



Politechnika Wroclawska

**DZIEDZINA:** NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE

**DYSCYPLINA:** INŻYNIERIA CHEMICZNA

# ROZPRAWA DOKTORSKA

**NOWE NAWOZY MIKROELEMENTOWE  
NA BAZIE AZOTANU AMONU**

*NEW MICRONUTRIENTS FERTILIZERS  
BASED ON AMMONIUM NITRATE*

MGR INŻ. MARCIN BIEGUN

PROMOTOR

PROF. DR HAB. INŻ. JÓZEF HOFFMANN

PROMOTOR POMOCNICZY:

DR INŻ. EWELINA KLEM-MARCINIAK

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA INŻYNIERII I TECHNOLOGII PROCESÓW CHEMICZNYCH

---

WROCLAW 2024

*Składam serdeczne podziękowania promotorom mojej pracy Pani dr inż. Ewelinie Klem-Marciniak oraz Panu prof. dr hab. inż. Józefowi Hoffmannowi, za merytoryczne fundamenty, cenne rady oraz poświęcony czas i życzliwość.*

*Składam również podziękowania pracownikom Katedry Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, za pomoc w realizacji badań, a szczególnie dr inż. Maciejowi Kaniowskiemu oraz dr inż. Andrzejowi Biskupskiemu za wieloletnią współpracę i przekazaną wiedzę.*

*Pragnę również złożyć podziękowania mojej Rodzinie: Dziadkom, Rodzicom, Braciom, a przede wszystkim Żonie, za cierpliwość, wytrwałość i wiarę w moje możliwości, szczególnie wtedy, gdy sam w siebie wątpiłem.*

**STRESZCZENIE**

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy opracowania nowych mikroelementowych preparatów nawozowych i obejmuje zagadnienia z obszaru technologii i inżynierii chemicznej, chemii rolnej, ochrony środowiska i bezpieczeństwa procesowego. Realizując poszczególne etapy rozprawy doktorskiej uwzględniono programy społeczno-gospodarcze oparte na zasadach Zrównoważonego Rozwoju, w tym Gospodarkę Zasobooszczędną.

Ciągłym wyzwaniem w obszarze nawozów i nawożenia są stałe nawozy mikroelementowe. Aktualnie, szczególne znaczenie w efektywnym nawożeniu makro- i mikroelementowym nabierają azotowe nawozy mikroelementowe, oparte na azotanu(V) amonu. Rozważania nad innowacyjnymi kompozycjami mikroelementowymi na bazie azotanu(V) amonu wymagają powiązania różnych aspektów w tym, surowcowych, procesowych jak i z zakresu chemii rolnej. W przypadku zastosowania w formulacji z azotanem(V) amonu problemem jest zapewnienie bezpieczeństwa procesowego w produkcji, magazynowaniu i stosowaniu. Istotnymi są również ograniczenia wynikające z obowiązującego prawodawstwa nawozowego i ochrony środowiska.

Z przeglądu literaturowego wynika, że mikroelementy odgrywają kluczową rolę w procesach fizjologicznych roślin, a ich optymalna zawartość w środowisku korzystnie wpływa na plonowanie i jakość roślin. Przyswajanie poszczególnych pierwiastków mikroelementowych przez rośliny uzależnione jest od gatunku rośliny, jej fazy rozwoju, zasobności gleb, formy zastosowania mikroelementu i warunków klimatycznych. Równoczesne nawożenie azotowe i mikroelementowe, z uwagi na efekt synergiczny, szczególnie korzystny dla związków azotu i cynku, wpływa na zwiększenie efektywności nawożenia. Opracowanie kompozycji opartej na azotanie(V) amonu i pierwiastkach mikroelementowych stanowiło główną przesłankę podjętych w rozprawie doktorskiej prac badawczych.

Celem przedstawionej rozprawy doktorskiej było opracowanie kompozycji stałych azotowych nawozów mikroelementowych. Uwzględniając doniesienia literaturowe i patentowe, jako elementy kompozycji nawozowych, do badań, wybrano azotan(V) amonu i pierwiastki mikroelementowe: Zn, Mn, Cu i Fe. Badanymi substancjami mikroelementowymi były sole nieorganiczne i, z uwagi na ich korzystne właściwości, chelaty mikroelementowe.

Część literaturowa obejmuje przegląd publikacji, monografii, aktów prawnych, norm oraz patentów. Na podstawie wykonanego przeglądu ustalono cel rozprawy doktorskiej i dalsze etapy prac badawczych.

Część eksperymentalna składa się z kilku etapów: badań wstępnych, opracowania, wytworzenia i oceny fizykochemicznej i termicznej wybranych kompozycji nawozowych oraz założeń do koncepcji technologicznej.

Badania wstępne uwzględniają ocenę wpływu soli nieorganicznych (siarczanów(VI), azotanów(V), węglanów) oraz chelatów (EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA, EDDHSA) cynku, manganu, miedzi i żelaza na przebieg termicznego rozkładu azotanu(V) amonu.

Wyniki doświadczeń wykazały, że dla zwiększenia stabilności termicznej badanych mieszanin AN – mikroelement, konieczne jest zastosowanie środka stabilizującego przebieg procesów termicznej dekompozycji azotanu(V) amonu. Ponowną ocenę wykonano dla trójskładnikowych kompozycji AN – mikroelement – dolomit. Dolomit, w kompozycji, pełnił rolę substancji o właściwościach stabilizujących procesy przemian termicznych. Opierając się na otrzymanych wynikach wybrano, do dalszych badań, następujący skład kompozycji: około 28% mas.  $N_{cał.}$  i około 0,2% mas. Zn lub Mn lub Cu lub Fe oraz, jako substancję stabilizującą, dolomit. Równolegle, prowadzono badania nad wpływem środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na stabilność frakcji mikroelementowej w roztworze oraz nad stopniem skompleksowania jonów mikroelementowych (Zn, Mn, Cu i Fe) przez chelaty EDTA i IDHA. Dla zachowania wysokiej przyswajalności pierwiastków mikroelementowych okazało się korzystne zastosowanie w formulacjach nawozowych chelatów mikroelementowych EDTA i IDHA.

Wybrane kompozycje nawozowe, o składzie AN – dolomit – chelat EDTA lub IDHA (Zn, Mn, Cu, lub Fe), otrzymano, w skali laboratoryjnej, z wykorzystaniem: granulacji mechanicznej – talerzowej i pokrywania wodnym roztworem mikroelementowym granul typu CAN (AN – dolomit) w aparacie fontannowym. Wytworzone granulaty poddano ocenie właściwości fizykochemicznych i użytkowych, w tym: analizy chemicznej, składu granulometrycznego, wytrzymałości mechanicznej, pH i właściwości higroskopowych, a także badań stabilności termicznej. Analizując otrzymane wyniki badań można stwierdzić, że alternatywna metoda wzbogacania nawozów w mikroelementy umożliwiła uzyskanie granulatów o porównywalnych lub zwiększonych, do kompozycji referencyjnej CAN, właściwościach fizykochemicznych, użytkowych i termicznych.

Końcowym etapem rozprawy doktorskiej jest opracowanie wstępnych założeń koncepcji technologicznej. Wstępne założenia technologiczne zostały opracowane dla procesu ciągłego o zdolności produkcyjnej około 2000 kg/h, stanowiącego uzupełnienie istniejących instalacji wytwarzania nawozów saletranych. Opierając się na wynikach badań, uznano że potencjał wdrożeniowy ma proces wytwarzania nawozu, o składzie AN – dolomit – chelat EDTA lub IDHA, metodą nanoszenia warstwy chelatu mikroelementowego na granule CAN w aparacie fontannowym. Porównując właściwości termiczne, użytkowe i fizykochemiczne otrzymanych w doświadczeniach formulacji można stwierdzić, że otrzymane preparaty spełniają założone wymagania jakościowe oraz te związane z bezpieczeństwem procesowym.

Wymiernym efektem prac związanych z realizacją rozprawy doktorskiej oraz współpracy z Zakładami Azotowymi w Kędzierzynie – Koźlu jest wspólny, pomiędzy GA ZAK S.A., a Politechniką Wrocławską, patent PL.244724 pt. "Sposób otrzymywania warstwowych nawozów saletranych".

## **SŁOWA KLUCZOWE**

stałe nawozy mikroelementowe, chelaty mikroelementowe, nawozy azotowe, bezpieczeństwo produkcji i przechowywania, granulacja, powłoka mikroelementowa

## SUMMARY

The topic of the dissertation concerns the development of new micronutrient fertiliser formulations and includes issues in the areas of chemical technology and engineering, agricultural chemistry, environmental protection, and process safety. The realisation of the various stages of the dissertation took into account socioeconomic programs based on the principles of sustainable development, including a resource-saving economy.

A constant challenge in the area of fertilisers and fertilisation is solid micronutrient products. Currently, nitrogen micronutrient fertilisers based on ammonium nitrate(V) are gaining particular importance in effective macro- and microelement fertilisation. Consideration of innovative micronutrient compositions based on ammonium nitrate(V) requires linking various aspects including process chemistry and agricultural chemistry. When ammonium nitrate(V) is used in formulations, the problem is to ensure process safety in production, storage and use. Restrictions under current fertiliser and environmental legislation are also important.

A review of the literature shows that micronutrients play a key role in plant physiological processes and their optimal content in the environment has a beneficial effect on yield and plant quality. The uptake of individual micronutrients by plants depends on the plant species, its stage of development, soil richness, the form of micronutrient application, and climatic conditions. Simultaneous nitrogen and micronutrient fertilisation, due to the synergistic effect, especially beneficial for nitrogen and zinc compounds, increases the efficiency of fertilisation. The development of a composition based on ammonium nitrate and micronutrients was the main premise of the research work described in the dissertation.

The purpose of the presented dissertation was to develop compositions of solid nitrogen micronutrient fertilisers. Taking into account the literature and patent reports, ammonium nitrate(V) and selected micronutrient elements were used in fertiliser compositions for the study, namely: Zn, Mn, Cu, and Fe. Inorganic salts and, because of their favorable properties, micronutrient chelates were analysed in this study.

The literature part includes a review of publications, monographs, legal acts, standards, and patents. Based on the review, the purpose of the dissertation and the next stages of the research work were established.

The experimental part consists of several stages: preliminary research, development, production, and physicochemical and thermal evaluation of selected fertiliser compositions, followed by assumptions for the technological concept.

Preliminary studies include evaluation of the effects of inorganic salts (sulfate(VI), nitrate(V), carbonate) and chelates (EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA, EDDHSA) of zinc, manganese, copper, and iron on the thermal decomposition of ammonium nitrate(V). The results of the experiments showed that, to increase the thermal stability of the tested

AN – micronutrient mixtures, it is necessary to use an agent that stabilises the course of thermal decomposition processes of ammonium nitrate(V). Reevaluation was performed for complex compositions of AN, a micronutrient source and dolomite. Dolomite, in the composition, acted as a substance with properties that stabilise thermal transformation processes. Based on obtained results, the following composition of the system was selected for further study: approximately 28% mass.  $N_{total}$  and about 0.2% mass. Zn or Mn or Cu or Fe and, as a stabilising substance, dolomite. In parallel, studies were carried out on effects of nitrogen and nitrogen-calcium-magnesium environments on the stability of the micronutrient fraction in solution and on the degree of complexation of micronutrient ions (Zn, Mn, Cu, and Fe) by EDTA and IDHA chelates. The use of EDTA and IDHA micronutrient chelates in fertiliser formulations has been shown to be beneficial in maintaining the high bioavailability of micronutrient elements.

Selected fertiliser compositions, with the composition of AN - dolomite - EDTA or IDHA chelate (Zn, Mn, Cu, or Fe), were obtained, on a laboratory scale, using: mechanical granulation - disc and coating with an aqueous micronutrient solution of CAN (AN – dolomite) type granules in a fountain apparatus. Produced granules were subjected to evaluation of physicochemical and functional properties, including chemical analysis, granulometric composition, mechanical strength, pH, and hygroscopic properties, as well as thermal stability tests. Analyzing the results obtained, it can be concluded that the alternative method of enriching fertilisers with micronutrients made it possible to obtain granules with comparable or improved, in comparison to the CAN reference, physicochemical, functional and thermal properties.

The final stage of the dissertation is the development of preliminary assumptions for the technological concept. Preliminary technological assumptions were developed for a continuous process with a production capacity of approximately 2000 kg/h, complementing existing nitrate fertiliser manufacturing facilities. Based on the results of the study, a process for producing fertiliser with a composition of AN - dolomite - EDTA or IDHA chelate was considered to have implementation potential by applying a layer of micronutrient chelate to CAN granules in a fountain apparatus. When the thermal, functional, and physicochemical properties of the formulations obtained in the experiments are compared, it can be concluded that the obtained formulations meet the established quality requirements and those related to process safety.

A measurable effect of the work related to the realisation of the doctoral dissertation and cooperation with Zakłady Azotowe in Kędzierzyn-Koźle is a joint, between GA ZAK S.A. and Wrocław University of Science and Technology, patent PL.244724 entitled. "Method of obtaining layered nitrate fertilisers".

## KEY WORDS

solid micronutrient fertilizers, microelement chelates, nitrogen fertilizers, safety of the production and storage, granulation, microelement coating

## SPIS TREŚCI

<b>STRESZCZENIE</b> .....	<b>3</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>5</b>
<b>SPIS TREŚCI</b> .....	<b>7</b>
<b>1. WPROWADZENIE</b> .....	<b>10</b>
<b>2. PRZEGLĄD LITERATUROWY</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1. Składniki pokarmowe w odżywianiu roślin</b> .....	<b>13</b>
2.1.1. Zapotrzebowanie roślin na składniki mineralne .....	14
2.1.2. Pobieranie składników mineralnych przez rośliny .....	16
2.1.2.1. Formy składników mineralnych w glebie .....	17
2.1.2.2. Transport składników mineralnych w glebie .....	18
2.1.2.3. Czynniki wpływające na pobieranie składników odżywczych przez rośliny .....	18
2.1.3. Rola składników odżywczych w wegetacji roślin .....	20
2.1.3.1. Funkcje makroskładników odżywczych .....	20
2.1.3.2. Funkcje mikroskładników odżywczych .....	21
<b>2.2. Nawozy mikroelementowe</b> .....	<b>23</b>
2.2.1. Rozwój nawozów mikroelementowych .....	23
2.2.2. Chelaty jako nośniki składników mikroelementowych .....	25
2.2.2.1. Mechanizm tworzenia chelatów oraz definiowanie ich trwałości .....	27
2.2.2.2. Czynniki determinujące trwałość chelatów .....	28
2.2.2.3. Rola chelatów w przyswajaniu mikroelementów przez rośliny .....	28
2.2.3. Krajowy rynek nawozów mikroelementowych .....	29
<b>2.3. Azotan(V) amonu w przemyśle nawozowym</b> .....	<b>31</b>
2.3.1. Nawozy na bazie azotanu(V) amonu .....	33
2.3.1.1. Saletra amonowa (AN) .....	33
2.3.1.2. Saletrzak (CAN) .....	34
2.3.1.3. Saletrosiarczan amonu (ASN) .....	35
2.3.1.4. Roztwór saletrzano-mocznikowy (UAN) .....	35
2.3.2. Operacje jednostkowe towarzyszące wytwarzaniu stałych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu .....	36
2.3.2.1. Neutralizacja .....	36
2.3.2.2. Odparowanie .....	37
2.3.2.3. Granulacja .....	37
2.3.2.4. Kondycjonowanie .....	38
2.3.3. Właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu .....	38
2.3.4. Przemiany krystalograficzne azotanu(V) amonu .....	39
2.3.5. Mechanizm rozkładu termicznego azotanu(V) amonu .....	41
2.3.5.1. Destabilizatory rozkładu azotanu(V) amonu .....	44
2.3.5.2. Stabilizatory rozkładu azotanu(V) amonu .....	45
<b>2.4. Synergizm w kompozycjach nawozów azotowo - mikroelementowych</b> .....	<b>45</b>
<b>2.5. Badania patentowe</b> .....	<b>53</b>
<b>2.6. Podsumowanie</b> .....	<b>57</b>
<b>3. CEL I ZAKRES PRACY</b> .....	<b>58</b>
<b>4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA</b> .....	<b>60</b>
<b>4.1. Materiały</b> .....	<b>60</b>

4.1.1. Surowce i odczynniki chemiczne wykorzystywane w przygotowaniu próbek do badań .....	60
4.1.2. Pozostałe odczynniki .....	61
<b>4.2. Aparatura.....</b>	<b>63</b>
<b>4.3. Analityka i metodyka badawcza.....</b>	<b>64</b>
4.3.1. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych .....	64
4.3.1.1. Oznaczanie zawartości azotu całkowitego ( $N_{\text{cat}}$ ).....	64
4.3.1.2. Oznaczanie składu granulometrycznego – analiza sitowa.....	66
4.3.1.3. Oznaczanie gęstości nasypowej .....	66
4.3.1.4. Oznaczanie wartości pH .....	67
4.3.1.5. Oznaczanie właściwości higroskopijnych – sorpcja wody.....	67
4.3.1.6. Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej.....	67
4.3.1.7. Oznaczanie zawartości całkowitego węgla organicznego ( $C_{\text{org}}$ ).....	68
4.3.1.8. Oznaczanie zawartości Cu, Zn, Mn, Fe, Ca oraz Mg.....	69
4.3.2. Oznaczanie trwałości roztworów związków Cu, Zn, Mn, Fe w modelowych kompozycjach nawozowych .....	70
4.3.3. Wyznaczanie stopnia schelatowania Cu, Zn, Mn lub Fe .....	70
4.3.4. Analiza termiczna i spektrometria mas.....	71
4.3.4.1. Przygotowywanie próbek analitycznych.....	71
4.3.4.2. Analiza jakościowa fazy gazowej.....	72
4.3.4.3. Badania termiczne w warunkach niezotermicznych .....	72
4.3.4.4. Badania termiczne w warunkach izotermicznych.....	73
4.3.4.5. Badania termiczne w warunkach adyabatycznych .....	73
<b>4.4. Charakterystyka wybranych składników kompozycji nawozowych .....</b>	<b>73</b>
4.4.1. Właściwości termiczne stosowanych materiałów.....	73
4.4.1.1. Azotan(V) amonu.....	73
4.4.1.2. Dolomit.....	75
4.4.1.3. Związki cynku .....	75
4.4.1.4. Związki manganu.....	78
4.4.1.5. Związki miedzi.....	81
4.4.1.6. Związki żelaza .....	84
4.4.2. Analiza chemiczna surowców i produktów handlowych.....	87
4.4.3. Wnioski .....	88
<b>4.5. Badania nad wpływem mikroelementowych składników kompozycji nawozowych na przebieg dekompozycji azotanu(V) amonu.....</b>	<b>89</b>
4.5.1. Oddziaływania w układach AN – związki Zn.....	89
4.5.2. Oddziaływania w układach AN – związki Mn(II).....	95
4.5.3. Oddziaływania w układach AN – związki Cu(II).....	102
4.5.4. Oddziaływania w układach AN – związki Fe(II) oraz Fe(III) .....	108
4.5.5. Wnioski .....	117
<b>4.6. Badanie wpływu dolomitu na właściwości termiczne rozkładu mieszanin azotanu(V) amonu z dodatkami mikroelementowymi.....</b>	<b>118</b>
4.6.1. Wpływ dolomitu na przebieg dekompozycji termicznej azotanu(V) amonu .....	119
4.6.2. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związki Zn – dolomit .....	121
4.6.3. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związki Mn(II) – dolomit.....	127
4.6.4. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związki Cu(II) – dolomit.....	132
4.6.5. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związki Fe(II) lub Fe(III) – dolomit .....	137
4.6.6. Wnioski .....	144



<b>4.7. Badanie trwałość i stabilności przyswajalnych form mikroelementowych w modelowych warunkach nawozowych .....</b>	<b>144</b>
4.7.1. Badanie trwałości rozpuszczalnych form mikroelementowych w środowisku azotowym oraz azotowo-wapniowo-magnezowym.....	145
4.7.2. Analiza wpływu środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na chelatujące właściwości EDTA oraz IDHA z jonami $Zn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ lub $Fe^{3+}$ .....	148
4.7.3. Wnioski .....	155
<b>4.8. Wytwarzanie w warunkach laboratoryjnych oraz badania termiczne, fizykochemiczne i użytkowe wybranych kompozycji nawozowych .....</b>	<b>156</b>
4.8.1. Opis sposobu wytwarzania kompozycji nawozowych .....	157
4.8.1.1. Granulacja mechaniczna – talerzowa .....	157
4.8.1.2. Nanoszenie powłok mikroelementowych w aparacie fontannowym.....	158
4.8.2. Analiza chemiczna otrzymanych kompozycji nawozowych .....	159
4.8.2.1. Bilans składników wytwarzania wybranych kompozycji nawozowych.....	161
4.8.3. Analiza składu granulometrycznego otrzymanych kompozycji nawozowych.....	163
4.8.4. Wpływ metody wytwarzania na zmiany właściwości użytkowych uzyskanych kompozycji nawozowych .....	168
4.8.4.1. Badania odczynu pH.....	168
4.8.4.2. Wytrzymałość mechaniczna granulatów z uwzględnieniem czasu przechowywania .....	169
4.8.4.3. Sorpcja wody – ocena właściwości higroskopowych.....	171
4.8.5. Badania stabilności termicznej i bezpieczeństwa wytworzonych kompozycji nawozowych .....	173
4.8.5.1. Badania w warunkach dynamicznych .....	173
4.8.5.2. Badania w warunkach izotermicznych.....	183
4.8.5.3. Badania w warunkach adiabatycznych .....	185
4.8.6. Wnioski .....	188
<b>5. ZAŁOŻENIA KONCEPCJI TECHNOLOGICZNEJ .....</b>	<b>191</b>
5.1.1. Charakterystyka i opis surowców stosowanych w technologii .....	191
5.1.2. Opis założonego procesu technologicznego.....	193
5.1.3. Bilans materiałowy wytwarzania nawozów typu CAN z warstwą mikroelementową .....	194
5.1.4. Schemat technologiczno – aparaturowy .....	197
<b>6. WNIOSKI .....</b>	<b>199</b>
<b>7. PODSUMOWANIE .....</b>	<b>202</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>204</b>
<b>9. SPIS RYSUNKÓW .....</b>	<b>221</b>
<b>10. SPIS TABEL.....</b>	<b>226</b>
<b>11. WYKAZ SKRÓTÓW.....</b>	<b>229</b>
<b>12. ANEKS .....</b>	<b>233</b>
<b>ZAŁĄCZNIK 1 – WYNIKI ANALIZ TERMICZNYCH, CHARAKTERYSTYK FAZ GAZOWYCH I CHARAKTERYSTYK SOPRCJI WODY .....</b>	<b>233</b>
<b>ZAŁĄCZNIK 1 – SPIS RYSUNKÓW .....</b>	<b>311</b>
<b>ZAŁĄCZNIK 2 – MASY SKŁADNIKÓW ODWAŻONYCH DO WYTWORZENIA WYBRANYCH KOMPOZYCJI NAWOZOWYCH .....</b>	<b>316</b>
<b>ZAŁĄCZNIK 2 – SPIS TABEL .....</b>	<b>317</b>
<b>13. DOROBEK NAUKOWY.....</b>	<b>318</b>

---

## 1. WPROWADZENIE

---

Prognozy wskazują, że globalna populacja ludności przekroczy wkrótce 9 miliardów [1]. Wzrost demograficzny wywiera istotny wpływ na wielkość produkcji rolnej, stawiając przed sektorem rolnictwa nowe wyzwania. Rozwijająca się urbanizacja i zmiany w stylu życia powodują zwiększone zapotrzebowanie na różnorodne produkty spożywcze o wyższej jakości, wartości odżywczej i prozdrowotnej [2]. W rezultacie, rolnictwo musi dostosować swoje strategie, aby nie tylko zwiększać ilość, ale także poprawiać jakość i różnorodność oferowanych produktów. Głównym zabiegiem wpływającym na plon roślin, jest stosowanie nawożenia mineralnego, stanowiącego nierozzerwalny element współczesnych praktyk rolniczych. Zapotrzebowanie na nawozy mineralne charakteryzuje stały wzrost, szczególnie obejmujący sektor nawozów azotowych [3]. Według informacji udostępnionych przez Międzynarodowe Stowarzyszenie Nawozowe (IFA) przewidyuje się, że konsumpcja nawozów będzie rosła w tempie około 1% do roku 2050 [4].

Azot w nawozach uznawany jest za najbardziej istotny biogeny składnik makroelementowy, który w sposób wyjątkowy determinuje jakość oraz wielkość plonów. Oddziałuje korzystnie na wzrost korzeni, proces fotosyntezy oraz sprzyja efektywnemu pobieraniu innych składników odżywczych przez rośliny [5]. Ze względu na te korzystne właściwości, nawozy azotowe należą do najczęściej stosowanych i różnicowane są ze względu na formę w jakiej azot jest dostępny dla roślin. Wyróżnia się takie formy azotowe jak: azotanową ( $N-NO_3^-$ ), amonową ( $N-NH_4^+$ ) oraz amidową ( $N-NH_2$ ), które poza strukturą chemiczną różnią się także przyswajalnością przez rośliny [6, 7]. Główne, współcześnie stosowane mineralne nawozy azotowe rozróżniają: saletrę amonową (AN), saletrę amonową z wypełniaczem (CAN), mocznik (U), oraz roztwór mocznika i azotanu(V) amonu (UAN).

