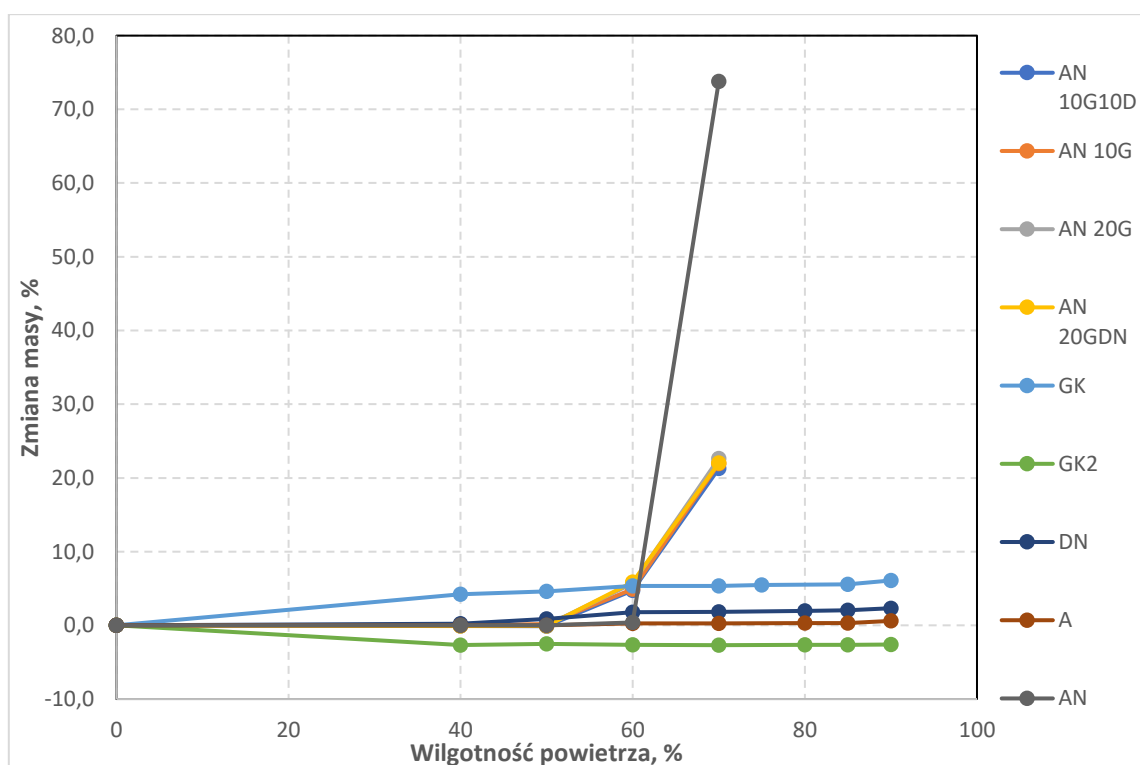
Tabela 57. Zmiany wytrzymałości próbek nawozów poddanych działaniu cyklicznie zmieniającej się temperatury (25°C i 50°C).

BADANE PARAMETRY			OPIS PRÓBY			
			1	2	3	4
			AN 10G	AN 20G	AN 20DN	AN 10G10D
Średni rozmiar granul [mm]			4,41	4,34	4,36	4,48
Średnia wytrzymałość [N/granulę]			382,0 *30%	326,9	291,5	376,0 *30%
Zmiany wytrzymałości po cyklach temperaturowych	Po 2 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,38	4,42	4,68	4,58
		Średnia wytrzymałość [N]	394,25 *16%	314,56	262,85 *20%	335,40
	Po 5 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,54	4,53	4,59	4,67
		Średnia wytrzymałość [N]	282,72	333,2	341,38 *20%	231,43 *12%
	Po 10 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,65	4,71	4,76	4,85
		Średnia wytrzymałość [N]	207,20	200,31	189,95 *12%	144,32
	Po 15 cyklach	Średni rozmiar granul [mm]	4,83	4,94	4,78	4,99
		Średnia wytrzymałość [N]	179,51 *24%	161,00 *48%	161,73 *12%	85,00 *40%

*% granul poniżej 2N

Zestawione w tabeli wyniki skłaniają do stwierdzenia, że otrzymane preparaty nawozowe charakteryzują się dużą wytrzymałością początkową (w zakresie 291 -382N). Dla wszystkich analizowanych próbek obserwuje się wyraźny spadek wytrzymałości mechanicznej

wskutek cyklicznej obróbki temperaturowej. Spadek wytrzymałości następuje już po dwóch pierwszych cyklach, a kolejne cykle tę tendencję pogłębiają. Wraz z kolejnymi cyklami wzrasta udział kształtek o niskiej wytrzymałości (poniżej 2N). Największy spadek wytrzymałości po 15 cyklach odnotowano dla próbki AN 20G oraz AN 10D10G. Najbardziej odporny na spadek wytrzymałości okazał się preparat nawozowy AN 20DN, dla którego zmiany okazały się najmniej gwałtowne. Otrzymane wyniki świadczą o dużej odporności nawozów z dodatkiem częściowo odwodnionych gipsów na cykle temperaturowe. Półwodny gips (hemihydrat), ze względu na swoją strukturę krystaliczną i zdolność do wiązania wody, zwiększa twardość i wytrzymałość granul nawozowych, co ma istotne znaczenie dla ich stabilności podczas transportu i magazynowania.



Rysunek 88. Zmiany masy kształtek preparatów nawozowych przechowywanych w temperaturze 20°C w atmosferze powietrza o różnej wilgotności.

Na rysunku 88 przedstawiono zmiany masy kształtek preparatów nawozowych przechowywanych w temperaturze 20°C w atmosferze powietrza o różnej wilgotności. Na wykresie zamieszczono także wyniki uzyskane dla stopu AN (AN), anhydrytu (A), gipsu z Kozienic (GK2), częściowo odwodnionego gipsu z Kozienic (GK) oraz gipsu z Doliny Nidy (DN). Z wykresu wyraźnie widać, że anhydryt w całym badanym zakresie wilgotności, nie absorbuje

wilgoci z powietrza. Gips z odsiarczania ma tendencję do utraty wody fizycznej, już przy wilgotności względnej równej 40%, a następnie jego masa stabilizuje się. Natomiast gips częściowo odwodniony (GK, DN) powinien zostać wykorzystany bezpośrednio po kalcynacji, gdyż z upływem czasu udział wody w jego strukturze krystalicznej będzie wzrastał wskutek konwersji z $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ w $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wilgotność krytyczna dla badanych nawozów w temperaturze 20°C mieściła się w zakresie 60-65%, niezależnie od zawartości procentowej gipsu oraz zastosowanych dodatków. Widoczny jest pozytywny wpływ dodatku gipsu na absorpcję wilgoci z powietrza.

W tabeli 58 zestawiono pozostałe parametry tj. straty suszenia, retencję oleju oraz pH. Wszystkie próbki spełniają kryteria dotyczące pH, wynosi ono powyżej 4,50. W przypadku analizy retencji oleju po dwóch cyklach termicznych dla dwóch próbek przekroczone zostały dopuszczalne wartości (AN 10G, AN 20G). Należy jednak mieć na uwadze, że otrzymane kształtki nie są granulami.

Tabela 58. Straty suszenia, retencja oleju oraz odczyn wodnej zawiesiny nawozów z gipsami.

	AN 10G	AN 20G	AN 20DN	AN 10G10D
Straty suszenia, 105°C	1,30	1,82	1,37	1,72
Retencja oleju, %	4,18	4,97	2,76	0,96
pH	6,35	6,51	6,54	6,76

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że dodatek częściowo odwodnionego gipsu z odsiarczania pozytywnie wpływa na właściwości użytkowe nawozów na bazie AN.

20. Podsumowanie i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań z wykorzystaniem różnych metod analizy termicznej dokonano oceny wpływu wybranych dodatków (polihalitu lub gipsu z odsiarczania) na bezpieczeństwo w operowaniu preparatami nawozowymi na bazie azotanu(V) amonu. Na podstawie otrzymanych wyników badań nad wpływem polihalitu w układzie z AN należy stwierdzić, że:

1. Dostępne na rynku produkty polihalitowe to nawozy o niewielkiej zawartości zanieczyszczeń w tym metali ciężkich. Główne zanieczyszczenia polihalitu stanowią anhydryt i chlorek sodu.
2. Ze względu na katalityczny wpływ chlorków na rozkład AN, bezpośrednie wykorzystanie polihalitu do nawozów na bazie azotanu(V) amonu jest niewskazane gdyż wiąże się z zagrożeniem bezpieczeństwa podczas wytwarzania nawozów i operowania takimi nawozami.
3. Polihalit można efektywnie oczyścić z chlorków poprzez ich odmycie. Oczyszczony z chlorków polihalit może zostać wykorzystany jako surowiec do nawozów na bazie AN.
4. Dla mieszanin AN zawierających 5%, 10% i 20% wag. oczyszczonego polihalitu w warunkach swobodnego transferu masy stwierdzono inhibitujący wpływ dodatku na rozkład termiczny azotanu(V) amonu.
5. Najkorzystniejszy wpływ na rozkład AN przy ograniczonym transferze masy stwierdzono dla 20% wag. dodatku polihalitu.
6. Porównawcza analiza zależności energii aktywacji E_a od stopnia przemiany (α), czynnika przedeksponencjalnego (A) oraz funkcji odpowiadającej modelowi $f(\alpha)$ biegnących reakcji dla AN i układu AN z polihalem świadczy o inhibitującym działaniu polihalitu na reaktywność AN.
7. Preparat na bazie AN zawierający 20% wag. polihalitu wykazuje najkorzystniejsze właściwości użytkowe.
8. Podsumowując przeprowadzone należy stwierdzić, że oczyszczony z chlorków polihalit ma neutralny lub inhibitujący wpływ na rozkład termiczny AN.

9. Uzyskane wyniki są bardzo obiecujące w perspektywie wykorzystania polihalitu jako źródła potasu. Przetworzony polihalit może odegrać istotną rolę w zrównoważonej produkcji nawozów zarówno tych opartych na AN, jak i innych systemach przyczyniając się do zwiększenia bezpieczeństwa nawozowego w rolnictwie.

Na podstawie wyników badań dotyczących wpływu gipsów w układzie z AN należy stwierdzić, że:

1. Badane gipsy z odsiarczania to związki chemiczne zawierające niewiele zanieczyszczeń w tym metali ciężkich, spełniające wymagania jakościowe stawiane surowcom zgodnie z rozporządzeniem nawozowym.
2. Częściowe lub całkowite usunięcie wody krystalizacyjnej z gipsów z odsiarczania zwiększa potencjał wykorzystania surowców.
3. Częściowo odwodniony gips z odsiarczania wykazuje inhibitujący lub neutralny wpływ na rozkład termiczny azotanu(V) amonu.
4. Na podstawie badań oceny właściwości użytkowych otrzymanych nawozów należy stwierdzić, że cechuje je duża wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na cykle temperaturowe.
5. Obecność częściowo odwodnionych gipsów w mieszaninie z AN pozytywnie wpływa na właściwości użytkowe wytworzonych nawozów.
6. Uzyskane wyniki dotyczące możliwości wykorzystania częściowo odwodnionego gipsu jako dodatku do nawozów na bazie AN rokują dobrze jego perspektywiczne wykorzystanie w praktyce nawozowej.

21. Bibliografia

1. S. Sarfraz, F. Ali, A. Hameed, Z. Ahmad, K. Riaz, *Sustainable Agriculture in the Era of the OMICs Revolution*, Springer; Cham, Switzerland (2023).
2. <https://news.un.org/en/story/2022/07/1122272>, dostęp 23.10.2025.
3. Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/2153 z 7 grudnia 2020 r. w sprawie kryteriów środowiskowych i warunków dopuszczalności stosowania nawozów azotowych oraz metodyki obliczania emisji amoniaku.
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 rozporządzenie (WE) nr 2003/2003
5. E. Adak, S. Sengupta, Role of polyhalite in soil-plant nutrition studies, *International Journal of Agriculture and Nutrition* 6 (2024) 32–4.
6. M. Barbier, Y.C. Li, G. Liu, Z. He, R. Mylavarapu, S. Zhang, Characterizing polyhalite plant nutritional properties, *Agricultural Research & Technology: Open Access Journal* 6 (2017) 555690.
7. H. Wang, F. Wang, W. Qin, C. He, F. Wang, X. Liang, X. Li, A critical review on the use of flue gas desulfurization gypsum to ameliorate saline-alkali soils and its prospect for reducing carbon emissions, *Science of The Total Environment* 945 (2024) 174053.
8. W. Xu, C. Liu, K. Du, Q. Gao, Z. Liu, W. Wang, A brief review on flue gas desulfurization gypsum recovery toward calcium carbonate preparation, *Environmental Science: Advances* 3 (2024) 1351–1363.
9. P.M. Rutherford, M.J. Dudas, J.M. Arocena, Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources, *Waste Management Research* 13 (1995) 407–423.
10. B. Bouargane, I. Oubelhas, S.P. Moreno, M.G. Biyoune, B. Bakiz, J.P. Bolivar, A. Atbir, Process of preparing chloride-free KNS compound fertilizers from phosphogypsum waste using a quaternary phase diagram, *Process Safety and Environmental Protection* 177 (2023) 995–1005.
11. <https://gmina.puck.pl/zloza-polihalitu-szansa-na-rozwoj-i-prace>, dostęp 20.10.2025.
12. Polish Geological Institute – National Research Institute, *Mineral Resources of Poland*, 2022, ISBN: 978-83-67197-22-9.
13. Dyrektywa 2008/98/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (Dz. Urz. UE L 312 z 22.11.2008, s. 3).
14. W. Grzebisz, *Nawożenie roślin uprawnych*, Tom 1, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne (PWRiL), 2015, ISBN: 978-83-09-01170-5.
15. K.A. Remick, J.D. Helmann, The elements of life: A biocentric tour of the periodic table, *Advances in Microbial Physiology* 82 (2023) 1–127.
16. S. Mercik (red.), *Chemia rolna. Podstawy teoretyczne i praktyczne*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2004, ISBN: 83-7244-285-1.
17. M. Koter, *Chemia rolna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe (PWN), Warszawa, 1975.
18. O. Zayed, A. Selvaraj, G. Kim, B. Nitrogen Journey in Plants: From Uptake to Metabolism and Stress Resilience, *Plant Physiology and Biochemistry* 193 (2023) 361–378.

19. E. Gorlach, T. Mazur, *Chemia rolna. Podstawy żywienia i zasady nawożenia roślin*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
20. A. Podleśna, Proces wiązania N₂ przez rośliny bobowate jako źródło azotu dla roślin uprawnych, *Studia i Raporty IUNG-PIB* 56 (2018) 71–85.
21. M. Fotyma, S. Mercik, *Chemia rolna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1995, ISBN: 83-01-11955-1.
22. W. Grzebisz, *Nawożenie roślin uprawnych, Tom 2*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne (PWRiL), 2015, ISBN: 978-83-09-01171-2.
23. A. Głowacka, H. Klikocka, B. Szostak, B. Narolski, Regulacja zachwaszczenia i sposób uprawy a dostępność fosforu dla roślin uprawnych, *Polish Journal of Agronomy* 28 (2017) 3–11.
24. E. Bezak-Mazur, R. Stoińska, The importance of phosphorus in the environment – review article, *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 15 (2013) 33–42.
25. B. Sapek, Nagromadzenie i uwalnianie fosforu w glebach – źródła, procesy, przyczyny, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 14 (2014) 77–100.
26. F. Khan, A.B. Siddique, S. Shabala, M. Zhou, C. Zhao, Phosphorus Plays Key Roles in Regulating Plants' Physiological Responses to Abiotic Stresses, *Plants (Basel)* 12 (2023) 2861.
27. H. Lambers, Phosphorus Acquisition and Utilization in Plants, *Annual Review of Plant Biology* 73 (2022) 17–42.
28. M.J. Hawkesford, I. Cakmak, D. Coskun, L.J. De Kok, H. Lambers, J.K. Schjoerring, P.J. White, Functions of Macronutrients, in: *Marschner's Mineral Nutrition of Plants*, Academic Press, Cambridge, MA, USA, 2023, pp. 201–281.
29. M. Jezek, A.C. Allan, J.J. Jones, C.-M. Geilfus, Why Do Plants Blush When They Are Hungry?, *New Phytologist* 239 (2023) 494–505.
30. G. Lopez, S.H. Ahmadi, W. Amelung, M. Athmann, F. Ewert, T. Gaiser, M.I. Gocke, T. Kautz, J. Postma, S. Rachmilevitch, et al., Nutrient Deficiency Effects on Root Architecture and Root-to-Shoot Ratio in Arable Crops, *Frontiers in Plant Science* 13 (2023) 5385.
31. W. Abobatta, M. Abd Alla, Role of Phosphates Fertilizers in Sustain Horticulture Production: Growth and Productivity of Vegetable Crops, *Asian Journal of Agricultural Research* 17 (2023) 1–7.
32. J. Sardans, J. Peñuelas, Potassium Control of Plant Functions: Ecological and Agricultural Implications, *Plants* 10 (2021) 419.
33. K. Alharbi, G.S.H. Alnusairi, S.S. Alnusaire, S.M. Alghanem, M.A. Alsudays, A.I. Alaklabi, M.H. Soliman, Potassium silica nanostructure improved growth and nutrient uptake of sorghum plants subjected to drought stress, *Frontiers in Plant Science* 15 (2024) 1425834.
34. S. Bhardwaj, B. Kapoor, D. Kapoor, U. Thakur, Y. Dolma, A. Raza, Manifold roles of potassium in mediating drought tolerance in plants and its underlying mechanisms, *Plant Science* 351 (2025) 112337.
35. S. Penkala, D. Nieweś, J. Zieliński, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Porównanie metod oznaczania zawartości potasu w wybranym surowcu nawozowym, w: Z. Hubicki (red.), *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, (2022).

36. Dostępny w internecie; <https://www.zawszepamorze.pl/artykul/12292,kaszuby-lezana-olbrzymich-zlozach-soli-budowa-kopalni-jest-kwestia-czasu> (dostęp 19.10.2025).
37. R. Weil, N. Brady, *The Nature and Properties of Soils*, 15th ed., 2017.
38. I. Zewide, Review on Macronutrient in Agronomy Crops, *Nutrition and Food Processing* 4 (2021) 4.
39. M.A. Muneer, M.S. Afridi, M.A.B. Saddique, X. Chen, Zaib-Un-Nisa, X. Yan, I. Farooq, M.Z. Munir, W. Yang, B. Ji, C. Zheng, L. Wu, Nutrient stress signals: Elucidating morphological, physiological, and molecular responses of fruit trees to macronutrients deficiency and their management strategies, *Scientia Horticulturae* 329 (2024) 112985.
40. V. Billard, A. Maillard, L. Coquet, T. Jouenne, F. Cruz, J.-M. Garcia-Mina, J.-C. Yvin, A. Ourry, P. Etienne, Mg deficiency affects leaf Mg remobilization and the proteome in *Brassica napus*, *Plant Physiology and Biochemistry* 107 (2016) 337–343.
41. S.N. Chorianopoulou, D.L. Bouranis, The Role of Sulfur in Agronomic Biofortification with Essential Micronutrients, *Plants* 11 (2022) 1979.
42. A. Kaczor, J. Zuzańska, Znaczenie siarki w rolnictwie, *Chemia - Dydaktyka - Ekologia - Metrologia* 14 (2009) 69–78.
43. F. Shireen, M.A. Nawaz, C. Chen, Q. Zhang, Z. Zheng, H. Sohail, J. Sun, H. Cao, Y. Huang, Z. Bie, Boron: functions and approaches to enhance its availability in plants for sustainable agriculture, *International Journal of Molecular Sciences* (2018).
44. G. Chen, J. Li, H. Han, R. Du, X. Wang, Physiological and Molecular Mechanisms of Plant Responses to Copper Stress, *International Journal of Molecular Sciences* 23 (2022) 12950.
45. N. Ahmed, B. Zhang, Z. Chachar, J. Li, G. Xiao, Q. Wang, F. Hayat, L. Deng, M.-u.-N. Narejo, B. Bozdar, P. Tu, Micronutrients and their effects on horticultural crop quality, productivity and sustainability, *Scientia Horticulturae* 323 (2024) 112512.
46. R.N. Roy, A. Finck, G.J. Blair, H.L.S. Tandon, *Plant nutrition for food security: A guide for integrated nutrient management*, FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 16, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, (2006).
47. J. Tang, W.J. Riley, Finding Liebig's law of the minimum, *Ecological Applications* 31 (2021) e02458.
48. Y. Hu, U. Schmidhalter, Annual consumption and types of synthetic nitrogen fertilizers: Ammonia emission indicators for mitigation strategies in the European Union, *Environmental and Sustainability Indicators* 22 (2024) 100365.
49. <https://www.topagrar.pl/uprawa/nawozy/poziom-zuzycia-nawozow-mineralnych-w-polsce-a-w-krajach-ue-2512944>, dostęp 21.10.2025.
50. https://dpr.iung.pl/wpcontent/uploads/Ekonomiczne_uwarunkowania_a.pdf, dostęp 18.10.2025.
51. H.R. Rahimpour, B. Mokhtarani, A. Salehabadi, J. Zanganeh, B. Moghtaderi, Sustainable ammonia production routes and barriers: A critical review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13 (2025) 116397.
52. S. Maciaszek, *Mocznik*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, (1968).
53. *Technologia związków azotowych*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa, (1955).
54. M. Wesołowska, J. Rymarczyk, R. Góra, P. Baranowski, C. Sławiński, M. Klimczyk, G. Supryn, L. Schimmelpfennig, New slow-release fertilizers – economic, legal and practical aspects: a Review, *International Agrophysics* (2021).

55. Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/2153 z 7 grudnia 2020 r. w sprawie kryteriów środowiskowych i warunków dopuszczalności stosowania nawozów azotowych oraz metodyki obliczania emisji amoniaku.
56. M. Vraneš, S. Papović, S. Belić, S. Gadžurić, Electrostriction of water and lower alcohols around ammonium nitrate – Volumetric approach, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 125 (2018) 56–63.
57. S. Chaturvedi, P.N. Dave, Review on thermal decomposition of ammonium nitrate, *Journal of Energetic Materials* 31 (2013) 1–26.
58. E. Menicacci, Theoretical study of the thermal decomposition of ammonium nitrate in presence of additives and contaminants, Doctoral dissertation, Université de Paris, (2009).
59. A. Biessikirski, Wpływ pochodzenia porowatego azotanu(V) amonu na jego właściwości morfologiczne, *Przemysł Chemiczny* 99 (2020) 1459–1462.
60. H. Kiiski, Properties of ammonium nitrate-based fertilizers, Doctoral dissertation, University of Helsinki, (2009).
61. A. Tyc, J. Hoffmann, A. Biskupski, Antyzbrylacze do nawozów saletrzanych. Cz. I Zjawisko zbrylania, *Przemysł Chemiczny* 98 (2019) 771–776.
62. International Fertilizer Development Center, United Nations Industrial Development Organization, *Fertilizer Manual*, (1979).
63. K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th ed., Wiley, New York, (1992).
64. Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, 5th ed., Wiley VCH, Weinheim, Germany.
65. J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 2, Longmans Green, London, (1992).
66. A.V. Jensen, *Hazards of Chemical Rockets and Propellants Handbook: Vol. 2. Solid Rocket Propellant Processing, Handling, Storage and Transportation*, National Technical Information Services, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA, (1972).
67. M. Kaniewski, M. Huculak-Mączka, J. Zieliński, M. Biegun, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Crystalline phase transitions and reactivity of ammonium nitrate in systems containing selected carbonate salts, *Crystals* 11 (2021) 1250.
68. A. Myka, R. Łyszczek, A. Bińczak, Evaluation of the influence of purified polyhalite additive on the thermal decomposition of ammonium nitrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2025).
69. J. Ryczkowski, P. Sobieszek, Produkcja azotanu (V) amonu, w: *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Rzeszów, (2012), s. 343.
70. V. Babrauskas, D. Leggett, Thermal decomposition of ammonium nitrate, *Fire and Materials* 44 (2020) 250–268.
71. P. Kumar, Advances in phase stabilization techniques of AN using KDN and other chemical compounds for preparing green oxidizers, *Defence Technology* 15 (2019) 949–957.
72. <https://www.fertilizerseurope.com/wpcontent/uploads/2007/08/Final-version-Storage-handling-and-transport-of-solid-fertilizers-18112015>, dostęp 28.04.2025.
73. A. Kończowski, A. Pękalski, Z. Meissner, Estimation of the liability to detonating of prilled ammonium nitrate fertiliser grade, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13 (2000) 555–561.

74. M. Borowik, A. Biskupski, M. Dawidowicz, D. Buczkowski, Zasady bezpiecznego magazynowania nawozowej saletry amonowej, *Przemysł Chemiczny* 92 (2013) 2148–2152.
75. A. Biskupski, A. Kołaczkowski, J. Sas, Zagrożenie bezpieczeństwa i straty produkcyjne w procesach wytwarzania stopu azotanu(V) amonu. Cz. 1, Wpływ produktów rozkładu i wybranych dodatków, *Przemysł Chemiczny* 92 (2013) 2178–2185.
76. A. Biessikirski, M. Dworzak, M. Ziąbka, K. Polak, M. Pytlik, B.D. Napruszewska, Ł. Kuterasiński, Ocena morfologii próbek materiałów wysokoenergetycznych otrzymanych na bazie saletry amonowej oraz mieszaniny oleju napędowego z nadtlakiem wodoru, *Przemysł Chemiczny* 104 (2025) 872–878.
77. J.C. Oxley, J.L. Smith, E. Rogers, M. Yu, Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers, *Thermochimica Acta* 384 (2002) 23–45.
78. M. Kaniewski, D. Popławski, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Ocena jakości stałych nawozów na bazie azotanu(V) amonu i ich podatności na przenoszenie detonacji, *Przemysł Chemiczny* 96 (2017) 2101–2104.
79. D. Buczkowski, Saletra amonowa – zagrożenie przypadkowym wybuchem i atakiem terrorystycznym, *Chemik* 66 (2012) 227–234.
80. G. Yu, Y. Wang, L. Zheng, J. Huang, J. Li, L. Gong, R. Chen, W. Li, J. Huang, Y.S. Duh, Comprehensive study on the catastrophic explosion of ammonium nitrate stored in the warehouse of Beirut port, *Process Safety and Environmental Protection* 152 (2021) 201–219.
81. D. Laboureur, Z. Han, B. Harding, A. Pineda, W. Pittmann, C. Rosas, J. Jiang, M. Mannan, Case study and lessons learned from the ammonium nitrate explosion at the West Fertilizer facility, *Journal of Hazardous Materials* 308 (2016) 164–172.
82. W. Pittman, Z. Han, B. Harding, C. Rosas, J. Jiang, A. Pineda, M.S. Mannan, Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years, *Journal of Hazardous Materials* 280 (2014) 472–477.
83. Q. Wang, L. Zhang, L. Wang, L. Bu, A practical method for predicting and analyzing the consequences of ammonium nitrate explosion accidents adjacent to densely populated areas, *Heliyon* 9 (2023) e15616.
84. A. Biskupski, M. Borowik, Katastrofa w Bejrucie a zagrożenie bezpieczeństwa publicznego w Polsce wynikające z produkcji i stosowania azotanu(V) amonu, *Przemysł Chemiczny* 99 (2020) 1072–1078.
85. S. Al-Hajj, H.R. Dhaini, S. Mondello, H. Kaafarani, F. Kobeissy, R.G. DePalma, Beirut ammonium nitrate blast: analysis, review, and recommendations, *Frontiers in Public Health* 9 (2021) 657996.
86. A. Biskupski, M. Borowik, P. Malinowski, Saletra amonowa jako ważny składnik plonotwórczy, bezpieczny w produkcji i stosowaniu, *Przemysł Chemiczny* 100 (2021) 541–556.
87. Z. Han, S. Sachdeva, M. Papadaki, M. Mannan, Ammonium nitrate thermal decomposition with additives, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 35 (2015) 307–315.
88. Y. Izato, A. Miyake, Kinetic analysis of the thermal decomposition of liquid ammonium nitrate based on thermal analysis and detailed reaction simulations, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 134 (2018) 813–823.

89. A. Biskupski, A. Myka, M. Borowik, P. Malinowski, Ocena reaktywności wypełniaczy węglanowych stosowanych w technologii nawozów saletrzanych, *Przemysł Chemiczny* 92 (2013) 1341–1345.
90. M.E. Due-Hansen, The decomposition of ammonium nitrate under fire conditions – a review of ammonium nitrate thermolysis, FFI-rapport 18/01505, Norwegian Defence Research Establishment (FFI), Oslo, (2018).
91. M. Yang, X. Chen, Y. Wang, B. Yuan, Y. Niu, Y. Zang, R. Liao, Comparative evaluation of thermal decomposition behavior and thermal stability of powdered ammonium nitrate under different atmosphere conditions, *Journal of Hazardous Materials* 337 (2017) 10–19.
92. M. Mozurkewich, The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size, *Atmospheric Environment Part A* 27 (1993) 261–270.
93. J. Park, M.C. Lin, Thermal decomposition of gaseous ammonium nitrate at low pressure: kinetic modeling of product formation and heterogeneous decomposition of nitric acid, *Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 13556–13561.
94. A. Myka, A. Zdunek, P. Rusek, Metody analizy termicznej i ich zastosowanie w badaniach wpływu dodatków na rozkład termiczny azotanu(V) amonu, *Przemysł Chemiczny* 101 (2022) 458–464.
95. PL187188B1, Sposób wytwarzania nawozowej saletry amonowej.
96. L. Grochowski, H. Sterkowicz, K. Kozioł, K. Żak, A. Biskupski, Wpływ zmian składu chemicznego strumieni zasilających na jakość granulatów nawozowych uzyskiwanych w instalacji przemysłowej, *Przemysł Chemiczny* 94 (2015) 2167–2172.
97. B. Zygmunt, D. Buczkowski, Obniżanie wybuchowości nawozowej saletry amonowej, *Przemysł Chemiczny* 87 (2007) 672–676.
98. Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 13 października 2003 r. w sprawie nawozów, *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej* L304/1, (2003).
99. Y.I. Rubtsov, A.I. Kazakov, M.K. Rustambekov, M.S. Starshinov, Kinetic aspects and heats of reaction between components in thermal decomposition of ammonium nitrate-calcium (magnesium) carbonate mixtures, *Russian Journal of Applied Chemistry* 78 (2005) 1795–1800.
100. T. Kaljuvee, E. Edro, R. Kuusik, Influence of lime-containing additives on the thermal behaviour of ammonium nitrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92 (2008) 215–221.
101. K. Kozioł, K. Żak, H. Sterkowicz, A. Biskupski, Wpływ mineralnych wypełniaczy węglanowych na jakość nawozów saletrzanych, *Przemysł Chemiczny* 94 (2015) 2162–2166.
102. A. Biskupski, A. Ochał, P. Malinowski, Wpływ rozwiązań technologicznych i parametrów procesowych na jakość granulatów nawozów zawierających azotan amonu, *Przemysł Chemiczny* 85 (2006) 193–200.
103. I. Klimova, T. Kaljuvee, L. Törn, V. Bender, A. Trikkel, R. Kuusik, Interactions of ammonium nitrate with different additives: thermodynamic analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 105 (2011) 13–26.
104. D. Popławski, J. Hoffmann, K. Hoffmann, Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilizers containing ammonium nitrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124 (2016) 1561–1574.

105. I.M. Ryshchenko, N.S. Kulatskii, A.S. Savenkov, I.N. Protiven', L.N. Ratushnaya, Enhancing the strength of granules and thermal stability of ammonium nitrate, *Russian Journal of Applied Chemistry* 81 (2008) 743–747.
106. R. Grzesik, E. Pankalla, N. Kuźnik, Otoczkowanie nawozów saletrzanych modelowymi substancjami chelatowymi, *Przemysł Chemiczny* 101 (2022) 810–814.
107. M. Józwiak, E. Pankalla, K.M. Marecka, M.M. Biegun, J. Hoffmann, Ocena bezpieczeństwa wytwarzania i magazynowania nawozów na bazie dolomitu i azotan(V) amonu z dodatkiem substancji organicznych, *Przemysł Chemiczny* 101 (2022) 834–839.
108. A. Kończakowski, Samorzutny rozkład saletry amonowej, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej (1980).
109. Z. Han, S. Sachdeva, M.I. Papadaki, S. Mannan, Effects of inhibitor and promoter mixtures on ammonium nitrate fertilizer explosion hazards, *Thermochimica Acta* 624 (2016) 69–75.
110. M. Kaniewski, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Influence of selected potassium salts on thermal stability of ammonium nitrate, *Thermochimica Acta* 678 (2019) 178313.
111. Y. Izato, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate and potassium chloride mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 121 (2015) 287–294.
112. A. Zdunek, C. Możejki, A. Biskupski, P. Bielski, Zagrożenie bezpieczeństwa w procesie wytwarzania i przechowywania płynnych nawozów azotowo-siarkowych, *Przemysł Chemiczny* 92 (2013) 2192–2197.
113. J. Sun, Z. Sun, Q. Wang, H. Ding, T. Wang, C. Jiang, Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate, *Journal of Hazardous Materials* 127 (2005) 204–210.
114. X.R. Li, H. Koseki, Study on the Contamination of Chlorides in Ammonium Nitrate, *Process Safety and Environmental Protection* 83 (2005) 31–37.
115. J. Hoffmann, M. Kaniewski, D. Nieweś, K. Hoffmann, Selected magnesium compounds as possible inhibitors of ammonium nitrate decomposition, *Polish Journal of Chemical Technology* 22 (2020) 1–8.
116. J.C. Oxley, S.M. Kaushik, N.S. Gilson, Thermal stability and compatibility of ammonium nitrate explosives on a small and large scale, *Thermochimica Acta* 212 (1992) 77–85.
117. E. Menicacci, P. Rotureau, G. Fayet, C. Adamo, Toward the Mechanistic Understanding of the Additives' Role on Ammonium Nitrate Decomposition: Calcium Carbonate and Calcium Sulfate as Case Studies, *ACS Omega* 5 (2020) 5034–5040.
118. L.K. Meshalkin, G.B. Leonova, Effect of trace elements on the thermal stability of ammonium nitrate, *Soviet Chemical Industry* 9 (1987) 36–38.
119. A. Biskupski, C. Możejki, P. Malinowski, R. Miduch, L. Grochowski, Zagrożenie bezpieczeństwa oraz jakość nawozów saletrzanych w zależności od składu produktu i metody granulacji, *Przemysł Chemiczny* 92 (2013) 2186–2191.
120. A. Kończakowski, A. Biskupski, J. Schroeder, Effect of ammonia on the thermal decomposition of ammonium nitrate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 31 (1981) 327–332.
121. T. Jadczyzyn, Wymagania jakościowe dla nawozów organicznych i organiczno-mineralnych oraz zasady wprowadzania ich do obrotu, *Studia i Raporty IUNG-PIB, Zeszyt 2* (2006).

122. S. Schab, A. Biskupski, A. Myka, M. Dawidowicz, H. Górecki, Ocena metod badań własności użytkowych nawozów, *Przemysł Chemiczny* 92 (2013) 2162–2166.
123. A. Biskupski, S. Schab, A. Myka, M. Dawidowicz, Właściwości fizykochemiczne nawozów dostępnych na rynku i możliwości wytwarzania nawozów mieszanych, *Chemik* 66 (2012) 541–548.
124. U. Ryszko, P. Rusek, A. Watros, J. Ostrowski, Nawozy mineralne w świetle nowej unijnej regulacji nawozowej 2019/1009, *Przemysł Chemiczny* 99 (2020) 1072–1078.
125. F.W. Smith, J.P.L. Dearlove, S.J. Kemp, C.P. Bell, C.J. Milne, Potash-Recent exploration developments in North Yorkshire, *Proceedings of the 17th Extractive Industry Geology Conference* (2014) 45–50.
126. U. Yermiyahu, I. Zipori, I. Faingold, L. Yusopov, N. Faust, A. Bar-Tal, Polyhalite as a multi-nutrient fertilizer – potassium, magnesium, calcium, and sulfate, *Israel Journal of Plant Sciences* 64 (2017) 145–157.
127. A. Myka, R. Łyszczek, A. Bińczak, Polyhalite: what kind of fertilizer is it? [w:] Hubicki Zbigniew (red.), *Science and industry – challenges and opportunities*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, (2024).
128. <https://www.saltworkconsultants.com/downloads/39%20Polyhalite>,
dostęp 04.04.2024.
129. EP 357 9957 B1, Polyhalite granulation process.
130. WO 2020064036 A1, Granules based on urea and calcined polyhalite.
131. WO 2021/059261 A1, Granules of polyhalite and urea.
132. PL 241 178 B1, Kompozycja nawozu wieloskładnikowego w postaci granulek oraz sposób jej granulowania.
133. K.A. Barbarick, Polyhalite application to sorghum-sudangrass and leaching in soil columns, *Soil Science* 151 (1994) 159–166.
134. A.O. Shirale, B.P. Meena, P.P. Gurav, S. Srivastava, A.K. Biswas, J.K. Thakur, J. Somasundaram, A.K. Patra, A.S. Rao, Prospects and challenges in utilization of indigenous rocks and minerals as source of potassium in farming, *Journal of Plant Nutrition* 42 (2019) 2682–2701.
135. C.O. Dimkpa, J. Fugice, U. Singh, T.D. Lewis, Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency - Trends and perspectives, *Science of The Total Environment* 731 (2020) 139113.
136. R. Bhatt, P. Imas, A. Perelman, K.K. Verma, L.A. Al-Shuraym, S. Sayed, A. Gaber, A. Hossain, Polyhalite improves growth, yield, and quality and reduces insect pest incidence in sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) in the semiarid tropics, *Frontiers in Sustainable Food Systems* 8 (2024) 1388916.
137. B. Pramanick, B.S. Mahapatra, D. Datta, P. Dey, S.P. Singh, A. Kumar, B. Paramanik, N. Awasthi, An innovative approach to improve oil production and quality of mustard (*Brassica juncea* L.) with multi-nutrient-rich polyhalite, *Heliyon* 9 (2023) e13997.
138. R.D. Lillywhite, J.J.J. Wiltshire, J. Webb, H. Menadue, The response of winter barley (*Hordeum vulgare*) and forage maize (*Zea mays*) crops to polyhalite, a multi-nutrient fertilizer, *The Journal of Agricultural Science* 158 (2020) 269–278.
139. V.K. Singh, K. Shekhawat, R.K. Singh, S. Babu, P.K. Upadhyay, P.K. Rai, A. Kumar, N.K. Awasthi, S.S. Rathore, Optimizing polyhalite (POLY-4) use in the maize-wheat system: A comparative case study from upper and Trans Indo-Gangetic plains of India, *Heliyon* 9 (2023) e22566.

140. K. Surya, R.A. Krishnan, V. Saitheja, S. Subramanian, G.S. Kumar, E. Parameswari, J. Ponnusamy, M. Gnanachitra, G. Mylesamy, A. Paul, G. Selvakumar, Polyhalite as a next generation chloride free multi-nutrient fertilizer for sustainable agriculture – review, *Journal of Plant Nutrition* 48 (2025) 1–31.
141. K. Pavuluri, R. Tonhati, Potato Response to Polyhalite as a Potassium Source Fertilizer in Brazil: Yield and Quality, *HortScience* 53 (2018).
142. H. Cheng, J. Li, Q. Hai, J. Song, X. Ma, Raman and XRD study of polyhalite ore during calcinations, *Vibrational Spectroscopy* 102 (2019) 63–70.
143. M.W. Nathans, The dehydration of polyhalite, *The Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 1248–1249.
144. S. Fischer, W. Voigt, K. Kohnke, The thermal decomposition of polyhalite $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2 CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, *Crystal Research and Technology* 31 (1996) 87–92.
145. H. Xu, X. Guo, J. Bai, Thermal behavior of polyhalite: a high-temperature synchrotron XRD study, *Physics and Chemistry of Minerals* 44 (2017) 125–135.
146. X. Guo, H. Xu, Enthalpies of formation of polyhalite: A mineral relevant to salt repository, *Journal of Chemical Thermodynamics* 114 (2017) 44–47.
147. B. Walawska, A. Szymanek, A. Pajdak, M. Nowak, Flue gas desulfurization by mechanically and thermally activated sodium bicarbonate, *Polish Journal of Chemical Technology* 16 (2014) 56–62.
148. M. Malec, The concept of hard coal supplies model with the inclusion of selected environmental regulations, *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 22 (2019) 61–78.
149. <https://programme2014-20.interreg-central.eu/Content.Node/ENTRAIN/5-ENTRAIN-TT3-Emission-limits-5-target-regions>, dostęp 17.10.25.
150. K. Galos, J. Szlugaj, A. Burkowicz, Źródła sorbentów wapiennych do odsiarczania spalin w Polsce w kontekście potrzeb krajowej energetyki, *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 19 (2016) 149–170.
151. R. Uberman, W. Naworyta, Celowość i znaczenie budowy magazynów surowców wtórnych jako źródeł antropogenicznych na przykładzie gipsu syntetycznego, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* 106 (2018) 211–224.
152. J. Warych, *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (1994), ISBN 83-204-2305-8.
153. A. Myka, Ł. Łyszczek, A. Zdunek, P. Rusek, Thermal analysis of materials based on calcium sulphate derived from various sources, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147 (2022) 9923–9934.
154. P. Cordoba, Status of Flue Gas Desulphurization (FGD) system from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs, *Fuel* 144 (2015) 274–286.
155. R. Lisnic, S.I. Jinga, Study on current state and future trends of flue gas desulphurization technologies: A review, *Romanian Journal of Materials* 48 (2018) 83–90.
156. N.H. Koralegedara, P.X. Pinto, D.D. Dionysiou, S.R. Al-Abed, Recent advances in flue gas desulfurization gypsum processes and applications – A review, *Journal of Environmental Management* 251 (2019) 109572.

157. L. Scheinherrova, M. Dolezelova, J. Havlin, A. Trnik, Thermal analysis of ternary gypsum-based binders stored in different environments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 133 (2018) 177–188.
158. M. Pang, Z. Sun, H. Huang, Compressive strength and durability of FGD gypsum-based mortars blended with ground granulated blast furnace slag, *Materials* 13 (2020) 3383.
159. L. Phutthimenthakul, P. Kumpueng, N. Supakata, Use of flue gas desulfurization gypsum, construction and demolition waste, and oil palm waste trunks to produce concrete bricks, *Crystals* 10 (2020) 709.
160. https://300gospodarka.pl/news/ostatnia-taka-elektrociepownia-w-polsce-ruszy-jesienia-a-energie-pozyska-ze-spalania-wegla#goog_rewarded, dostęp 15.10.2025.
161. T. Jaworski, S. Grochowska, Circular Economy – the criteria for achieving and the prospect of implementation in Poland, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 19 (2017) 13–22.
162. M. Smol, Transition to circular economy in the fertilizer sector-analysis of recommended directions and end-users' perception of waste-based products in Poland, *Energies* 14 (2021) 4312.
163. W. Lou, B. Guan, Z. Wu, Dehydration behavior of FGD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104 (2011) 661–669.
164. C.E. Dick, D.A. Hirschfeld, Thermal analysis of calcium sulfate dehydrate sources used to manufacture gypsum wallboard, *Thermochimica Acta* 639 (2016) 173–185.
165. M. Szumera, Zaawansowane metody badań: możliwości pomiarowe zestawu do badań termofizycznych materiałów ceramicznych. Wyznaczanie podstawowych parametrów termodynamicznych wybranego materiału, Wydawnictwo AGH, Kraków (2011).
166. K.G. Gorbovskiy, A.I. Ryashko, A.I. Kazakov, A.M. Norov, A.I. Mikhaylichenko, The influence of water-soluble impurities on thermal dehydration kinetics of phosphogypsum in self-generated atmosphere, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 133 (2018) 1549–1562.
167. A. De Korte, Hydration and thermal decomposition of cement/calcium sulphate based materials, doctoral dissertation (2015).
168. G. Bundyra-Oracz, Wpływ rodzaju siarczanu wapniowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa (2006).
169. M.M. Zarei, M. Hosseini, A.H. Mohammadi, A. Moosavi, Model development for estimating calcium sulfate dihydrate, hemihydrate, and anhydrite solubilities in multicomponent acid and salt containing aqueous solutions over wide temperature ranges, *Journal of Molecular Liquids* 328 (2021) 115473.
170. Z. Podraża, K. Krupa-Żuczek, Z. Wzorek, Technologie otrzymywania kwasu fosforowego(V), *Czasopismo Techniczne. Chemia 1-Ch* (2015) 185–196.
171. P.M. Rutherford, M.J. Dudas, J.M. Arocena, Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources, *Waste Management & Research* 13 (1995) 407–423.
172. B. Bouargane, I. Oubelhas, S.P. Moreno, M.G. Biyoune, B. Bakiz, J.P. Bolivar, A. Atbir, Process of preparing chloride-free KNS compound fertilizers from phosphogypsum waste using a quaternary phase diagram, *Process Safety and Environmental Protection* 177 (2023) 995–1005.