Nawożenie roślin nawozami azotowymi i mikroelementowymi stanowi istotny element strategii, wspierającej efektywność i jakość produkcji rolnej [8, 9]. Związki azotu w układzie ze związkami zawierającymi mikroelementy mają kluczowe znaczenie w regulacji procesów metabolicznych. Istotne znaczenie w odżywianiu roślin, a także człowieka, wykazują jony mikroelementowe głównie cynk, mangan, miedź, żelazo oraz bor i molibden [10]. Mikroelementy można dostarczać roślinom w postaci soli nieorganicznych lub chelatów. Zastosowanie chelatów mikroelementowych ma korzystny wpływ na ich dostarczanie roślinom, zdolność do poprawy rozpuszczalności mikroelementów w wodzie oraz ochrony przed niekorzystnymi oddziaływaniami glebowymi sprawia, że stanowią one alternatywę w kontekście mikroelementowego nawożenia solami nieorganicznymi [11–13].

Ze względu na wysoką zawartość azotu oraz szereg zalet użytkowych do najczęściej stosowanych nawozów azotowych należą formułacje oparte na azotanie(V) amonu [14, 15]. Na skuteczne wykorzystanie przez rośliny azotu z azotanu(V) amonu ma wpływ forma chemiczna zarówno azotanowa ( $N-NO_3^-$ ) jak i amonowa ( $N-NH_4^+$ ). Obie struktury

mają istotne znaczenie dla procesów fizjologicznych roślin, a ich przyswajalność jest zróżnicowana. Azot azotanowy ( $N-NO_3^-$ ) jest najbardziej przyswajalną formą azotu, a rośliny mogą ją bezpośrednio pobierać. Azot amonowy ( $N-NH_4^+$ ), aby w całości był wykorzystany przez rośliny wymaga procesu nitryfikacji, w wyniku którego zostaje przekształcona w formę azotanową. Korzyści z różnicowania form azotu w azotanie(V) amonu obejmują efektywne dostarczenie azotu w zróżnicowany sposób, uwzględniający potrzeby roślin w różnych fazach wzrostu [16]. Forma azotanowa zapewnia szybki dostęp, podczas gdy forma amonowa może pełnić rolę rezerwy azotu dostępnej w późniejszym okresie.

Rozkład azotanu(V) amonu, szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury, może prowadzić do uwolnienia nadmiernych ilości energii, co stanowi potencjalne zagrożenie dla bezpieczeństwa procesowego [17]. Dlatego też, priorytetowe aspekty branży nawozowej ukierunkowane są na minimalizację wystąpienia zagrożenia niekontrolowanej dekompozycji tej soli. Rozkład może być, w sposób niezamierzony, katalizowany przez obecne w układzie zanieczyszczenia bądź celowo wprowadzane dodatki stabilizujące właściwości fizykochemiczne, bądź wzbogacające kompozycje nawozowe. Istnieje możliwość poprawy niskiej stabilności termicznej azotanu(V) amonu poprzez zastosowanie dodatków o właściwościach spowalniających jego dekompozycję [18]. Jednym z powszechnie stosowanych rozwiązań jest mieszanie azotanu(V) amonu z substancjami, takimi jak dolomit [19]. Mineral ten bogaty w węglan wapnia i magnezu może wpływać na przemiany energetyczne, a także wiązać produkty rozkładu termicznego azotanu(V) amonu w struktury o wyższej trwałości.

Do skuteczniejszego podwyższenia stabilności termicznej kompozycji nawozowych na bazie azotanu(V) amonu, mogą być wykorzystane, alternatywne w stosunku do obecnie praktykowanych, metody otrzymywania gotowych preparatów nawozowych. Procesy ograniczające powierzchnię kontaktu pomiędzy wprowadzonym dodatkiem, a kompozycją na bazie azotanu(V) amonu zminimalizują możliwość reakcji składników na etapie produkcyjnym. Metody te powinny znacząco zwiększać stabilność termiczną otrzymywanych kompozycji nawozowych, a także pozytywnie wpływać na bezpieczeństwo procesowe.

Opracowanie w ramach rozprawy doktorskiej, nowych specjalistycznych nawozów mikroelementowych opartych na azotanie(V) amonu będzie dużym i istotnym wkładem w rozwój nowoczesnego rolnictwa. Wdrożenie w przemyśle nawozowym niestosowanych dotychczas formułacji nawozów azotowych z mikroelementowymi chelatami stanowi nowy element naukowy. Zastosowanie technologii fluidalnego nanoszenia warstw komponentów mikroelementowych na matrycę nawozu azotowego jest innowacyjną techniką. Jednoczesne wykorzystanie nowych technologii uzupełnionych nowatorskimi rozwiązaniami technicznymi wpisuje się w zasady Zrównoważonego Rozwoju. Spowoduje maksymalne wykorzystanie cennych pierwiastków nawozowych takich jak azot. Z uwagi na zastosowanie soli i chelatów mikroelementowych zwiększy jakość i walory prozdrowotne produktów rolnych. Nowo opracowane mikroelementowe formułacje nawozowe oraz zastosowane w technologii procesy i operacje technologiczne uwzględniają

wymagania środowiskowe w zakresie bezpieczeństwa procesowego i skuteczności nawożenia.

## 2. PRZEGLĄD LITERATUROWY

### 2.1. SKŁADNIKI POKARMOWE W ODŻYWIANIU ROŚLIN

Prawidłowy cykl życia roślin uprawnych wymaga obecności szeregu składników odżywczych. Wśród niezbędnych w odżywianiu roślin wyróżnia się związki takich pierwiastków jak: węgiel (C), wodór (H), tlen (O), azot (N), fosfor (P), potas (K), wapń (Ca), magnez (Mg), siarkę (S), cynk (Zn), miedź (Cu), żelazo (Fe), mangan (Mn), bor (B), molibden (Mo) oraz chlor (Cl) [8, 20–25]. Podstawowe pierwiastki takie jak C, H oraz O rośliny pobierają w procesie asymilacji dwutlenku węgla z powietrza oraz transpiracji z wody [8, 21]. Pozostałe pierwiastki jako elementarne składniki pokarmowe w mineralnym żywieniu roślin, szeregowane są w grupie makro- bądź mikroskładników odżywczych. Podział ze względu na makro- oraz mikroelementy warunkuje kryterium ilościowe (**tabela 1**). Zapotrzebowanie na makroskładniki pokarmowe jest dużo większe niż na pierwiastki o charakterze mikroelementowym [21, 22, 25–27]. Zawartość składników mineralnych jest z reguły bilansowana względem zapotrzebowania uprawy, fazy rozwoju rośliny, poprzez uzupełnianie niedoborów na drodze kilkukrotnego nawożenia gleb [25]. Istotą nawożenia roślin jest zapewnienie, aby stężenie oraz forma podstawowych składników mineralnych w otoczeniu rośliny była optymalna. Jednakże, każdy pierwiastek biorący udział w cyklu życia rośliny odgrywa ważną funkcję w prawidłowym jej rozwoju. Z tego powodu wyodrębnia się pewną grupę składników, których obecność stymuluje cykl rozwoju rośliny, określając je mianem pierwiastków korzystnych [8, 22, 28].

**Tabela 1.** Klasyfikacja mineralnych składników pokarmowych w żywieniu roślin według ilościowego zapotrzebowania

<b>MAKROELEMENTY</b>	PIERWSZORZĘDNE	Azot (N), Fosfor (P), Potas (K)
	DRUGORZĘDNE	Wapń (Ca), Magnez (Mg), Siarka (S)
<b>MIKROELEMENTY</b>		Żelazo (Fe), Mangan (Mn), Cynk (Zn), Miedź (Cu), Chlor (Cl), Bor (B), Molibden (Mo)
<b>PIERWIASTKI KORZYSTNE</b>		Krzem (Si), Sód (Na), Nikiel (Ni), Kobalt (Co), Selen (Se), Wanad (V), Glin (Al)

*Opracowanie na podstawie:* [8, 20, 22, 24, 25, 28]

Zastosowanie klasyfikacji ilościowej, w sposób przejrzysty, umożliwia zaprezentowanie poziomu znaczenia danego składnika w cyklu wzrostu roślin. Obecność poszczególnych pierwiastków jest związana z fundamentalną funkcją w procesach biochemicznych i metabolicznych przemian zachodzących w różnych fazach rozwoju w komórkach roślinnych [8, 22, 28]. Z tego względu możliwe jest uszeregowanie składników odżywczych względem roli w metabolizmie roślin (**tabela 2**).

**Tabela 2.** Klasyfikacja składników odżywczych w uwzględnieniu fundamentalnych funkcji pełniących w cyklu życia roślin

PROCESY	ZADANIE	PIERWIASTEK
STRUKTURALNE	Udział w tworzeniu elementarnych jednostek metabolicznych. Tworzenie struktury organizmu.	Węgiel (C), Wodór (H), Tlen (O), Azot (N), Fosfor (P), Siarka (S), Krzem (Si), Wapń (Ca)
ELEKTROLITYCZNE	Utrzymanie potencjału osmotycznego oraz równowagi jonowej w komórkach.	Potas (K), Sód (Na), Wapń (Ca), Magnez (Mg), Chlor (Cl)
ENZYMATYCZNE	Aktywacja enzymatyczna. Kataliza procesów metabolicznych. Udział w transferze elektronów.	Wapń (Ca), Magnez (Mg), Bor (B), Miedź (Cu), Kobalt (Co), Żelazo (Fe), Mangan (Mn), Molibden (Mo), Nikiel (Ni), Cynk (Zn)

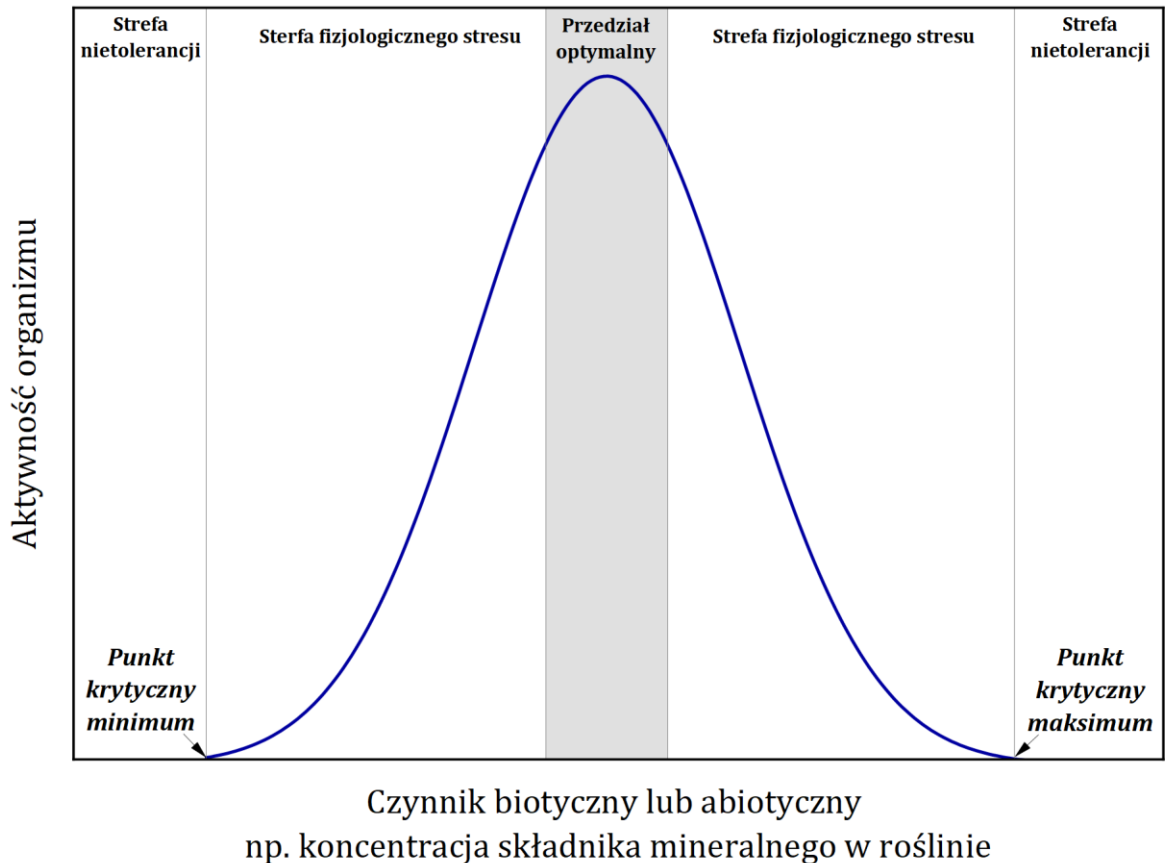
Opracowanie na podstawie: [8, 20, 22, 27, 28]

Inne, prezentowane w opracowaniach naukowych, klasyfikacje składników odżywczych dotyczą bardziej drobnostkowego rozbicia pod względem ich udziału w procesach metabolicznych, biochemicznych, chemicznych bądź fizycznych związanych z kolejnymi fazami rozwoju roślin.

#### 2.1.1. Zapotrzebowanie roślin na składniki mineralne

Fundament w określeniu definicji kryteriów potrzeb pokarmowych roślin stanowi prawo minimum Liebig`a, sformułowane w 1840 roku oraz prawo tolerancji Shelford`a, ogłoszone w 1913 roku. J. Liebig w swojej teorii poza wskazaniem konieczności mineralnego nawożenia roślin uprawnych, wykazał, że rośliny pobierają z gleby składniki pokarmowe w różnych ilościach, oraz co najistotniejsze sformułował tezę, że wzrost roślin jest uwarunkowany od związku, którego koncentracja w glebie jest najmniejsza w stosunku do zapotrzebowania rośliny, w jej bieżącym stadium rozwoju. Według J. Liebig`a nadmierne wprowadzenie składników mineralnych do gleby może nie wnosić wymiernych korzyści w plonowaniu i jakości roślin [8, 22, 24, 28]. V. Shelford rozszerzył tezę Liebig`a, głosząc, że każdy organizm posiada zakres tolerancji na wybrany czynnik biotyczny oraz abiotyczny, poza którym organizm umiera (**rysunek 1**) [8, 29].

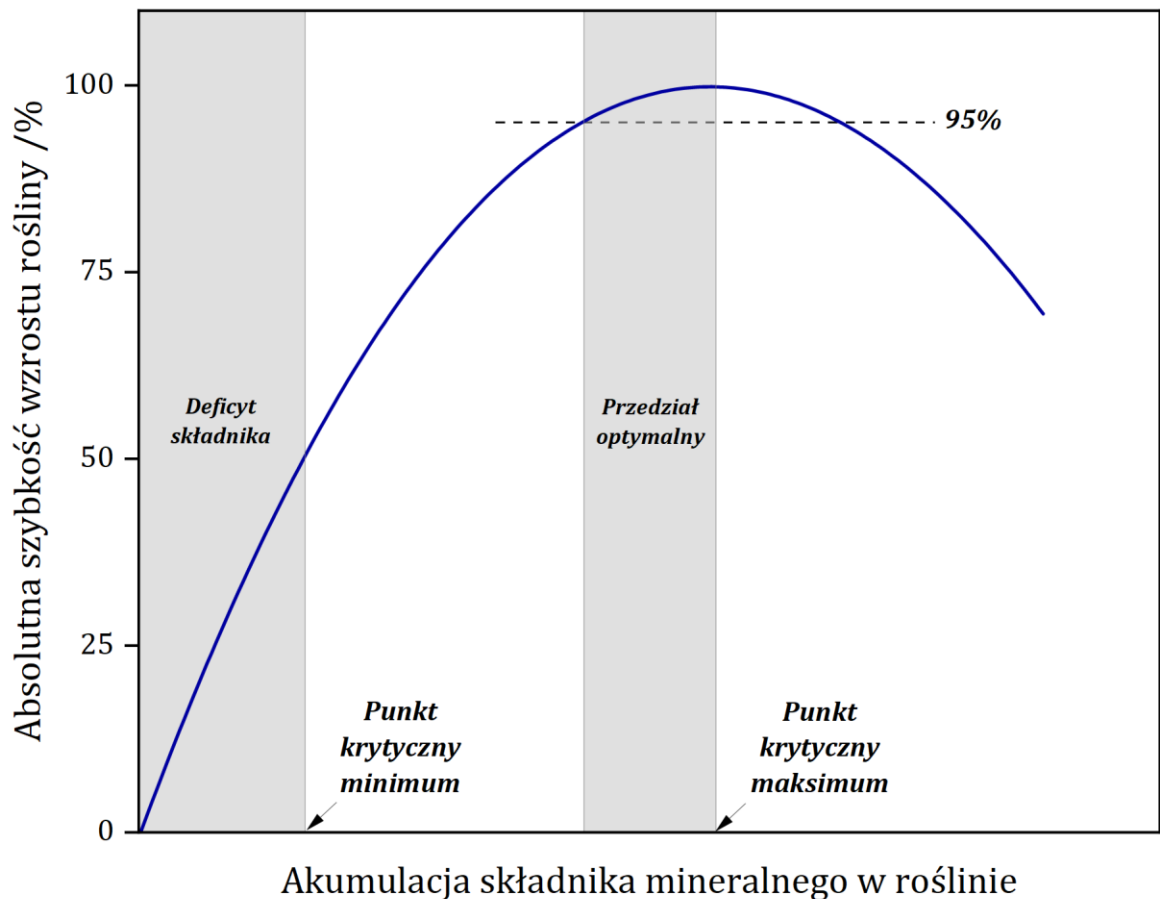
Cykl rozwoju roślin jest ściśle związany z głównymi procesami życiowymi takimi jak: wzrost, rozwój właściwy (właściwy przyrost masy) oraz reprodukcja. Istotną rolę w tych etapach odgrywają składniki mineralne, których utrzymanie na optymalnym poziomie, decyduje o prawidłowości rozwoju [20, 22–24]. Niezbędność określonych związków definiowana jest względem wskaźników ilościowych, jakościowych oraz krytycznego poziomu zapotrzebowania [8]. Kryterium jakościowe związane jest z obecnością składników mineralnych koniecznych dla spełnienia podstawowych potrzeb fizjologicznych w danym stadium rozwoju. Kryterium ilościowe stanowi kluczowy wyznacznik zapotrze-



**Rysunek 1.** Rozkład tolerancji ekologicznej organizmu na wybrany czynniki biotyczny lub abiotyczny w funkcji jego aktywności. *Opracowanie graficzne – własne.*

*Opracowanie na podstawie: [8, 29]*

bowania rośliny na substancje odżywcze. Wskaźnik ten związany jest z określeniem minimalnego poziomu rozważanego składnika mineralnego, wymaganego w procesach fizjologicznych, który jest zmienny i zależny od etapu rozwoju rośliny [8, 28, 30, 31]. Kryterium krytycznego poziomu zapotrzebowania obrazuje stan odżywienia rośliny w danej chwili (**rysunek 2**). Zagadnienie to wprowadza pojęcia: poziomu optymalnego, minimalnej wartości krytycznej oraz maksymalnej wartości krytycznej [8, 30, 32]. W zakresie optymalnym, koncentracja składników mineralnych jest dostateczna dla zapewnienia maksymalnej wydajności procesów metabolicznych. Tempo rozwoju roślin określa się wówczas na poziomie >95% jej potencjału produkcyjnego – plonu. Przekroczenie maksymalnego punktu krytycznego związane jest z akumulacją pierwiastka w masie rośliny. Znaczna koncentracja składników mineralnych w roślinie może wykazywać działanie toksyczne i skutkować zatrzymaniem wzrostu rośliny bądź jej obumarciem [27, 33]. W sytuacji wykraczającej poza punkt minimalnej wartości krytycznej roślina wykazuje oznaki niedoboru na rozważany składnik mineralny. Widoczne jest wówczas zatrzymanie wzrostu rośliny bądź znaczne ograniczenie jej rozwoju [20, 22, 30, 32].



**Rysunek 2.** Graficzna interpretacja kryterium ilościowego zapotrzebowania roślin na składniki mineralne. *Opracowanie graficzne – własne.*  
*Opracowanie na podstawie: [8, 20, 22, 28, 30]*

### 2.1.2. Pobieranie składników mineralnych przez rośliny

Składniki pokarmowe mogą być pobierane przez rośliny poprzez rozbudowany system korzeniowy oraz liście [21, 22, 34–36]. W procesie tym wyróżnia się tzw. pobieranie bierne oraz aktywne. W przypadku pobierania biernego składnik mineralny dostarczany jest do komórek rośliny na drodze wymiany jonowej lub dyfuzji, zgodnie z gradientem stężeń. Pobieranie czynne zachodzi wbrew gradientowi, co wiąże się z udziałem porcji energii niezbędnej dla zaistnienia procesu akumulacji składnika odżywczego [8, 22, 24, 28, 32].

W trakcie pobierania składników mineralnych przez korzeń rośliny, pierwszym istotnym elementem jest absorpcja jonów z roztworu glebowego. Proces ten cechuje nagromadzenie się składników mineralnych przy powierzchni korzenia i wnikanie ich do wnętrza korzenia – transport do ksylemu korzenia. Ruch składników mineralnych według przedstawionego schematu to tzw. transport bliski. Dalszy cykl wchłaniania substancji odżywczych przez roślinę dotyczy transportu jonów przez błony komórkowe do systemu naczyniowego części nadziemnej roślin. Etap ten nazywany jest transportem dalekim i dotyczy ruchu jonów oraz wody od korzenia do miejsca wzrostu, jednokierunkowo



przez ksylem. Możliwy jest także transport dwukierunkowy, który zachodzi w żywych komórkach floemu [5, 8, 22, 24, 32]. Siłą napędową w przemieszaniu się jonów, wody oraz innych rozpuszczalnych substancji są: transpiracja wody, ciśnienie korzeniowe oraz ciśnienie osmotyczne wewnątrz komórek rośliny [22, 32].

Proces pobierania składników mineralnych przez liście również związany jest ze zjawiskami dyfuzji oraz wymiany jonowej [21, 35–40]. Nagromadzone substancje znajdujące się na powierzchni liścia mogą ulegać absorpcji głównie przez kutykule oraz aparaty szparkowe. W przypadku kutykuli możliwe są dwie ścieżki wchłaniania: lipofilowa (związki niejonowe, apolarne) oraz hydrofilowa (związki jonowe, polarne) [36, 38, 40]. Udział aparatów szparkowych w procesach wchłaniania substancji mineralnych nie jest stały. Niektóre substancje nie wykazują powinowactwa do transportu przez aparaty szparkowe bądź ich udział w sumarycznym transporcie jest niewielki [37, 39]. Sądzi się, że zastosowanie środków powierzchniowo-czynnych usprawnia procesy związane z absorpcją składników odżywczych przez liście roślin [35, 36, 38, 40, 41].

Możliwość dwukierunkowego transportu substancji odżywczych oraz wody we floemie umożliwia redystrybucję tych składników w roślinie z miejsc nieaktywnych do obszarów aktywnie się rozwijających. Przemieszanie się ich nie zachodzi jednak z taką samą szybkością, prowadząc do akumulacji związków odżywczych w różnych częściach roślin. Jony, które w łatwy i szybki sposób ulegają relokacji będą akumulowały się w młodych pędach i liściach roślin [8, 21, 22, 28, 31]. Zjawisko to prowadzi do klasyfikacji związków zawierających pierwiastki odżywcze według ich ruchliwości w roślinie. Wyróżnia się jony [8, 22]:

- bardzo mobilne – N, P, K, Mg
- słabo mobilne – S
- nieruchome – Cu, Fe, Mo, Zn
- bardzo nieruchome – Ca, B

#### 2.1.2.1. Formy składników mineralnych w glebie

Przyswajalność składników mineralnych przez rośliny jest determinowana i zależna od równowag procesów fizycznych, chemicznych oraz biologicznych zachodzących w wielofazowym układzie jakim jest gleba [8, 22, 24–26, 34]. Główne interakcje związane są z relacją pomiędzy fazą stałą oraz fazą ciekłą. Składniki mineralne obecne w glebie mogą występować w czterech formach stałych jako [22, 24, 32]:

- minerały nierozpuszczalne w wodzie,
- minerały słabo rozpuszczalne w wodzie,
- jony związane ze strukturą gleby w postaci trwałych kompleksów (koloidów glebowych),
- składniki materii organicznej gleby.

Przemieszczanie się składników mineralnych z fazy stałej do fazy ciekłej (roztworu glebowego) związane jest ze zmianą przestrzeni w jakiej zakumulowany jest jon. Wyróżnia się trzy formy, między którymi zachodzi migracja składników odżywczych [5, 24]:

- forma aktywna – jony oraz schelatowane kationy obecne w roztworze glebowym, akumulowane przez powierzchnię korzenia, najczęściej dostarczane w procesie nawożenia,
- forma ruchoma – cząsteczki lub zaadsorbowane wymienne jony obecne w fazie stałej gleby, będące w równowadze z formą aktywną składników mineralnych,
- forma zapasowa – związki chemiczne i zaadsorbowane niewymienne jony silnie związane z fazą stałą gleby, które w wyniku znacznego zubożenia gleby, w wybrany składnik mineralny, wzbogacają formę ruchomą w brakujące substancje mineralne.