173. Z. Valančius, R. Vaickelionienė, G. Vaickelionis, P. Makčinskas, Use of an industrial by-product phosphogypsum in the production of white textured paints, *Journal of Cleaner Production* 380 (2022) 134888.
174. L. Meng, K. Ding, Y. Qiu, Y. Chen, H. Huo, D. Yu, D. Tian, Z. Li, Application of phosphogypsum and phosphate-solubilizing fungi to Pb remediation: From simulation to in vivo incubation, *Science of The Total Environment* 933 (2024) 173171.
175. M. Wesołowski, Współczesne metody analizy termicznej. Podstawowe pojęcia i definicje, *Laboratorium, Przegląd ogólnopolski* 3 (2007) 40–44.
176. L. Stoch, Przegląd metod analizy termicznej, materiały konferencyjne, II Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane (1998).
177. P. Gabbott (Ed.), *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Publishing (2008).
178. P.J. Haines (Ed.), *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Society of Chemistry (2002).
179. D. Schultze, *Termiczna analiza różnicowa*, PWN, Warszawa (1974).
180. M. Wesołowski, Polimorfizm substancji leczniczych - Fizykochemiczne metody badania, *Farmacja Polska* 56 (2000) 3–19.
181. M. Wesołowski, Różnicowa analiza termiczna (DTA) i różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) w analizie czystości substancji leczniczych, *Farmacja Polska* 59 (2003) 105–114.
182. M. Wagner (Ed.), *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*, Carl Hanser Verlag, München; Hanser Publications, Cincinnati (2018), ISBN 978-1-56990-643-9.
183. K. Kawakami, Pharmaceutical applications of thermal analysis, in: *Handbook of Thermal Analysis of Pharmaceuticals*, Elsevier (2018).
184. P. Gill, B. Moghadam, S.L. Raghavan, Differential scanning calorimetry techniques: Applications in the pharmaceutical sciences, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 99 (2010) 4040–4054.
185. Applications of simultaneous TGA-DSC in pharmaceutical formulation development, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 137 (2024) 2435–2451.
186. Metal testing solutions using calorimetry and thermal analysis, Setaram Solutions (2025).
187. Applications of thermogravimetric analysis, Innovatech Labs, white paper on TGA in polymer and metal oxide characterization (2022).
188. Mettler-Toledo AG, *Thermal analysis of food: Characterization of food by thermal analysis (Application Guide)*, Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, Szwajcaria (2024).
189. <https://foodsafety.institute/food-fundamentals-chemistry/thermal-analysis-methods-food-science/>, dostęp 9.10. 2025.
190. M. Yang, X. Chen, Y. Wang, B. Yuan, Y. Niu, Y. Zhang, R. Liao, Z. Zhang, Comparative evaluation of thermal decomposition behavior and thermal stability of powdered ammonium nitrate under different atmosphere conditions, *Journal of Hazardous Materials* 337 (2017) 10–19.
191. A. łącz, Materiały konferencyjne II Seminarium Analizy Termicznej SeAT'2016, Zakopane (2016).
192. S. Vyazovkin, Determining preexponential factor in model-free kinetic methods: How and why?, *Molecules* 28(5) (2023) 2241.

193. S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Faveregeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim Acta* 689 (2020) 178597.
194. S. Vyazovkin, J.S. Clawson, C.A. Wight, Thermal dissociation kinetics of solid and liquid ammonium nitrate, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 960–6.
195. R. Gunawan, D. Zhang, Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 751–758.
196. K.G. Gorbovskiy, A.I. Kazakov, A.M. Norov, A.I. Mikhaylichenko, Ammonium nitrate thermal decomposition kinetics under nonisothermal conditions in open system, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 55(4) (2021) 742–747.
197. P.N. Dave, R. Sirach, Comparative study of the thermal decomposition of ammonium nitrate in the presence of nanocrystalline copper ferrite, *Materials Advances* 4 (2023) 6665.
198. P.N. Dave, R. Sirach, An efficient nanocatalyst cobalt copper zinc ferrite for the thermolysis of ammonium nitrate, *ACS Omega* 7(48) (2022) 43784–43792.
199. H.Q. Cao, L. Jiang, Q.L. Duan, D. Zhang, H.D. Chen, J.H. Sun, An experimental and theoretical study of optimized selection and model reconstruction for ammonium nitrate pyrolysis, *Journal of Hazardous Materials* 364 (2019) 539–547.
200. T. Kaljuvee, I. Rudjak, E. Edro, A. Trikkel, Heating rate effect on the thermal behavior of ammonium nitrate and its blends with limestone and dolomite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 97 (2009) 215–221.
201. M. Deutsch, F. Birkelbach, Ch. Knoll, M. Harasek, A. Werner, F. Winter, An extension of the NPK method to include the pressure dependency of solid state reactions, *Thermochimica Acta* 654 (2017) 168–178.
202. P. Šimon, Isoconversional methods – fundamentals, meaning and application, *J. Therm. Anal. Cal.* 76 (2004) 123–132.
203. J. P. Elder, A comment on mathematical expressions used in solid state reaction kinetics studies by thermal analysis, *Thermochimica Acta* 171 (1990) 77-85.
204. Ch. Deng, J. Cai, R. Liu, Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 1375-1379.
205. J. J. M. Órfão, Review and evaluation of the approximations to the temperature integral. *AIChE J.*, 53 (2007) 2905-2915
206. J. Cai, D. Xu, Z. Dong, X. Yu, Y. Yang, S.W. Banks, A.V. Bridgwater, Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2705–2715.
207. T. Dubaj, Z. Cibulková, P. Šimon, Mathematically correct application of integral isoconversional method, *Thermochimica Acta*, 736 (2024) 179739.
208. A. Joseph, C.E.S. Bernardes, A.I. Druzhinina, R.M. Varushchenko, Thi Yen Nguyen, F. Emmerling, Lina Yuan, V. Dupray, G. Coquerel, M.E. Minas da Piedade, Polymorphic Phase Transition in 4'-Hydroxyacetophenone: Equilibrium Temperature, Kinetic Barrier and the Relative Stability of $Z' = 1$ and $Z' = 2$ Forms, *Crystal Growth & Design* 17 (2017) 1918–1932.
209. D. Drozin, S. Sozykin, N. Ivanova, T. Olenchikova, T. Krupnova, N. Krupina, V. Avdin, Kinetic calculation: Software tool for determining the kinetic parameters of the

- thermal decomposition process using the Vyazovkin Method, *SoftwareX* 11 (2020) 100359.
210. J. M. Criado, P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis, *J. Therm. Anal. Cal.* 93 (2008) 199–203
 211. S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *J. Comput. Chem.*, 18 (1997) 393-402.
 212. P. Budrugaec, E. Segal, On the nonlinear isoconversional procedures to evaluate the activation energy of nonisothermal reactions in solids. *Int. J. Chem. Kinet.*, 36 (2004) 87-93.
 213. S. Vyazovkin, A time to search: finding the meaning of variable activation energy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 18643-18656.
 214. H. J. Flammersheim, J. Opfermann, Formal Kinetic Evaluation of Reactions with Partial Diffusion Control., *Thermochim. Acta.*, 337 (1999) 141–148.
 215. M. E. Mostafa, R. A. Alsulami, Y. M. Khedr, Chemical kinetic models, reaction mechanism estimation and thermodynamic parameters for the thermochemical conversion of solid wastes: Review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 179 (2024) 106431
 216. A. Khawam, D. R. Flanagan, Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective, *J. Pharm. Sci.* 95 (2006) 472.
 217. A. Khawam, D.R. Flanagan, Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals, *J. Phys. Chem. B* 110 (35) (2006) 17315–17328.
 218. B. Janković, N. Manić, D. Stojiljković, V. Jovanović, TSA-MS characterization and kinetic study of the pyrolysis process of various types of biomass based on the Gaussian multi-peak fitting and peak-to-peak approaches, *Fuel* 234 (2018) 447-463.
 219. J. Šesták, G. Berggren, Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures, *Thermochimica Acta*, 3 (1971) 1-12.
 220. Burnham, A.K. Application of the Šesták-Berggren Equation to Organic and Inorganic Materials of Practical Interest. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 60 (2000) 895–908.
 221. L. A. Pérez-Maqueda, J. M. Criado, P. E. Sánchez-Jiménez, Combined Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: A Powerful Tool for the Simultaneous Determination of Kinetic Parameters and the Kinetic Model without Previous Assumptions on the Reaction Mechanism, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 12456–12462.
 222. P. Šimon, Forty years of the Šesták–Berggren equation, *Thermochimica Acta*, 520 (2011) 156-157.
 223. I. Bondarchuk I, S. Bondarchuk, A. Vorozhtsov, A. Zhukov, Advanced Fitting Method for the Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, *Molecules* 3;28(1) (2023) 424.
 224. G. Luciano, K. Soetaert, R. Svoboda, Simulation and non-linear optimization of Šesták-Berggren kinetics, *J. of Non-Crystalline Solids*, 550 (2020) 120391.
 225. R. L. Gibson, M. J.H. Simmons, E. Hugh Stitt, J. West, S. K. Wilkinson, R. W. Gallen, Kinetic modelling of thermal processes using a modified Šesták-Berggren equation, *Chemical Engineering Journal*, 408 (2021) 127318.
 226. J. Málek, J. M. Criado, Is the Šesták-Berggren equation a general expression of kinetic models?, *Thermochimica Acta*, 175 (191) 305-309.

227. PN-EN 15960:2011 - Nawozy -- Ekstrakcja całkowitego wapnia, całkowitego magnezu, całkowitego sodu i całkowitej siarki obecnej w postaci siarczanów.
228. PN-EN 12946 - Środki wapnujące - Oznaczanie zawartości wapnia i magnezu - Metoda kompleksometryczna.
229. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna. Część 2: Chemiczne metody analizy ilościowej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe (PWN), 2017, ISBN: 9788301141578.
230. Andrzej Cygański, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2005, ISBN: 83-204-3055-0.
231. PN-EN 15749:2023-01 metoda A. Nawozy -- Oznaczanie zawartości siarczanów trzema różnymi metodami.
232. S.J. Kemp, F.W. Smith, D. Wagner, I. Mounteney, C.P. Bell, C.J. Milne, C.J.B. Gowing, T.L. Pottas, An improved approach to characterize potash-bearing evaporite deposits, evidenced in North Yorkshire, United Kingdom, *Economic Geology* 111 (2016) 719–742.
233. F. Ma, Y. Zeng, X. Yu, K. Chen, S. Ren, The leaching behavior of potassium extraction from polyhalite ore in water, *ACS Omega* 8 (2023) 37162–37175.
234. R. Bhatt, P. Singh, O. M. Ali, A. A. H. Abdel Latef, A. M. Laing, A. Hossain, Polyhalite positively influences the growth, yield and quality of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) in potassium and calcium-deficient soils in the semi-arid tropics, *Sustainability* 13 (2021) 10689.
235. P. Bharmoria, H. Gupta, V. P. Mohandas, P. K. Ghosh, A. Kumar, Temperature invariance of NaCl solubility in water: Inferences from salt–water cluster behavior of NaCl, KCl, and NH₄Cl, *The Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012) 11638–11645.
236. P.E. Stutzman, P. Feng, J.W. Bullard, Phase analysis of portland cement by combined quantitative X-Ray powder diffraction and scanning electron microscopy, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 121 (2016) 47.
237. M. Dunuwille, C.S. Yoo, Phase diagram of ammonium nitrate, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 214503.-str 92.
238. M. Kaniewski, Recommendations and guidelines for the safety evaluation of ammonium nitrate systems with the use of thermal analysis, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 98 (2025) 105740.
239. S. Penkala, J. Zieliński, J. Hoffmann, M. Kaniewski, Evaluation of raw and processed polyhalite as a possible potassium source in ammonium nitrate systems, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 150 (2025) 308–318.
240. M. Kaniewski, M. Biegun, J. Hoffmann, Thermal stability of systems containing ammonium nitrate and sulfate salts: an experimental study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 148 (2023) 13051–13064.
241. M. Kaniewski, M. Biegun, J. Hoffmann, Thermal stability of ammonium nitrate systems containing d-metal nitrate salts under limited mass transfer conditions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 148 (2023) 5309–5323.
242. M. Yang, X. Chen, B. Yuan, Y. Wang, A.S. Rangwala, H. Cao, Y. Niu, Y. Zhang, A. Fan, S. Yin, Inhibition effect of ammonium dihydrogen phosphate on the thermal decomposition characteristics and thermal sensitivity of ammonium nitrate, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 134 (2018) 195–201.

243. G. Zelenková, V. Slovák, Decomposition of ammonium salts by quantitative TG-MS, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147 (2022) 15059–15068.
244. A. A. Vargeese, K. Muralidharan, Kinetics and mechanism of hydrothermally prepared copper oxide nanorod catalyzed decomposition of ammonium nitrate, *Appl. Catal. A: Gen.*, 447–448 (2012) 171–177.
245. Zhixiang Xu, Guisheng Xu, Xiaoqi Fu, Qian Wang, Thermal Decomposition Characteristics of Ammonium Nitrate(V) in the Presence of Mn₂O₃/Graphene Oxides, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2017, 14(3): 636–659.
246. C. M. Caillaha, F. J. Moura, Technical feasibility for use of FDG gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement, *Journal of Materials Research and Technology* 7, no. 2 (2018) 190–197.
247. S. Zhao, Y. Duan, J. Lu, R. Gupta, D. Pudasainee, S. Liu, M. Liu, J. Lu, Thermal stability, chemical speciation and leaching characteristics of hazardous trace elements in FGD gypsum from coal-fired power plants, *Fuel* 231 (2018) 94–100.
248. E. Saadaoui, N. Ghazel, B.C. Romdhane, N. Massoudi, Phosphogypsum: potential uses and problems – a review, *Int J Environ Sci* 74 (2017) 558–567.
249. M. M. Cavalcanti Canut, V. M. Feliciano Jacomino, K. Bråtveit, A. Magalhães Gomes, M. I. Yoshida, Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries, *Materials Characterization*, 59 (2008) 365–373.
250. T. Fukami, S. Tahara, K. Nakasone, Ch. Yasuda, Synthesis, crystal structure and thermal properties of CaSO₄·2H₂O single crystals, *International Journal of Chemistry* 7 (2015) 12–20.
251. S.P. Kohobhange Karunadasa, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse, Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 134 (2019) 21–28.
252. D.C. Engbrecht, D.A. Hirschfeld, Thermal analysis of calcium sulfate dehydrate sources used to manufacture gypsum wallboard, *Thermochimica Acta* 639 (2016) 173–185.
253. C.A. Strydom, J.H. Potgieter, Dehydration behavior of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling, *Thermochim Acta* 332 (1999) 89–96.
254. M. Hazzat, A. Sifou, S. Arsalane, A. Hamidi, Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 140 (2020) 657–671.
255. M.V. Borrachero, J. Paya, M. Bonilla, J. Monzo, The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials. The gypsum case, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91 (2008) 503–509.
256. M. Singh, M. Garg, S.K. Verma, R. Kumar, H. Kumar, An improved process for the purification of phosphogypsum, *Construction and Building Materials* 10 (1996) 597–600.
257. Y. Ennaciri, B. Bettach, A. Cherrat, A. Zegzouti, Conversion of phosphogypsum to sodium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution, *Journal of Materials and Environmental Science* 7 (2016) 1925–1933.
258. V. Barbarossa, S. Brutti, M. Diamanti, S. Sau, G. De Maria, Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur-iodine cycle for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 883–890.

259. C. Anderson, A.K. Galwey, A kinetic study of the thermal dehydration of calcium sulphite hemihydrate, *Canadian Journal of Chemistry* 70 (1992) 2468–2475.
260. J. Fernandez, F. Gonzalez, C. Pesquera, A.N. Junior, M.M. Viana, J. Dweck, Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 125 (2016) 703–710.
261. T. Zhao, X. Wan, L. Yang, X. Yang, Z. Kong, X. Zhang, X. Wang, Effects of kaolinite addition on the melting characteristics of the reaction between phosphogypsum and CaS, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119 (2015) 2119–2126.
262. Y. Shen, J. Qian, J. Chai, Y. Fan, Calcium sulhoaluminate cements made with phoshogypsum: Production issues and material properties, *Cement and Concrete Composites* 48 (2014) 67–74.
263. S. Sebbahi, M.L. Chameikh, F. Sahban, J. Aride, L. Benarafa, L. Belkbir, Thermal behavior of Moroccan phosphogypsum, *Thermochim Acta* 302 (1997) 69–75.
264. M. Hass, G. B. B. M. Sutherland, The infra-red spectrum and crystal structure of gypsum, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 236 (1956) 427–445.
265. A. Prakash Kantha, M. Rajdeo Singh, Vibrational spectroscopy and SEM-EDX analysis of wall painted surfaces, Orchha Fort, India, *Journal of Archaeological Science Reports* 24 (2019) 434–444.
266. S. Holly, P. Sohar, Absorption spectra in the infrared region, *Akademiai Kiado, Budapest*, 1975.
267. K. Elert, P. Bel-Anzué, M. Burgos-Ruiz, Influence of calcination temperature on hydration behavior, strength, and weathering resistance of traditional gypsum plaster, *Construction and Building Materials* 367 (2023) 130361.
268. E. de Castro Souza, A. de Vasconcelos Ferraz, Study of the conversion of the dihydrate phase into β -hemihydrate from two varieties of the mineral gypsum, *Revista Matéria* 30 (2025) e20240726.

22. Załączniki

22.1. Streszczenie w języku polskim

W ramach rozprawy doktorskiej dokonano oceny wpływu dwóch dodatków (polihalitu oraz gipsu z odsiarczania) w różnych stężeniach i warunkach pomiarów (swobodny i ograniczony transfer masy z otoczeniem) na bezpieczeństwo w operowaniu preparatami nawozowymi na bazie azotanu(V) amonu (AN) z wykorzystaniem różnych metod analizy termicznej. Oceniono wpływ zastosowanych dodatków na stabilność, przemiany fazowe i rozkład AN oraz właściwości użytkowe preparatów nawozowych.

W części literaturowej zebrano informacje wprowadzające w tematykę pracy badawczej. Omówiono znaczenie nawozowych składników odżywczych oraz strukturę zużycia nawozów mineralnych w Polsce. Szczególną uwagę poświęcono nawozom, na które notuje się największe zapotrzebowanie, w tym saletrze amoniowej oraz nawozom na jej bazie. Czysty azotan(V) amonu uważany jest za związek o słabych właściwościach wybuchowych. Jednakże ryzyko jego wybuchu znacznie wzrasta po poddaniu AN prostym zabiegom technologicznym, zastosowaniu dodatków czy wskutek zanieczyszczenia. Wykazuje silne właściwości utleniające i wybuchowe w podwyższonej temperaturze, a spontaniczny i niekontrolowany rozkład azotanu(V) amonu jest uważany za proces niezwykle niebezpieczny czego potwierdzeniem są przebieg i skutki szeregu katastrof i wypadków. Ze względu na te właściwości procesowi wytwarzania, transportu i przechowywania nawozów zawierających azotan(V) amonu towarzyszy zagrożenie bezpieczeństwa. Obecność w układzie z NH_4NO_3 wielu substancji może zagrozić bezpieczeństwu procesowemu. Obiektami badań w aspekcie domieszkowania azotan(V) amonu były dwa nowe dodatki tj. polihalit oraz gips z odsiarczania. W sposób detaliczny scharakteryzowano ich właściwości w części literaturowej. Szczegółowo omówiono także metody analizy termicznej wykorzystywane do ich badania. Jednym z elementów tej części pracy był także podstawowy opis kinetyki reakcji chemicznych w fazie stałej w tym charakterystyka metod izokonwersyjnych pozwalających na wyznaczenie energii aktywacji, a w kolejnym kroku pozostałych parametrów kinetycznych tzw. *kinetic triplet*.

Zakres prac w ramach części badawczej rozprawy obejmował trzy etapy. W pierwszym etapie przeprowadzono kompleksową charakterystykę fizykochemiczną polihalitu oraz gipsów celem oceny zawartości składników pokarmowych i zanieczyszczeń w tych surowcach zgodnie z rozporządzeniem nawozowym oraz weryfikacji możliwości ich wykorzystania w preparatyce mieszanek nawozowych na bazie AN.

Zarówno polihalit, jak i gipsy z odsiarczania, okazały się surowcami o niewielkiej ilości zanieczyszczeń w tym metali ciężkich wykazującymi wysoki potencjał zastosowania w preparatach nawozowych. W kolejnym etapie badań skupiono się na usuwaniu chlorków w przypadku polihalitu, a w przypadku gipsów na ich częściowym odwodnieniu tj. modyfikacjach surowców w kierunku poprawy ich właściwości fizykochemicznych. Wykorzystując tak zmodyfikowane surowce spreparowano mieszanki nawozowe na bazie AN o zróżnicowanym w zakresie 5-20 % wag. udziale polihalitu lub częściowo odwodnionego gipsu.

Dla układu AN z 20% wag. polihalitu przeprowadzono serię testów termogravimetrycznych w aspekcie określenia wpływu domieszki na kinetykę przemian AN. Wyznaczono *kinetic triplet* tj. zależność energii aktywacji E_a od stopnia przemiany (α), czynnik przedeksponencjalny (A) oraz funkcję odpowiadającą modelowi $f(\alpha)$ biegnących reakcji. Porównawcza analiza tych parametrów dla AN i układu AN z polihalitem świadczy o inhibitującym działaniu polihalitu na

reaktywność AN. Wyniki kompleksowych badań wskazują na inhibitujący lub neutralny wpływ obydwu dodatków na rozkład termiczny azotanu(V) amonu. Najkorzystniejszy wpływ na rozkład AN okazał się dodatek 20% wag. polihalitu. Domieszkowanie AN częściowo odwodnionym gipsem w zakresie 10-20% wag. także wykazuje pozytywny wpływ na przebieg przemian termicznych.

W ostatnim etapie preparaty nawozowe na bazie stopu AN i dodatków poddano badaniom wpływu polihalitu lub częściowo odwodnionego gipsu na właściwości użytkowe. Wykazano, że oba dodatki - polihalit oraz częściowo odwodniony gips - w sposób pozytywny wpływają na właściwości użytkowe nawozów, tj. wytrzymałość, higroskopijność czy pH.

Reasumując, w świetle przeprowadzonych badań zarówno polihalit jak i częściowo odwodniony gips rokują praktycznymi zastosowaniami w przemyśle nawozowym.

22.2. Streszczenie w języku angielskim

As part of a doctoral dissertation, the impact of two additives (polyhalite and desulfurisation gypsum) at various concentrations and under different measurement conditions (free and limited mass transfer with the environment) on the safety of handling ammonium nitrate (AN) fertilizer preparations was assessed using various thermal analysis methods. The effect of the additives on the stability, phase transitions and decomposition of AN, as well as the functional properties of the fertilizer preparations, was evaluated.

The literature section provides an introduction to the subject of the research. It discusses the importance of fertilizer nutrients and the structure of mineral fertilizer consumption in Poland. Particular attention is paid to the most in-demand fertilizers, including ammonium nitrate and fertilizers based on it. Pure ammonium nitrate (AN) is considered a weakly explosive compound. However, the risk of explosion increases significantly when AN is subjected to simple technological processes, additives are used, or it becomes contaminated. It exhibits strong oxidising and explosive properties at elevated temperatures, and the spontaneous, uncontrolled decomposition of ammonium nitrate is an extremely dangerous process, as evidenced by the course and effects of numerous disasters and accidents. Due to these properties, the production, transport and storage of fertilizers containing ammonium nitrate pose a safety risk. The presence of many substances in the NH_4NO_3 system may pose a threat to process safety. The focus of the research was the doping of ammonium nitrate with two new additives: polyhalite and desulfurisation gypsum. Their properties are described in detail in the literature section. The thermal analysis methods used to study these substances were also discussed in detail. This section also included a basic description of the kinetics of chemical reactions in the solid phase, including isoconversion methods for determining activation energy and other kinetic parameters, known as the 'kinetic triplet'.

The research component of the dissertation comprised three stages. The first stage involved carrying out a thorough physicochemical analysis of polyhalite and gypsum, in order to evaluate the nutrient and contaminant content of these raw materials in accordance with the Fertilizer Regulations, and to ascertain their suitability for use in the production of AN-based fertilizer blends.

Both the polyhalite and the gypsum obtained from desulfurisation were found to be raw materials with low levels of impurities, including heavy metals, and to have high potential for use in fertilizer formulations. The next stage of the research project involved removing

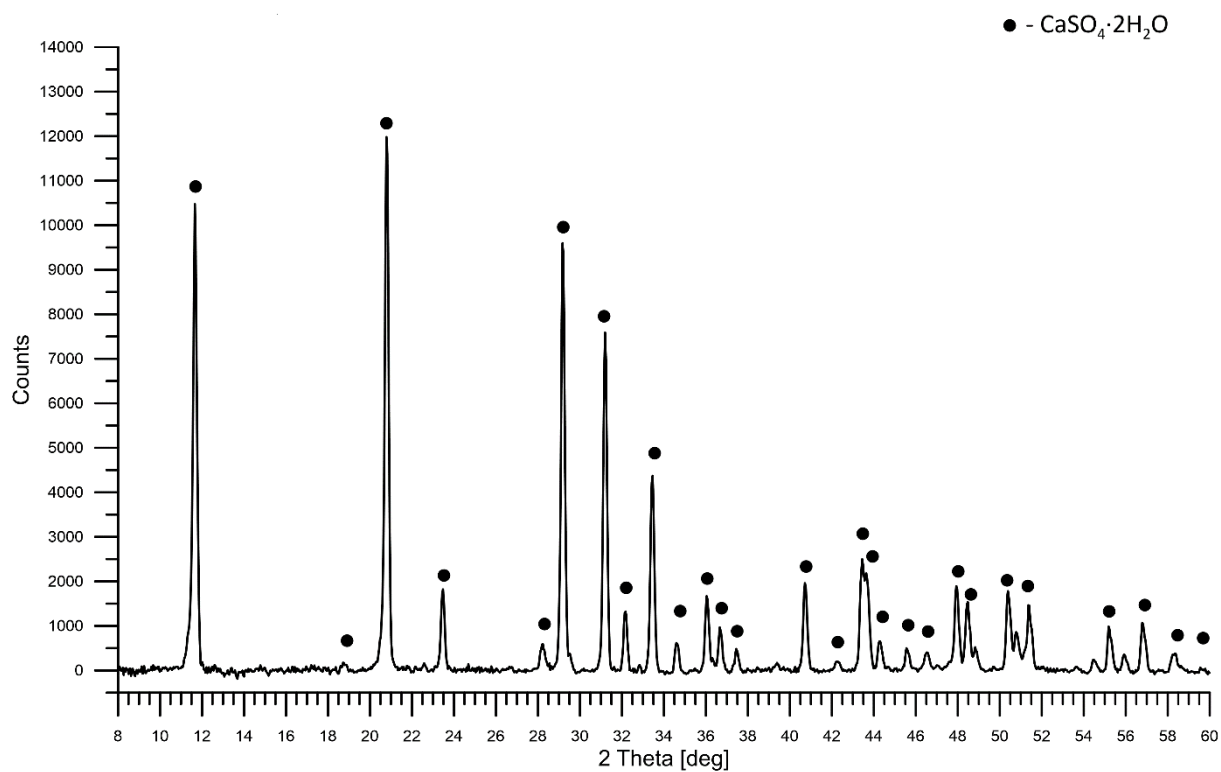
chloride from polyhalite and partially dehydrating gypsum, i.e. modifying the raw materials to improve their physicochemical properties. AN-based fertilizer mixtures were then prepared using these modified raw materials, with a percentage of polyhalite or partially dehydrated gypsum ranging from 5 to 20% by weight.

A series of thermogravimetric tests were conducted on the AN system with 20 wt.% polyhalite to determine the effect of the admixture on the kinetics of AN transformations. The *kinetic triplet* — the dependence of the activation energy (E_a) on the degree of transformation (α), the pre-exponential factor (A), and the function corresponding to the $f(\alpha)$ model of ongoing reactions — was determined. Comparative analysis of these parameters for AN and the AN-polyhalite system indicates an inhibitory effect of polyhalite on AN reactivity. Overall, the results of the comprehensive studies suggest that both additives have an inhibitory or neutral effect on the thermal decomposition of ammonium nitrate. Adding 20 wt.% polyhalite was found to have the most beneficial effect on AN decomposition. Doping AN with 10–20 wt.% partially dehydrated gypsum also demonstrated a positive effect on the course of thermal transformations.

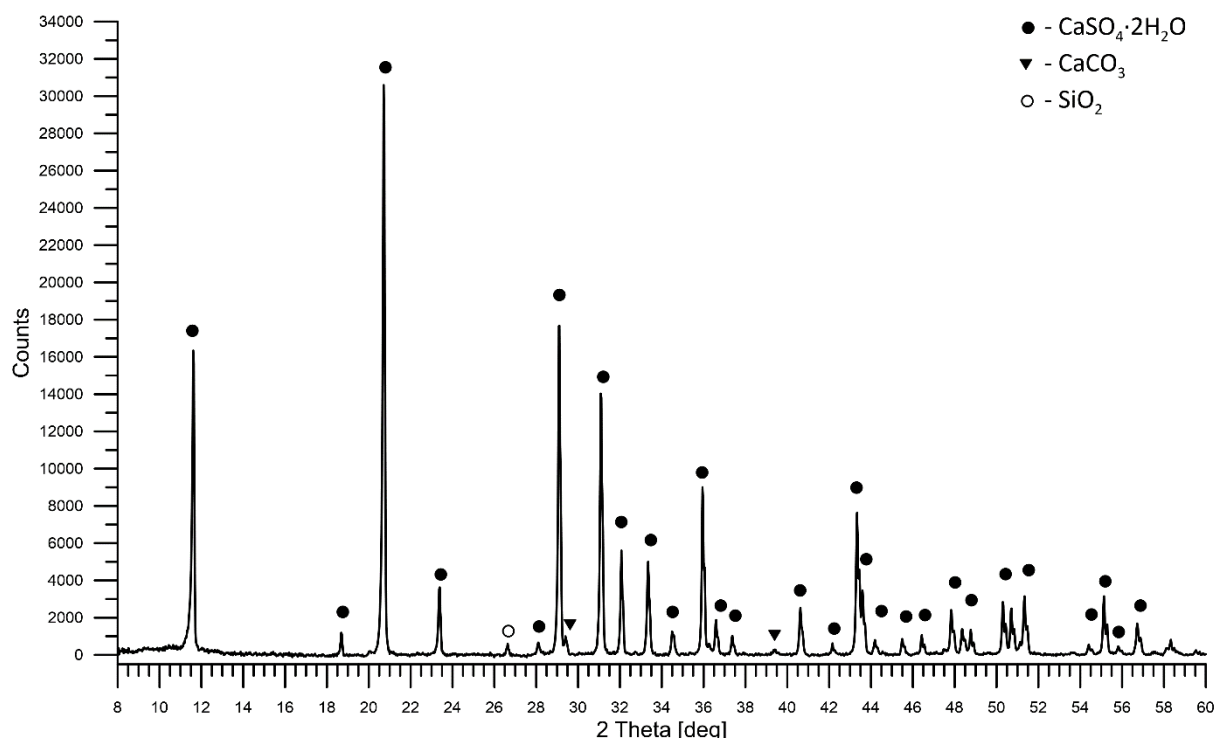
In the final stage, the effect of polyhalite or partially dehydrated gypsum on the functional properties of fertilizer formulations based on the AN alloy and additives was tested. It was demonstrated that both additives positively impacted the fertilizers' functional properties, such as strength, hygroscopicity and pH.

In summary, the research conducted suggests that both polyhalite and partially dehydrated gypsum have potential applications in the fertilizer industry.

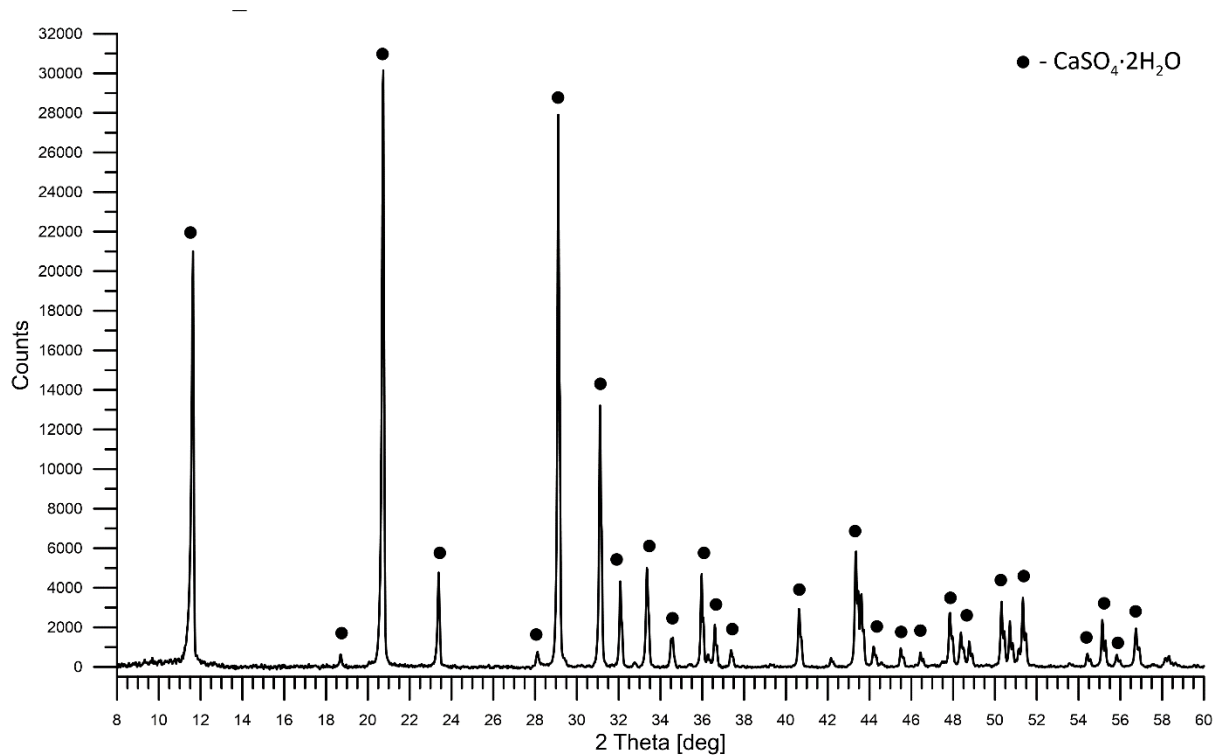
22.3. Analiza XRPD gipsów z odsiarczania i surowców na bazie CaSO_4



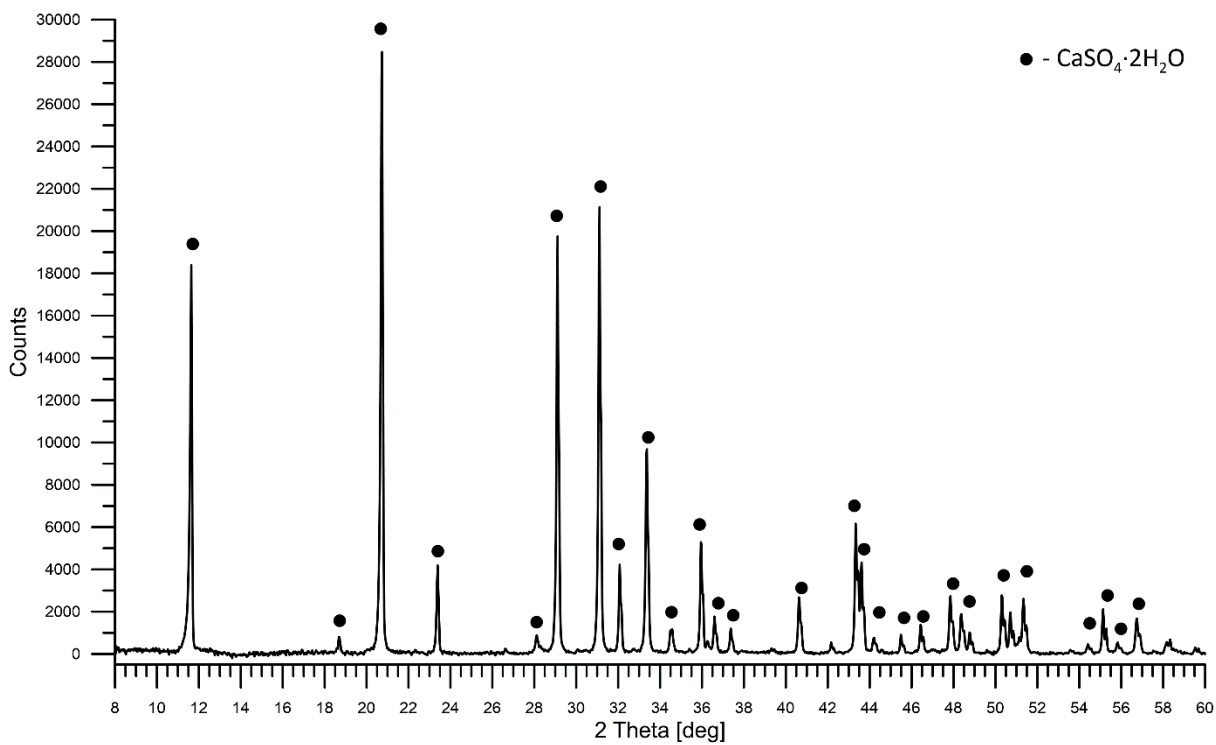
Rysunek I. 1. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Koźienic.



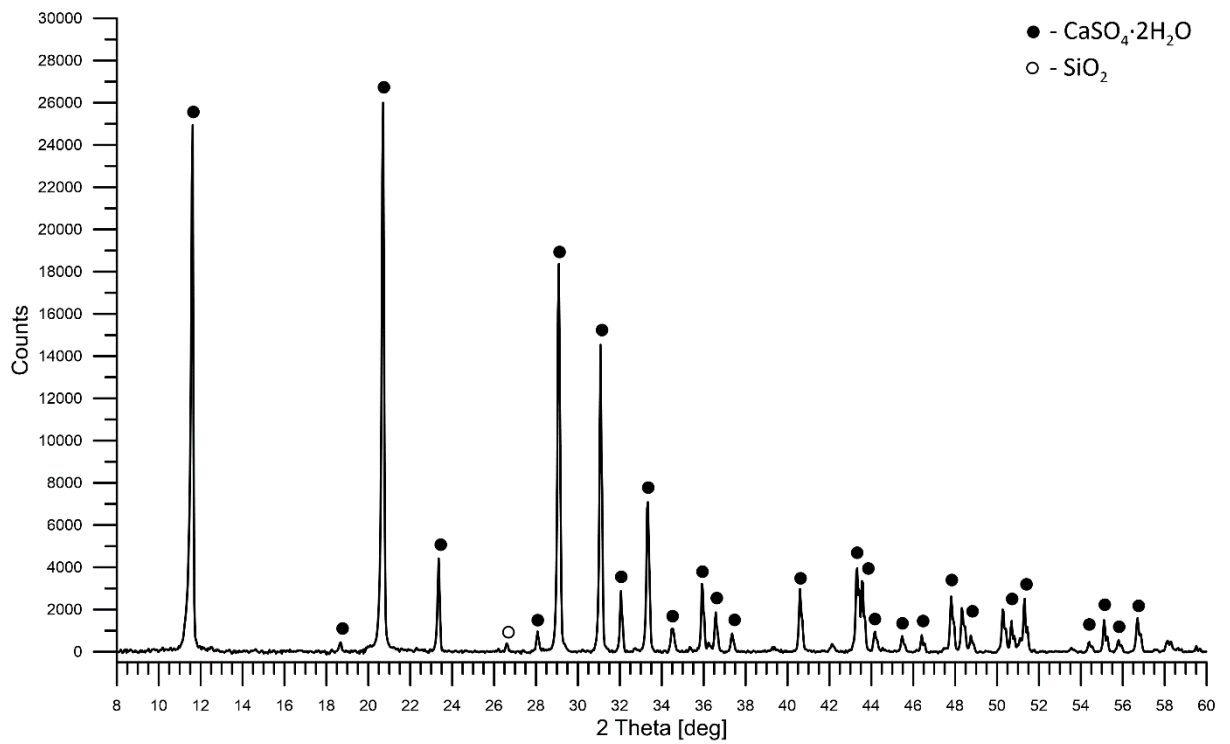
Rysunek I. 2. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Połańca.



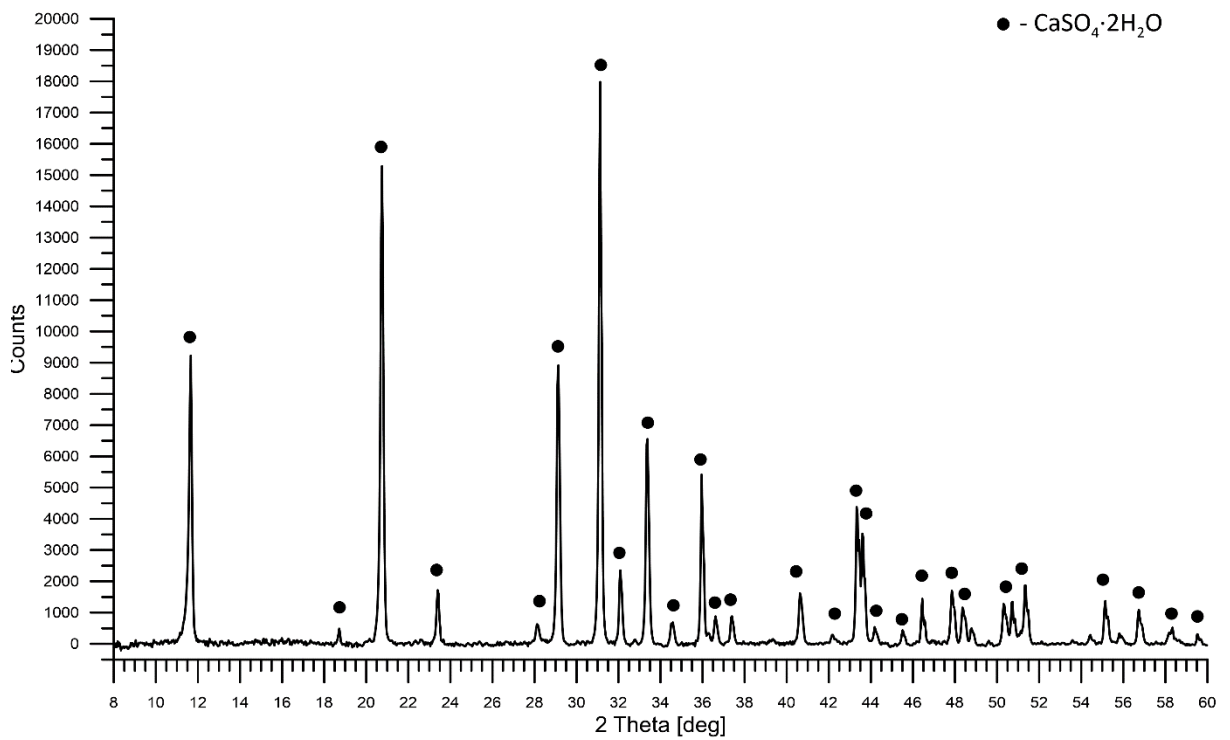
Rysunek I. 3. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Dolnej Odry.