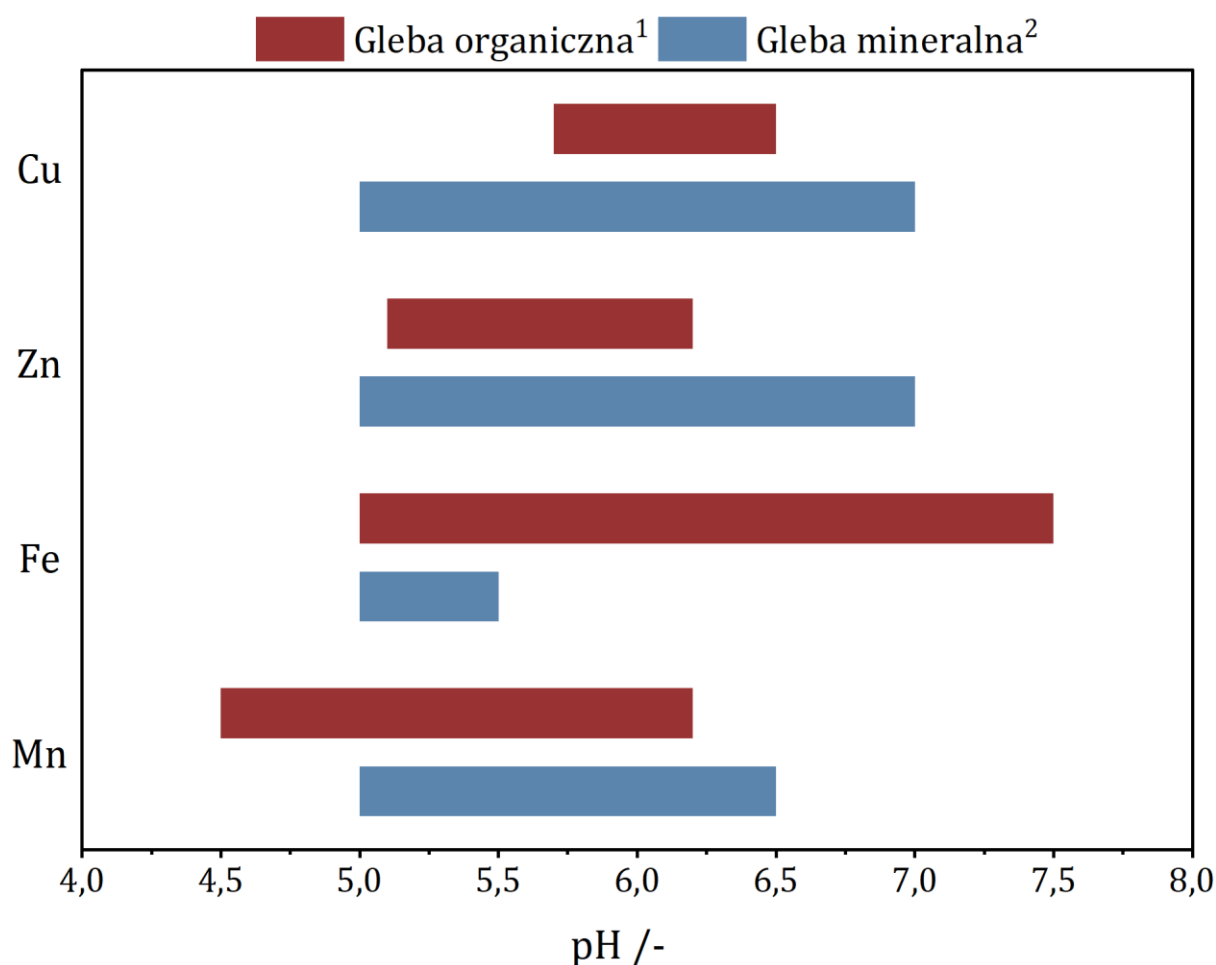
#### 2.1.2.2. Transport składników mineralnych w glebie

Mechanizm transportu składników mineralnych w glebie dotyczy trzech procesów: przepływu masowego, dyfuzji oraz wymiany jonowej na powierzchni korzenia [5, 22, 28].

- Przepływ masowy związany jest z ruchem wody w glebie. W trakcie tego procesu transportowane są jony  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  i kationy mikroelementów rozpuszczalnych w wodzie. W wyniku tego procesu rozpuszczone składniki mineralne mogą być transportowane na dalekie odległości, również poza strefę zakorzenia rośliny [5, 8].
- W procesie dyfuzji jony przemieszczają się w roztworze glebowym zgodnie z gradientem stężeń jonów będących w bliskim otoczeniu powierzchni korzenia. Proces ten związany jest głównie z transportem jonów mało mobilnych i słabo rozpuszczalnych, w tym:  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  [5, 8].
- Wymiana jonowa zachodzi na powierzchni korzenia rośliny i związana jest z bezpośrednią wymianą jonów obecnych w fazie stałej gleby, na jony wydzielane przez korzeń [8, 24]. Proces ten obserwowany jest w momencie rozrostu korzenia w głąb masy glebowej. Zjawisko to może być korzystne ze względu na zwiększenie kontaktu rośliny z żywną glebą. Niesie to niebezpieczeństwo rozrostu korzenia w część gleby o niekorzystnych warunkach pH, wilgotności, zasobu składników mineralnych oraz wysokiego poziomu przyswajalnych form pierwiastków toksycznych [27, 33].

#### 2.1.2.3. Czynniki wpływające na pobieranie składników odżywczych przez rośliny

Obecność w roztworze glebowym optymalnego stężenia składników pokarmowych, niezbędnych dla wzrostu rośliny, nie jest jednoznaczna z ich bezpośrednią dostępnością.



**Rysunek 3.** Zależność biodostępności Cu, Zn, Fe oraz Mn od pH i rodzaju gleby. *Opracowanie graficzne – własne.*

*Opracowano na podstawie: [22], <sup>1</sup> gleby o wysokiej zawartości materii organicznej i pH w przedziale 5,2 – 5,8, <sup>2</sup> gleby o wysokiej zawartości substancji mineralnych w tym soli: siarczanowych(VI), węglanowych oraz fosforanowych(V), o pH w przedziale 5,4 – 6,8*

Istnieje szereg czynników warunkujących transport jonów z roztworu glebowego do powierzchni korzenia. Do najważniejszych należy: odczyn i typ gleby, poziom materii organicznej w glebie, wilgotność, temperatura, aktywność mikrobiologiczna gleby [5, 8, 22, 24, 28].

Odczyn gleby stanowi kluczowy czynnik determinujący dostępność składników mikroelementowych. Większość mikroskładników w środowisku zasadowym ulega reakcji strącania, prowadząc do akumulacji tych składników w fazie stałej i niedostępnej dla roślin [5, 20, 22, 25, 28, 42]. Biodostępność mikroelementów z uwzględnieniem typu gleby prezentuje **rysunek 3**. W Polsce uśredniona wartość pH gleb mieści się w zakresie 4,5 – 5,5 [43].

W nawożeniu dolistnym istotne są czynniki warunkujące proces absorpcji składników odżywczych przez liście rośliny. Wśród nich można wskazać następujące elementy: powierzchnia i struktura liścia, wilgotność powietrza oraz stopień nawodnienia rośliny,

temperatura otoczenia, forma składnika odżywczego, warunki pogodowe (nasłonecznienie, opady deszczu, prędkość i kierunek wiatru), substancje pomocnicze (środki powierzchniowo-czynne) [5, 21, 23, 41, 44, 45].

Zarówno w nawożeniu doglebowym oraz dolistnym istotne jest zachowanie równowagi i optymalnych stężeń wszystkich składników odżywczych. Jony obecne w roztworze glebowym, bądź w kompozycji nawozu płynnego, mogą ulegać wzajemnej interakcji. Wspólny wpływ składników odżywczych może powodować zmianę zdolności do absorpcji jonów przez roślinę [20, 22, 42]. Wyróżnia się efekt synergiczny, w którym wzajemna interakcja jonów prowadzi do zwiększenia przyswajalności wybranego składnika, oraz efekt antagonistyczny, w którym ich obecność oddziałuje negatywnie na absorpcję innych składników odżywczych [8, 9].

### 2.1.3. Rola składników odżywczych w wegetacji roślin

#### 2.1.3.1. Funkcje makroskładników odżywczych

Mineralne składniki odżywcze w wegetacji roślin odpowiedzialne są za wiele niezbędnych funkcji w metabolizmie roślin. Wśród najważniejszych makroelementów wyróżnia się związki azotu, fosforu oraz potasu. Ich ogromną rolę w formowaniu rośliny potwierdza bardzo wysokie zapotrzebowanie ilościowe w stosunku do pozostałych składników mineralnych [5, 22, 27, 28]. W **tabeli 3** przedstawiono najważniejsze funkcje, role, formy, skutki niedoboru oraz toksyczność mineralnych makroskładników odżywczych.

**Tabela 3.** Rola mineralnych makroskładników odżywczych w cyklu życia rośliny oraz oznaki ich niedoboru i nadmiaru. *Opracowanie własne.*

FORMA DOSTĘPNA	GŁÓWNA ROLA W ROŚLINIE	OBJAWY NIEDOBORU	OBJAWY NADMIARU
AZOT, <i>N</i>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	W połączeniu z C, H, O oraz S tworzy aminokwasy, białka oraz enzymy.	Możliwy spowolniony rozwój roślin. Żółknięcie liści (obserwowane wpieryw na liściach starych). Roślina szybciej osiąga dojrzałość, ale jej jakość i plon są znacznie zredukowane.	Ciemnozielona barwa liści. Zwiększona podatność na choroby, inwazje owadów, stres abiotyczny. Dominacja jonu NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> może uniemożliwić absorpcję innych kationów prowadząc do ich niedoboru i ograniczenia wzrostu.
FOSFOR, <i>P</i>			
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Składnik niektórych białek i enzymów. Udział w przenoszeniu energii (ATP) i informacji genetycznych (RNA i DNA)	Słabe i zahamowane w rozwoju rośliny. Ciemnozielona barwa liści, z fioletowymi przebarwieniami na liściach starych.	Zakłócony metabolizm rośliny. Oznaki niedoborów mikroelementów (głównie Zn oraz Fe).

**Tabela 3.** Rola mineralnych makroskładników odżywczych w cyklu życia rośliny oraz oznaki ich niedoboru i nadmiaru. *Opracowanie własne.*

FORMA DOSTĘPNA	GŁÓWNA ROLA W ROŚLINIE	OBJAWY NIEDOBORU	OBJAWY NADMIARU
POTAS, <i>K</i>			
$K^+$	Bierze udział w utrzymaniu optymalnego poziomu wody w roślinie. Uczestniczy w procesie otwierania i zamykania aparatów szparkowych.	Podatność na choroby. Rośliny się wiotkie. Zmniejszenie wydajności i jakości plonów. Spalone krawędzie starzych liści	Zaburzenie równowagi Mg i Ca, prowadzące do niedoboru tych składników odżywczych w roślinie.
WAPŃ, <i>Ca</i>			
$Ca^{2+}$	Utrzymuje integralność komórek i przepuszczalność błon. Aktywuje wiele enzymów i uczestniczy w syntezie białek. Możliwy udział w detoksykacji rośliny z metali ciężkich.	Końcówki korzeni brązowieją i zamierają. Liście zawijają się, a ich brzegi brązowieją. Zgnilizna końcówek kwiatowych i obniżenie jakości plonów.	Może prowadzić do niedoborów Mg i/lub K.
MAGNEZ, <i>Mg</i>			
$Mg^{2+}$	Składnik chlorofilu. Aktywator enzymów oraz stabilizator w syntezach białek.	Żółknięcie i chloroza liści (wpierw na liściach starych). Bardzo silny niedobór objawia się nekrozą na młodych liściach.	Ograniczenia wzrostu, spowodowane zachwianiem równowagi pomiędzy Ca oraz K.
SIARKA, <i>S</i>			
$SO_4^{2-}$	Uczestniczy w syntezie białek i jest częścią niektórych aminokwasów. Uodparnia rośliny na niektóre choroby.	Jasno żółto-zielona barwa całej roślin. Zdrewnienie łodygi.	Przedwczesne starzenie liści.

*Opracowanie na podstawie:* [5, 22, 27, 28, 30, 42]

### 2.1.3.2. Funkcje mikroskładników odżywczych

Mikroskładniki odżywcze, mimo znacznie mniejszego ilościowego zapotrzebowania przez rośliny, są bardzo istotne w procesie ich wegetacji. W zależności od stadium i gatunku uprawianej rośliny wymagane stężenie mikroelementów dla jej prawidłowego rozwoju może być różne. Główną funkcją mikroskładników jest rola w metabolizmie roślin jako aktywatora lub katalizatora w reakcjach enzymatycznych [5, 20, 27, 28]. Jony takich pierwiastków jak Cl, Mn, Cu oraz Fe biorą udział w procesach związanych z fotosyntezą. Ich niedobór zwykle będzie dotyczył zahamowania wzrostu rośliny oraz występowaniem choroby zwanej chlorozą [5, 22, 28]. Kationy Zn, Mn, Cu, Mo oraz Fe uczestniczą w wielu

procesach enzymatycznych, ale rola Mo ogranicza się głównie do procesu reduktazy azotanowej [20, 22]. Odrębne funkcje sprawuje B, którego rola w wegetacji roślin skupia się na procesach syntez węglowodorów oraz systemie reprodukcji rośliny [5, 22].

Trudno jest jednoznacznie określić optymalną dawkę określonego składnika mikroelementowego w formulacji nawozowej. Zawartość mikroelementu w nawozie powinna być uzależniona od rodzaju, gatunku i fazy rozwoju roślin. Objawy niedoboru i nadmiaru określonego mikroelementu będą zróżnicowane dla różnych roślin w zależności od jego koncentracji w nawozie, ale także będą zależały od występujących warunków glebowych i klimatycznych. Zarówno nadmiar jak i niedobór określonego składnika nawozowego może być dla rośliny niekorzystny i toksyczny. W **tabeli 4** przedstawiono najważniejsze funkcje, role, formy, skutki niedoboru oraz toksyczność mineralnych mikroskładników.

**Tabela 4.** Rola mineralnych mikroskładników odżywczych w cyklu życia rośliny oraz oznaki ich niedoboru i nadmiaru. *Opracowanie własne.*

FORMA DOSTĘPNA	GŁÓWNA ROLA W ROŚLINIE	OBJAWY NIEDOBORU	OBJAWY NADMIARU
BOR, <i>B</i>			
$\text{BO}_3^{3-}$ , $\text{B}(\text{OH})_3$	Udział w syntezach zasad i tworzeniu RNA. Uczestniczy w czynnościach komórkowych. Usprawnia procesy kiełkowania roślin.	Nieprawidłowy wzrost punktów rosnących. Kruchość liści i łodyg.	Żółte końcówki roślin, prowadzące do nekrozy. Liście wyglądają na spalone i przedwcześnie opadają.
CHLOR, <i>Cl</i>			
$\text{Cl}^-$	Uczestniczy w procesie fotosyntezy. Podnosi ciśnienie osmotyczne w komórkach	Więdnięcie młodych liści rośliny – chloroza. Podatność na choroby.	Przedwczesne żółknięcie liści i brązowienie ich brzegów. Ograniczenie pobierania wody i innych jonów.
CYNK, <i>Zn</i>			
$\text{Zn}^{2+}$ , kompleksy oraz chelaty <i>Zn</i>	Udział w aktywacji systemów enzymatycznych (tych samych co Mn oraz Mg). Aktywator anhidrazy węglowej.	Chloroza w obszarach między-żyłkowych nowych liści – tworzenie przebarwień pasmowych. Zahamowanie wzrostu roślin i opadanie liści.	Konkurencja z Fe prowadząca do chlorozy roślin wrażliwych na niedobór Fe.
MANGAN, <i>Mn</i>			
$\text{Mn}^{2+}$ ( $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mn}^{4+}$ po redukcji do $\text{Mn}^{2+}$ ), kompleksy oraz chelaty <i>Mn</i>	Transport elektronów w procesie fotosyntezy. Aktywator kompleksów enzymatycznych.	Zmniejszony lub zahamowany wzrost z oznakami chlorozy na młodszych liściach. U zbóż pojawienie się szarej plamy na dolnych liściach.	Widoczny na starszych liściach w postaci brązowych plam otoczonych okręgiem chlorotycznym.

**Tabela 4.** Rola mineralnych mikroskładników odżywczych w cyklu życia rośliny oraz oznaki ich niedoboru i nadmiaru. *Opracowanie własne.*

FORMA DOSTĘPNA	GŁÓWNA ROLA W ROŚLINIE	OBJAWY NIEDOBORU	OBJAWY NADMIARU
<i>MIEDŹ, Cu</i>			
Cu <sup>2+</sup> , kompleksy oraz chelaty Cu	Składnik chloroplastowego białka. Transport elektronów w procesie fotosyntezy. Składniki enzymów redukujących O <sub>2</sub> .	Zmniejszenie lub zahamowanie wzrostu młodych liści. Deformacja i nekroza młodych liści.	Może powodować niedobór Fe i chlorozę liści. Zahamowanie wzrostu korzenia – wydłużania się i tworzenia korzeni bocznych.
<i>MOLIBDEN, Mo</i>			
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Składnik systemów enzymatycznych – nitrogenazy oraz reductazy azotanowej.	Wizualnie zbliżone do objawów niedoboru N. Chloroza na starszych liściach. Zawinięte brzegi liści i ograniczenie tworzenia kwiatów. Niepełne uformowania ściany komórkowej.	Brak wizualnych objawów. Niesie niebezpieczeństwo dla zwierząt żywiących się roślinami o nadmiernej koncentracji Mo.
<i>ŻELAZO, Fe</i>			
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , kompleksy i chelaty Fe	Składnik w wielu systemach enzymatycznych. Udział w fotosyntezie. Udział w redukcji NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , asymilacji N <sub>2</sub> .	Początkowo chloroza międzyżyłkowa młodych liści. Następnie chloroza starszych liści.	Brązowienie liści z pojawiającymi się ciemnobrązowymi plamami – kropkami.

*Opracowanie na podstawie: [5, 8, 20, 22, 27, 28, 42]*

## 2.2. NAWOZY MIKROELEMENTOWE

### 2.2.1. Rozwój nawozów mikroelementowych

Przyjęcie przez środowisko naukowe prawa minimum Liebig'a wpłynęło na kierunek badań w dziedzinie odżywiania roślin. Naukowcy zwrócili swoją uwagę na możliwe zapotrzebowanie roślin na składniki mikroelementowe. Jednym z pierwszych jonów zaliczonych do składników mikroelementowych było żelazo. Stało się to na skutek badań E. Gris'a, który w 1843 roku wykazał zależność pomiędzy dolistnym nawożeniem roślin roztworem soli żelaza, a występowaniem symptomów chlorozy młodych liści [45, 46]. J. S. McHargue na początku lat 20-tych XX w. dowiódł, że kationy manganu oraz miedzi pełnią istotne funkcje w prawidłowym rozwoju roślin, uczestnicząc w procesach metabolicznych, formowaniu chlorofilu oraz syntezie białek [47, 48]. Niezbędność jonów boru oraz cynku w odżywianiu roślin została potwierdzona badaniami wazonowymi przez

A. L. Sommer'a oraz C. B. Lipman'a w 1926 roku. Naukowcy udowodnili, że niewielka ilość boru oraz cynku znacząco wpływa na tempo wzrostu i jakość rośliny [49]. Obecność molibdenu w procesie wzrostu roślin była przedmiotem badań D. I. Arnon'a oraz P. R. Stout'a. Badacze w 1939 roku przedstawili dowody na istotność molibdenu w procesie wzrostu rośliny i zwrócili uwagę na bardzo szeroki zakres tolerancji roślin na stężenie molibdenu jaki mogą zakumulować [50]. W 1954 roku T. C. Broyer, A. B. Carlton, C. M. Johnson i P. R. Stout zaprezentowali badania nad zależnością wzrostu rośliny od stężenia jonów chlorkowych w roztworze glebowym. Potwierdzili, że obecność chloru zwiększa wydajność oraz jakość uprawianych roślin. Co więcej wskazali, że w przypadku niedoboru jonów  $\text{Cl}^-$  ich funkcje mogą być pełnione przez inne jony z grupy chlorkowców [51].

W badaniach nad niezbędnością poszczególnych mikroelementów w żywieniu roślin stosowano sole nieorganiczne tych pierwiastków. W latach 50-tych XX w. rozwinął się kierunek badań nad syntetycznymi związkami mikroskładnikowymi o strukturze pierścieniowej – chelatami [11, 52, 53]. Kompleksy kleszczowe ze względu na zachowanie wysokiej stabilności w niekorzystnych warunkach środowiskowych (m.in. wysokie pH gleby, wysokie stężenie węglanów oraz fosforanów w glebie), stanowią, oraz nadal stanowią, ważny element w zapobieganiu niedoborów mikroskładników, takich jak Zn, Mn, Cu i Fe w rolnictwie [20, 21, 34, 38, 54]. Spośród najpopularniejszych chelatorów należy wyróżnić kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA). Chelator ten wykazuje wysoką trwałość i stabilność w połączeniach z jonami mikroelementowymi, a także jest w szerokim zakresie nietoksyczny dla roślin oraz łatwy i tani w produkcji. Główną wadą EDTA jest jego niski stopień biodegradacji w warunkach środowiskowych [55, 56].

Prace nad syntezą związków o właściwościach chelatujących nadal są pożądanym kierunkiem rozwoju w sektorze nawozów mikroelementowych [11, 12, 57–61]. W ostatnich latach ogromną rolę w gospodarce nawozami odgrywają aspekty środowiskowe. Sprawia to, że nowe chelatory, o przeznaczeniu do zastosowania w rolnictwie, powinny być przyjazne środowisku [62, 63]. Środki te powinny łatwo ulegać biodegradacji oraz wykazywać porównywalne, względem EDTA, właściwości chelatujące, w tym wysoką stabilność w szerokim zakresie pH, trwałość i selektywność [64]. Opracowania literaturowe dotyczą wielu różnych chelatorów mogących zastąpić EDTA, takich jak: IDHA (kwas iminodibursztynowy), EDDS (kwas etylenodiamino-N, N'-dibursztynowy), a także inne aminochelatory (chelaty oparte o aminokwasy) [11, 64–66].

Rozwój nanotechnologii wpłynął na popularyzację stosowania nanocząsteczek (NP) makro- oraz mikroelementowych składników odżywczych w rolnictwie. Prowadzone badania wskazują, że nanonawozy (NF) charakteryzują się kilkukrotnie większą przyswajalnością mikroskładników niż konwencjonalne nawozy mikroelementowe [60, 67–69]. NP charakteryzują się zupełnie nowymi właściwościami, a ich niewielki rozmiar promuje skuteczniejsze pobierania składników odżywczych przez rośliny [70]. Rosnąca komercjalizacja NF, nieoparta badaniami szczegółowymi, może w praktyce rolniczej szkodliwie oddziaływać na środowisko. W ocenie toksyczności NP dla roślin należy uwzględnić: stę-



żenie i wielkość NP, stabilność układu w warunkach stosowania, nowe właściwości fizyko- i biochemiczne, wpływ stosowanego preparatu na poszczególne gatunki roślin oraz obserwacje działania preparatu na roślinę w różnych stadiach jej rozwoju [70, 71].

Interesującym kierunkiem rozwoju są nawozy o spowolnionym (SRF) i/lub kontrolowanym (CRF) uwalnianiu makro- oraz mikroelementów. Zgodnie z definicją nawozy SRF są kompozycją złożonych związków o niskiej rozpuszczalności, w których uwolnienie składnika odżywczego zachodzi poprzez oddziaływanie mikroorganizmów bądź ich chemiczny rozkład w glebie. Nawozy CRF definiuje się jako kompozycje zawierające dobrze rozpuszczalne w wodzie związki składników odżywczych, których uwalnianie w glebie jest regulowane poprzez nałożoną na granulę nawozu powłokę [72]. W aplikacji mikroelementów znane są rozwiązania oparte na aglomeracji mikroskładników na powierzchni granuli nawozu [73]. Nanoszenie warstw może być prowadzone na drodze procesów fizycznych takich jak: pokrywanie granulowanych produktów w bębnach (misach do powlekania) [74, 75] lub aparatach fluidyzacyjnych [76, 77]. W zgodzie z założeniami stosowania materiałów przyjaznych środowisku, główny nurt badań skupia się nad wykorzystaniem preparatów o wysokim stopniu biodegradacji [72, 78, 79].

Zalecenia Unii Europejskiej (EU), uwzględniające strategie zasobooszczędnego i zrównoważonego gospodarowania nawozami, postulują zmniejszania ilości wykorzystywanych nawozów i uciążliwości stosowanych środków chemicznych w rolnictwie, przy jednoczesnym zachowaniu wydajności plonowania [80]. Nanotechnologia oraz prace nad zaawansowanymi materiałami i technikami, mające na uwadze zmniejszenie uciążliwości środowiska, aktualnie wyznaczają trendy, wyzwania, a także kierunki rozwoju w branży agrochemicznej [73, 81–83].