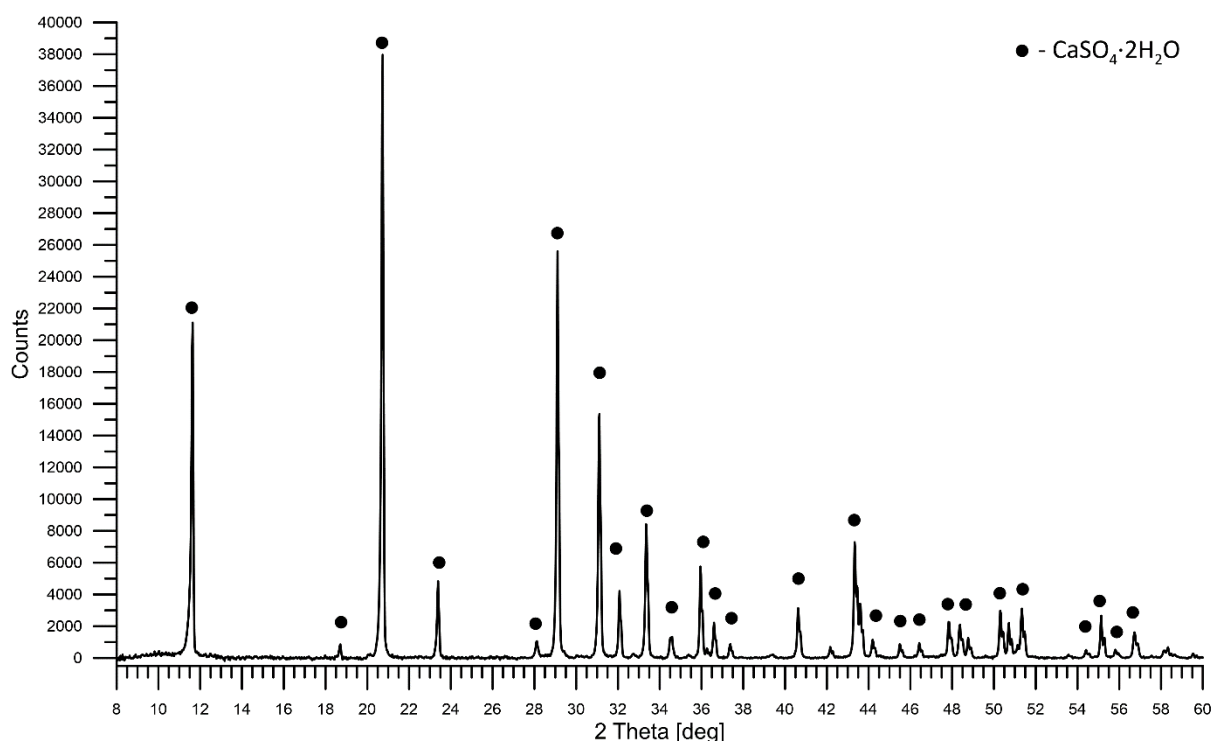
Rysunek I. 4. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Opola.



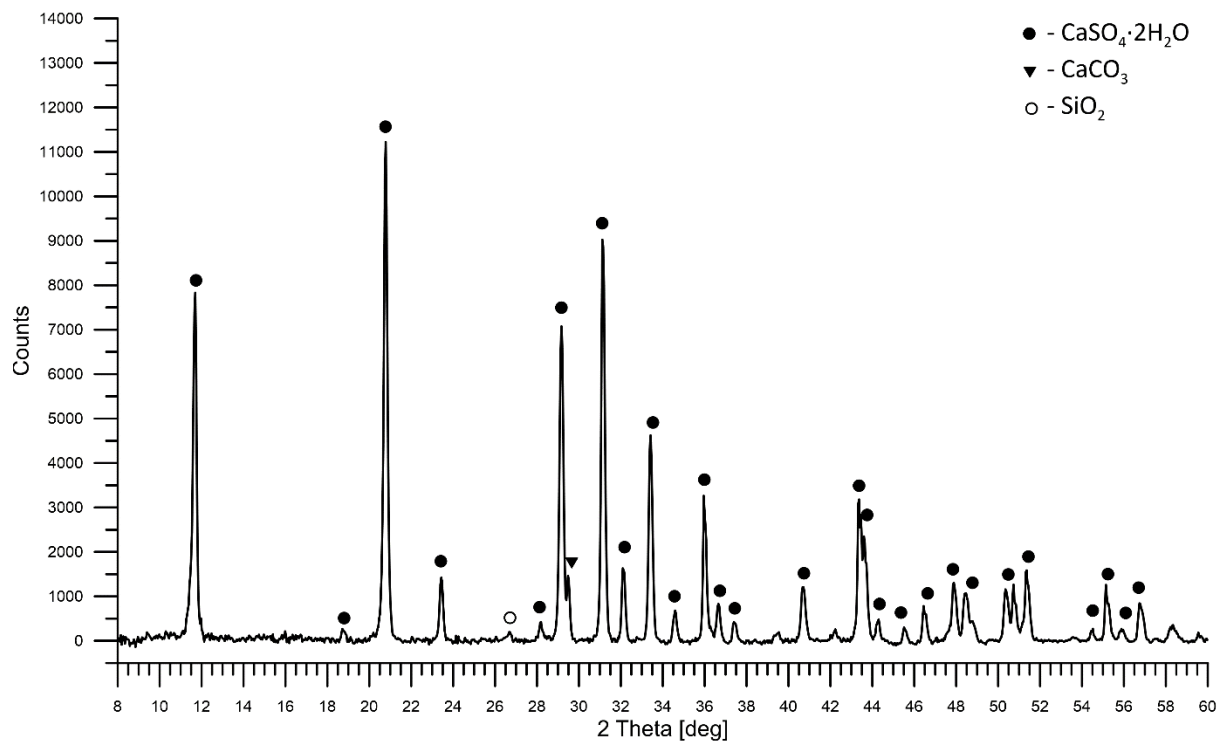
Rysunek I. 5. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Turowa.



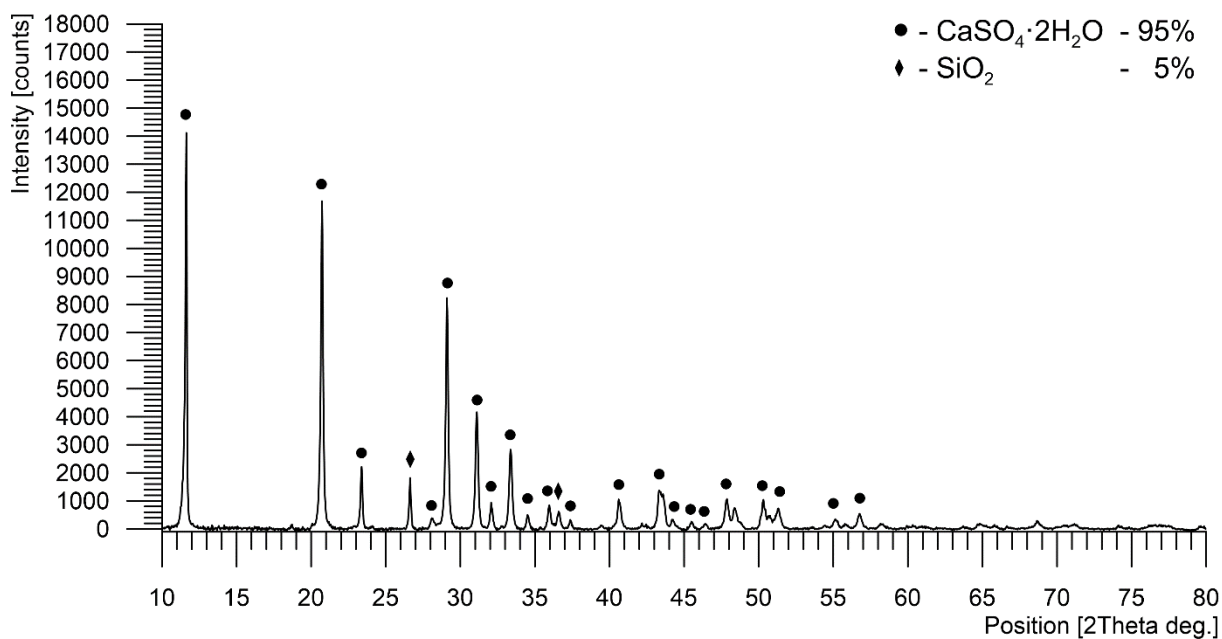
Rysunek I. 6. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Siekierki.



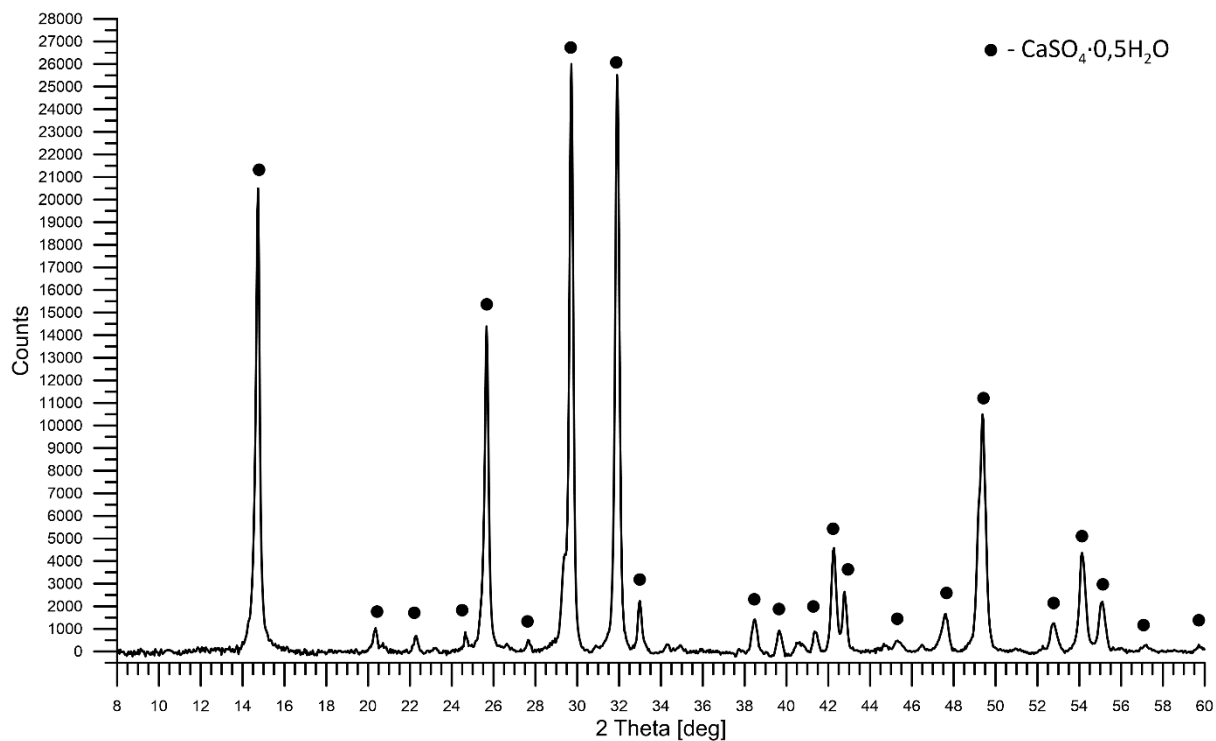
Rysunek I. 7. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Rybnika.



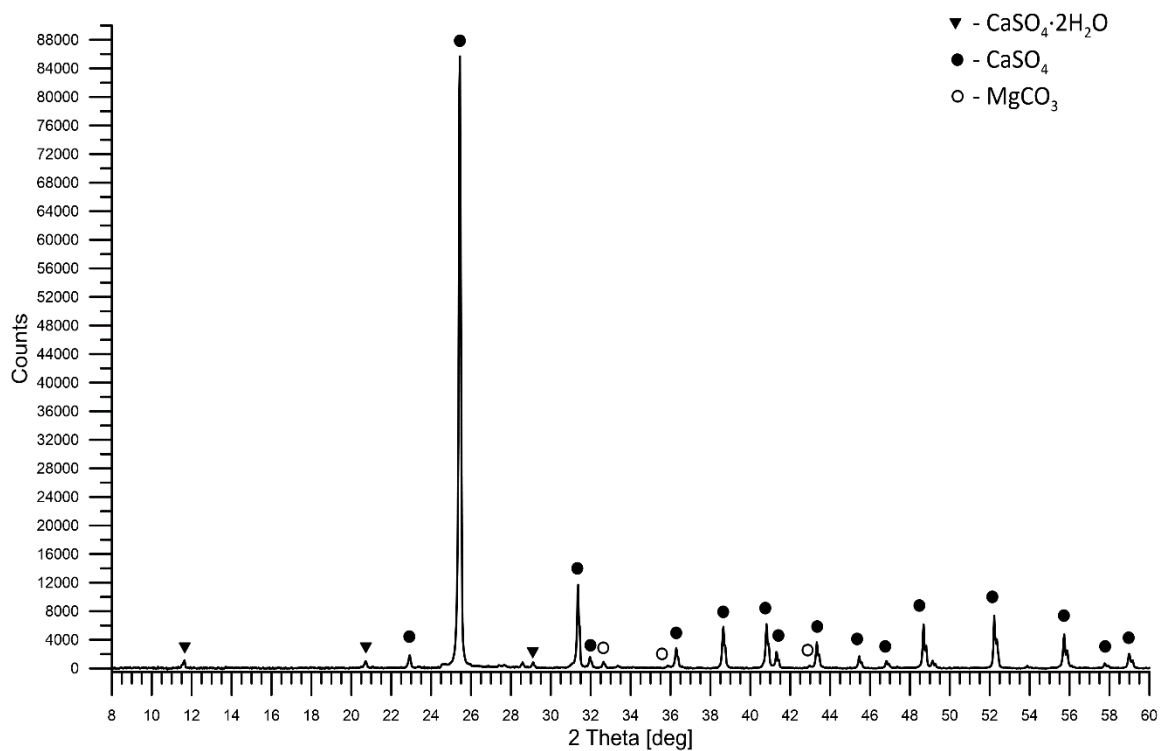
Rysunek I. 8. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Bełchatowa.



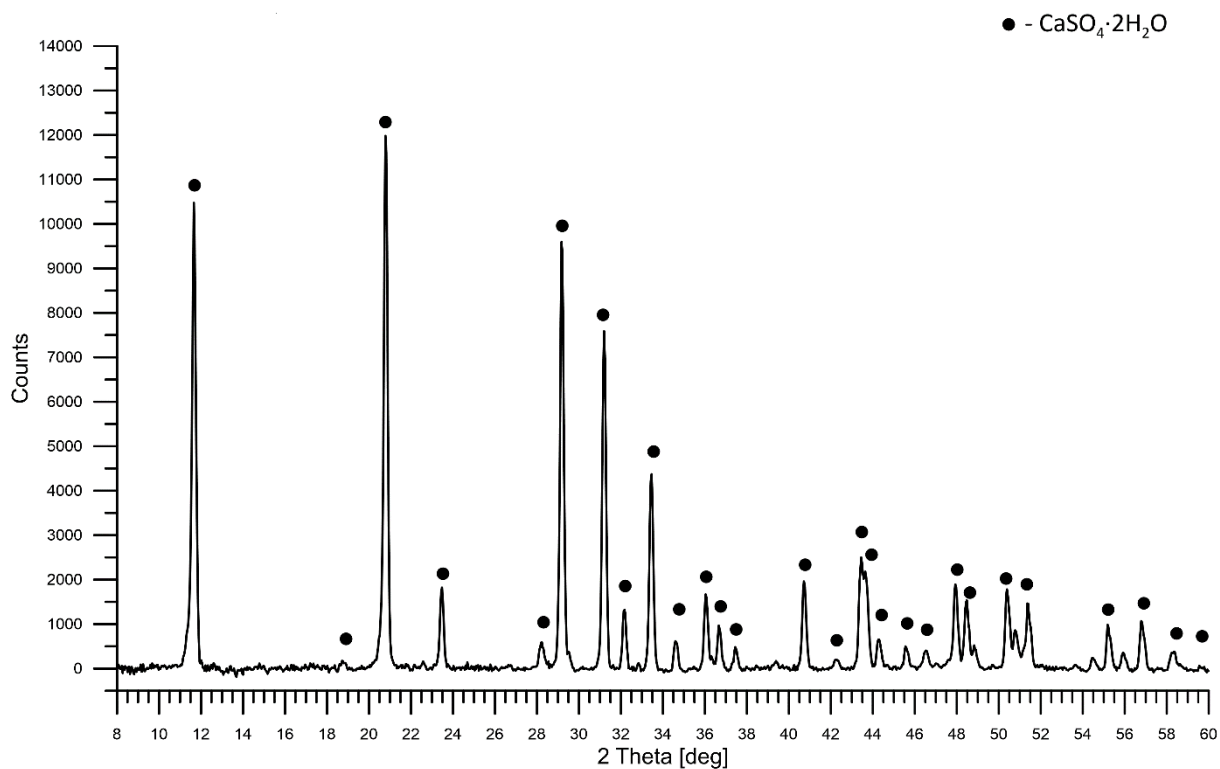
Rysunek I. 9. Wynik analizy XRPD próbki fosfogipsu z Polic.



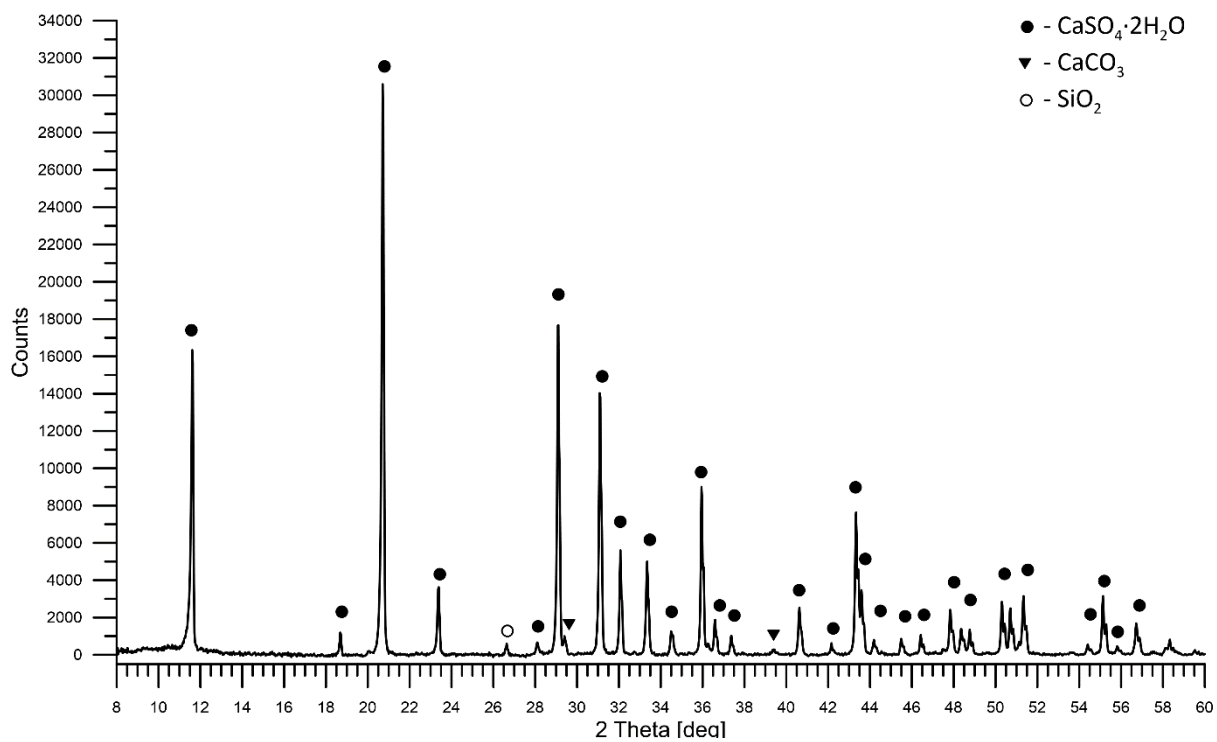
Rysunek I. 10. Wynik analizy XRD gipsu z Doliny Nidy.



Rysunek I. 11. Wynik analizy XRPD próbki mączki anhydrytowej.

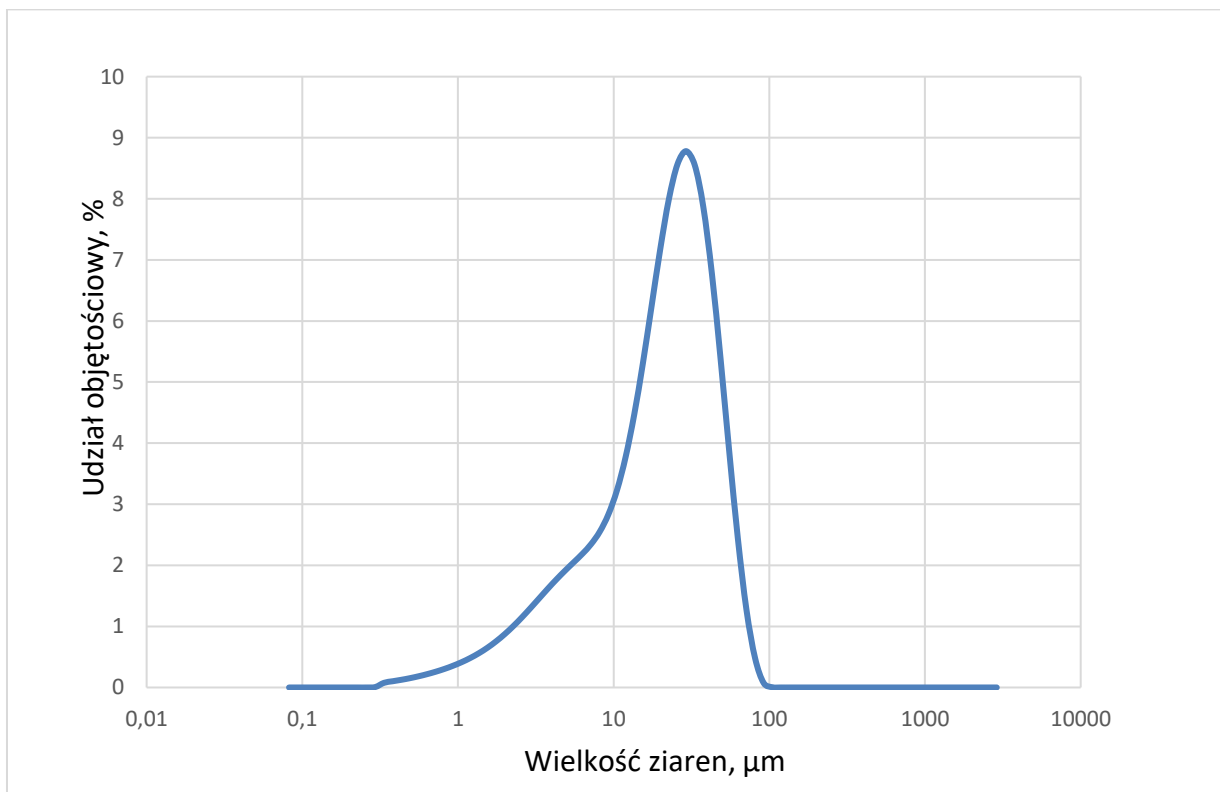


Rysunek I. 12. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Kozienc.

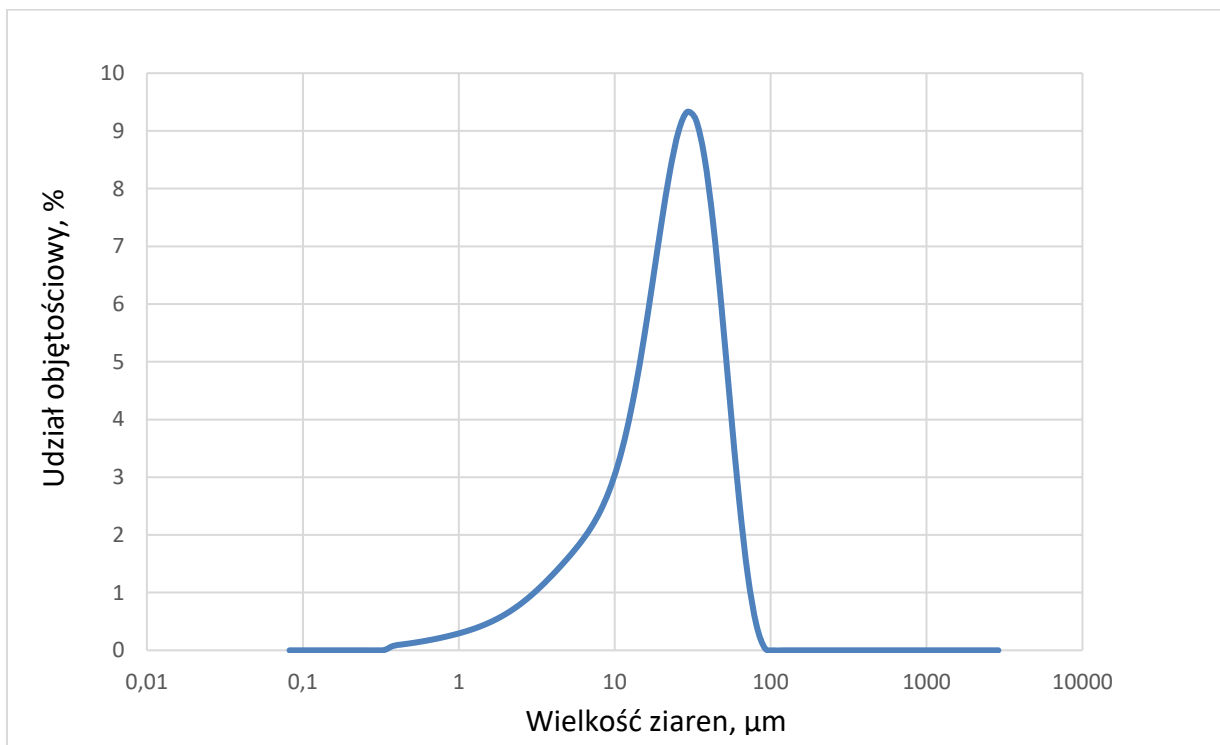


Rysunek I. 13. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Połańca.

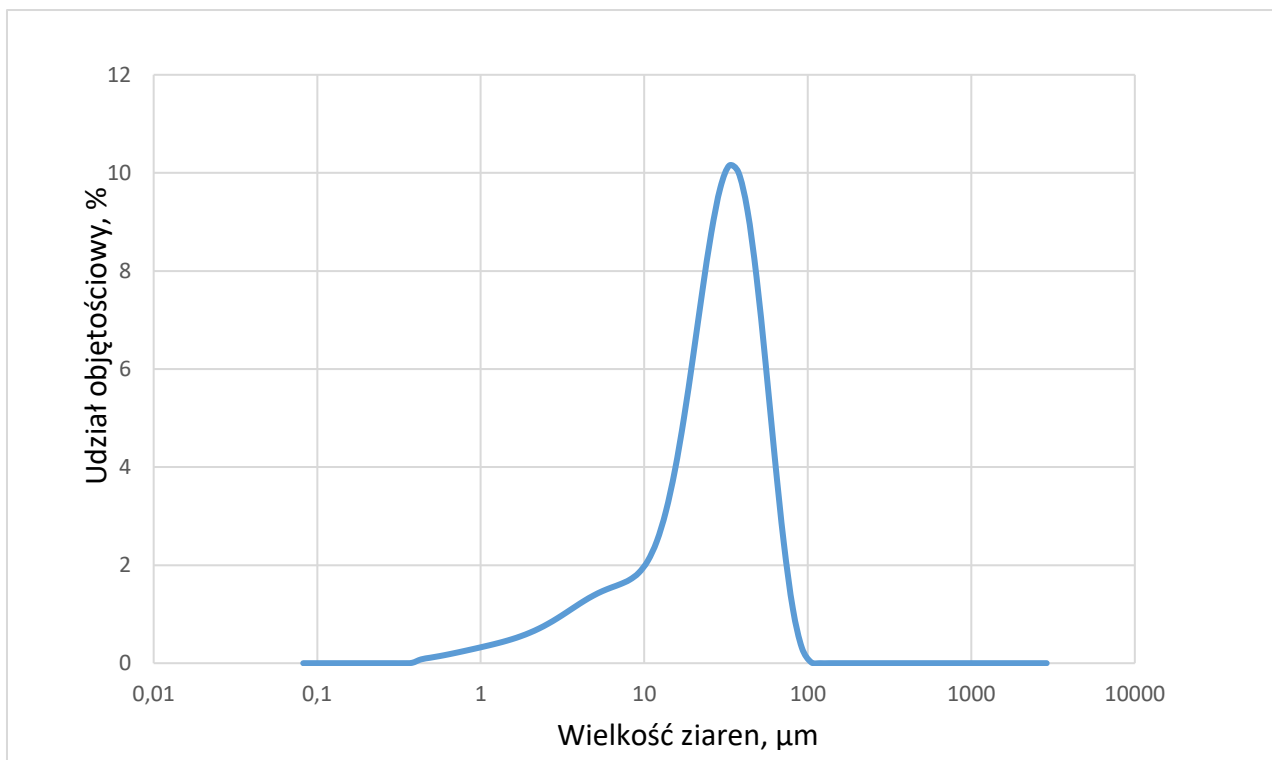
22.4. Rozkład wielkości ziaren w gipsach z odsiarczania spalin i surowcach na bazie CaSO_4



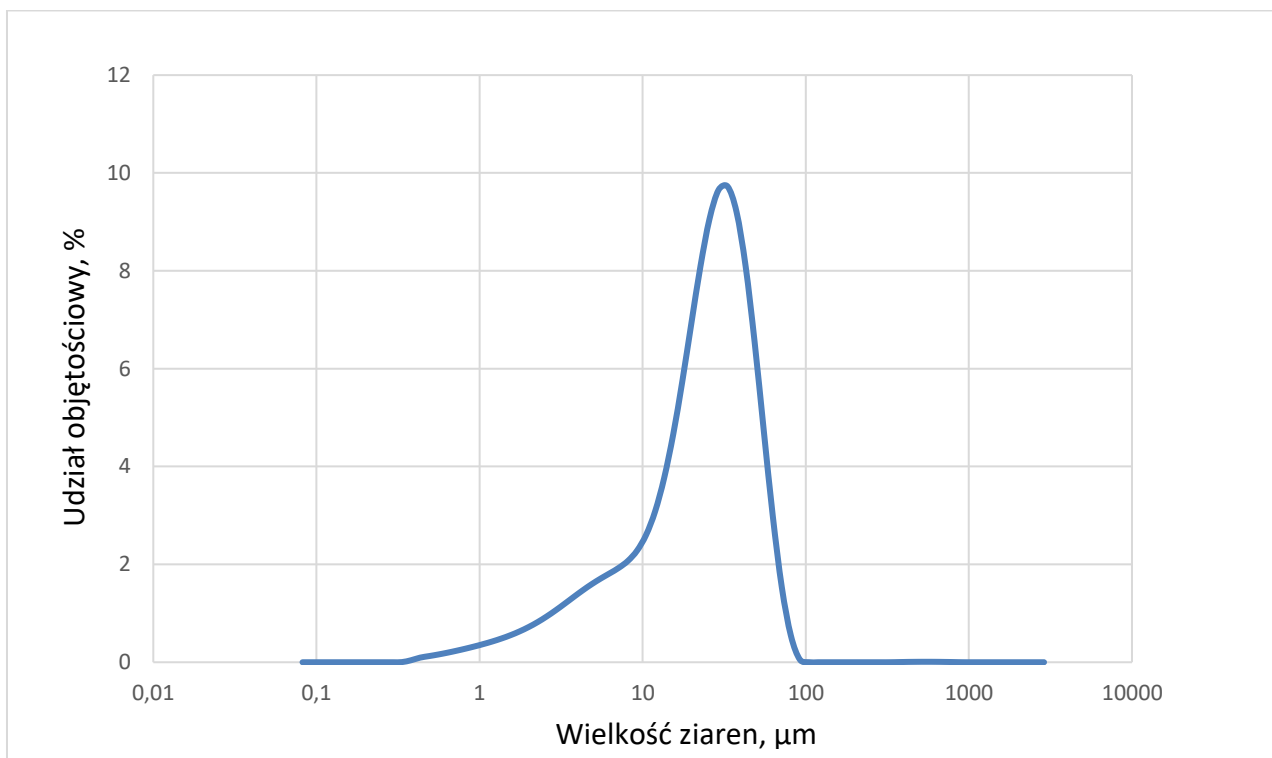
Rysunek II. 1. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Kozienic.



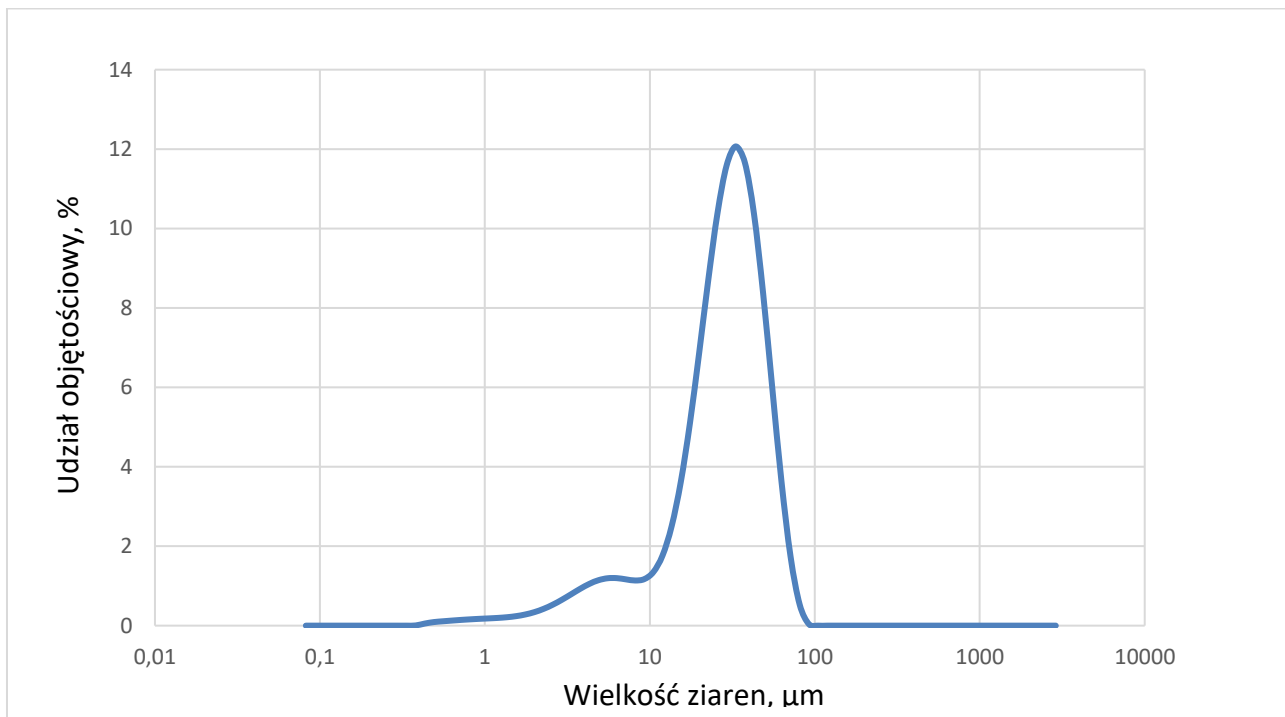
Rysunek II. 2. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Połańca.



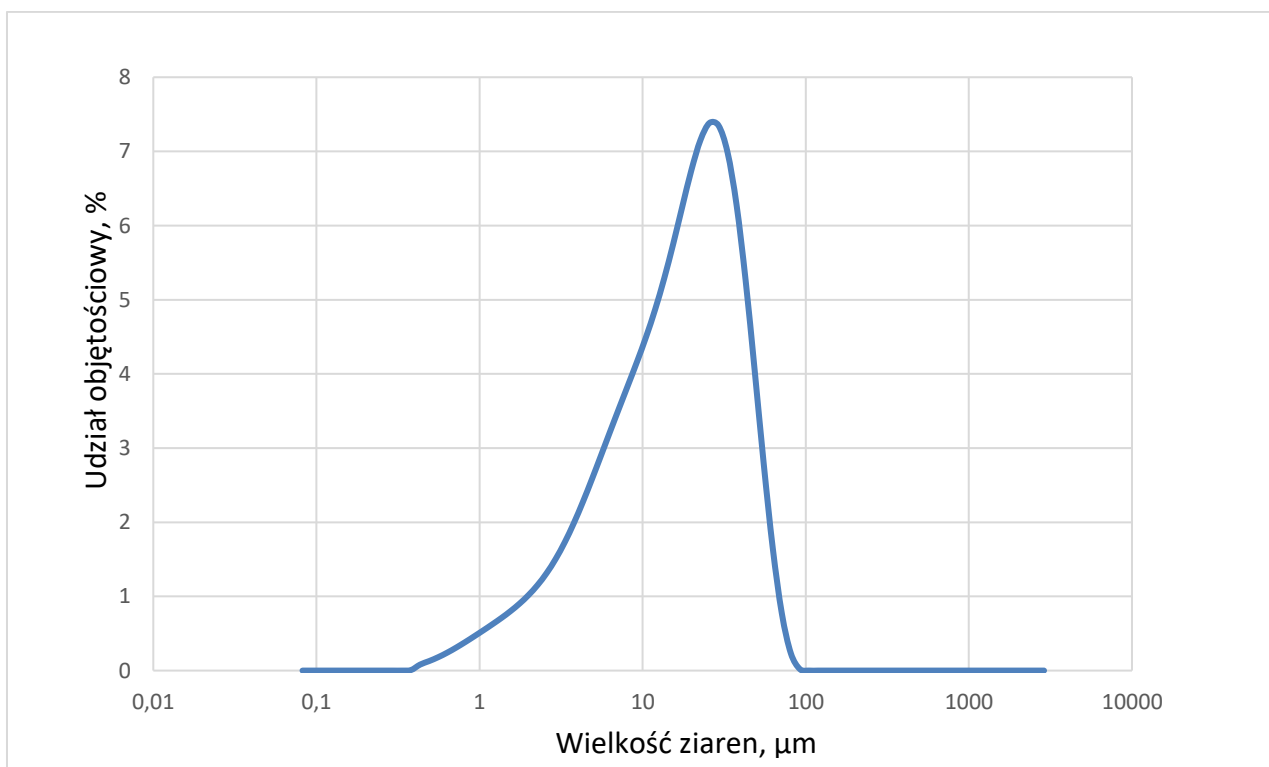
Rysunek II. 3. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Dolnej Odry.



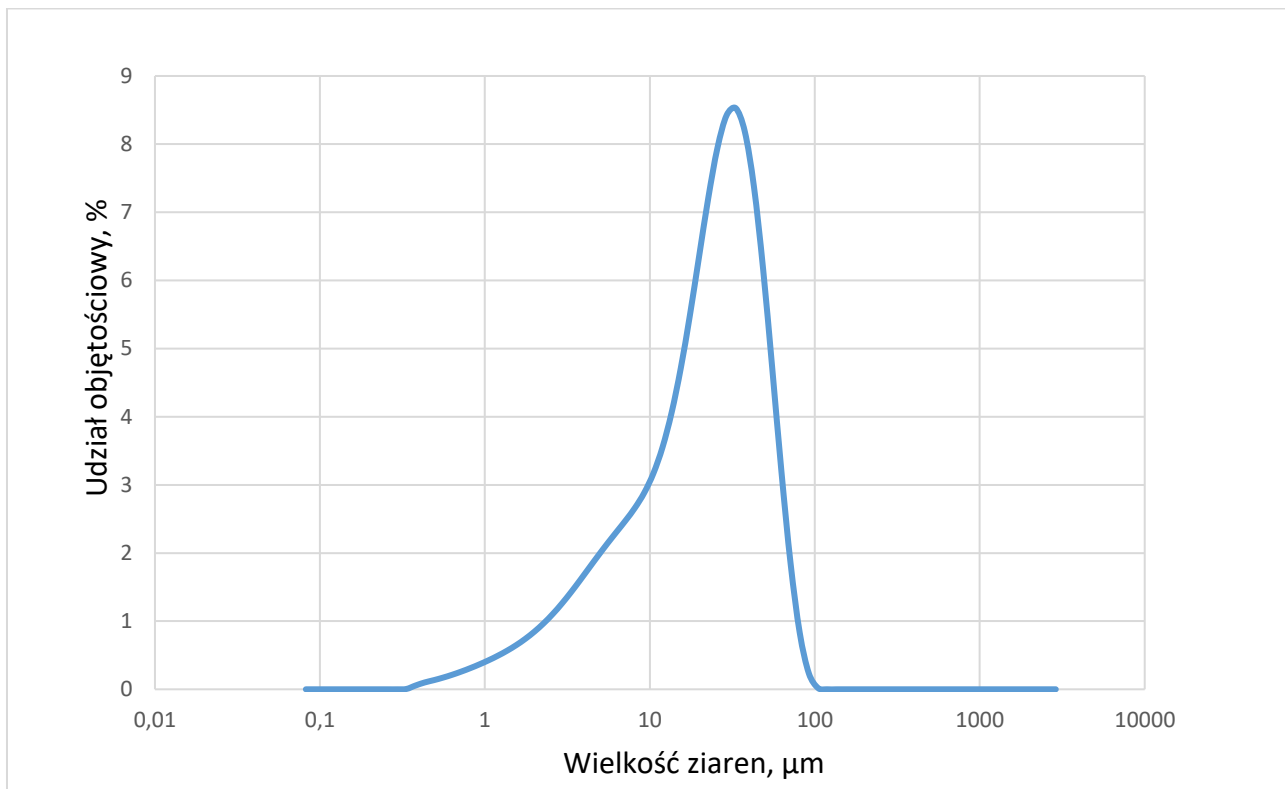
Rysunek II. 4. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Opola.



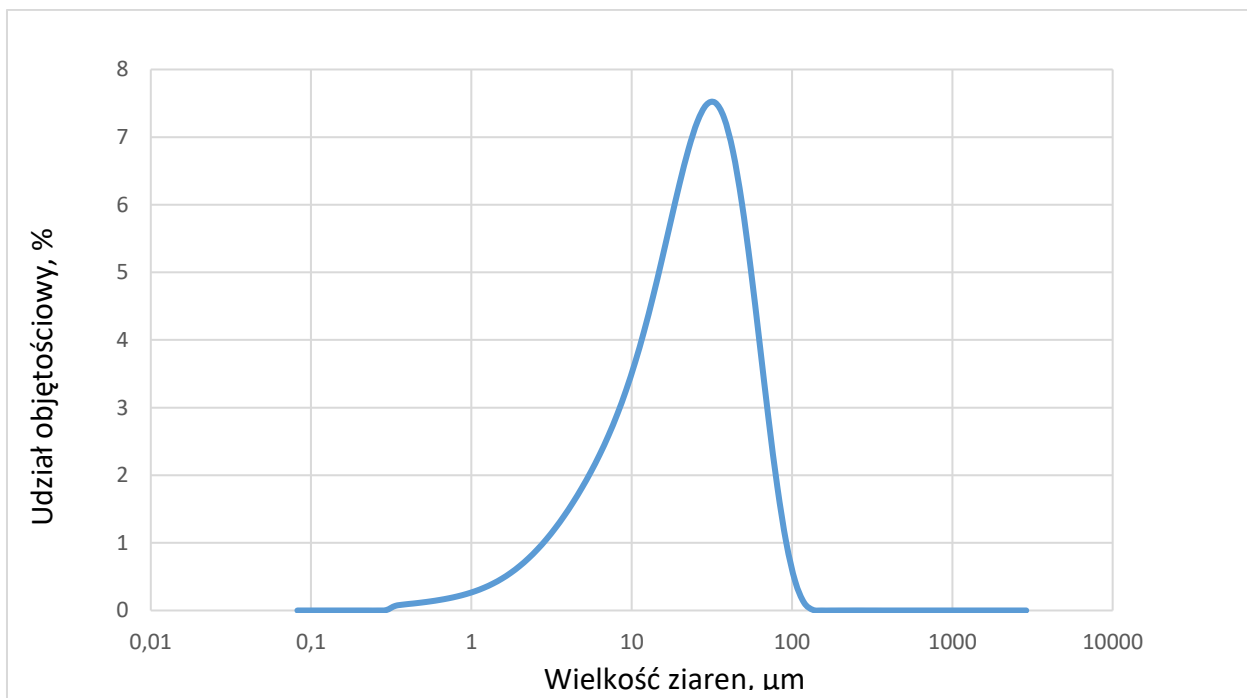
Rysunek II. 5. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Turowa.