### 2.2.2. Chelaty jako nośniki składników mikroelementowych

Chelatory są związkami organicznymi, które mogą wiązać jony metali, tworząc struktury kleszczowe (inaczej zwane: pierścieniowe, wielofunkcyjne lub polidentne). W odróżnieniu od soli nieorganicznych zachowują w roztworze swoją „indywidualność chemiczną” [12, 26, 84]. Chelaty znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle w tym: chemicznym, farmaceutycznym, kosmetycznym, tekstylnym [64]. Szczególną rolę odgrywają w kompozycjach nawozów mikroelementowych, ze względu na liczne zalety w porównaniu z solami nieorganicznymi, takimi jak: większa rozpuszczalność w wodzie, stabilność i sposób dostarczania mikroelementów, zmniejszone oddziaływanie z glebą, zwiększone pobieranie mikroelementów oraz wzrost wydajności upraw [11–13, 61, 62]. Mogą one ograniczyć utlenianie jonów metalu, wytrącanie lub wiązanie ich w glebie, co znacząco zwiększa dostępność metali mikroelementowych dla roślin [11, 26, 54, 66, 85]. Ponadto związki chelatowe mogą ograniczyć toksyczność niektórych jonów metali oraz ich interferencję z innymi składnikami odżywczymi podczas procesów metabolicznych w roślinach [63]. Wykazano, korzystny wpływ chelatów poprzez zmniejszenie negatywnych interakcji schelatowanych jonów metali ze składnikami gleby. Chelatory obecne w glebie mogą prowadzić do uaktywnienia zapasowych form mikroelementów [54, 56].

Chelaty stosowane są w praktyce rolniczej w kompozycjach nawozów dolistnych, preparatów do zaprawiania nasion oraz bezpośrednio w nawożeniu doglebowym [21, 62, 86, 87]. Ich wszechstronność aplikacyjna umożliwia dostosowanie się do specyficznych potrzeb upraw oraz warunków glebowych.

Powszechnie stosowane substancje chelatujące w nawozach mikroelementowych zawiera **tabela 5**. Zgodnie z aktualnie obowiązującym prawem, w Unii Europejskiej dozwolone jest stosowanie dowolnych czynników chelatujących bądź ich kompozycji, których sumaryczny stopień schelatowania względem wybranego jonu metalu przekracza 80%, oraz co najmniej 50% kationu mikroelementowego jest schelatowane przez związki zawarte w Rozporządzeniu EU [88].

**Tabela 5.** Wybrane, powszechnie stosowane, chelatory w sektorze agrochemicznym.

SKRÓT	NAZWA SYSTEMATYCZNA	WZÓR SUMARYCZNY
EDTA	kwasy etylenodiaminotetraoctowy	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
DTPA	kwasy dietylenotriaminopentaoctowy	$C_{14}H_{25}O_{10}N_5$
IDHA (IDS)	kwasy iminodibursztynowy	$C_8H_{11}O_8N$
HBED	kwasy N, N'-di (2-hydroksybenzyl)-etylenodiamino-N, N'-dioctowy	$C_{20}H_{24}N_2O_6$
[o, o] EDDHA	kwasy [o, o]: etylenodiamino-di [(orto-hydroksyfenylo)octowy]	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
[o, p] EDDHA	kwasy [o, p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksyfenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksyfenylo)octowy]	
EDDHSA	kwasy etylenodiamino-N, N'-di [(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy]	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2$

*Opracowanie na podstawie:* [89]

Stosowanie mikroelementowych chelatów nawozowych wiąże się z pewnymi trudnościami i ograniczeniami. Wśród nich należy wymienić: koszt i dostępność substancji chelatujących, potencjalne zagrożenia dla środowiska i zdrowia związane z niektórymi chelatorami lub produktami ich degradacji oraz zależność działania i skuteczność chelatów w różnych warunkach środowiskowych [21, 87, 90, 91]. W związku z powyższym konieczny jest staranny wybór oraz ocena chelatów jako nośników mikroelementów, z uwzględnieniem ich właściwości chemicznych i fizycznych, wpływu na środowisko oraz korzyści agronomicznych i ekonomicznych. Czynniki te determinują ciągłą konieczność poszerzania wiedzy dotyczącej nowych oraz aktualnie znanych i popularnych substancji chelatujących, jak i ich kompatybilności z substancjami chemicznymi obecnymi w układach nawozowych, środkach ochrony roślin bądź stimulatorach wzrostu roślin.

## 2.2.2.1. Mechanizm tworzenia chelatów oraz definiowanie ich trwałości

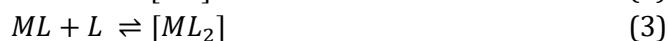
Proces chelatacji to mechanizm tworzenia stabilnej struktury pierścieniowej zwanej chelatem poprzez oddziaływanie jonu metalu z cząsteczką liganda. Ligand składa się z dwóch lub więcej atomów donorowych, które są zdolne do uwspólnienia pary elektronów z jonem metalu. W rezultacie powstaje złożona, stabilna cząsteczka, w której centrum znajduje się jon metalu [26, 84, 92]. Wśród typowych ligandów o właściwościach chelatujących można wymienić takie grupy funkcyjne jak: =CO, =CS, -NO, -NO<sub>2</sub>, -N=N-, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, =NOH, =NH, -SH [93, 94].

Zwiększona stabilność chelatu, względem kompleksów prostych, wynika z efektu chelatowego, który jest definiowany strukturą pierścieniową utworzoną przez wielokrotne wiązania pomiędzy jonem metalu, a cząsteczką ligandu [84, 92, 93]. Substancja chelatująca skutecznie zabezpiecza atom centralny przed otaczającym go środowiskiem, chroniąc go przed wytrącaniem, hydrolizą oraz procesami oksydacyjnymi. Oznacza to zwiększenie dostępności jonów metalu, tym samym są one łatwiej przyswajane przez rośliny [13, 90, 95].

Mechanizm tworzenia chelatu możliwy jest do przedstawiania zgodnie z ogólnym równaniem reakcji (1).



Zapis ten definiuje ogólny, sumaryczny efekt chelatacji jonu metalu ( $M$ ) przez  $n$  cząsteczek ligandów ( $L$ ). Proces ten można rozszerzyć o cząstkowe reakcje zgodnie z następującym schematem:



Dla każdej z powyższych reakcji możliwe jest zapisanie osobnego równania stałej równowagi reakcji tworzenia cząsteczki chelatu, którego ogólny wzór prezentuje wyrażenie (5).

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (5)$$

Iloczyn cząstkowych stałych równowag reakcji (2) – (4) determinuje wartość zwaną skumulowaną stałą trwałości ( $\beta_n$ ). Zależność tą wyraża formuła (6).

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (6)$$

Wartość (ogólnej) stałej trwałości warunkuje stabilność wiązania jonu metalu przez ligandy. Im większa jest wartość  $\beta_n$  tym trwalszy i stabilniejszy jest utworzony związek chelatowy [84, 92, 94]. **Tabela 6** prezentuje wartości logarytmiczne sumarycznej stałej trwałości wybranych chelatorów stosowanych w rolnictwie.

**Tabela 6.** Wartości sumarycznej stałej trwałości ( $\log\beta$ ) wybranych chelatorów z jonami  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oraz  $Fe^{3+}$ . Opracowanie własne.

CHELAT \ JON	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$
EDTA	9,4 – 21,7 <sup>a</sup> 11,6 – 16,5 <sup>b</sup>	20,5 – 23,9 <sup>a</sup> 11,4 – 18,8 <sup>b</sup>	15,6 <sup>a</sup> 13,9 <sup>b</sup>	25,1 <sup>b, c</sup> 27,7 <sup>a</sup>
DTPA	18,2 <sup>b</sup>	21,2 <sup>b</sup>	15,2 <sup>b</sup>	28,0 <sup>b</sup>
IDHA	10,2 – 11,3 <sup>b</sup>	10,4 – 12,9 <sup>b</sup>	7,3 – 11,3 <sup>b</sup>	13,9 <sup>b</sup>
HBED		23,0 – 36,9 <sup>d</sup>		39,0 <sup>c, d</sup>
EDDHA		25,1 – 37,3 <sup>e</sup>		35,1 – 36,9 <sup>e</sup>
EDDHSa		21,6 – 34,0 <sup>e</sup>		32,8 – 36,2 <sup>e</sup>

Opracowano na podstawie: <sup>a</sup>[96], <sup>b</sup>[65], <sup>c</sup>[97], <sup>d</sup>[98], <sup>e</sup>[99],  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $I = 0,1\text{ mol/dm}^3$

### 2.2.2.2. Czynniki determinujące trwałość chelatów

Trwałość powstałego chelatu jest zależna od szeregu czynników, w których fundament stanowią właściwości jonu centralnego oraz ligandu, ich ładunek i rozmiar atomu lub cząsteczki. Trwałość chelatu wzrasta wraz ze wzrostem ładunku oraz zmniejszeniem promienia jonu centralnego. Ligandy o charakterze zasadowym oraz tworzące wielocząłkowe połączenia z jonem centralnym będą charakteryzowały się większą trwałością [84, 92–94].

Na stabilność i efektywność chelatów stosowanych w nawożeniu wpływają również takie czynniki jak:

- pH – odczyn może znacząco wpłynąć na stabilność stosowanego chelatu. Efektywność tych związków jest ograniczona pewnym zakresem pH, charakterystycznym dla każdego chelatu mikroelementowego z osobna [58, 61, 62, 64, 90, 100, 101].
- Stężenie i/lub obecność innych jonów – obecność innych jonów, szczególnie w wysokich stężeniach, może wywoływać efekt reakcji konkurencyjnych prowadząc do rozpadu pożądanego połączenia [9, 42, 56, 90, 100–102].
- Temperatura – wysoka temperatura może prowadzić do rozkładu chelatu, natomiast niska temperatura może zmniejszyć rozpuszczalność chelatu i jego dostępność dla roślin [9, 21, 45, 55, 103].
- Rodzaj gleby – gleby bogate w materię organiczną stabilizują chelat w szerszym zakresie pH niż gleby o bogatym składzie mineralnym [22, 26, 58, 61, 62, 100, 102, 104, 105].

### 2.2.2.3. Rola chelatów w przyswajaniu mikroelementów przez rośliny

Mechanizmy przyswajania mikroelementów przez rośliny mają złożony charakter oraz uzależnione są ściśle od właściwości chelatora, mikroelementu, gatunku rośliny i warunków środowiskowych [5, 28, 59, 63, 64, 87]. W rozdziale 2.1.2 wprowadzono pojęcia

pobierania biernego oraz aktywnego. W przypadku przyswajania mikroskładników, zasadniczą rolę odgrywają procesy aktywnego pobierania. Pierwiastki takie jak Fe, Mn, Cu oraz Zn w postaci jonowej występują wyłącznie w środowisku kwaśnym, a w środowisku obojętnym oraz zasadowym ulegają reakcjom strącania, co prowadzi do ich immobilizacji w glebie [5, 21, 22, 28, 45, 91]. Udział procesu biernego w całościowym cyklu pobierania składników mikroelementowych przez rośliny jest niewielki.

Zjawisko aktywnego transportu odbywa się za pośrednictwem wyspecjalizowanych białek transportowych, które przemieszczają mikroelementy przez błonę komórkową rośliny wbrew gradientowi stężeń, wykorzystując do tego celu energię w postaci ATP (adenozyno-5'-trifosforan) [5, 8]. Znane są dwa główne modele: transfer oparty o nośniki (transportery) oraz transport przez kanały jonowe zależne od energii [5, 8, 32]. Ruch z udziałem nośników zakłada wykorzystanie specyficznych białek transportowych, zwanych transporterami lub nośnikami, które wiążą się z mikroelementem i translokują go przez błonę komórkową. Transportery te są ściśle specyficzne dla danego mikroskładnika i mogą być regulowane m. in. przez dostępność oraz stężenie składnika odżywczego [5, 91, 106]. Kanały jonowe stanowią rodzaj mechanizmu aktywnego transferu, obejmującego wykorzystanie kanałów lub pomp, które przemieszczają mikroelementy przez błonę, wykorzystując energię w postaci ATP. Kanały te są zazwyczaj mniej specyficzne niż transportery i mogą przenosić wiele mikroelementów jednocześnie [5, 9, 91, 106].

Chelaty obecne w roztworze glebowym są rozpoznawane przez korzenie roślin jako transportery, co umożliwia aktywację mechanizmów transportowych i przeniesienie schelatowanego mikroelementu przez błonę komórkową do wnętrza korzenia. W aplikacji dolistnej, cząsteczki chelatów znacznie łatwiej ulegają przenikaniu przez kutykule, niż asocjaty jonów obecne w nieorganicznych solach mikroelementowych [34, 59, 90, 101]. Wewnątrz rośliny następuje uwolnienie mikroelementu na drodze procesów: dysocjacji cząsteczki zależnej od pH bądź enzymatycznej degradacji cząsteczki chelatu [5]. Niezwiązany już z chelatem mikroelement może zostać relokowany w roślinie i być wykorzystywany, w charakterystycznych dla niego, procesach metabolicznych.

### 2.2.3. Krajowy rynek nawozów mikroelementowych

Krajowy rynek nawozów zawierających mikroelementy reprezentowany jest przez wiele przedsiębiorstw, a ich oferta oraz zdolność produkcyjna jest bardzo zróżnicowana. Dostępne są zarówno pojedyncze nawozy mikroskładnikowe oraz kompozycje wieloskładnikowe wzbogacane w mikroelementy. Ilość różnych kompozycji oraz ich wariantów tożsama jest z założeniem, że środki tego typu są dedykowane pod określoną uprawę roślinną [107]. Oferta nawozów z mikroskładnikami w głównej mierze dotyczy preparatów o aplikacji dolistnej. Liczba kompozycji z przeznaczeniem do zastosowania doglebowego jest znacznie mniejsza i zasadnicza oferta sugeruje wprowadzanie niewielkich ilości mikroskładnika wraz z makroskładnikami. W **tabeli 7** zestawiono graniczne zawartości mikroelementów w kompozycjach z makroskładnikami.

**Tabela 7.** Zakres zawartości mikroskładników (w % mas.) w makroelementowych kompozycjach nawozowych dostępnych na krajowym rynku.

JON MIKROELEMENTU	SPOSÓB NAWOŻENIA	
	DOLISTNE <sup>I</sup>	DOGLEBOWE <sup>II</sup>
B	0,01 – 11,0	0,015 – 0,2
Zn	0,005 – 5,0	0,02 – 1,0
Cu	0,01 – 5,0	0,01 – 0,1
Mn	0,01 – 10,1	0,04 – 0,2
Fe	0,2 – 6,3	0,07 – 0,5
Mo	0,001 – 8,1	0,004 – 0,012

<sup>I</sup>Opracowano na podstawie: [107], <sup>II</sup>Opracowanie własne (stan na dzień 31.03.2023 r.)

**Tabela 8.** Główne krajowe przedsiębiorstwa lub grupy kapitałowe oferujące nawozy mikroelementowe lub kompozycje nawozowe wzbogacane mikroskładnikami. *Opracowanie własne.*

PRZEDSIĘBIORSTWO, GRUPA KAPITAŁOWA	RODZAJ OFERTY	SPOSÓB APLIKACJI OFEROWANYCH PRODUKTÓW NAWOZOWYCH
ADOB	Nawozy mikroelementowe pojedyncze, Kompozycje nawozowe z mikroelementami: płynne oraz stałe do samodzielnego rozpuszczenia w wodzie, Kompozycje nawozowe z mikroelementami: stałe	Dolistnie, doglebowo, mieszane (dolistnie + doglebowo), donasiennie
EKOPLON	Nawozy mikroelementowe pojedyncze, Kompozycje nawozowe z mikroelementami: płynne oraz stałe do samodzielnego rozpuszczenia w wodzie	Dolistnie, donasiennie
GRUPA AZOTY	Kompozycje nawozowe z mikroelementami: stałe. Kompozycje nawozowe z mikroelementami: płynne oraz stałe do samodzielnego rozpuszczenia w wodzie	Doglebowo, dolistnie
INTERMAG	Nawozy mikroelementowe pojedyncze, Kompozycje nawozowe z mikroelementami: płynne oraz stałe do samodzielnego rozpuszczenia w wodzie	Dolistnie, donasiennie
SUPL0	Kompozycje nawozowe z mikroelementami: płynne oraz stałe do samodzielnego rozpuszczenia w wodzie	Dolistnie

Stan na dzień 31.03.2023 r.

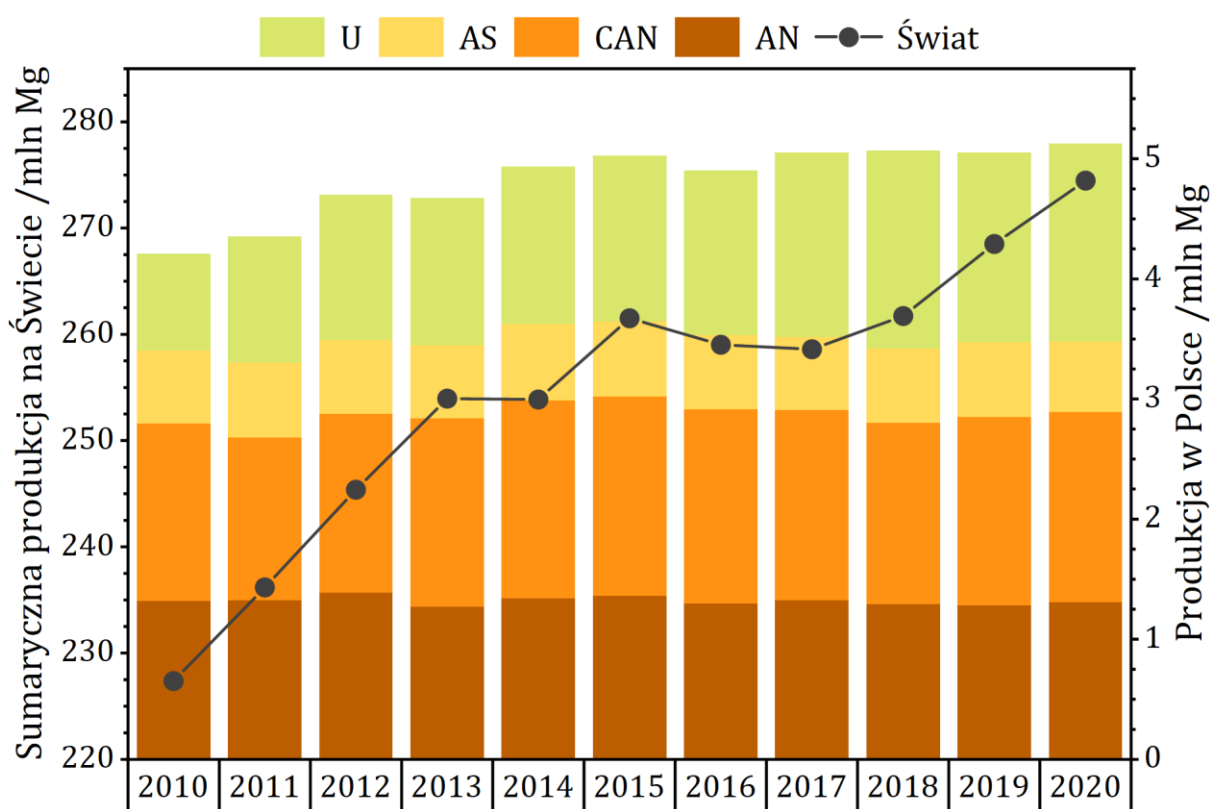
Wykaz głównych, krajowych producentów rolniczych nawozów zawierających mikroelementy zamieszczono w **tabeli 8**. Spośród wszystkich przedsiębiorstw na wyróżnienie zasługuje firma ADOB Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe sp. z o.o., której

oferta liczy 95 różnych produktów o zastosowaniu dolistnym, doglebowym, mieszanym (możliwość stosowania dolistnego lub doglebowego) oraz donasiennym. Atutem marki ADOB jest stosowanie, w oferowanych kompozycjach, mikroelementów w formie schelatowanej, co wyróżnia ją na tle konkurencji.

### 2.3. AZOTAN(V) AMONU W PRZEMYSŁE NAWOZOWYM

Branża nawozów azotowych ma zasadniczy udział w przemyśle nawozowym. Wysoka ranga stosowania nawozów azotowych jest determinowana znaczeniem związków azotu w fizjologii roślin. Udział związków azotu w suchej masie rośliny jest największy spośród pozostałych pierwiastków makroelementowych [8, 25]. Wśród nawozów azotowych można wyróżnić kompozycje na bazie azotanu(V) amonu, siarczanu(VI) amonu, azotanu(V) wapnia, mocznika. Jednym z najczęściej stosowanych nawozów są formułacje oparte na azotanie(V) amonu, głównie ze względu na szereg zalet użytkowych oraz wysoką zawartości azotu [14, 15, 108, 109].

Według danych statystycznych IFA (ang. International Fertilizer Association) światowa produkcja stałych nawozów azotowych wyniosła 274,46 i 272,01 mln Mg odpowiednio w latach 2020 i 2021 [110]. Światowy oraz Polski trend wskazują na coroczny wzrost zdolności produkcyjnych (**rysunek 4**). W latach 2010 – 2020 wzrost produkcji stałych nawozów azotowych wahał się w granicach 1,22 – 3,89%. Wyjątek stanowiły lata 2014,



**Rysunek 4.** Struktura produkcji nawozów azotowych w Polsce względem sumarycznej światowej produkcji stałych nawozów azotowych. *Opracowanie graficzne – własne.*

*Opracowano na podstawie:* [110, 111]

*U – mocznik, AS – siarczan(VI) amonu, CAN – saletrzak, AN – saletra amonowa*

2017 oraz 2018, w których przyrost produkcji względem poprzedniego roku wyniósł odpowiednio -0,03%, -0,95% oraz -0,17%. W Polsce produkcja nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu (saletra amonowa (AN) oraz saletrzak (CAN)) w latach 2010 – 2020 wyniosła 2,68 – 3,02 mln Mg. Stanowiło to 55,31 – 66,53% całkowitej krajowej produkcji stałych nawozów azotowych [111]. Z danych statystycznych FAO (ang. Food and Agriculture Organization) można wywnioskować, że pozycja nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu w kraju jest silna i ustabilizowana.

Stosowanie i obrót materiałami na bazie azotanu(V) amonu wiąże się szeregiem trudności związanych z potencjalnym zagrożeniem wybuchu [112–117]. Nierozważne obchodzenie się z środkami na bazie azotanu(V) amonu prowadziło do szeregu incydentów i katastrof (**tabela 9**). W odpowiedzi, w wielu krajach zostały wprowadzone stosowne regulacje dotyczące użytkowania, produkcji, magazynowania oraz transportu materiałów zawierających azotan(V) amonu, które zbiorczo prezentują materiały AIC (ang. Agricultural Industries Confederation) [118].

**Tabela 9.** Wybrane wypadki i katastrofy związane z dekompozycją azotanu(V) amonu, bądź materiałów zawierających azotan(V) amonu. *Opracowanie własne.*

DATA I MIEJSCE WYDARZENIA	OPIS
21.09.1921 r. OPPAU, NIEMCY	Eksplozja mieszaniny azotanu(V) amonu oraz siarczanu(VI) amonu zainicjowana przez ładunki wybuchowe użyte w celu rozbicia zbrylonej masy nawozu. Zginęło 561 osób, a 1952 osoby zostały ranne.
16.04.1947 r. TEXAS CITY, USA	Jeden z trzech statków transportujących nawóz na bazie azotanu(V) amonu zapalił się. W trakcie próby ugaszenia pożaru, wprowadzana woda gaśnicza, ze względu na wysoką temperaturę, parowała i gromadziła się w pomieszczeniach ładunkowych. Wzrost ciśnienia spowodował eksplozję płonącego statku oraz zainicjował eksplozję sąsiednich statków również wypełnionych azotanem(V) amonu. Zginęło co najmniej 581 osób.
13.12.1994 r. PORT NEAL, USA	Eksplozja w budynku wytwarzania azotanu(V) amonu spowodowana zaniedbaniami podczas wdrażania niebezpiecznych procedur i warunków operacyjnych. Zginęły 4 osoby, 18 zostało rannych.
21.09.2001 r. TULUZA, FRANCJA	Wybuch nawozu na bazie azotanu(V) amonu w wyniku zanieczyszczenia nawozu chlorkami. Zginęło 30 osób, 2242 zostały ranne.
17.04.2013 r. WEST, USA	Eksplozja nawozowego azotanu(V) amonu zainicjowana pożarem. Zginęło 15 osób, ponad 200 osób zostało rannych.
12.08.2015 r. TIENCIN, CHINY	Do detonacji azotanu(V) amonu prawdopodobnie doprowadził pożar nitrocelulozy składowanej w bliskiej odległości od miejsca magazynowania azotanu(V) amonu. Zginęło 173 osób, blisko 800 osób zostało rannych.
4.08.2020 r. BEJRUT, LIBAN	Eksplozja dużej masy azotanu(V) amonu. Jedną z przyczyn były wieloletnie zaniedbania związane z magazynowaniem produktów na bazie azotanu(V) amonu. Zginęło 204 osób, ponad 7000 osób zostało rannych.

*Opracowano na podstawie: [119–124]*



Dynamiczny rozwój produkcji nawozów, związany ze spodziewanym wzrostem zapotrzebowania na żywność, kreuje potrzebę ciągłej pracy nad opracowaniem nowych kompozycji nawozowych. Prace te wymagają połączenia wiedzy z zakresu nawozów i nawożenia, a także wymagań związanych z indywidualnym zapotrzebowaniem roślin na składniki odżywcze. Dodatkowym czynnikiem, szczególnie ważnym w produkcji, stosowaniu i magazynowaniu nawozów na bazie azotanu(V) amonu jest uwzględnienie aspektów bezpieczeństwa wynikających z jego stabilnością i właściwościami termicznymi.

### 2.3.1. Nawozy na bazie azotanu(V) amonu

W przemyśle agrochemicznym, azotan(V) amonu jest wykorzystywany głównie do produkcji stałych granulowanych nawozów mineralnych. W kompozycjach nawozów płynnych występuje on w połączeniu z mocznikiem tworząc roztwór saletrzano-mocznikowy (UAN) [14, 15, 125–127]. W formulacjach stałych preparatów nawozowych, ze względów fizykochemicznych oraz dla zapewnienia aspektów bezpieczeństwa, azotan(V) amonu nie występuje samodzielnie i jest łączony z innymi surowcami i substancjami chemicznymi [19, 128, 129]. Na rynku stałych nawozów mineralnych na bazie azotanu(V) amonu spotykane są głównie [125, 130–132]:

- Nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu – saletra amonowa (AN),
- Saletra amonowa z wypełniaczem – saletrzak (CAN),
- Siarczanoazotan amonu – saletrosiarczan amonu (ASN).

Aktualne Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (EU) 2019/1009 wprowadza wyłącznie rozróżnienie na dwie grupy [88]. Są to:

- Prosty stały nieorganiczny nawóz makroskładnikowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu,
- Wieloskładnikowy stały nieorganiczny nawóz makroskładnikowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

Podział ten jest bardziej uniwersalny i uogólniony względem podziału zawartego we wcześniej obowiązującym Rozporządzeniu (EU) 2003/2003 [133]. Wcześniej zdefiniowane nazwy nawozów na bazie azotanu(V) amonu są aktualnie w branży stosowane do określenia typu oraz składu produkowanego wyrobu.

#### 2.3.1.1. Saletra amonowa (AN)

Nazwę saletra amonowa (AN) stosuje się względem nieorganicznych nawozów makroskładnikowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu(V) amonu. Według Rozporządzenia (EU) 2019/1009, nazwę tą stosuje się, gdy zawartość azotu całkowitego wynikającego wyłącznie z obecności azotanu(V) amonu wynosi co najmniej 28% mas. [88, 127, 134]. Pozostałość może stanowić wypełnienie m.in. w postaci węglanu wapnia, węglanu wapnia i magnezu (dolomitu), siarczanu(VI) wapnia [14, 15, 19]. Dla poprawy właściwości fizykochemicznych oraz możliwości granulacyjnych w niewielkich ilościach

możliwe jest także wprowadzania kwasu siarkowego(VI), siarczanu(VI) amonu, azotanu(V) magnezu, siarczanu(VI) glinu, bądź siarczanu(VI) żelaza(III) [127, 132, 134–136].

Dla nawozów typu saletra amonowa stosowane są szczególne regulacje, mające na celu zapewnienie bezpieczeństwa produkcji i użytkowania. W **tabeli 10** zestawiono wymagania wobec nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu(V) amonu zgodne z obowiązującym Rozporządzeniem Unii Europejskiej [88].

**Tabela 10.** Wymagania stawiane wobec nawozów azotowych o wysokiej zawartości azotu w postaci azotanu(V) amonu. *Opracowanie własne.*

PARAMETR	WARTOŚĆ
$N_{\text{cał.}}$	>28% mas. wynikających z wyłącznej obecności $\text{NH}_4\text{NO}_3$
OBECNOŚĆ INNYCH ZWIĄZKÓW W MIESZANINIE	Dozwolona, z zastrzeżeniem, że „(...) powinny być względem azotanu amonu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) obojętne chemiczne.”
RETENCJA OLEJU	Po dwóch cyklach termicznych (zgodnie z opisem zawartym w Rozporządzeniu 2019/1009) nie przekracza 4% mas.
OPORNOŚĆ NA DETONACJE	Dwa równoległe badania odporności na detonacje (zgodnie z opisem zawartym w rozporządzeniu 2019/1009) próbki nawozu po pięciu cyklach termicznych nie wykazują podatności na detonacje. Pozytywny wynik uzyskuje się w przypadku, gdy co najmniej jeden z ołowianych krążków zostaje odkształcony o mniej niż 5%.
ZAWARTOŚĆ MATERIAŁU PALNEGO W PRZELICZENIU NA WĘGIEL (C)	<0,2% mas. C dla nawozu o zawartości N >31,5% mas. <0,4% mas. C dla nawozu o zawartości N w granicach 28 – 31,5% mas.
pH	≥4,5 dla 10% mas. roztworu próbki nawozu
UZIARNIENIE	<5% mas. granul o średnicy 1,0 mm <3% mas. granul o średnicy 0,5 mm
ZAWARTOŚĆ Cu	<10 mg/kg
ZAWARTOŚĆ Cl	<200 mg/kg

*Opracowano na podstawie: [88]*

Opierając się na cyklu wykonanych badań własnych oraz na przeglądzie danych literaturowych zapis „obecność innych związków w mieszaninie” jest dozwolona, z zastrzeżeniem, że „(...) powinny być względem azotanu amonu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) obojętne chemiczne.” jest nieprecyzyjny i nieadekwatny do rzeczywistych oferowanych produktów nawozowych oraz niezgodny z rzeczywistymi warunkami produkcyjnymi. Przykładami „innych związków” obecnych w nawozie mogą być stosowane wypełniacze np. dolomit, który nie jest obojętny chemicznie w stosunku do azotanu(V) amonu.

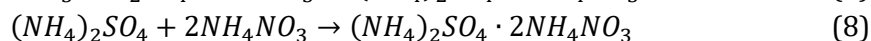
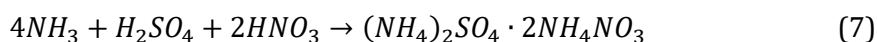
### 2.3.1.2. Saletrzak (CAN)

Saletrzakami (CAN) nazywane są kompozycje azotanu(V) amonu głównie z: węglanem wapnia, węglanem wapnia i magnezu (dolomitem), bądź siarczanem(VI) wapnia. Zawartość azotu całkowitego w tych formułacjach nie przekracza 28% mas. [15, 127, 130, 133, 134]. Przy założeniu, że jedynym źródłem azotu w kompozycji CAN jest azotan(V)

amonu, minimalna zawartość wypełniacza wynosi 20% mas. [131, 132]. Główną zaletą nawozów typu CAN jest ich zwiększona stabilność termiczna spowodowana znaczną ilością wypełniacza, który w uogólnieniu klasyfikowany jest jako inhibitor rozkładu azotan(V) amonu [19, 113, 117, 137]. Korzystny wpływ zastosowanych wypełniaczy obserwowany jest również w kontekście właściwości użytkowych, w tym: polepszeniu właściwości mechanicznych, neutralnym poziomie pH nawozu, zmniejszeniu stopnia zakwaszenia gleb w trakcie stosowania [132, 134, 138, 139].

#### 2.3.1.3. Saletrosiarczan amonu (ASN)

Saletrosiarczan amonu (ASN) znany jest także pod nazwą siarczanoazotan amonu. Nawóz ASN stanowi kompozycję azotan(V) amonu i siarczanu(VI) amonu, w stosunkach molowych 2:1 lub 3:1 (AN : AS) [140–146]. Reprezentuje grupę nawozów, w której zawartość azotu całkowitego oraz siarki zawiera się w granicach, odpowiednio 26 – 30% mas. oraz 14 – 16% mas. [146]. Wcześniej otrzymywany był poprzez bezpośrednie mieszanie AN oraz AS, w takich proporcjach by uzyskać satysfakcjonującą zawartość azotu w mieszaninie, oraz by zredukować możliwość przenoszenia detonacji przez AN [140, 141]. Innym rozwiązaniem jest synteza podwójnej soli zgodnie z reakcją (7) lub (8) [142, 143, 146].



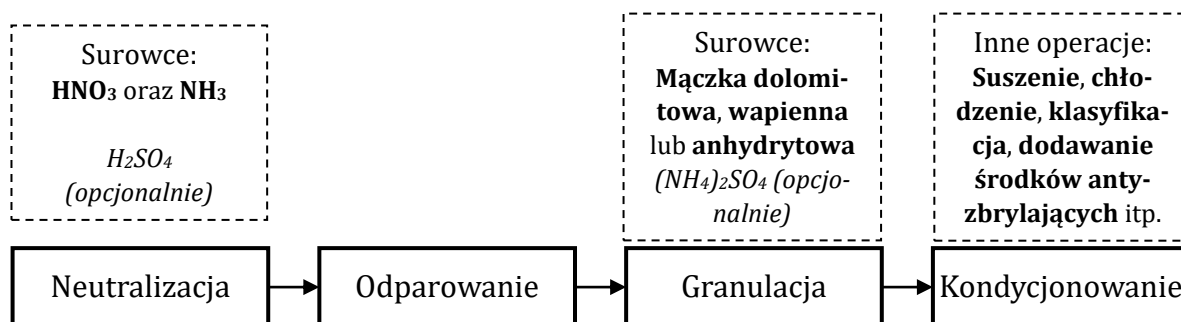
Uzyskany w procesie syntezy soli podwójnej ASN charakteryzuje się korzystniejszymi parametrami fizykochemicznymi, w tym: zwiększoną wytrzymałością mechaniczną, zwiększoną stabilnością termiczną, zmniejszoną podatnością na detonację, zmniejszoną higroskopijnością, w stosunku do ASN otrzymanego na drodze mieszania [141, 146].

#### 2.3.1.4. Roztwór saletrzano-mocznikowy (UAN)

Roztworem saletrzano-mocznikowym (ang. UAN) nazywany jest układ azotan(V) amonu, mocznika oraz wody. Roztwór ten zawiera azot w trzech przyswajalnych przez rośliny formach: azotanowej ( $N-NO_3^-$ ), amonowej ( $N-NH_4^+$ ) oraz amidowej ( $N-NH_2$ ) [7]. Stosunek masowy azotan(V) amonu i mocznika w mieszaninie nie jest wartością ściśle ustaloną, skład może się różnić, szczególnie gdy bazowy UAN wzbogacany jest w dodatek innych związków, w tym mikroelementowych [147, 148]. Zakłada się, że całkowita zawartość azotu w UAN zawiera się w granicach 28 – 32% mas. [149]. Zgodnie z dokumentami referencyjnymi, UAN można być produkowany poprzez bezpośrednie mieszanie stopu azotan(V) amonu oraz roztworem mocznika. Innym rozwiązaniem jest zintegrowanie wytwarzania UAN z syntezą mocznika. Proces ten rozbudowany jest o dozowanie kwasu azotowego(V) do strumienia mieszaniny reakcyjnej. Wprowadzony kwas azotowy(V) reaguje z amoniakiem oraz produktami syntezy mocznika (tj. węglanem amonu, wodorowęglanem amonu, karbaminianem amonu), w wyniku czego powstaje azotan(V) amonu. Po dostosowaniu składu produktem jest płynny nawóz UAN [130, 149, 150].

### 2.3.2. Operacje jednostkowe towarzyszące wytwarzaniu stałych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu

Podstawą procesu jest reakcja kwasu azotowego(V) z amoniakiem, w wyniku której uzyskiwany jest azotan(V) amonu ((9)). Synteza ta jest gwałtowna i silnie egzotermiczna [113, 129, 151].



**Rysunek 5.** Ogólny schemat głównych operacji jednostkowych związanych z produkcją nawozów na bazie azotanu(V) amonu. *Opracowanie graficzne – własne.*

*Opracowano na podstawie:* [130, 152]

Proces produkcyjny nawozów na bazie azotanu(V) amonu obejmuje szereg operacji jednostkowych, spośród których dokumenty referencyjne za główne zaliczają etapy neutralizacji, odparowania oraz granulacji. **Rysunek 5** przedstawia schemat głównych operacji jednostkowych występujących podczas wytwarzania nawozów AN, CAN oraz ASN. Zaproponowany ogólny ciąg operacji jednostkowych może być, w zależności od rozwiązania technologicznego i aparaturowego, uzupełniony o inne niezbędne operacje. Dla rozpatrywanej, rzeczywistej instalacji przemysłowej można rozważyć uzupełnienie schematu o stopniową neutralizację i odparowywanie, wstępną granulację, klasyfikację, jednostki oczyszczające i zmniejszające emisję z poszczególnych aparatów [130, 152].

#### 2.3.2.1. Neutralizacja

W egzotermicznej reakcji neutralizacji  $\text{HNO}_3$  gazowym  $\text{NH}_3$  (równanie (9)) otrzymywany jest głównie roztwór azotanu(V) amonu oraz para wodna. W procesie wykorzystuje się  $\text{HNO}_3$  o stężeniu w przedziale 50 – 70% mas. [151, 153, 154]. Ciepło reakcji jest wykorzystywane na różnych etapach procesu produkcyjnego, a jednym z zastosowań jest wstępne podgrzewanie surowców zasilających reaktor neutralizacji [151]. Neutralizacja prowadzona jest w warunkach niskiego pH, wysokiej temperatury (<180 °C) i ciśnienia (zwykle w granicach 0,4 – 0,7 MPa, przy czym znane są rozwiązania instalacji pracujących pod ciśnieniem atmosferycznym) [151, 153, 154]. Lekko kwaśne środowisko jest korzystne ze względu na ograniczenie strat azotu w neutralizatorze. Korektę pH prowadzi się przez dozowanie dodatkowych porcji  $\text{HNO}_3$  lub korzystniej przez intensyfikację cyrkulacji roztworu azotanu(V) amonu [151, 153]. Wysokości temperatury oraz ciśnienia są powiązane ze stężeniem otrzymywanego roztworu azotanu(V) amonu. Optymalne parametry procesowe zakładają utrzymywanie medium w stanie wrzenia [152, 153].

Ze względów bezpieczeństwa procesowego, wysokość temperatury w reaktorze neutralizacji jest ściśle monitorowana, a za punkt krytyczny (w wielu dostępnych rozwiązaniach aparaturowych) uznaje się wartość 180 °C [153]. Stężenie azotanu(V) amonu na wyjściu z reaktora wynosi 72 – 97% mas. AN. Tak szeroki zakres stężeń AN tłumaczy się warunkami prowadzonego procesu, w tym stężeniem HNO<sub>3</sub> na wejściu do reaktora oraz temperaturą wprowadzanych surowców [129, 132, 151, 153].

#### 2.3.2.2. Odparowanie

Etap odparowania ma na celu zmniejszenie ilości wody w roztworze azotanu(V) amonu do poziomu wymaganego w następnych węzłach instalacji przemysłowej. W zależności od stosowanej metody granulacji produktu, ilość wody jaką należy odparować jest różna. W przypadku granulacji metodą wieżową, zawartość wody w roztworze azotanu(V) amonu przed procesem granulacji powinna wynosić <1% mas. [154]. Granulacja oparta o metody mechaniczne dopuszcza zawartość wody w roztworze azotanu(V) amonu aż do 8% mas. [130, 152]. W aparatach wyparnych może być wykorzystywane ciepło pary wodnej po procesie neutralizacji [151, 154]. Proces odparowania prowadzony jest w warunkach ciśnieniowych lub atmosferycznych, a temperatura dostosowywana jest do wartości zapobiegającej krystalizację stopu azotanu(V) amonu [153]. Ze wzrostem stężenia roztworu azotanu(V) amonu rośnie temperatura gwarantująca zachowanie strumienia w fazie ciekłej, co zwiększa energochłonność procesu [130, 152]. W zależności od instalacji przemysłowej, a szczególnie od wykorzystywanej metody granulacji produktów, temperatura roztworu azotanu(V) amonu po węźle odparowania wynosi 150 – 180 °C [128, 131, 132].

#### 2.3.2.3. Granulacja

Instalacje przemysłowe produkujące nawozy na bazie azotanu(V) amonu wykorzystują metody granulacji wieżowej lub granulacji mechanicznej [113]. Proces granulacji może być połączony z etapem suszenia produktu w bębnoch (120 – 130 °C), w których następuje ostateczne kształtowanie granul [131, 132, 153].

W granulacji wieżowej istotą procesu jest zestalenie kropeł zatężonego roztworu azotanu(V) amonu, opadających w wieży granulacyjnej, w obecności kondycjonowanego powietrza (tj. powietrza o ustalonej temperaturze oraz wilgotności) [128, 131]. Krople uzyskiwane są w urządzeniach stacjonarnych (dyszach) lub rotacyjnych (tzw. wibrogranulatorach) [153]. Wadą granulacji wieżowej jest wymagane wysokie zatężenie roztworu azotanu(V) amonu, którego odparowanie prowadzone jest kilkustopniowo i wymaga większych nakładów energetycznych. Konieczne jest również utrzymywanie temperatury bliskiej 180 °C, która zapobiega krystalizacji strumienia roztworu azotanu(V) amonu, jednocześnie generując straty w wyniku rozpoczynającego się rozkładu mieszaniny [128, 132]. W połączeniu ze zwiększoną, w porównaniu do metod granulacji mechanicznej, emisją oparów oraz pyłów, metoda ta nie jest zalecana przez dokumenty referencyjne [130, 131, 152, 155].

Granulacja mechaniczna stanowi metodę bardziej uniwersalną i umożliwia wykorzystanie instalacji do produkcji nawozów na bazie azotanu(V) amonu różnego typu, czyli o różnej zawartości azotu w produkcie [131, 155]. Proces może być prowadzony w aparatach o zróżnicowanej konstrukcji, w tym granulatorze: bębnowym, talerzowym, fluidalnym, dwuwiałowym lub ich połączeniu [128, 153]. Istotą procesu jest aglomeracja zateżonego roztworu azotanu(V) amonu na granulach produktu zawracanego do procesu, bądź na stałych komponentach obecnych w procesie będących zarodkami granul. Ilość wody w dostarczonym roztworze azotanu(V) amonu może wynosić do 8%, a temperatura wymagana dla utrzymania płynności roztworu jest znacznie niższa i wynosi 150 – 160 °C [128, 131, 132]. Atutem jest możliwość wprowadzania wypełniaczy (m.in. mączka dolo-mitowa, mączka wapienna, mączka anhydrytowa), a także produkcja nawozów na bazie azotanu(V) amonu o zróżnicowanych składach.

#### 2.3.2.4. Kondycjonowanie

Po procesie granulacji, nawóz poddaje się klasyfikacji. Granulat o nieodpowiedniej średnicy, w miarę możliwości jest zawracany do procesu. W przypadku, gdy granule są zbyt duże, konieczne jest ich wcześniejsze rozdrobnienie [131, 155].

Frację właściwą po procesie klasyfikacji chłodzi się do temperatury poniżej 32 °C [136, 156]. Wartość ta jest istotna ze względu na przemianę fazową IV ↔ III azotanu(V) amonu, która występuje w tej temperaturze. W temperaturze 32 °C i powyżej zachodzą wielokrotne przemiany pomiędzy fazami krystalicznymi, powodujące pogorszenie jakości granul w tym: pęknięcia, zwiększenie porowatości oraz zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej [113, 157–159]. Proces chłodzenia może być prowadzony w aparatach rotacyjnych, bądź w aparatach fluidalnych przez które przepływa powietrze kondycjono-wane [153].

Nawozy AN oraz CAN charakteryzują się właściwościami higroskopijnymi. Granula pochłaniając wodę ulega miejscowemu topnieniu, które może spowodować miejscowe połączenie się z innymi otaczającymi ją granulami, w efekcie prowadząc do zbrylenia się masy produktu [109, 136, 157, 160]. Środkiem zapobiegawczym jest pokrywanie granul nawozu związkami o właściwościach hydrofobowych (zwanym antyzbrylaczem), który zabezpiecza granule przed pochłanianiem wody zawartej w powietrzu [109, 154]. Proces pokrywania granul może być prowadzony w aparacie rotacyjnym, w którym antyzbrylacz jest natryskiwany na powierzchnię granul nawozu [131, 153].

#### 2.3.3. Właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu jest krystalicznym, bezbarwnym ciałem stałym, o wysokiej zawar-tości azotu (35%), w formach przyswajalnych dla roślin – azotu amonowego ( $\text{N-NH}_4^+$ ) oraz azotu azotanowego(V) ( $\text{N-NO}_3^-$ ) [15, 140, 159, 161–163]. Bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, a także metanolu, etanolu, kwasie octowym, kwasie azotowym(V) oraz wo-dzie amoniakalnej [127, 156, 164, 165]. W wodzie, azotan(V) amonu rozpuszcza się z efektem endotermicznym, co może być wykorzystywane do przygotowywania miesza-nin chłodzących [127, 156, 161]. Jest solą higroskopijną, ale nie tworzy hydratów [156,

163]. Podstawowe informacje dotyczące własności azotanu(V) amonu zamieszczono w **tabeli 11**. Ze względu na wyszczególnione w tabeli właściwości fizykochemiczne i termiczne, związek ten znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle nawozowym, przemyśle związków pędnych (dodatni bilans tlenu) oraz jako materiał o właściwościach wybuchowych [18, 19, 116, 126, 158, 159, 166].

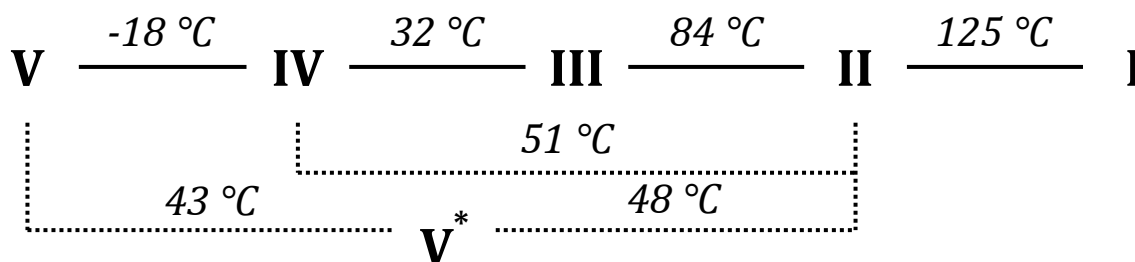
**Tabela 11.** Właściwości fizykochemiczne oraz termiczne azotanu(V) amonu. *Opracowanie własne.*

WŁAŚCIWOŚĆ	WARTOŚĆ
WZÓR SUMARYCZNY	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
MASA MOLOWA	80,04 g/mol
BARWA	Bezbarwny
CIEPŁO SPALANIA	1447,7 J/g
CIEPŁO TWORZENIA	4594,0 J/g
CIEPŁO ROZKŁADU	1447,7 J/g
CIEPŁO TOPNIENIA	70,1 – 76,7 J/g
CIEPŁO WŁAŚCIWE (w 20 °C)	1,77 J/g · °C
GĘSTOŚĆ (w 20 °C)	1,725 g/cm <sup>3</sup>
OBJĘTOŚĆ WŁAŚCIWA	0,58 cm <sup>3</sup> /g
TEMPERATURA TOPNIENIA	169,6 °C
TEMPERATURA ROZKŁADU	>210 °C
	118 w 0 °C
	187 w 20 °C
ROZPUSZCZALNOŚĆ W H <sub>2</sub> O (g/100 g H <sub>2</sub> O)	297 w 40 °C
	410 w 60 °C
	576 w 80 °C
	843 w 100 °C

*Opracowano na podstawie:* [113, 116, 136, 156, 167]

#### 2.3.4. Przemiany krystalograficzne azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu posiada sześć niskociśnieniowych oraz jedną wysokociśnieniową przemianę krystalograficzną. Pięć spośród niskociśnieniowych faz występuje w zakresie temperatur -18 – 169,6 °C (**tabela 12**) [113, 156, 167–170]. Ogrzewany kryształ azo-



**Rysunek 6.** Schemat możliwych ścieżek przemian fazowych azotanu(V) amonu.

*Opracowano na podstawie:* [127, 156]

tanu(V) amonu, może zmienić ułożenie sieci krystalicznej według typowej drogi, zakładającej przejście kolejno przez każdą z faz. Istnieją jednak alternatywne ścieżki, w których niektóre fazy krystaliczne mogą być pominięte, bądź przemiana fazowa zachodzi z utworzeniem tymczasowej niestabilnej struktury [156, 167]. **Rysunek 6** przedstawia możliwe ścieżki przemian fazowych azotanu(V) amonu.