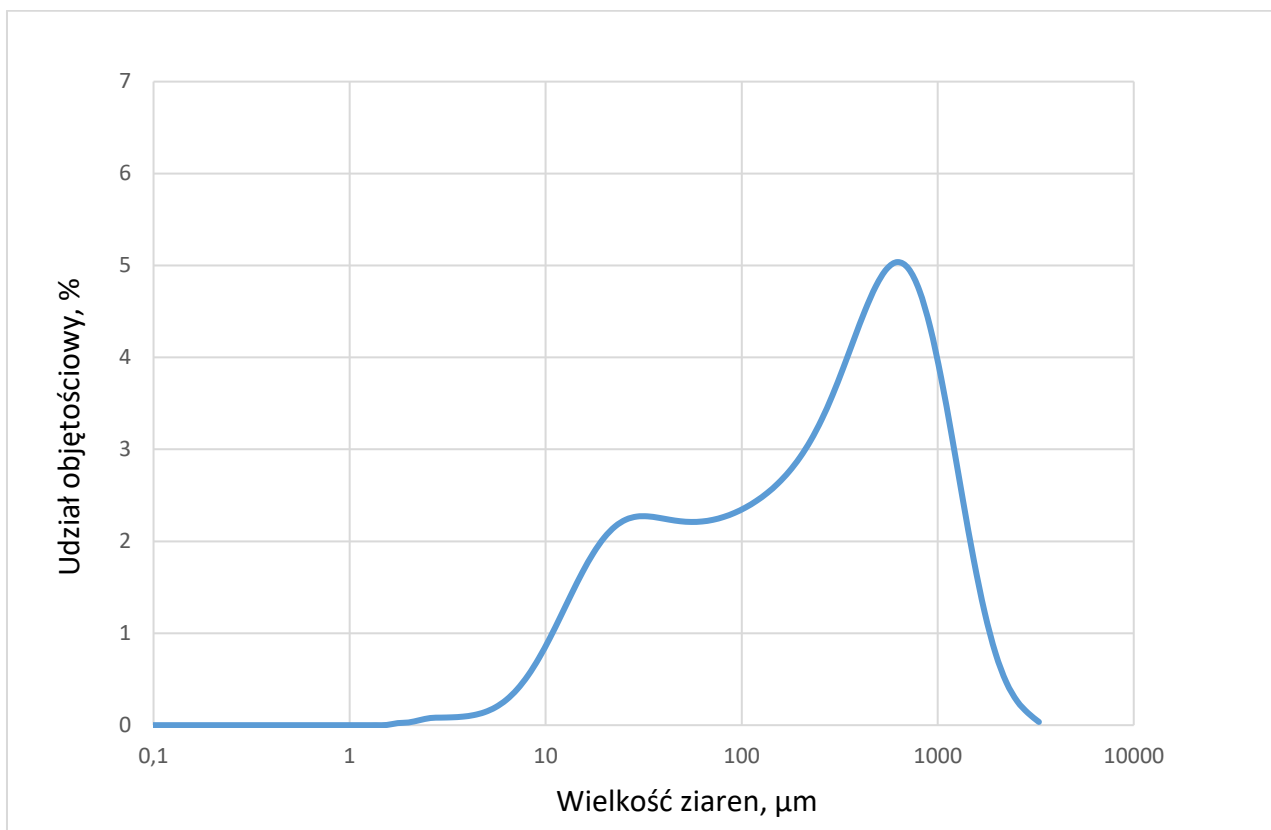
Rysunek II. 6. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Siekierok.



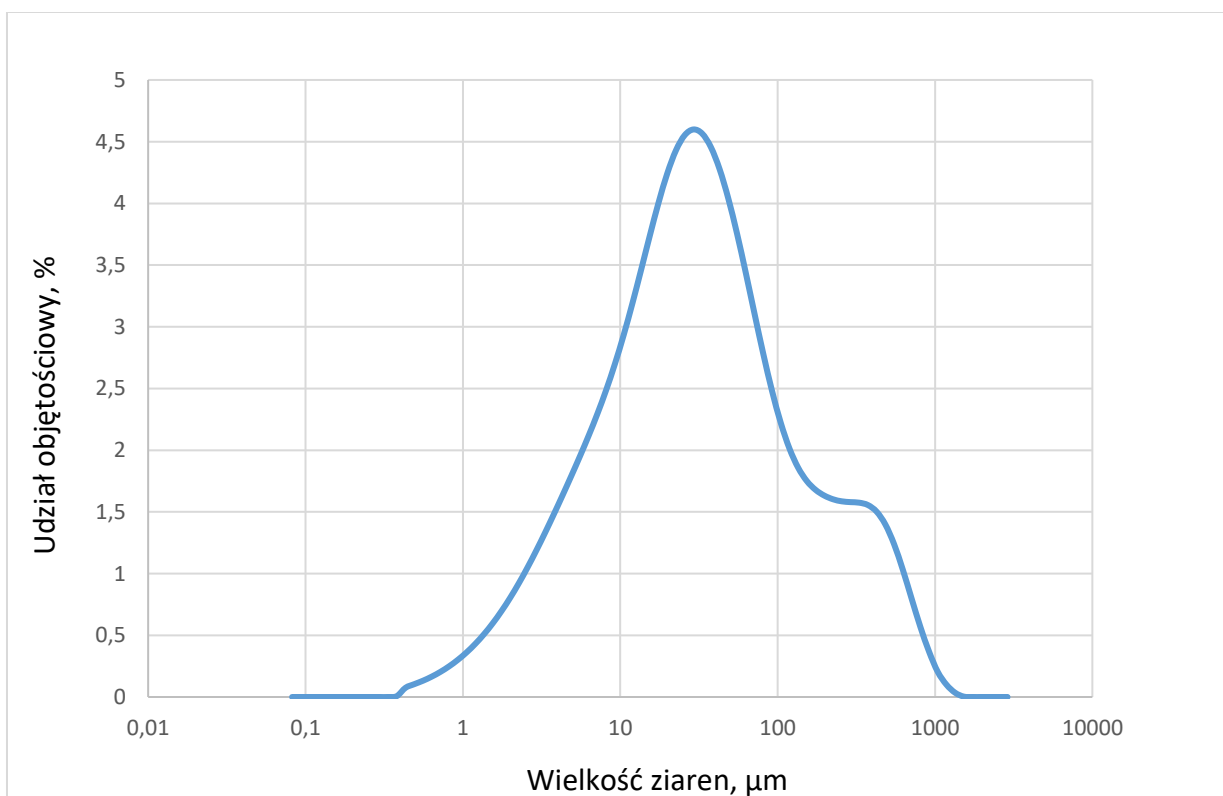
Rysunek II. 7. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Rybnika.



Rysunek II. 8. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Bełchatowa.



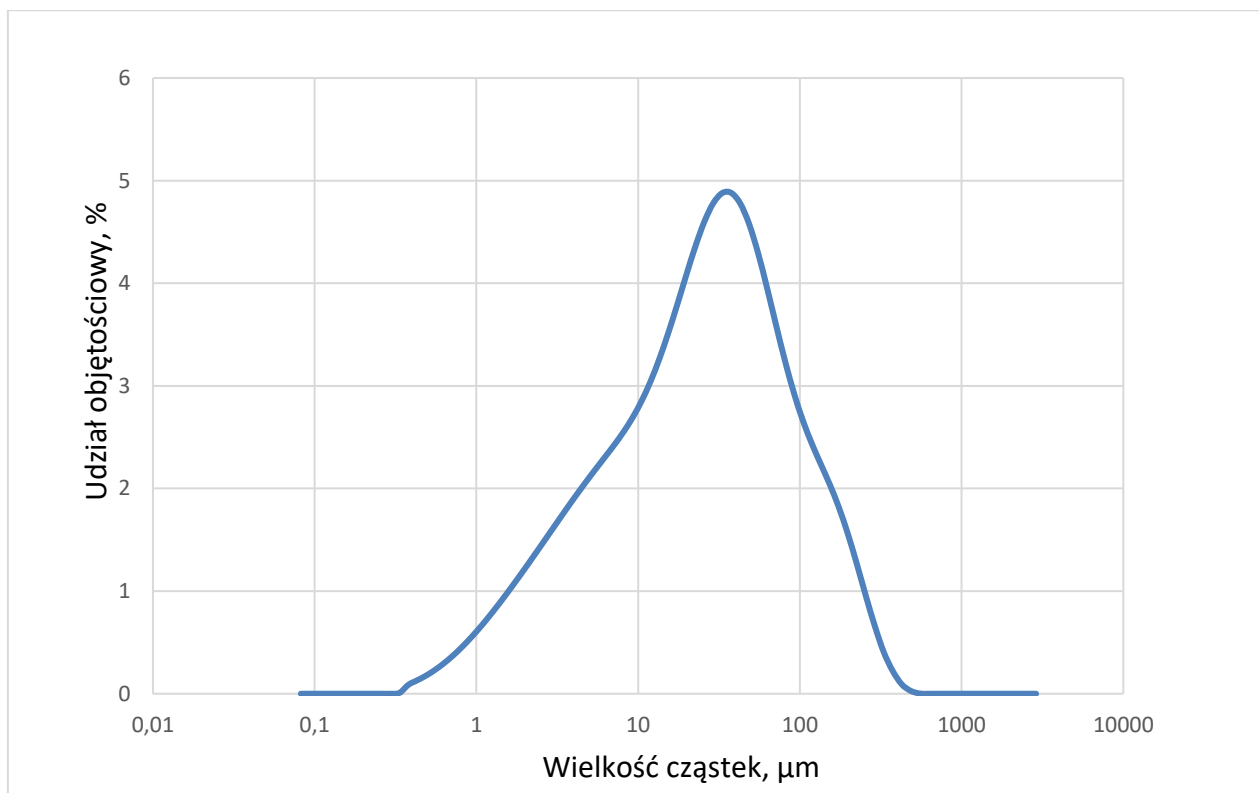
Rysunek II. 9. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu Leszcze.



Rysunek II. 10. Rozkład wielkości ziaren w próbce fosfogipsu.



Rysunek II. 11. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Doliny Nidy.



Rysunek II. 12. Rozkład wielkości ziaren w próbce anhydrytu.

22.5. Dorobek naukowy doktoranta

I. Dorobek naukowy doktoranta związany z doktoratem

Publikacje, w których opublikowano część wyników rozprawy doktorskiej

1. **Myka A.**, Łyszczek R., Bińczak A.: Evaluation of the influence of purified polyhalite additive on the thermal decomposition of ammonium nitrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2025, <https://doi.org/10.1007/s10973-025-14415-1> (IF 3,1 ; 100 pkt MEiN).
2. **Myka A.**, Łyszczek Ł., Zdunek A., Rusek P.: Thermal analysis of materials based on calcium sulphate derived from various sources. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2022;147:9923–9934, <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11319-2> (IF 4,4 ; 100 pkt MEiN).
3. **Myka A.**, Zdunek A., Rusek P.: Thermal analysis methods and their application in studies of the effect of additives on the thermal decomposition of ammonium nitrate. *Przemysł Chemiczny* 2022;101:458–464, <https://doi.org/10.15199/62.2022.7.2> (IF 0,5 ; 70 pkt MEiN).

Monografie naukowe wydane przez wydawnictwa zamieszczone w wykazie wydawnictw, redakcje naukowe takich monografii i autorstwo rozdziałów w takich monografiach (komunikat MEiN z dnia 22 lipca 2021)

1. **Myka A.**, Łyszczek R., Bińczak A.: Evaluation of the effect of the addition of calcium sulphate based waste materials on the thermal decomposition of ammonium nitrate [w:] *Science and industry – challenges and opportunities*, UMCS, Lublin 2025, s.219-222, ISBN: 978-83-227-9909-3.
2. **Myka A.**, Bińczak A., Łyszczek R.: Evaluation of the influence of selected factors on the efficiency of chloride removal from polyhalite [w:] *Science and industry – challenges and opportunities*, UMCS, Lublin 2025, s.223-226, ISBN: 978-83-227-9909-3.
3. Bińczak A., **Myka A.**, Łyszczek R.: Evaluation of the functional properties of ammonium nitrate fertilizers with addition of polyhalite [w:] *Science and industry – challenges and opportunities*, UMCS, Lublin 2025, s.227-230, ISBN: 978-83-227-9909-3.

4. **Myka A.**, Łyszczek R., Bińczak A.: Polyhalite: what kind of fertilizer is it? [w:] Hubicki Zbigniew (red.), Science and industry – challenges and opportunities, UMCS, Lublin 2024, s.244-247, ISBN: 978-83-227-9805-8S, Lublin 2025, s.227-230, ISBN: 978-83-227-9909-3.
5. **Myka A.**, Łyszczek R., Borowik M., Rusek P.: Analiza składu fazowego i stabilności termicznej czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia [w:] Hubicki Zbigniew (red.), Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, UMCS, Lublin 2022, s.120-123, ISBN: 978-83-227-9602-3.

Referaty i komunikaty

1. **Myka A.**, Łyszczek R., Bińczak A.: Thermal decomposition of ammonium nitrate in the presence of modified polyhalite, Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry and Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis CEEC-TAC8, 16-19 September 2025, Mostar, Bosnia and Herzegovina.
2. **Myka A.**, Łyszczek R., Bińczak A.: Evaluation of the effect of the addition of calcium sulphate based waste materials on the thermal decomposition of ammonium nitrate, Science and industry – challenges and opportunities, Lublin, 24-26.06.2025.
3. **Myka A.**, Łyszczek R., Bińczak A.: Evaluation of the influence of purified polyhalite additive on the thermal decomposition of ammonium nitrate, 15th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane, 8-12.09.2024.
4. **Myka A.**, Łyszczek R., Bińczak A.: Polyhalite: what kind of fertilizer is it?, Science and industry – challenges and opportunities, Lublin 4-6.06.2024.
5. **Myka A.**, Łyszczek R., Rusek P.: Znaczenie termooanalizy w badaniach nawozów na bazie azotan(V) amonu, X Szkoła Analizy Termicznej SAT'2023, Zakopane, 20–22.09.2023.
6. **Myka A.**, Łyszczek R.: Charakterystyka fizykochemiczna oraz termooanaliza produktów ubocznych z wybranych procesów technologicznych w aspekcie możliwości wykorzystania w przemyśle nawozowym, 46. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne Chemistry for Agriculture, Karpacz, 20-23.11.2022.

Zgłoszenia patentowe

P.452 480 Bezchlorkowy wieloskładnikowy nawóz stały oraz sposób jego wytwarzania.

Postery

1. **Myka A.**, Łyszczek R.: Wykorzystanie metod analizy termicznej w badaniach produktów nawozowych uzyskanych w syntezie mechanochemicznej, Zastosowanie sprzężonych metod analizy termicznej w badaniach materiałów, Gdańsk, 15-16.02.2023.
2. **Myka A.**, Łyszczek R., Borowik M., Rusek P.: Analiza składu fazowego i stabilności termicznej czteromocznikanu siarczanu(VI) wapnia, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 28-29 czerwiec 2022.
3. **Myka A.**, Łyszczek R., Zdunek A., Rusek P.: Thermal analysis of materials based on calcium sulfate derived from various sources, 17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Zakopane, 28.08.- 02.09.2021.
4. **Myka A.**, Zdunek A., Rusek P.: Metody analizy termicznej i ich zastosowanie w badaniach wybranych produktów i surowców przemysłu nawozowego, XLV Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, 21- 24. 11.2021.

II. Dorobek naukowy doktoranta niezwiązany z doktoratem

Publikacje

1. Biskupski A., **Myka A.**, Zdunek A., Kończakowski A., Sas J.: Zagrożenie bezpieczeństwa i straty produkcyjne w procesach wytwarzania stopu azotanu(V) amonu. Cz. II. Wpływ zanieczyszczeń, Przemysł Chemiczny, t. 93, nr 7, s. 1189-1196, 2014.
2. Biskupski A., **Myka A.**, Borowik M., Malinowski P.: Ocena reaktywności wypełniaczy węglanowych stosowanych w technologii nawozów saletrzanych, Przemysł Chemiczny, t. 92, nr 7, s. 1341-1345, 2013.

3. **Myka A.**, Falewicz P., Biskupski A., Kargul E.: Ochrona inhibitorowa stali węglowej przed korozją w środowisku płynnych nawozów saletrzano-mocznikowych, *Przemysł Chemiczny*, t. 92, nr 12, s. 2220-2224, 2013.
4. Rusek P., Bielski P., Biskupski A., Igras J., **Myka A.**, Karsznia M.: Wytwarzanie nawozów płynnych w kompleksie nawozowym Grupy Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA, *Przemysł Chemiczny*, t. 92, nr 12, s. 2217-2219, 2013.
5. Schab S., Biskupski A., **Myka A.**, Dawidowicz M., Górecki H.: Ocena metod badań własności użytkowych nawozów, *Przemysł Chemiczny*, t. 92, nr 12, s. 2162-2166, 2013
6. Biskupski A., Schab S., **Myka A.**, Dawidowicz M.: Właściwości fizykochemiczne nawozów dostępnych na rynku i możliwości wytwarzania nawozów mieszanych, *Chemik. Nauka – Technika – Rynek*, t. 66, nr 5, s. 541-548, 2012.
7. **Myka A.**, Falewicz P., Biskupski A.: Ocena szybkości korozji stali węglowej oraz próba ochrony inhibitorowej w ciekłych nawozach azotowo-siarkowych, *Ochrona przed Korozją*, t. 54, nr 4-5, s. 206-209, 2011.

Monografie naukowe wydane przez wydawnictwa niezamieszczone w wykazie wydawnictw, redakcje naukowe takich monografii i autorstwo rozdziałów w takich monografiach (komunikat MNiSW z dnia 18 stycznia 2019)

1. **Myka A.**, Borowik M., Bińczak A.: Zastosowanie spektroskopii UV-VIS do oceny stopnia przereagowania mocznika i siarczanu wapnia w formę adduktu, [w:] Hubicki Zbigniew (red.) „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, UMCS, Lublin 2020, s. 508-511, ISBN: 978-83-227-9369-5, 536s.
2. **Myka A.**, Woźniak M., Rusek P., *Wykorzystanie spektrofotometrycznej metody oznaczania różnych form fosforu w analizie nawozu NPS(M) na bazie USP* (poster), VII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – Metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 10-12.06.2014, [w:] Hubicki Z. (red.): Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości (ISBN 978-83-939465-1-8 całość; 978-83-939465-2-5 t.1), UMCS, Lublin 2014, t.1, s.369-373

Patenty

1. 1.A. Biskupski, C. Możejński, M. Borowik, J. Igras, J. Sas, P. Rusek, Z. Kowalski, S. Schab, P. Malinowski, **A. Myka**, M. Dawidowicz, Z. Zdeb, P. Biskupski, A. Zdunek., Sposób wytwarzania nawozu mineralnego typu saletrosiarczanu amonu (siarczanoazotanu amonu) oraz instalacja do realizacji tego sposobu. Patent Polski PL 230651.
2. A. Biskupski, M. Borowik, M. Dawidowicz, J. Igras, Z. Kowalski, J. Kruk, P. Malinowski, C. Możejński, **A. Myka**, Piotr Rusek, J. Sas, Z. Zdeb, S. Schab, A. Zdunek, P. Bielski, A. Bolesławska, L. Schimmelpfening, M. Zatorski, J. Wielicka, „Sposób i instalacja do ciągłego wytwarzania granulowanych nawozów azotowo-fosforowych typu USP oraz produktów na ich bazie”, Patent Polski PL 403028.
3. A. Biskupski, M. Borowik, M. Dawidowicz, J. Igras, Z. Kowalski, J. Kruk, P. Malinowski, C. Możejński, **A. Myka**, Piotr Rusek, J. Sas, Z. Zdeb, S. Schab, A. Zdunek, P. Bielski, A. Bolesławska, L. Schimmelpfening, M. Zatorski, J. Wielicka, “Method for continuous manufacture of granular USP nitrogen and phosphate type fertilizers”, Patent Europejski (Niemcy, Francja, Wielka Brytania), Europejski Urząd Patentowy (EPO) EP2774907B1.

Referaty i komunikaty

1. Borowik M., Podleśna A., Schab S., Malinowski P., Rusek P., **Myka A.**, Rusek Ł.: Granulowany nawóz wolnodziałający NCaS, XII Ogólnopolskie Sympozjum Granulacja, „Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatów do granulacji”, Kazimierz Dolny, 17-19.05.2023.
2. **Myka A.**, Bogusz P., Rusek P.: Przykłady wykorzystania analizy termicznej w badaniach dla przemysłu nawozowego, IX Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 22-25.09.2019.
3. **Myka A.**, Zdunek A., Borowik M., Rusek P.: Wykorzystanie metod TG-DTA-MS do badania produktów nawozowych zawierających ortofosforan magnezowo-amonowy, II Seminarium Analizy Termicznej SeAT'2016, Zakopane, 17-20.04.2016.
4. **Myka A.**, Falewicz P., Biskupski A., Kargul E.: Ochrona inhibitorowa stali węglowej przed korozją w środowisku płynnych nawozów saletrano-mocznikowych, Konferencja Naukowo-Techniczna, „SALETRA 2013 – Postęp i bezpieczeństwo

techniczne oraz regulacje prawne dotyczące technologii wytwarzania i obrotu nawozami saletrzanymi oraz kwasem azotowym”, Puławy, 23-25.10.2013.