**Tabela 12.** Niskociśnieniowe fazy krystalograficzne kryształów azotanu(V) amonu

FAZA KRYSTALOGRAFICZNA	SIEĆ KRYSTALOGRAFICZNA	TEMPERATURA WYSTĘPOWANIA
I	Sześcienna	169,6 – 125,2 °C
II	Tetragonalna	125,2 – 84,2 °C
III	Rombowa	84,2 – 32,3 °C
IV	Rombowa	32,3 – -18 °C
V	Rombowa	< -18 °C

Opracowano na podstawie: [113, 156, 167–170]

Przejścia fazowe  $IV \leftrightarrow III$  oraz  $IV \leftrightarrow II$  mogą zachodzić jednocześnie, przy czym przemiana III jest zależna od warunków prowadzenia eksperymentu. Suche próbki azotanu(V) amonu (zawierające poniżej 0,1% mas.  $H_2O$ ) nie będą ulegały przejściu przez fazę III [126, 156, 163]. Preferowanym przejściem fazowym jest przemiana  $IV \leftrightarrow II \leftrightarrow IV$ . Przemiany  $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow III \leftrightarrow IV$  zachodzą wyłącznie w części masy badanej próbki, stąd też w trakcie eksperymentów obserwuje się nałożenie efektów obu ścieżek przemian fazowych [127, 156]. Przejście fazowe  $IV \leftrightarrow V$  jest bardzo wolne, o nieistotnych zmianach termodynamicznych. Z uwagi na niską temperaturę przemiany  $IV \leftrightarrow V$  nie ma ona znaczenia technologicznego. Metastabilne przejście  $V \leftrightarrow V^* \leftrightarrow II$  może być obserwowane w przypadku obecności w układzie środków powierzchniowo-czynnych. Dowiedziono również o bezpośrednim przejściu kryształów azotanu(V) amonu pomiędzy fazą  $II \leftrightarrow V$ , z częściowym udziałem przemiany  $II \leftrightarrow IV$ , w trakcie intensywnego chłodzenia [156].

Wśród najważniejszych czynników mających wpływ na przemiany fazowe azotanu(V) amonu należy wymienić:

- Zawartości wody – obecność wody w układzie determinuje występowanie przejścia fazowego  $IV \leftrightarrow III$ , w przypadku jej braku, przemiana w fazę III nie występuje. Przemiana  $IV \leftrightarrow III$  może zachodzić w zakresie temperatur 32 – 55 °C, przy czym spadek temperatury obserwuje się wraz ze wzrostem zawartości wody w granicach 0,01 – 0,35% mas. Wyższa zawartość wody nie wywołuje dalszych zmian w temperaturze przejścia fazowego [126, 156, 163].
- Historia termiczna próbki – wielokrotne cykle ogrzewania oraz chłodzenia kryształów azotanu(V) amonu mogą powodować zmiany w występowaniu przemian fazowych. Przemiana  $IV \leftrightarrow II$  zachodzi równolegle z przemianą  $IV \leftrightarrow III$ , ale wraz z kolejnymi cyklami termicznymi udział ścieżki  $IV \leftrightarrow III$  rośnie [113, 126, 156, 163].



- Szybkość ogrzewania/chłodzenia – szybkie nagrzewanie lub chłodzenia kryształów azotanu(V) amonu może skutkować kilkustopniowym przesunięciem zakresu temperatur, w których zachodzi przemiana fazowa [113, 137, 156].
- Obecność związków stabilizujących fazowo – obecność niektórych jonów w układzie może zupełnie zablokować przejścia fazowe, stabilizować AN w danej fazie krystalograficznej, powodować pojawienie się fazy krystalicznej bądź oddziaływać na temperaturę przemiany fazowej. Wśród możliwych związków wyróżnia się m.in.: sole potasu,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , fosforany ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeS}_2$  [156, 163, 171–173].

**Tabela 13.** Efekt termiczny oraz objętościowy towarzyszący przemianą krystalograficznym azotanu(V) amonu. *Opracowanie własne.*

PRZEMIANA FAZOWA	ZMIANA OBJĘTOŚCI	EFEKT CIEPLNY
CIECZ – I	–	73,7 – 76,7 J/g
I – II	- 0,013 cm <sup>3</sup> /g	49,8 – 52,6 J/g
II – III	+ 0,008 cm <sup>3</sup> /g	15,5 – 22,2 J/g
III – IV	- 0,021 cm <sup>3</sup> /g	18,4 – 20,9 J/g
IV – V	+ 0,01 cm <sup>3</sup> /g	5,9 – 6,7 J/g

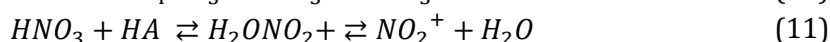
*Opracowano na podstawie: [153, 156, 163]*

Przemianie fazowej towarzyszy zmiana konfiguracji atomów w sieci krystalicznej, która wpływa na zmianę gęstości oraz objętości właściwej kryształu (**tabela 13**). Zjawisko to ma znaczący wpływ na proces produkcyjny oraz ostateczną jakość granul nawozu [127, 136, 163]. Istotne jest, by proces produkcyjny nie promował częstych zmian temperatur, szczególnie w granicach przejść fazowych azotanu(V) amonu. Jednocześnie, proces chłodzenia granul, powinien być prowadzony szybko. Szybkie schłodzenia granulek nawozów z AN wpływa na wzrost ich wytrzymałość mechaniczną [156].

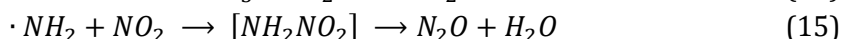
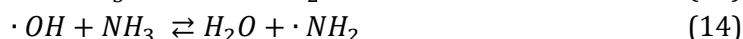
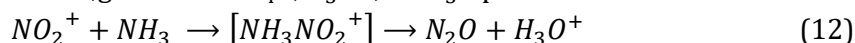
### 2.3.5. Mechanizm rozkładu termicznego azotanu(V) amonu

Rozkład termiczny azotanu(V) amonu jest procesem złożonym, prowadzącym do całkowitej dekompozycji związku, którego produkty fazy gazowej stanowią głównie związki azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ), azot ( $\text{N}_2$ ) oraz para wodna ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Łańcuch powiązanych ze sobą reakcji chemicznych przedstawia **rysunek 7**. Szereg rozpoczyna endotermiczna reakcja dysocjacji azotanu(V) amonu (równanie (10)) do kwasu azotowego(V) oraz amoniaku. Reakcja ta rozpoczyna się wraz z osiągnięciem temperatury topnienia ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ) [15, 108, 168, 174–177]. W zakresie temperatur 200 – 300 °C obserwuje się głównie ścieżkę rozkładu dominowaną przez mechanizm jonowy, w którym etapem limitującym jest szybkość powstawania  $\text{NO}_2^+$ . W temperaturze 290 – 300 °C, rozkład azotanu(V) amonu dominowany jest przez reakcje rodnikowe. Promotorem w tym mechanizmie jest rodnik  $\cdot\text{OH}$ , generowany w wysokotemperaturowej reakcji homolizy  $\text{HNO}_3$ . W następczych reakcjach z  $\text{NH}_3$  tworzy on niestabilny kompleks przejściowy  $[\text{NH}_2\text{NO}_2]$ , ulegający dalszemu rozkła-

dowi. Jonowy rozkład azotanu(V) amonu prezentują reakcje (11) – (12). Wysokotemperaturowy, rodnikowy rozkład przedstawiają równania (13) – (15) [126, 165–167, 174–178]. W obu przypadkach wspólną reakcją jest dysocjacja azotanu(V) amonu (10).



,gdzie HA:  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $HNO_3$  itp.



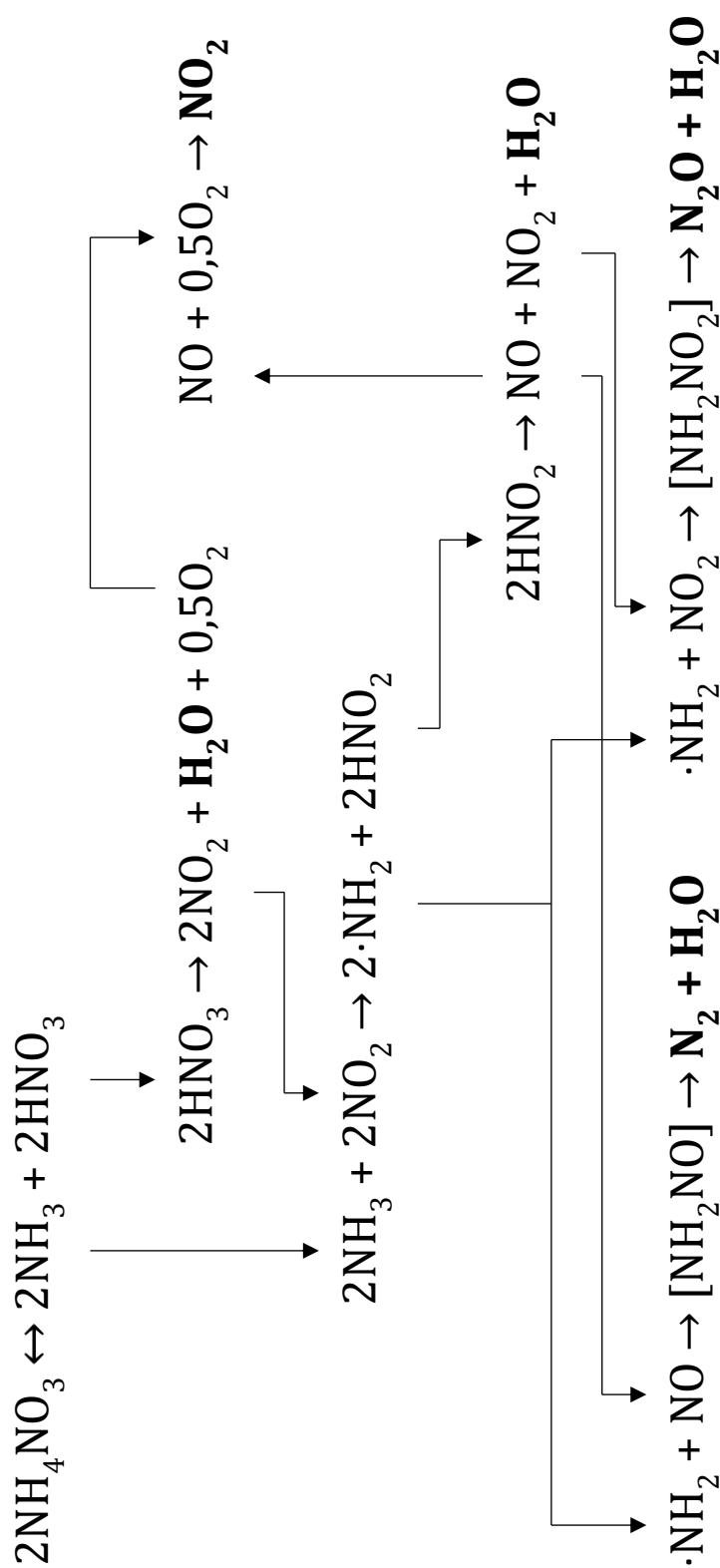
W literaturze rozkład azotanu(V) amonu często jest przedstawiony jako złożenie reakcji cząsteczkowych, których przykłady zestawia **tabela 14**. Należy zaznaczyć, że poza reakcją dysocjacji (10) pozostałe reakcje są egzotermiczne.

**Tabela 14.** Możliwe cząsteczkowe reakcje towarzyszące rozkładowi termicznemu azotanu(V) amonu.

NUMER	REAKCJA	EFEKT CIEPLNY
10	$NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_3$	„-” endotermiczny
16	$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$	„+” egzotermiczny
17	$2NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2NO + 4H_2O$	„+” egzotermiczny
18	$4NH_4NO_3 \rightarrow 3N_2 + 2NO_2 + 8H_2O$	„+” egzotermiczny
19	$2NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2 + O_2 + 4H_2O$	„+” egzotermiczny
20	$5NH_4NO_3 \rightarrow HNO_3 + 4N_2 + 9H_2O$	„+” egzotermiczny
21	$8NH_4NO_3 \rightarrow 5N_2 + 4NO + 2NO_2 + 16H_2O$	„+” egzotermiczny

Opracowano na podstawie: [126, 129, 132, 149, 165, 167, 168]

Wartości efektów cieplnych reakcji rozkładu azotanu(V) amonu są bardzo zróżnicowane. Dane literaturowe wskazują, że efekt cieplny reakcji dysocjacji (10) wynosi 1821 – 2196 J/g. Ciepło reakcji (16) – (17) zawiera się w przedziale 349 – 736 J/g. Dla reakcji (18) oraz (19) wartości  $\Delta H$  wahają się w granicach 1272 – 1481 J/g. Według danych literaturowych ciepło reakcji (20) zawiera się w zakresie 1734 – 2722 J/g. Natomiast efekt cieplny reakcji (21) jest bardziej jednoznaczny i wynosi około 840 J/g [126, 129, 132, 149, 165, 167, 168]. Rozbieżności w otrzymanyach wartościach ciepła reakcji można tłumaczyć prowadzeniem badań w różnych warunkach eksperymentalnych oraz dokładnością, czułością i konstrukcją wykorzystywanych aparatów.



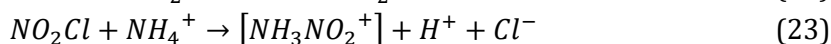
**Rysunek 7.** Schemat ogólny powiązanych reakcji rozkładu azotanu(V) amonu uwzględniający jonowy oraz rodnikowy mechanizm dekompozycji.

Opracowano na podstawie: [156]

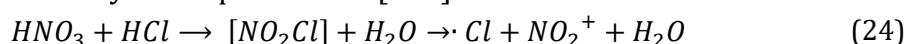
## 2.3.5.1. Destabilizatory rozkładu azotanu(V) amonu

Obecność niektórych związków lub jonów może zainicjować dodatkową ścieżkę w teoretycznym łańcuchu reakcji rozkładu, w efekcie przyspieszając zjawisko. Wśród znanych związków chemicznych i jonów przyspieszających dekompozycję azotanu(V) amonu, uogólniając, można wyróżnić: jony chlorkowe, związki metali przejściowych, związki organiczne, kwasy mineralne [15, 18, 127, 166, 168, 177–182].

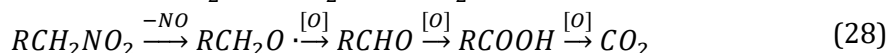
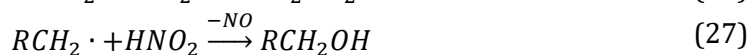
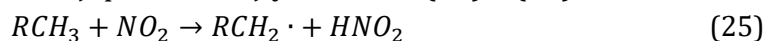
Wysoce destabilizujący wpływ na reakcje rozkładu azotanu(V) amonu wywierają jony chlorkowe. Ich obecność może obniżyć temperaturę rozkład azotanu(V) amonu o blisko 70 °C [177, 183]. Oddziaływanie jonów  $Cl^-$  związane jest z reakcjami prowadzącymi do powstawania  $NO_2Cl$ . Teorie prezentowane w literaturze zakładają oddziaływanie zarówno na etapie reakcji jonowych i rodnikowych. Zgodnie z mechanizmem jonowym, w obecności jonów chlorkowych, reakcja limitująca (12) rozkład AN występuje w obniżonej temperaturze według schematu reakcji (22) – (23), co prowadzi do przyspieszenia procesu [178, 181].



Mechanizm rodnikowy zakłada generowanie rodników  $\cdot Cl$  w reakcji (24), która charakteryzuje się blisko 2-krotnie mniejszą energią aktywacji niż reakcja (14), limitująca rodnikowy, niekatalizowany rozkład azotanu(V) amonu. Ścieżka ta umożliwia zajście reakcji (12) w znacznie niższych temperaturach [180].



Efekt przyspieszający spowodowany dodatkiem związków metali przejściowych lub związków organicznych, wynika najpewniej z reakcji redukcyjno-utleniających. Sugeruje się, że zdolność katalityczna jonów metali może być związana z elektrochemiczną energią swobodną Gibbsa, a efekt katalityczny jonów metali szereguje się następująco:  $Co > Mn > Cu > Ni > Zn$  [178, 184]. Związki organiczne, obecne w trakcie rozkładu azotanu(V) amonu, ulegają wieloetapowym reakcjom [176–178]. Pierwszy etap związany jest z możliwym przebiegiem reakcji produktów dysocjacji azotanu(V) amonu i ich redukcją do  $HNO_2$ .  $HNO_2$  może dalej reagować z  $NH_3$ , prowadząc do powstawania większych ilości  $N_2$  niż podczas rozkładu czystego azotanu(V) amonu. Kolejne etapy opisywane są przez reakcje utleniania łańcucha organicznego do momentu zupełnego przereagowania do  $CO_2$  [176, 177]. Możliwy schemat reakcji przedstawiają równania (25) – (28).

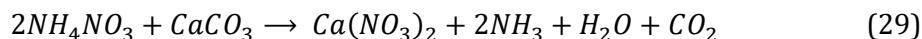


Ciąg przedstawionych reakcji może odzwierciedlać układ, w którym związek organiczny jest stabilniejszy termicznie, niż czysty azotanu(V) amonu. W innych przypadkach należy rozważyć możliwość oddziaływania produktów rozkładu związku organicznego na schematu reakcji dekompozycji azotanu(V) amonu.

### 2.3.5.2. Stabilizatory rozkładu azotanu(V) amonu

W przemyśle nawozów na bazie azotanu(V) amonu, istotnym jest zapewnienie wysokiego poziomu bezpieczeństwa w trakcie produkcji, stosowania i magazynowania produktów zawierających azotan(V) amonu [113, 116]. Wymóg ten determinuje zabiegi mające na uwadze zmniejszenie wybuchowego potencjału tej soli. Powszechnym jest wprowadzanie substancji lub surowców mających stabilizujący efekt na reakcje dekompozycji azotanu(V) amonu. Wśród nich wskazać można: węglany ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), siarczany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosforany ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sole potasowe, związki nieorganiczne oraz organiczne o charakterze zasadowym [19, 108, 127, 168, 177, 185–188].

Efekt stabilizacji może być związany z wiązaniem powstającego w trakcie dysocjacji termicznej  $\text{HNO}_3$  uniemożliwiając bądź opóźniając inicjację następczych egzotermicznych reakcji rozkładu azotanu(V) amonu [19, 187, 188]. Inna ścieżka uwzględnia inerty charakter, względem azotanu(V) amonu, wprowadzonego dodatku. Mechanizm oparty jest o możliwość rozproszenia energii wynikającej z typowej ścieżki rozkładu termicznego azotanu(V) amonu [19, 146, 177, 186]. W produkcji nawozów na bazie azotanu(V) amonu, stabilizator rozkładu stanowi jednocześnie wypełniacz. Obecność w układzie typowych wypełniaczy, czyli  $\text{CaCO}_3$  lub  $\text{CaSO}_4$ , promuje powstawanie kompleksów przejściowych, które skutecznie blokują powstawanie wolnych rodników w trakcie niekatalizowanego rozkładu azotanu(V) amonu [19]. Wysoce skuteczne działanie wykazuje  $\text{CaCO}_3$ , którego obecność w układzie z azotanem(V) amonu umożliwia powstanie stabilniejszego termicznie  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (równanie (29)), utrudniając równocześnie akumulację  $\text{HNO}_3$  [15, 159].



W obecności 20% mas.  $\text{CaCO}_3$ , rozkład azotanu(V) amonu może zostać przesunięty, nawet o 100 °C, w kierunku wyższych temperatur, przy czym ilość generowanego ciepła podczas rozkładu może ulec zmniejszeniu nawet 3-krotnie [159].

## 2.4. SYNERGIZM W KOMPOZYCJACH NAWOZÓW AZOTOWO – MIKROELEMENTOWYCH

Wzajemna interakcja związków odżywczych w glebie może prowadzić do pozytywnych bądź negatywnych korelacji, tożsamy z procesami towarzyszącymi przyswajaniu makro- i mikroelementów. Nawożenie azotem wraz z mikroskładnikami może być efektywnym sposobem na dostarczenie roślinom składników pokarmowych oraz strategią do uzyskiwania wysokowartościowych plonów [10]. Jednym z głównych pierwiastków usprawniających procesy pobierania i akumulowania azotu w roślinie są związki molibdeny, których rola łączy procesy enzymatyczne związane z przyswajaniem związków azotu (**tabela 4**). Synergizm obserwowano w układach N : Zn [91, 189, 190]. Wzajemne nawożenie związkami azotu oraz cynku korzystnie wpływa na akumulację obu pierwiastków w masie rośliny, często w każdej fazie jej wzrostu [191]. Wyższy stopień wykorzystania N prowadzi do zwiększenia ilości białka w biomacie, co jest równoważne z polepszeniem jakości odżywczej roślin [192]. Pobieranie związków azotu przez system korzeniowy promuje przyswajanie związków Zn, a następnie ich alokację do części nadziemnych rośliny [190, 193, 194]. Korelacja przyswajania związków N z pozostałymi pier-

wiastkami mikroskładnikowymi jest niejednoznaczna. W kilkuletnich badaniach w warunkach polowych obserwowano zwiększenie ilości akumulowanych składników mikroelementowych. Nie rozstrzygnięto w nich występowania efektu synergicznego w przypadku znacznego niedomiaru (lub nadmiaru) jednego ze składników odżywczych [195–198].

Ważnym aspektem mającym wpływ na mobilizację, a zarazem ilość biodostępnych form mikroskładników, są przemiany związków azotu w glebie. Związki mikroelementowe w fazie stałej gleby mogą być magazynowane w postaci tlenków. W trakcie procesów nityfikacji jon  $\text{NH}_4^+$  ulega utlenieniu do jonu  $\text{NO}_3^-$ . Procesowi temu towarzyszy transport elektronów, który może prowadzić do uwolnienia nierozpuszczalnych form związków mikroelementowych w trakcie procesów redukcyjnych [199, 200]. Zjawisko to głównie będzie charakteryzowało gospodarkę związkami Fe oraz Mn w glebie. W **tabeli 15** zestawiono wybrane prace eksperymentalne skupiające swoją uwagę nad zagadnieniami wpływu warunków nawożenia azotowego na dystrybucję mikroelementów w roślinie.

**Tabela 15.** Opis i charakterystyka wyników wybranych badań z zakresu oceny efektu synergicznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin. *Opracowanie własne.*

ŹRÓDŁO	BADANA ROŚLINA	CHARAKTERYSTYKA NAWOŻENIA				BADANY WPŁYW	NAJWAŻNIEJSZE OBSERWACJE ORAZ WNIOSKI
		DAWKA - AZOT	DAWKA - MIKROELEMENT	PARAMETRY DOŚWIADCZENIA			
F. Hellal i in. 2006 [200]	KUKURYDZA	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KNO <sub>3</sub> 100 lub 200 mg N/kg gleby	Fe-EDTA 10 mg Fe/kg gleby	Doświadczenie wazonowe. Nawożenie doglebowe.	N : Fe	Nawożenie N w każdej dawce zwiększało ilość akumulowanego N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Ilość N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> w liściach rosła według kolejności: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + inhibitor nityfikacji < (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < KNO <sub>3</sub> . Dodatek Fe zwiększał pobieranie N przez roślin; w układzie (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + inhibitor nityfikacji ilość pobieranego przez rośliny Fe była największa.	
T. Losak i in. 2011 [195]	KUKURYDZA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 120 lub 240 kg N/ha	Brak – wyłączenie mikroelementy obecne w glebie	Doświadczenie polowe. Nawożenie doglebowe.	N : Fe Fe : Zn, Mn	Nawożenie N w każdej dawce zwiększało ilość pobranego Fe przez roślinę. Wpływ na intensyfikację pobierania Zn przez rośliny był widoczny dopiero w drugim roku prowadzonego doświadczenia. Nie stwierdzono negatywnej korelacji pomiędzy Fe : Zn oraz Fe : Mn. Zwiększony pobór N oraz Fe wpłynął także na zwiększenie Zn oraz Mn w ziarnie.	

**Tabela 15.** Opis i charakterystyka wyników wybranych badań z zakresu oceny efektu synergicznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin. *Opracowanie własne.*

ŹRÓDŁO	BADANA ROŚLINA	CHARAKTERYSTYKA NAWOŻENIA			BADANY WPŁYW	NAJWAŻNIEJSZE OBSERWACJE ORAZ WNIOSKI
		DAWKA – AZOT	DAWKA – MIKROELEMENT	PARAMETRY DOŚWIADCZENIA		
F. Aref 2011 [201]	KUKURYDZA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 160 kg N/ha	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 3 lub 6 kg B/ha ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 8, 16, 24 kg Zn/ha	Doświadczenie polowe. Nawożenie mieszane: doglebowo oraz dolistnie.	N : B, Zn B, Zn : Cu	Nawożenie Zn i/lub B zwiększało ilość pobranego N przez roślinę. Najkorzystniejsze rozwiązanie polegało na łączonym nawożeniu Zn oraz B w postaci wstępnego nawożenia doglebowego, a następnie dolistnego. Zaobserwowano synergizm pomiędzy N oraz B w przypadku wyciągu zopatrzenia rośliny w Zn, ponadto układ ten zwiększał pobieranie Cu przez roślinę.
T. Kleiber, A. Ko- mosa 2011 [196]	MIESZANINA TRAW	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 50, 100, 150, 200 mg N/dm <sup>3</sup> gleby	Brak – wyłączenie mikroelementy obecne w glebie	Doświadczenie polowe. Nawożenie doglebowe.	N : Cu, Zn, Mn, Fe	Wzrastająca dawka N poprawiała ilość pobieranych pierwiastków mikroelementowych przez nadziemne części roślin. Wnioskuje się, że nawożenie N synergistycznie wpływało na mobilizację mikroelementów w glebie.
Y. Xue i in. 2012 [202]	PSZENICA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 99 <sup>I</sup> – 82 <sup>II</sup> , 198 <sup>I</sup> – 195 <sup>II</sup> , 297 <sup>I</sup> – 292,5 <sup>II</sup> kg N/ha	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 30 <sup>I,II</sup> kg Zn/ha	Doświadczenie polowe. Nawożenie Doglebowe.	N : Zn	Optymalne nawożenie N zwiększało koncentrację Zn w roślinie. Nadmierne nawożenie N nieznacznie zwiększało dalszą akumulację Zn. Akumulacja Zn zachodziła w fazie wegetatywnej, a podaż N promowała proces remobilizacji Zn.

<sup>I,II</sup> – kolejne lata prowadzonego doświadczenia



**Tabela 15.** Opis i charakterystyka wyników wybranych badań z zakresu oceny efektu synergistycznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin. *Opracowanie własne.*

ŹRÓDŁO	BADANA ROŚLINA	CHARAKTERYSTYKA NAWOŻENIA				BADANY WPŁYW	NAJWAŻNIEJSZE OBSERWACJE ORAZ WNIOSKI
		DAWKA – AZOT	DAWKA – MIKROELEMENT	PARAMETRY DOŚWIADCZENIA			
Y. Xue i in. 2014 [191]	KUKURYDZA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-low (40 – 70% wartości N-opt)	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 45 <sup>I, II, III, IV</sup> kg Zn/ha	Doświadczenie polowe. Nawożenie doglebowe.	N : Cu, Zn, Mn, Fe	Nasilone nawożenie N zwiększało plonowanie, produkcję biomasy oraz zawartość Fe, Mn oraz Cu w roślinie. Zauważono, wzmoczone pobieranie Fe oraz Cu w fazie wegetatywnej oraz reprodukcyjnej rośliny. Zaobserwowano zwiększoną remobilizację Zn oraz zwiększoną efektywność wykorzystania Zn. Każda dawka N poprawiała kondycję mikroelementową rośliny.	
		193 <sup>IV</sup> kg N/ha N-over (250 <sup>I, II, III, IV</sup> kg N/ha)					
Y. Xue i in. 2014 [193]	PSZENICA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 75 <sup>I</sup> – 122 <sup>II</sup> , 138 <sup>I</sup> – 174 <sup>II</sup> , 300 <sup>I</sup> – 300 <sup>II</sup> kg N/ha	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 30 <sup>I, II</sup> kg Zn/ha	Doświadczenie polowe. Nawożenie doglebowe.	N : Zn	Podaż N korzystnie oddziaływała na korzenie roślin oraz promowała pobieranie Zn. Transport Zn z korzeni do pędów rośliny był dodatnio skorelowany z zaopatrzeniem rośliny w N.	
Z. Ai i in. 2017 [197]	TRAWA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 2,5, 5,0, 10,0 g N/m <sup>2</sup> gleby	Brak – wyłączenie mikroelementy obecne w glebie.	Doświadczenie polowe. Nawożenie doglebowe.	N : Cu, Zn, Fe, Mn	Nawożenie N wpływało na wzrost mobilizacji Cu w glebie. Dawka N (5 g N/m <sup>2</sup> ) charakteryzowała się największą koncentracją Fe, Mn, Zn, Cu w roślinie, co wskazuje na pozytywną korelację pomiędzy nawożeniem N a akumulacją mikroelementów w roślinie i ich mobilizacją w glebie.	

*I, II, III, IV – kolejna lata prowadzonego doświadczenia*

**Tabela 15.** Opis i charakterystyka wyników wybranych badań z zakresu oceny efektu synergistycznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin. *Opracowanie własne.*

ŹRÓDŁO	BADANA ROŚLINA	CHARAKTERYSTYKA NAWOŻENIA			BADANY WPŁYW	NAJWAŻNIEJSZE OBSERWACJE ORAZ WNIOSKI
		DAWKA – AZOT	DAWKA – MIKROELEMENT	PARAMETRY DOŚWIADCZENIA		
T. Poonia i in. 2018 [203]	ORZECH ZIEMNY	Nawóz organiczny, obornik.	FeSO <sub>4</sub> 25 kg Fe/ha	Doświadczenie polowe. Nawożenie dogłębowe lub mieszane: dogłębowo oraz dolistnie.	N : Fe	Zastosowanie nawożenia Fe zwiększyło ilość pobieranego N przez rośliny niezależnie od sposobu aplikacji. Jednoczesne zastosowanie nawożenia N <sub>org</sub> korzystnie wpłynęło na ilość akumulowanego Fe w masie rośliny.
B. Singh i in. 2018 [192]	PSZENICA	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 80, 120, 160 kg N/ha Jednorazowo lub w dzielonej dawce.	Fe-EDTA 10 mg Fe/kg gleby ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 10 mg Zn/kg gleby	Doświadczenie wazonowe. Nawożenie dogłębowe lub mieszane: dogłębowo oraz dolistnie.	N : Zn, Fe	Ilość użytego N w trakcie wzrostu roślin istotnie wpłynęła na zwiększenie gromadzenia Fe oraz Zn w masie roślin. Zastosowanie dzielonej dawki nawozów wraz z dodatkowym dolistnym podaniem roztworu mikroelementowego najkorzystniej wpłynęła na jakość odżywczą roślin.
A. Stępień i in. 2019 [10]	PSZENICA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 150 <sup>p</sup> , 200 <sup>p</sup> kg N/ha	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,5, 1,0, 1,5 kg Mn/ha	Doświadczenie polowe. Nawożenie mieszane: dogłębowo oraz dolistnie.	N : Mn N, Mn : Zn, Cu, Fe	Wykazano pozytywną korelację pomiędzy efektywnością pobierania N oraz Mn przez rośliny. Nawożenie N prowadziło do zwiększenia udziału Mn o 12,7% oraz zmniejszenia udziału Cu o 10% w ziarnie. Dolistne nawożenie Mn zwiększyło akumulację Fe oraz Zn w ziarnie.

<sup>p</sup> – dawkowanie uzależnione od stadium wzrostu rośliny, N<sub>org</sub> – azot pochodzenia organicznego

**Tabela 15.** Opis i charakterystyka wyników wybranych badań z zakresu oceny efektu synergicznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin. *Opracowanie własne.*

ŹRÓDŁO	BADANA ROŚLINA	CHARAKTERYSTYKA NAWOŻENIA				BADANY WPŁYW	NAJWAŻNIEJSZE OBSERWACJE ORAZ WNIOSKI
		DAWKA – AZOT	DAWKA – MIKROELEMENT	PARAMETRY DOŚWIADCZENIA			
Y. Xue i in. 2019 [189]	PSZENICA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 150 <sup>I</sup> – 105 <sup>II</sup> , (100 + 150) <sup>I,II,D</sup> kg N/ha	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 30 <sup>I,II</sup> kg Zn/ha	Doświadczenie polowe. Nawożenie doglebowe.	N : Zn	Jednoczesne doglebowe nawożenie N oraz Zn korzystnie wpływa na efektywność wykorzystania N oraz Zn przez roślinę. Zastosowanie N zwiększało mobilność Zn w masie rośliny.	
M. Dreyer i in. 2020 [199]	PSZENICA	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,35 g N/kg gleby	Brak – wyłączenie mikroelementy obecne w glebie	Doświadczenie wazonowe. Nawożenie doglebowe.	N : Mn	Ze wzrostem N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ilość akumulowanego Mn rosla. Dla AS i ATS inhibitory nitrifikacji zmniejszyły ilość pobieranego Mn. Dostępność Mn była regulowana przez trwający proces nitrifikacji, a nie wyłączenie zakwaszenie gleby.	
Y. Xue i in. 2021 [194]	KUKURYDZA	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> W układzie: N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mix-N, N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Doświadczenie wazonowe. Nawożenie doglebowe.	N : Zn	W porównaniu do nawożenia tylko N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , zastosowanie mix-N skutkowało wzrostem o 27,4 i 28,1% tempa fotosyntezy i przewodności szparkowej, co istotnie wpływało na zwiększenie masy rośliny. W przypadku mix-N masa korzeni, ich całkowita długość i całkowita powierzchnia były największe. Rosta również zdolność do przyswajania N, Fe, Mn, Zn, Cu, Ca oraz Mg przez korzenie.	

<sup>I,II</sup> – kolejne lata prowadzonego doświadczenia, <sup>D</sup> – dawka azotu została podzielona i aplikowana w dwóch szarżach zgodnie z zapisanymi wartościami, AS – starczan(VI) amonu, ATS – tiosiarczan amonu

**Tabela 15.** Opis i charakterystyka wyników wybranych badań z zakresu oceny efektu synergicznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin. *Opracowanie własne.*

ŹRÓDŁO	BADANA ROŚLINA	CHARAKTERYSTYKA NAWOŻENIA			BADANY WPŁYW	NAJWAŻNIEJSZE OBSERWACJE ORAZ WNIOSKI
		DAWKA – AZOT	DAWKA – MIKROELEMENT	PARAMETRY DOŚWIADCZENIA		
B. Ku-ziemska i in. 2021 [198]	TRAWA	Nawóz organiczny, obornik. <sup>D</sup>	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O 100, 200, 300 mg Cu/kg gleby	Doświadczenie wazonowe. Nawożenie doglebowe.	N : Cu	Zastosowanie dawki Cu w ilości 100 oraz 200 mg/kg zwiększało współczynnik wykorzystania azotu z nawozów organicznych. Badanie nie potwierdziło istotnego synergizmu pomiędzy porażką Cu oraz N.
J. Nasar i in. 2022 [204]	KUKURYDZA, SOJA	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 200 kg N/ha	FeSO <sub>4</sub> 0,15 mg Fe/g gleby	Doświadczenie wazonowe. Nawożenie mieszane: doglebowo oraz dolistnie.	N : Fe	Nawożenie N w połączeniu z aplikacją Fe miało istotny wpływ na polepszenie wskaźników fizyczno-agronomicznych roślin. Zauważono zwiększoną aktywność enzymów fotosyntetycznych oraz aktywność enzymów metabolizmu azotu.
F. M. Allah i in. 2022 [205]	SZPINAK	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 180, 360 kg N/ha	MnSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 50, 100 mg Mn i/lub Mo/dm <sup>3</sup> gleby	Doświadczenie polowe. Nawożenie mieszane: doglebowo oraz dolistnie.	N : Mn N : Mo N : Mn, Mo	Zwiększenie plonowania przy mieszanym nawożeniu tj. doglebowo nawóz azotowy, dolistnie nawóz mikroelementowy. Zaobserwowano zmniejszenie akumulacji N-NO <sub>3</sub> przy zachowaniu wydajności produkcji roślinnej
X. Cui i in. 2022 [206]	RYŻ	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0,2, 0,4 g N/kg gleby	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O 50 mg Cu/kg gleby	Doświadczenie wazonowe. Nawożenie Doglebowe.	N : Cu	Dostarczanie Cu znacząco poprawiło pobór N (o 9,52 – 30,64%), natomiast dostarczanie N istotnie promowało translokację Cu z korzenia do liści (o 27,28 – 38,45%).

<sup>D</sup> – dawka N zależna od stężenia węgla organicznego (C<sub>org.</sub>) w użytym nawozie organicznym: 2 g C<sub>org.</sub>/kg gleby

Wnioski i obserwacje wynikające z przytoczonych badań (**tabela 15**) dotyczących wpływu nawożenia na rośliny jednoznacznie wskazują na istotne znaczenie zastosowanego nawozu azotowego i nawozu azotowego z mikroelementami na akumulację różnych pierwiastków w roślinach. Nawożenie azotowe pozytywnie wpływa na pobieranie mikroelementów, takich jak żelazo (Fe), cynk (Zn), mangan (Mn) i miedź (Cu). Obserwuje się synergizm między pierwiastkami odżywczymi, w różnych układach pomiędzy azotem (N), borem (B) oraz cynkiem (Zn) przy uwzględnieniu oddzielnie nawożenia dogłębowego lub dolistnego, a także jednoczesnego nawożenia dogłębowego i dolistnego. Zwiększona dostępność związków azotu zwykle przekłada się na wzrost plonowania, produkcji biomasy oraz akumulacji mikroelementów w roślinach. Nawożenie związkami azotu korzystnie wpływa również na rozwój korzeni roślin, co sprzyja efektywniejszemu pobieraniu innych składników, szczególnie cynku.

W badaniach stwierdzono, że korzystne jest porcjowanie całkowitej przewidzianej ilości nawozu azotowego. Kilkukrotne nawożenie zróżnicowanymi dawkami nawozu azotowego wykazuje znaczący wpływ na ilość pobieranych mikroelementów przez rośliny. Synergiczne oddziaływanie nawożenia związkami azotowymi wpływa na mobilizację mikroelementów w glebie, co wpływa na ich dostępność dla roślin. W wybranych, założonych układach nawozowych, stosowanie nawożenia łączącego związki azotu i mikroelementowe, przyczynia się do poprawy efektywności wykorzystania azotu i zwiększa zdolność roślin do pobierania mikroelementów.

Wyniki badań wskazują, że nawożenie azotowe ma kompleksowy wpływ na fizjologię roślin, jakość i ilość plonu, a co równie istotne na mobilność jonów mikroelementowych w glebie. Racjonalne nawożenie związkami azotu w układach z mikroelementami stanowi kluczowy, determinujący czynnik, który należy uwzględniać przy opracowaniach formułacji nawozowych z uwagi na zdrowie, kondycję roślin oraz optymalizację ich plonowania.

## 2.5. BADANIA PATENTOWE

Aktualne zestawienie ujawnionego stanu techniki przedstawia **tabela 16**. Zawiera ona wykaz tylko obowiązujących patentów na dzień. Przy wyborze patentów skupiono się na istotnych z punktu widzenia realizacji Rozprawy Doktorskiej rozwiązaniach dotyczących stałych nawozów azotowych, w których azotan(V) amonu stanowi jeden z kluczowych komponentów.

Innowację w wymienionych patentach stanowi modyfikacja aparaturowa i/lub kompozycja surowcowa i/lub finalna kompozycja nawozowa. Efektem zastosowania innowacyjnych rozwiązań jest zwiększenie bezpieczeństwa procesowego i/lub poprawa własności fizykochemicznych uzyskiwanych produktów.

**Tabela 16.** Lista wybranych, aktualnych patentów, uwzględniających problematykę produkcji stałych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu wraz z dodatkami. *Opracowanie własne.*

NUMER PATENTU	DATA NADANIA PATENTU	TYTUŁ PATENTU
PL.207131	30.11.2010	Sposób wytwarzania saletrosiarczanu amonowego.
EP.1981829	30.04.2014	Kompozycje zawierające sole podwójne azotanu amonu.
EP.1981830	07.05.2014	Stabilizowane kompozycje zawierające azotan amonu.
EP.2593415	09.03.2016	Sposób wytwarzania pastylek zawierających azotan amonu.
EP.3256436	20.12.2017	Produkty z azotanu amonu i sposób ich sporządzania.
EP.3114096	25.04.2018	Sposób zapewniania nieorganicznej powłoki cząstkom na bazie azotanu amonu.
PL.230651	24.07.2018	Sposób wytwarzania nawozu mineralnego typu saletrosiarczanu amonu (siarczanoazotanu amonu) oraz instalacja do realizacji tego sposobu.
EP.1595860	14.11.2018	Proces sporządzania granulowanego nawozu sztucznego na bazie azotanu amonu i siarczanu amonu.
PL.234514	31.03.2020	Sposób wytwarzania nawozów azotowych jak siarczanoazotan amonu, o obniżonej skłonności do zbrylania.
PL.237848	25.02.2021	Sposób otrzymywania nawozu zawierającego azotan amonu z wypełniaczem.
PL.237664	17.05.2021	Sposób otrzymywania nawozu azotowego z wypełniaczem.
PL.240017	07.02.2022	Sposób wytwarzania nawozu azotowego - saletrosiarczanu amonu oraz nawóz wytworzony tym sposobem.
PL.240824	22.03.2022	Nawóz saletrzany wzbogacony w wolnodziałające mikroelementy na matrycy heulandytowo – klinoptylolitowej i sposób jego wytwarzania.
PL.240825	22.03.2022	Nawóz saletrzany na bazie azotanu amonu, zawierający funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych oraz sposób otrzymywania nawozu saletrzanego zawierającego funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych.
PL.241803	12.12.2022	Sposób otrzymywania mineralnego nawozu azotowego.
PL.242526	06.03.2023	Sposób otrzymywania nawozowej saletry amonowej z wypełniaczem.

Część z wymienionych w **tabeli 16** patentów uwzględnia zagadnienia produkcji stałych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu wraz z dodatkami mikroelementowymi. W **tabeli 17** zestawiono je wraz z krótkim komentarzem odnoszącym się do ich treści.

**Tabela 17.** Opis wybranych patentów związanych z produkcją stałych mikroelementowych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu. *Opracowanie własne.*

NUMER PATENTU	DATA NADANIA PATENTU	INSTYTUCJA ZGŁASZAJĄCA
EP.3114096	25.04.2018	YARA International ASA

*Tytuł patentu:*

Sposób zapewniania nieorganicznej powłoki cząstkom na bazie azotanu amonu.

*Opis:*

Przedmiotem wynalazku jest sposób uzyskiwania nieorganicznej powłoki na granulach nawóz na bazie azotanu(V) amonu, których celem jest poprawa jakości produktu. Patent upowszechnia wiedzę oraz sposób, w którym granule nawozu na bazie azotanu(V) amonu są pokrywane stężonym kwasem mineralnym, a następnie pokrywane nadmiarem sproszkowanej zasady mineralnej. Efektem prowadzonego procesu jest nawóz na bazie azotanu(V) amonu wzbogacony w powłokę zapewniającą zmniejszone zbrylanie i pęcznienie nawozy, oraz zwiększoną odporność na zmiany temperatury. Patent uwzględnia stosowanie zasad pierwiastków mikroelementowych, w tym związków: miedzi, żelaza, manganu, cynku.

PL.237848	25.02.2021	Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.
-----------	------------	---

*Tytuł patentu:*

Sposób otrzymywania nawozu zawierającego azotan amonu z wypełniaczem.

*Opis:*

Przedmiotem wynalazku jest metoda otrzymywania nawozu na bazie azotanu(V) amonu wraz z wypełniaczem oraz dodatkiem usprawniającym granulację i/lub dodatkiem poprawiającym własności produktu i/lub dodatkiem mikroelementowym. Wynalazek ujawnia sposób uzyskiwanie stopu azotanu amonu z wprowadzanymi dodatkami w reaktorze rurowym, zapewniając tym samym wysoką jednorodność stopu. Patent zakłada wyłączną możliwość wprowadzenia dodatków mikroelementowych do węzła granulacji. Autorzy sugerują opcjonalne dodatki mikroelementowe w postaci: kwasu borowego, tlenku cynku, węglanu cynku, wodorotlenku cynku, węglanu miedzi(II), zasadowego węglanu miedzi(II), molibdenianu amonu, molibdenianu potasu oraz molibdenianu sodu. Finalny nawóz, według autorów, zawiera 20,0 – 33,5% mas. N.

**Tabela 17.** Opis wybranych patentów związanych z produkcją stałych mikroelementowych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu. *Opracowanie własne.*

NUMER PATENTU	DATA NADANIA PATENTU	INSTYTUCJA ZGŁASZAJĄCA
PL.240824	22.03.2022	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych; Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.; Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Blachownia

*Tytuł patentu:*

Nawóz saletrzany wzbogacony w wolnodziałające mikroelementy na matrycy heulandytowo – klinoptylolitowej i sposób jego wytwarzania.

*Opis:*

Przedmiot wynalazku stanowi sposób wytwarzania oraz nawóz na bazie azotanu(V) amonu wraz z mikroelementami na matrycy heulandytowo – klinoptylolitowej. Istotą patentu stanowi matryca zeolitowa, która według autorów warunkuje spowolnione uwalnianie mikroelementów, skutkiem czego pozytywny efekt związany z zastosowaniem tej kompozycji obserwowany jest przez dłuższy okres. Autorzy przedstawili sposób produkcji, w którym matryca mikroelementowa wprowadzana jest na etapie wstępnej granulacji w granulatorze dwuwąłowym, gdzie następuje wymieszanie dodatku wraz ze stopem azotanu(V) amonu. Autorzy podkreślają, że stosowane matryce mikroelementowe pozwalają na uzyskanie mieszanin z azotanem(V) amonu stabilniejszych termicznie niż kompozycje, w których źródło mikroelementu stanowi sól nieorganiczna bądź chelat, przy czym tezy tej autorzy nie potwierdzają żadnym przykładem, badaniem lub referencją literaturową.

PL.240825	22.03.2022	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych; Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.; Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Blachownia
-----------	------------	--

*Tytuł patentu:*

Nawóz saletrzany na bazie azotanu amonu, zawierający funkcjonalne chelaty metali d-elektro- nowych oraz sposób otrzymywania nawozu saletrzanego zawierającego funkcjonalne chelaty metali d-elektro- nowych.

*Opis:*

Wynalazek ujawnia wiedzę dotyczącą sposobu otrzymywania nawozu na bazie azotanu(V) amonu wraz z funkcjonalnymi chelatami metali d-elektro- nowych, w szczególności miedzi oraz cynku. Autorzy sugerują wprowadzanie dodatku chelatu do stopu azotanu(V) amonu na etapie wstępnej granulacji w granulatorze dwuwąłowym. Autorzy wynalazku wnoszą, że prezentowany sposób produkcji jest bezpieczny, a i same produkty charakteryzują się lepszą stabilnością termiczną niż nawozy na bazie azotanu(V) amonu z chelatami EDTA.



## 2.6. PODSUMOWANIE

Przeгляд literaturowy dotyczy stanu wiedzy obejmującej zagadnienia nawożenia związkami azotowymi i mikroelementowymi. Tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w obszar chemii rolnej, gdzie racjonalne dostarczanie roślinie składników odżywczych musi uwzględniać gatunek i fizjologię roślin, a także możliwości surowcowe, technologiczne i aparaturowe. Z uwagi na obowiązujące prawodawstwo ważne są również zagadnienia związane z ochroną środowiska.

W rozważaniach nad ustalaniem optymalnych warunków pobierania składników odżywczych przedstawiono ich rolę w budowie i cyklu rozwoju rośliny. Szczegółowa wiedza o znaczeniu w budowie i sposobie przyswajania poszczególnych składników pokarmowych, zarówno makro- jak i mikroelementowych, ma kolosalne znaczenie podczas opracowywania optymalnych formułacji nawozowych. W przeglądzie literaturowym zamieszczono wybrane pozycje bibliograficzne z obszaru nawożenia azotowego uzupełnionego preparatami mikroelementowymi. W badaniach literaturowych skupiono się głównie na azotanie(V) amonu i chelatach cynku, manganu, miedzi i żelaza. Według badaczy sposób dostarczania mikroelementów w postaci chelatów charakteryzował się zwiększoną efektywnością pobierania mikroskładnika w porównaniu z solami nieorganicznymi.

Azotan(V) amonu charakteryzuje się bardzo cennymi walorami rolniczymi związanymi z występowaniem azotu w formie azotanowej i amonowej. Niestety istnieją duże ograniczenia związane z ochroną środowiska. Należy on do wyjątkowo niebezpiecznych substancji chemicznych. Dogłębna znajomość właściwości fizykochemicznych i termicznych azotanu(V) amonu stanowi podstawę w pracach nad nowymi, bezpiecznymi dla człowieka i środowiska formułacjami nawozowymi. Zaplanowanie badań nad nowymi nawozami mikroelementowymi na bazie azotanu(V) amonu, powinno uwzględniać, z uwagi na niebezpieczeństwo detonacji, sposób ich produkcji, magazynowania i stosowania.

Przeгляд patentowy stanowi ważny element w podejmowaniu decyzji odnośnie tematyki realizowanych prac badawczo-naukowych. Szczególne znaczenie ma on w pracach z zakresu technologii. Dotyczy zarówno rozwiązań technologicznych jak i aparaturowych. W technologii i inżynierii chemicznej ważne jest ujęcie, nie tylko mechanizmu i operacji technicznych, ale także ich kolejność z uwagi na przebiegające główne i poboczne przemiany chemiczne. Proponowane w patentach rozwiązania powinny uwzględniać również wydajność i efektywność procesu, łatwość realizacji, dostępność surowców, zagadnienia środowiskowe oraz ograniczenia wynikające z europejskich i krajowych ustaw. Zastrzeżenia patentowe stanowią istotny problem z punktu widzenia możliwości wdrożenia opracowanych w ramach prac badawczych rozwiązań technologicznych. Prawidłowo wykonane badania patentowe mogą uchronić przed powielaniem już dokonanych wynalazków. Pozwalają się skupić na pracach badawczych dotyczących nowych wynalazków, a także modernizacji już istniejących, skutkujących uzyskaniem nowego patentu.