5. Schab S., Biskupski A., **Myka A.**, Dawidowicz M., Górecki H.: Metody badań własności użytkowych nawozów mineralnych stosowane w INS i Politechnice Wrocławskiej, Konferencja Naukowo-Techniczna SALETRA 2013 – Postęp i bezpieczeństwo techniczne oraz regulacje prawne dotyczące technologii wytwarzania i obrotu nawozami saletrzanymi oraz kwasem azotowym, Puławy, 23-25.10.2013.
6. Zdunek A., Biskupski A., Rusek P., **Myka A.**, Rymarczyk K.: Popioły ze spalania odpadów zwierzęcych (mączek mięsno-kostnych) jako alternatywne źródło fosforu dla przemysłu nawozowego – porównanie z surowcami konwencjonalnymi, IX Konferencja „Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie”, Międzyzdroje, 11-14.06.2013.
7. Bielski P., Rusek P., Miduch R., Biskupski A., Igras J., **Myka A.**, Karsznia M.: Wytwarzanie nawozów płynnych Pulaska i RSMS w kompleksie nawozowym Grupy Azoty Zakłady Azotowe Puławy S.A. (referat), Konferencja Naukowo-Techniczna SALETRA 2013 – Postęp i bezpieczeństwo techniczne oraz regulacje prawne dotyczące technologii wytwarzania i obrotu nawozami saletrzanymi oraz kwasem azotowym, Puławy, 23-25.10.2013.

Postery

1. Schab S., Rusek P., Borowik K., Rutkowska A., **Myka A.**, Bogusz P.: Wpływ nawozów mineralnych wzbogaconych mikrobiologicznie na plonowanie i efektywność wykorzystania składników pokarmowych przez rzepak ozimy, 46. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne Chemistry for Agriculture, Karpacz, 20-23.11.2022.
2. Zdunek A., **Myka A.**, Biskupski A., Rusek P., Mikos-Szymańska M.: Thermal analysis applied to evaluate safety hazards of $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ system in urea superphosphate fertilizer manufacturing process, 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane, 6-10.09.2015.
3. **Myka A.**, Woźniak M., Rusek P.: Wykorzystanie spektrofotometrycznej metody oznaczania różnych form fosforu w analizie nawozu NPS(M) na bazie USP, VII

Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – Metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 10-12.06.2014.

4. **Myka A.**, Zdunek A., Rusek P, Gluzińska J.: „Ocena składu chemicznego odpadu wiertniczego w aspekcie możliwości wykorzystania jako środka poprawiającego właściwości gleby, XXXIX Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture” Karpacz, 23 – 26. 11.2014.
5. **Myka A.**, Zdunek A., Biskupski A., Rusek P., Wykorzystanie metody TG i DTA do oceny zagrożenia bezpieczeństwa w procesie wytwarzania nawozów na bazie azotanu amonu, I Seminarium Analizy Termicznej SeAT`2014, Zakopane, 6-9.04.2014.
6. Rusek P., Biskupski A., Dawidowicz M., Zdunek A., **Myka A.**: Badania nad technologią otrzymywania nawozów zawieszonych typu NPK, PK z odpadów z produkcji Rokopoli, IX Konferencja „Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie”, Międzyzdroje, 11-14.06.2013.
7. **Myka A.**, Biskupski A., Borowik M., Malinowski P.: Ocena reaktywności wypełniaczy węglanowych stosowanych w technologii nawozów saletrzanych przy użyciu metody DTA i TG, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, 2-5.12.2012.
8. **Myka A.**, Falewicz P., Biskupski A.: „Ocena szybkości korozji stali węglowej oraz próba ochrony inhibitorowej w ciekłych nawozach – XIX Ogólnopolska Konferencja „Antykorozja. Systemy – Materiały – Powłoki” nagrodzony wyróżnieniem, Ustroń-Jaszowiec, 14-16.2010.

Spis tabel

Tabela 1. Minerale zawierające potas oraz ich skład chemiczny [21].....	16
Tabela 2. Podstawowe funkcje mikroelementów w roślinach.	18
Tabela 3. Ogólna charakterystyka wybranych stałych nawozów azotowych [16, 21-22].....	21
Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu [57, 63-66].	23
Tabela 5. Struktury krystalograficzne azotanu(V) amonu w zależności od temperatury [68-69].....	23
Tabela 6. Podział związków chemicznych w zależności od wpływu na egzotermiczny rozkład AN [94].	33
Tabela 7. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w nieorganicznych nawozach makroskładnikowych [4].	35
Tabela 8. Wymagania dla nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu(V) amonu [86]. ...	35
Tabela 9. Struktury krystalograficzne siarczanu(VI) wapnia z wybranymi właściwościami fizykochemicznymi [167].	42
Tabela 10. Podział metod analizy termicznej ze względu na wybrany mierzony parametr [165, 175].	44
Tabela 11. Przykładowe przemiany fizyczne i reakcje chemiczne możliwe do badania za pomocą metod analizy termicznej [94, 175].....	47
Tabela 12. Korzyści wynikające z zastosowania sprzężonych metod analizy termogravimetrycznej [182].	49
Tabela 13. Przegląd zastosowań metod DSC, DTA i TGA do badania określonych właściwości [94, 182].	50
Tabela 14. Zestawienie najczęściej stosowanych metod iso-MFM i odpowiadających im równań.	56
Tabela 15. Wzory kinetyczne dla różnych modeli reakcji w stanie stałym [216].....	60
Tabela 16. Skład pierwiastkowy badanych próbek polihalitowych uzyskany w oparciu o analizę XRF.	79
Tabela 17. Zawartości metali ciężkich w badanych surowcach polihalitowych oraz ich dopuszczalne limity zgodnie z rozporządzeniem [4].	79
Tabela 18. Zawartości składników pokarmowych oraz chlorków w badanych surowcach polihalitowych wyrażone w % wag..	82
Tabela 19. Temperatury przemian fazowych i efektu egzotermicznego rozkładu próbek (AN cz.d.a, AN PS oraz AN PO) oraz całkowity ubytek masy.	83
Tabela 20. Skład chemiczny próbek w % wag. po odmyciu chlorków oraz surowego polihalitu.	86
Tabela 21. Charakterystyczne wielkości Dv_{50} , Dv_{10} i Dv_{90} dla próbek polihalitu zmielonego oraz oczyszczonego z chlorków.	87
Tabela 22. Zawartość składników pokarmowych w polihalicie po oczyszczeniu, (% wag.).....	89
Tabela 23. Zawartości mikroelementów w polihalicie oraz polihalicie po oczyszczeniu z chlorków. ..	89
Tabela 24. Zawartości metali ciężkich w polihalicie po oczyszczeniu z chlorków.....	89
Tabela 25. Warunki prowadzenia pomiarów termoanalitycznych badanych próbek.	93
Tabela 26. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy w mieszankach AN z polihalitem otrzymane na podstawie analiz TG.....	98
Tabela 27. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.	100
Tabela 28. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu otrzymane na podstawie krzywych DSC.....	103
Tabela 29. Zestawienie wartości energii aktywacji E_a wraz ze stopniem przemiany α dla AN i układu AN+P.	116
Tabela 30. Zestawienie wartości parametrów statystycznych równań kinetyki rozkładu AN i układu AN+P.	119

Tabela 31. Naważki surowców do preparatyki oraz obserwacje podczas wytwarzania próbek nawozów z polihalitem w większej skali laboratoryjnej.....	122
Tabela 32. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.....	124
Tabela 33. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.	124
Tabela 34. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.....	125
Tabela 35. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.	125
Tabela 36. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz wydzielone ciepło rozkładu stopu AN.	129
Tabela 37. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu nawozów na bazie AN z polihalitem.....	131
Tabela 38. Zmiany wytrzymałości próbek nawozów poddanych działaniu cyklicznie zmieniającej się temperatury (25°C i 50°C).	133
Tabela 39. Straty suszenia, retencja oleju oraz odczyn wodnej zawiesiny nawozów z polihalitem...	135
Tabela 40. Stężenie metali ciężkich w badanych próbkach.	137
Tabela 41. Wyniki analizy XRF (% wag.) oraz straty prażenia (LOI) w 1000°C (% wag.).....	138
Tabela 42. Fazy krystalograficzne zidentyfikowane w próbkach gipsów z odsiarczania na podstawie analizy XRPD.	139
Tabela 43. Dv50, Dv10 i Dv90 dla próbek gipsówz odsiarczania.	140
Tabela 44. Warunki prowadzenia pomiarów termoanalitycznych badanych próbek.	141
Tabela 45. Gazy zidentyfikowane podczas analiz TG-MS badanych próbek w atmosferze azotu.	143
Tabela 46. Zakresy temperaturowe ubytków masy badanych próbek.....	144
Tabela 47. Dane termiczne badanych surowców uzyskane z krzywych DSC.	149
Tabela 48. Charakterystyczne pasma ATR-FTIR (cm^{-1}) w próbkach wraz z oznaczeniami.	152
Tabela 49. Charakterystyczne wielkości Dv50, Dv10 i Dv90 dla gipsów oraz częściowo odwodnionych gipsów.	157
Tabela 50. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.....	160
Tabela 51. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek wyznaczone na podstawie analiz DTA.	160
Tabela 52. Temperatury ubytku 1, 5, 10, 50% wag. masy otrzymane na podstawie analiz TG.....	164
Tabela 53. Temperatury przemian fazowych, topnienia oraz rozkładu próbek otrzymane na podstawie analiz DTA.	165
Tabela 54. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu mieszanek AN z 10% wag. GK, GP, FG.	168
Tabela 55. Temperatury (T_{onset} , T_{max}) przemian fazowych, rozkładu egzotermicznego oraz ciepło wydzielone podczas rozkładu mieszanek AN z 20% wag. GK, GP, FG.	170
Tabela 56. Naważki surowców do preparatyki oraz obserwacje podczas wytwarzania preparatów nawozowych z częściowo odwodnionym gipsem w większej skali laboratoryjnej.	174
Tabela 57. Zmiany wytrzymałości próbek nawozów poddanych działaniu cyklicznie zmieniającej się temperatury (25°C i 50°C).	175
Tabela 58. Straty suszenia, retencja oleju oraz odczyn wodnej zawiesiny nawozów z gipsami.....	177

Spis rysunków

Rysunek 1. Kategorie Funkcji Produktów (PFC) oraz Kategorie Materiałów Składowych (CMC) zgodnie z rozporządzeniem 2019/1009 [4].	11
Rysunek 2. Ogólny schemat przemian azotu w przyrodzie: 1- mikroorganizmy, 2- włączanie azotu w próchnicę, 3- mineralizacja, 4- immobilizacja, 5- nityfikacja, 6- ulatnianie NH_3 , 7- denityfikacja, 8- wymywanie azotanów. Zaadoptowano z: W. Grzebisz, Nawożenie roślin uprawnych, Tom 2, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne (PWRiL), 2015, ISBN: 978-83-09-01171-2 [22].	14
Rysunek 3. Zużycie nawozów mineralnych w Polsce w latach 2019-2024 w tonach czystego składnika ($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$) [50].	19
Rysunek 4. Struktura wykorzystania nawozów mineralnych w rolnictwie Polski w sezonie 2022/2023 [50].	20
Rysunek 5. Zmiany objętości poszczególnych faz krystalograficznych azotanu(V) amonu w funkcji temperatury. Zaadoptowano z: International Fertilizer Development Center, United Nations Industrial Development Organization, Fertilizer Manual, (1979) [62].	25
Rysunek 6. Wpływ obecności wody na zmiany temperatury przemian fazowych azotanu(V) amonu [74].	25
Rysunek 7. Paleogeografia i występowanie soli potasowych w Polsce. Zaadaptowano z: Geology of an alternate low-chloride potash fertilizer, Salty Matters (2018) https://www.saltworkconsultants.com/downloads/39%20Polyhalite.pdf . [128].	37
Rysunek 8. Rozpuszczalność różnych form siarczanu(VI) wapnia w zależności od temperatury. Zaadaptowano z: Bundyra-Oracz G., „Wpływ rodzaju siarczanu wapniowego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych”, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa, 2006. https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2006/bundyra-oracz.pdf [168].	43
Rysunek 9. Techniki instrumentalne najczęściej łączone z termograwimetrią.	48
Rysunek 10. Płytkę ze stali nierdzewnej wykorzystywaną do uzyskiwania kształtek nawozów na bazie azotanu(V) amonu w skali laboratoryjnej.	77
Rysunek 11. Produkty polihalitu dostępne na rynku: a) Polysulphate Standard b) Polysulphate Mini Granular c) Polysulphate Granular.	78
Rysunek 12. Dyfraktogram proszkowy próbki Polihalitu Standard.	80
Rysunek 13. Dyfraktogram proszkowy próbki Polihalitu Granular.	80
Rysunek 14. Dyfraktogram proszkowy próbki Polihalitu Mini Granular.	81
Rysunek 15. Krzywe TG-DTA badanych próbek.	83
Rysunek 16. Rozkład wielkości ziaren polihalitu po zmieleniu.	85
Rysunek 17. Dyfraktogramy proszkowe wybranych próbek (20°C 2:5; 30°C 2:5).	86
Rysunek 18. Rozkład wielkości ziaren polihalitu po oczyszczeniu z chlorków.	88
Rysunek 19. Dyfraktogram proszkowy oczyszczonego polihalitu.	90
Rysunek 20. Krzywe TG-DSC polihalitu.	91
Rysunek 21. Krzywe TG-DSC oczyszczonego z chlorków polihalitu (suszenie w 105°C przez 0,5 h).	91
Rysunek 22. Krzywe TG-DSC oczyszczonego z chlorków polihalitu po 2 h suszenia w 220°C .	92
Rysunek 23. Krzywe TG-DTG próbki AN cz.d.a (powietrze, otwarty tygiel).	95
Rysunek 24. Krzywe DTA próbki AN cz.d.a (powietrze, otwarty tygiel).	95
Rysunek 25. Krzywe TG-DTG próbki AN 5P (powietrze, otwarty tygiel).	99
Rysunek 26. Krzywe TG-DTG próbki AN 10P (powietrze, otwarty tygiel).	99
Rysunek 27. Krzywe TG-DTG próbki AN 20P (powietrze, otwarty tygiel).	100
Rysunek 28. Krzywe DTA próbki AN 5P (powietrze, otwarty tygiel).	101
Rysunek 29. Krzywe DTA próbki AN 10P (powietrze, otwarty tygiel).	101
Rysunek 30. Krzywe DTA próbki AN 20P (powietrze, otwarty tygiel).	102

Rysunek 31. Krzywe DSC próbek AN oraz mieszanin AN z polihalitem (azot, tygle ciśnieniowe).	103
Rysunek 32. Krzywe TG-MS próbki AN cz.d.a (powietrze, otwarty tygiel).	107
Rysunek 33. Krzywe TG-MS próbki mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu (powietrze, otwarty tygiel).	107
Rysunek 34. Krzywe TG-MS próbki mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu (powietrze, otwarty tygiel).	108
Rysunek 35. Krzywe TG próbki AN i mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu (azot, otwarty tygiel platynowy).....	109
Rysunek 36. Widma FTIR produktów gazowych rozkładu termicznego AN (azot, otwarty tygiel platynowy).....	110
Rysunek 37. Widma FTIR produktów gazowych rozkładu termicznego mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu (azot, otwarty tygiel platynowy).	111
Rysunek 38. Dyfraktogram XRPD pozostałości po kalcynacji polihalitu w temperaturze 400°C.	111
Rysunek 39. Dyfraktogram XRPD pozostałości po kalcynacji mieszaniny AN z 20% wag. polihalitu w temperaturze 400°C.	112
Rysunek 40. Porównanie profilów TG czystego AN (a) oraz układu AN+P (b) przy naroście temperatury w zakresie 2-20 °C·min ⁻¹	113
Rysunek 41. Profile DTG czystego AN (a) oraz układu AN+P (b) przy naroście temperatury w zakresie 2-20 °C·min ⁻¹	114
Rysunek 42. Zależności odpowiadające metodzie OFW wyznaczania zmian energii aktywacji wraz z postępem konwersji α dla czystego AN (a) i układu AN+P (b).	115
Rysunek 43. Zależności odpowiadające metodzie KAS wyznaczania zmian energii aktywacji wraz z postępem konwersji α dla czystego AN (a) i układu AN+P (b).	115
Rysunek 44. Zależność energii aktywacji od stopnia przemiany układu AN oraz AN+P wyznaczona 3 metodami iso-MFM.....	117
Rysunek 45. Porównanie zgodności eksperymentalnych profilów DTG i wyznaczonych przy użyciu modelu Šesták-Berggrena dla AN i układu AN+P.	120
Rysunek 46. Preparaty nawozowe otrzymane na bazie AN, polihalitu oraz dolomitu: a) AN 5 P; b) AN 10 P; c) AN 20 P; d) AN 10P10D.....	121
Rysunek 47. Krzywe TG-DTA próbki stopu AN (powietrze, otwarty tygiel).	123
Rysunek 48. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 5P (powietrze, otwarty tygiel).....	126
Rysunek 49. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 10P (powietrze, otwarty tygiel).....	127
Rysunek 50. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 20P (powietrze, otwarty tygiel).....	127
Rysunek 51. Krzywe TG-DTA próbki nawozu AN 10P10D (powietrze, otwarty tygiel).	128
Rysunek 52. Krzywe TG otrzymane dla nawozów AN z polihalitem (powietrze, otwarty tygiel).	128
Rysunek 53. Krzywe DTA otrzymane dla nawozów AN z polihalitem (powietrze, otwarty tygiel).	129
Rysunek 54. Krzywe DSC próbek stopu AN (azot, tygle ciśnieniowe).	130
Rysunek 55. Krzywe DSC mieszanin AN z polihalitem otrzymane na bazie stopu AN (azot, tygle ciśnieniowe).....	131
Rysunek 56. Zmiany masy badanych preparatów przechowywanych w temperaturze 20°C w atmosferze powietrza o różnej wilgotności.	134
Rysunek 57. Zdjęcie gipsów pozyskanych z polskich instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną.	136
Rysunek 58. Krzywe TG-DTG-MS próbki anhydrytu.....	142
Rysunek 59. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu z Doliny Nidy.....	143
Rysunek 60. Krzywe TG-DTG-MS próbki fosfogipsu.....	146
Rysunek 61. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu naturalnego.	146

Rysunek 62. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu z Kozienic.....	147
Rysunek 63. Krzywe TG-DTG-MS próbki gipsu z Połańca.....	147
Rysunek 64. Krzywe DSC dla próbek anhydrytu, gipsu z Doliny Nidy oraz fosfogipsu.	149
Rysunek 65. Krzywe DSC dla próbek gipsów z Kozienic i Połańca oraz gipsu naturalnego.....	150
Rysunek 66. Widma ATR-FTIR badanych próbek.	152
Rysunek 67. Widma FTIR gazów wydzielonych dla próbek fosfogipsu i gipsu z odsiarczania.	153
Rysunek 68. Krzywe TG-DSC częściowo odwodnionego gipsu z Połańca.	154
Rysunek 69. Krzywe TG-DSC częściowo odwodnionego gipsu z Kozienic.....	155
Rysunek 70. Krzywe TG-DSC częściowo odwodnionego fosfogipsu z Polic.	155
Rysunek 71. Dyfraktogram proszkowy próbki fosfogipsu po kalcynacji.	156
Rysunek 72. Dyfraktogram proszkowy próbki gipsu z Kozienic po kalcynacji.	156
Rysunek 73. Rozkład wielkości ziaren częściowo odwodnionego gipsu Połańca.	157
Rysunek 74. Rozkład wielkości ziaren częściowo odwodnionego gipsu Kozienice.....	158
Rysunek 75. Krzywe TG-DTA próbki GK 10 (powietrze, otwarty tygiel).....	161
Rysunek 76. Krzywe TG-DTA próbki GP 10 (powietrze, otwarty tygiel).....	161
Rysunek 77. Krzywe TG-DTA próbki FG 10 (powietrze, otwarty tygiel).....	162
Rysunek 78. Krzywe TG mieszanek z AN 10% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).	162
Rysunek 79. Krzywe DTA mieszanek AN z 10% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).	163
Rysunek 80. Krzywe TG-DTA próbki AN GK 20 (powietrze, otwarty tygiel).....	165
Rysunek 81. Krzywe TG-DTA próbki AN GP 20 (powietrze, otwarty tygiel).....	166
Rysunek 82. Krzywe TG-DTA próbki AN FG 20 (powietrze, otwarty tygiel).	166
Rysunek 83. Krzywe TG mieszanek AN z 20% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).	167
Rysunek 84. Krzywe DTA mieszanek AN z 20% wag. GK, GP, FG (powietrze, otwarty tygiel).	167
Rysunek 85. Krzywe DSC mieszanin stopu AN z 10% wag. GK, GP, FG (azot, tygle ciśnieniowe).	168
Rysunek 86. Krzywe DSC mieszanin AN z 20% wag. GK, GP, FG (azot, tygle ciśnieniowe).	171
Rysunek 87. Preparaty nawozowe otrzymane na bazie stopu AN, gipsu oraz dolomitu: a) AN 10 G; b) AN 20 G; c) AN 20 DN; d) AN 10 G10D.	173
Rysunek 88. Zmiany masy kształtek preparatów nawozowych przechowywanych w temperaturze 20°C w atmosferze powietrza o różnej wilgotności.	176
Rysunek I. 1. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Kozienic.....	199
Rysunek I. 2. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Połańca.	199
Rysunek I. 3. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Dolnej Odry.....	200
Rysunek I. 4. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Opola.	200
Rysunek I. 5. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Turowa.....	201
Rysunek I. 6. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Siekierok.	201
Rysunek I. 7. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Rybnika.	202
Rysunek I. 8. Wynik analizy XRPD próbki gipsu z Bełchatowa.	202
Rysunek I. 9. Wynik analizy XRPD próbki fosfogipsu z Polic.	203
Rysunek I. 10. Wynik analizy XRD gipsu z Doliny Nidy.....	203
Rysunek I. 11. Wynik analizy XRPD próbki mączki anhydrytowej.....	204
Rysunek I. 12. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Kozienic.....	204
Rysunek I. 13. Wynik analizy XRD próbki gipsu z Połańca.	205

Rysunek II. 1. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Kozienic.....	206
Rysunek II. 2. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Połańca.	206
Rysunek II. 3. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Dolnej Odry.....	207
Rysunek II. 4. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Opola.	207
Rysunek II. 5. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Turowa.....	208
Rysunek II. 6. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Siekierok.....	208
Rysunek II. 7. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Rybnika.	209
Rysunek II. 8. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Bełchatowa.	209
Rysunek II. 9. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu Leszcze.....	210
Rysunek II. 10. Rozkład wielkości ziaren w próbce fosfogipsu.	210
Rysunek II. 11. Rozkład wielkości ziaren w próbce gipsu z Doliny Nidy.....	211
Rysunek II. 12. Rozkład wielkości ziaren w próbce anhydrytu.	211