---

### 3. CEL I ZAKRES PRACY

---

Nawozy mikroelementowe są nowym wyzwaniem w obszarze nawozów i nawożenia. Płynne nawozy mikroskładnikowe zdobyły już swoje miejsce w chemizacji rolnictwa podnosząc jakość i plonowanie roślin. Zastosowanie, efektywnie działających, mikroelementów w nawozach stałych to aktualnie realizowany, interesujący program w opracowaniach naukowych, jak i wdrożeniowych w przemyśle. Ważnego znaczenia nabierają tutaj nawozy azotowo – mikroelementowe, szczególnie na bazie azotanu(V) amonu. Zastosowanie dodatków mikroelementowych w połączeniu z azotanem(V) amonu to nowatorskie przedsięwzięcie, które dotychczas nie zostało zrealizowane, nawet w zakresie naukowo – badawczym. Opracowanie innowacyjnych formułacji mikroelementowych na bazie azotanu(V) amonu wymaga powiązania różnych aspektów, zarówno ekonomicznych, surowcowych, procesowych, jak i z zakresu chemii rolnej dotyczących procesów fizjologicznych przyswajania składników odżywczych przez rośliny. W przypadku azotanu(V) amonu, odrębnym problemem jest zapewnienie bezpieczeństwa procesowego w produkcji, magazynowaniu i stosowaniu. Ważne są również ograniczenia wynikające z obowiązującego prawodawstwa, ochrony środowiska i Zrównoważonego Rozwoju.

Celem przedstawionej rozprawy doktorskiej było opracowanie kompozycji stałych azotowych nawozów mikroelementowych, wykorzystujących azotan(V) amonu, jako główne źródło azotu. Temat rozprawy doktorskiej był podyktowany rozważaniami zawartymi w przeglądzie literaturowym, uzupełnionymi badaniami patentowymi. Azotan(V) amonu jest cennym surowcem w nawożeniu roślin z uwagi na właściwości fizykochemiczne i wysoko przyswajalne formy azotu – azotanową i amonową. Uzupełnienie składu nawozów azotowych związkami mikroelementowymi, zwiększy ich atrakcyjność i umożliwi poprawę efektywności plonu. Zasadniczy aspekt rozprawy doktorskiej to opracowanie innowacyjnych preparatów o potencjale wdrożeniowym, uwzględniających harmoniczne oddziaływanie z ekosystemem.

Analizując doniesienia literaturowe do badań, jako elementy kompozycji nawozowych wybrano azotan(V) amonu i związki mikroelementowe: Zn, Mn, Cu lub Fe. Jako substancje chemiczne zawierające mikroelementy do badań zaproponowano sole mikroelementowe i, z uwagi na ich korzystne walory, chelaty mikroelementowe. Poza przyswajalnością przez rośliny składników odżywczych zawartych w nawozach, ważnym parametrem jest określenie wpływu kompozycji na właściwości fizykochemiczne oraz termiczne AN.

Zakres rozprawy doktorskiej obejmował następujące zagadnienia badawcze:

1. Charakterystyka wybranych składników kompozycji nawozowych.
2. Badanie wpływu nieorganicznych soli mikroelementowych (Zn, Cu, Mn, Fe) na termiczny rozkład azotanu(V) amonu.
3. Badanie wpływu wybranych (EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA, EDDHSA) chelatów mikroelementowych (Zn, Cu, Mn, Fe) na termiczny rozkład azotanu(V) amonu.

4. Badanie wpływu dodatku dolomitu, do wybranych formulacji mikroelementowych, na termiczny rozkład kompozycji nawozowych.
5. Badanie trwałości rozpuszczalnych form mikroelementowych w środowisku roztworów modelowych kompozycji nawozowych.
6. Badanie stopnia schelatowania mikroelementów w modelowym środowisku nawozowym.
7. Badania nad otrzymywaniem wybranych kompozycji nawozowych techniką granulacji mechanicznej – talerzowej.
8. Badania nad otrzymywaniem wybranych kompozycji nawozowych metodą nanoszenia warstw mikroelementowych w aparacie fontannowym.
9. Wpływ metody wytwarzania kompozycji nawozowych na właściwości otrzymywanych produktów.
10. Opracowanie założeń wstępnej koncepcji technologicznej wytwarzania wybranych kompozycji nawozowych metodą nanoszenia warstw mikroelementowych w aparacie fontannowym.

## 4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 4.1. MATERIAŁY

#### 4.1.1. Surowce i odczynniki chemiczne wykorzystywane w przygotowaniu próbek do badań

W trakcie realizacji prac badawczych korzystano z odczynników chemicznych. Do głównych należą: azotan(V) amonu oraz sole siarczanowe, azotanowe bądź węglanowe takich pierwiastków jak: miedź(II), cynk, mangan(II), żelazo(II) oraz żelazo(III). Szczegółową listę stosowanych odczynników chemicznych wraz z ich czystością oraz producentem zamieszczono w **tabeli 18**.

**Tabela 18.** Lista odczynników chemicznych stosowanych w przygotowywaniu próbek kompozycji nawozowych.

NAZWA SYSTEMATYCZNA ODCZYNNIKA	WZÓR SUMARYCZNY	CZYSTOŚĆ	PRODUCENT
Azotan(V) amonu	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	cz. d. a., ≥99%	Eurochem, <i>Polska</i>
Azotan(V) miedzi(II) 2,5-hydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥98%	Honeywell Fluka, <i>Niemcy</i>
Azotan(V) cynku 6-hydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥99%	Sigma-Aldrich, <i>Niemcy</i>
Azotan(V) manganu(II) x-hydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥98%	Sigma-Aldrich, <i>USA</i>
Azotan(V) żelaza(III) 9-hydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥98%	Sigma-Aldrich, <i>USA</i>
Siarczan(VI) miedzi(II) 5-hydrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥99%	Chempur, <i>Polska</i>
Siarczan(VI) cynku 7-hydrat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥99,5%	POCH, <i>Polska</i>
Siarczan(VI) manganu(II) 1-hydrat	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥99%	POCH, <i>Polska</i>
Siarczan(VI) żelaza(II) 7-hydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥99,5%	Chempur, <i>Polska</i>
Siarczan(VI) żelaza(III) x-hydrat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a., ≥75%	Chempur, <i>Polska</i>
Zasadowy węglan miedzi(II)	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	cz. d. a.	Chempur, <i>Polska</i>
Zasadowy węglan cynku	$[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$	cz. d. a.	Chempur, <i>Polska</i>
Węglan manganu(II)	$\text{MnCO}_3$	cz. d. a., ≥99%	Chempur, <i>Polska</i>

W pracach badawczych wykorzystywano również surowce mineralne oraz handlowe chelaty mikroelementowe. Ich lista zamieszczona jest w **tabeli 19**.

**Tabela 19.** Lista surowców oraz produktów handlowych stosowanych w przygotowywaniu próbek kompozycji nawozowych.

SUROWIEC	NAZWA HANDLOWA	PRODUCENT
Dolomit	-	Surowiec dostarczony przez GA ZAK S.A. <i>Kędzierzyn-Koźle, Polska</i>
Cu-EDTA	ADOB Cu-EDTA-15%	Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB® Sp. z o.o. <i>Poznań, Polska</i>
Cu-IDHA	ADOB Cu-IDHA-10%	Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB® Sp. z o.o. <i>Poznań, Polska</i>
Zn-EDTA	ADOB Zn-EDTA-15%	Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB® Sp. z o.o. <i>Poznań, Polska</i>
Zn-IDHA	ADOB Zn-IDHA-10%	Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB® Sp. z o.o. <i>Poznań, Polska</i>
Mn-EDTA	ADOB Mn-EDTA-13%	Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB® Sp. z o.o. <i>Poznań, Polska</i>
Mn-IDHA	ADOB Mn-IDHA-9%	Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB® Sp. z o.o. <i>Poznań, Polska</i>
Fe-EDTA	Actipol EDTA Fe-6	Przedsiębiorstwo „ARKOP” Sp. z o.o. <i>Bukowno, Polska</i>
Fe-IDHA	ADOB Fe-IDHA-9%	Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB® Sp. z o.o. <i>Poznań, Polska</i>
Fe-EDDHA	Actipol EDDHA Fe-6	Przedsiębiorstwo „ARKOP” Sp. z o.o. <i>Bukowno, Polska</i>
Fe-EDDHA	Actipol EDDHSA Fe-6	Przedsiębiorstwo „ARKOP” Sp. z o.o. <i>Bukowno, Polska</i>
Fe-HBED	Rexolin X60 HBED-6	Yara AB <i>Köping, Szwecja</i>
Fe-DTPA	Actipol DTPA Fe-15	Przedsiębiorstwo „ARKOP” Sp. z o.o. <i>Bukowno, Polska</i>

#### 4.1.2. Pozostałe odczynniki

**Tabela 20** przedstawia listę pozostałych odczynników chemicznych stosowanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Wymienione substancje stanowiły środki pomocnicze, bądź środki niezbędne w trakcie wykonywania oznaczeń analitycznych.

Tabela 20. Lista odczynników chemicznych stosowanych w pracach analitycznych.

NAZWA / NAZWA SYSTEMATYCZNA ODCZYNNIKA	WZÓR SUMARYCZNY / SKŁAD	CZYSTOŚĆ	PRODUCENT
Chlorek wapnia bezwodny	CaCl <sub>2</sub>	cz. d. a.	Eurochem, <i>Polska</i>
Chlorek magnezu 6-hydrat	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	cz. d. a., ≥99%	POCH, <i>Polska</i>
Kwas azotowy(V) 65%	HNO <sub>3</sub>	cz. d. a.	POCH, <i>Polska</i>
Kwas chlorowodorowy 35 – 38%	HCl	cz. d. a.	STANLAB, <i>Polska</i>
Wodorotlenek sodu	NaOH	cz. d. a., ≥99%	POCH, <i>Polska</i>
Wodorotlenek sodu, 0,1000M	NaOH	cz. d. a.	POCH, <i>Polska</i>
KJELTABS CX	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	cz. d. a.	Gerhardt, <i>Niemcy</i>
Żelatyna	–	cz. d. a.	POCH, <i>Polska</i>
Chlorek potasu	KCl	cz. d. a., ≥99%	Chempur, <i>Polska</i>
Tlenek glinu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cz., ≥96%	POCH, <i>Polska</i>
Chrom	Cr	cz. d. a., ≥99%	Riedel-de Haën, <i>Francja</i>
Chloran(VII) sodu 1-hydrat	NaClO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	cz. d. a., ≥99%	POCH, <i>Polska</i>
Kwas siarkowy(VI) 95 – 97%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	cz. d. a.	Honeywell Fluka, <i>Niemcy</i>
Kwas siarkowy(VI), 0,05M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	cz. d. a.	Chempur, <i>Polska</i>
ANTIFOAM S	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; „Silicone antifoam”	cz. d. a.	Gerhardt, <i>Niemcy</i>
Rtęć	Hg	cz. d. a., ≥99,9995%	Sigma-Aldrich, <i>Niemcy</i>

Wśród odczynników wykorzystywanych w trakcie prowadzonych prac należy również uwzględnić:

- Wskaźnik stosowany w analizie miareczkowej N<sub>cał</sub>. (wskaźnik mieszany: czerwień metylowa wraz z błękitem metylenowym).
- Zestaw kalibracyjny aparatu STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, *Niemcy*), w którego skład wchodziły takie metale jak: ind (In) 99,999%, cyna (Sn) 99,99%, bizmut (Bi) 99,999%, cynk (Zn) 99,999%, glin (Al) 99,999%, srebro (Ag) 99,99%, złoto (Au) 99,999%, nikiel (Ni) 99,99%.

- Roztwory kalibracyjne pierwiastków metalicznych przygotowywano poprzez odpowiednie rozcieńczenie roztworów wzorcowych w tym: azotan(V) cynku, roztwór wzorcowy 1000 mg Zn; azotan(V) manganu, roztwór wzorcowy 1000 mg Mn; azotan(V) miedzi, roztwór wzorcowy 1000 mg Cu; azotan(V) żelaza, roztwór wzorcowy 1000 mg Fe (Merck, Niemcy).
- Analizy termiczne wykonywane były w atmosferze powietrza syntetycznego UN1002 (SIAD POLAND, Polska).
- Do odtlenowania próbki, przed wykonaniem analizy woltamperometrycznej, wykorzystywano azot UN1066 klasy 4.0 (SIAD POLAND, Polska).
- Analiza pierwiastkowa wykonywana była w płomieniu mieszaniny gazów acetylen – podtlenek azotu, odpowiednio klasy 2.6 i 2.5 (SIAD POLAND, Polska), acetylen – powietrze.

#### 4.2. APARATURA

W **tabeli 21** zamieszczono aparaturę stosowaną w trakcie realizacji prac badawczych. Na potrzeby wykonywania eksperymentów powlekania w aparacie fontannowym, skonstruowano urządzenie umożliwiające nanoszenie warstw zawierających mikroelementy na granule nawozu. Stanowisko badawcze do powlekania granul w aparacie fontannowym umożliwia utrzymywanie złoża granul w fazie fluidalnej, w której medium stanowi sprężone powietrze atmosferyczne.

**Tabela 21.** Zestawienie aparatury stosowanej do realizacji prac badawczych.

NAZWA APARATU	MODEL	PRODUCENT
STANOWISKO BADAWCZE GRANULACJI MECHANICZNEJ - TALERZOWEJ		
Jednostka napędowa + młyn kulowy + talerz granulacyjny + bęben polerujący	AR403 + UG Vs2 + KM 5 + GTE + PT	Erweka, Niemcy
Płyta grzewcza	CERAN 500	Harry Gestigkeit, Niemcy
Młynek drobnomielący	IKA MF 10 basic	IKA, Niemcy
STANOWISKO BADAWCZE POWLEKANIA GRANUL W APARACIE FONTANNOwym		
Reaktor fontannowy z elementem ogrzewającym strumień powietrza	Konstrukcja własna	
Sprężarka tłokowa	CIAO OL1850-24	Fini, Włochy
Pompa perystaltyczna	BT100L	Leadfluid, Chiny

Tabela 21. Zestawienie aparatury stosowanej do realizacji prac badawczych.

NAZWA APARATU	MODEL	PRODUCENT
POZOSTAŁE URZĄDZENIA I ANALIZATORY		
Analizator termiczny + Spektrometr mas	STA 449 F3 Jupiter + Aëolos QMS 403C	Netzsch, <i>Niemcy</i>
Kalorymetr adiabatyczny	APTAC 264	Netzsch, <i>Niemcy</i>
Potencjostat wraz z przystawką woltamperometryczną	AUTOLAB PGSTAT 12 + 663 VA Stand	Metrohm, <i>Szwajcaria</i>
Mineralizator oraz destylator z parą wodną	KJELDATHERM TR + VAPODEST VAP 10	Gerhardt, <i>Niemcy</i>
Płomieniowy spektrometr absorpcji atomowej	ICE 3000	Thermo Scientific, <i>USA</i>
Analizator całkowitego węgla organicznego	CS-580A	Eltra, <i>Niemcy</i>
pH-metr z elektrodą pH-metryczną	ORION STAR A329 + ERH-11	Thermo Scientific, <i>USA</i> HYDROMET, <i>Polska</i>
Waga analityczna	XA 60/220	RADWAG, <i>Polska</i>
Waga techniczna	PS 6100.X2.M	RADWAG, <i>Polska</i>
Komora klimatyczna	KK 240 SMART PRO	Pol-Eko-Aparatura, <i>Polska</i>
Twardościomierz	TBH 325	Erweka, <i>Niemcy</i>
Demineralizator	HLP 20	Hydrolab, <i>Polska</i>

#### 4.3. ANALITYKA I METODYKA BADAWCZA

##### 4.3.1. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych

Oznaczenia analityczne właściwości fizykochemicznych wykonano dla surowców, produktów handlowych i wytworzonych w ramach doświadczeń kompozycji nawozowych. W celu określenia powtarzalności wyników oraz uśrednienia ich wartości analizy zostały wykonane co najmniej trójrotnie. Zaprezentowany wynik stanowił wartość średniej arytmetycznej wraz z odchyleniem standardowym.

##### 4.3.1.1. Oznaczanie zawartości azotu całkowitego ( $N_{\text{cał.}}$ )

Oznaczenie całkowitej zawartości azotu ( $N_{\text{cał.}}$ ) w próbkach wykonano metodą Kjedahla bazując na normie PN-C-87085:1993 [207]. Zasada oznaczenia polega na mineralizacji próbki w stężonym kwasie siarkowym(VI) w obecności katalizatorów w tym: siarczanu(VI) miedzi(II), chromu, tlenku glinu. W warunkach podwyższonej temperatury 380



– 410 °C, azot w próbce wiązany jest w postaci siarczanu(VI) amonu. W późniejszej alkalizacji roztworem wodorotlenku sodu oraz destylacji, jon amonowy ulega przekształceniu w amoniak. Amoniak z fazy gazowej jest wiązany przez roztwór rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI), a następnie miareczkowany mianowanym roztworem wodorotlenku sodu względem wskaźnika mieszanego.

W celu wykonania oznaczenia odważono  $0,2500 \pm 0,001$  g próbki, dodano  $25 \text{ cm}^3$  wody demineralizowanej i ilościowy przenoszono do kolby mineralizacyjnej o objętości roboczej  $300 \text{ cm}^3$ . Zawartość kolby delikatnie mieszano, a po około 10 minutach dodano 1,2 g metalicznego chromu oraz  $7 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu chlorowodorowego. Naczynie pozostawiono na czas 10 minut. Następnie kolbę umieszczono w bloku mineralizacyjnym Kjeldatherm TR (Gerhardt, Niemcy) i rozpoczęto ogrzewanie próbki do temperatury 250 °C. W momencie osiągnięcia ustawionej temperatury do kolby mineralizacyjnej dodano 1,5 g tlenku glinu, jedną tabletkę mieszaniny katalitycznej (KJELTABS CX), dwie tabletki środka przeciwpiennego (ANTIFOAM S) oraz ostrożnie, niewielkimi porcjami,  $30 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu siarkowego(VI). Po wprowadzeniu wszystkich składników i odczynników chemicznych próbkę utrzymywano w temperaturze 250 °C przez 30 minut, a następnie stopniowo zwiększano temperaturę (o 50 °C w odstępach 10-cio minutowych) układu do 400 °C. Proces mineralizacji prowadzono do zaniknięcia widocznych białych par (dymów) nad próbką. Po zakończeniu mineralizacji kolbę wraz z próbką pozostawiano do wychłodzenia i osiągnięcia temperatury pokojowej. Kolbę mineralizacyjną wraz z badaną próbką przenoszono do urządzenia do destylacji z parą wodną Vapodest VAP 10 (Gerhardt, Niemcy). Do kolby mineralizacyjnej wprowadzono  $150 \text{ cm}^3$  30%-owego roztworu wodorotlenku sodu, a następnie uruchomiono program destylacyjny trwający 10 minut z natężeniem produkowanej pary wodnej równej 7 (oznaczenie producenta, skala 0 – 10). Amoniak z fazy gazowej absorbowano w  $60 \text{ cm}^3$  0,05-molowego roztworu kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem wskaźnika mieszanego. Po destylacji, nadmiar kwasu siarkowego(VI) miareczkowano mianowanym 0,1000-molowym roztworem wodorotlenku sodu do zmiany barwy próbki z fioletowej na zieloną.

Zawartość azotu całkowitego ( $N_{\text{cał.}}$ , w % mas.) w badanej próbce obliczano zgodnie ze wzorem (30):

$$N_{\text{cał.}} = \frac{\left( (V_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{PW}} - V_{\text{NaOH}}^{\text{PW}}) - (V_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{PŚ}} - V_{\text{NaOH}}^{\text{PŚ}}) \right) \cdot 0,0014}{m_{\text{nawazka}}} \cdot 100\% \quad (30)$$

gdzie:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{PW}}$  – objętość 0,05M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wykorzystana do absorpcji  $\text{NH}_3$  w procesie destylacji próbki [ $\text{cm}^3$ ],

$V_{\text{NaOH}}^{\text{PW}}$  – objętość 0,1M NaOH zużyta na miareczkowanie próbki po procesie destylacji próbki [ $\text{cm}^3$ ],

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{PŚ}}$  – objętość 0,05M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wykorzystana do absorpcji  $\text{NH}_3$  w procesie destylacji próbki ślepej [ $\text{cm}^3$ ],

$V_{NaOH}^{PS}$  – objętość 0,1M NaOH zużyta na miareczkowanie próbki po procesie destylacji próbki ślepej [cm<sup>3</sup>],

$m_{nawazka}$  – masa naważki próbki [g],

0,0014 – ilość azotu odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [g].

#### 4.3.1.2. Oznaczanie składu granulometrycznego – analiza sitowa

Badanie składu granulometrycznego kompozycji nawozowych otrzymanych w procesie granulacji mechanicznej – talerzowej wykonano zgodnie z normą PN-EN 1235:1999 [208].

W celu wykonania oznaczenia wydzielono próbkę o masie około 100 g. Następnie próbkę poddano przesianiu przez zestaw sit o rozmiarach oczek 5,0 mm, 4,0 mm, 3,15 mm, 2,5 mm, 2,0 mm, 1,0 mm oraz 0,5 mm. Próbkę wytrząsano zarówno w kierunku pionowym jak i poziomym przez 10 minut. Następnie zważono granulát, który pozostał na każdym z sit.

Procentowy udział frakcji zatrzymanych na danym sicie ( $P_{frakcja, i}$ , w % mas.) wyznaczono zgodnie ze wzorem (31):

$$P_{frakcja, i} = \frac{m_i}{m} \cdot 100\% \quad (31)$$

gdzie:

$m_i$  – masa frakcji zatrzymana na danym sicie [g],

$m$  – całkowita masa próbki [g].

Średnicę zastępczą ( $d_{zast.}$ , w mm) badanej próbki dla frakcji od 2,0 do 5,0 mm wyznaczono według wzoru (32):

$$d_{zast.} = \sum w_i \cdot d_i \quad (32)$$

gdzie:

$w_i$  – ułamek masowy frakcji  $i$  danej klasy ziarnowej,

$d_i$  – średni rozmiar danej klasy ziarnowej  $i$  – średnia arytmetyczna z rozmiaru oczek sąsiednich sit w danej klasie ziarnowej  $i$  [mm].

#### 4.3.1.3. Oznaczanie gęstości nasypowej

Badanie gęstości nasypowej otrzymanych w procesie granulacji mechanicznej – talerzowej kompozycji nawozowych wykonano zgodnie z normą PN-EN 1237:2000 [209]. Granulat badanej kompozycji nawozowej ważono z dokładnością 0,0001 g.

Wartość gęstości nasypowej ( $\rho_{nasyp.}$ , w g/ cm<sup>3</sup>) obliczano według wzoru (33):

$$\rho_{nasyp.} = \frac{m}{100} \quad (33)$$

gdzie:

$m$  – całkowita masa próbki [g],

100 – objętość próbki zajmowana w cylindrze miarowym [cm<sup>3</sup>].

#### 4.3.1.4. Oznaczanie wartości pH

Oznaczenie wartości pH w uzyskanych kompozycjach nawozowych wykonano zgodnie z opisem metodyki zawartym w rozporządzeniu EU 2003/2003 oraz normie PN-C-87075:1992 [133, 210].

Pomiary pH wykonano pH-metrem ORION STAR A329 (Thermo Scientific, USA) wraz z elektrodą ERH-11 (HYDROMET, Polska). Wartość odczytywano z dokładnością 0,01 jednostki pH.

#### 4.3.1.5. Oznaczanie właściwości higroskopijnych – sorpcja wody

Badania właściwości higroskopijnych wykonano opierając metodykę badawczą o pomiar przyrostu masy próbki kompozycji nawozowej, przechowywanej w ściśle określonych warunkach klimatycznych.

Do wykonania oznaczeń używano naczyń z tworzywa sztucznego. Przed wykonaniem właściwego oznaczenia naczynia przechowywano przez 48 h w założonych warunkach klimatycznych w komorze KL 240 (Pol-Eko, Polska). W celu ustabilizowania wilgotności wstępnej, próbki do badań, przechowywano przez 7 dni w eksykatorze nad roztworem stężonego kwasu siarkowego(VI). Następnie odważano próbki o masie około 1 g z dokładnością do 0,0001 g. Naczynia z próbkami umieszczano w komorze klimatycznej w temperaturach i wilgotności względnej (RH) założonych w planie badań. Na potrzeby wykonywania doświadczeń założono 20, 30 lub 40 °C oraz 40, 50 lub 60% wilgotności względnej (RH). Pomiar przyrostu masy próbki wykonywano co 24 h przez kolejne 5 dni. Pojemność sorpcji ( $q_t$  w g/g) obliczano zgodnie ze wzorem (34):

$$q_t = \frac{m_{\text{próbki}}^t - m_{\text{próbki}}^0}{m_{\text{próbki}}^0} \quad (34)$$

gdzie:

$m_{\text{próbki}}^0$  – masa próbki w dniu rozpoczęcia badania [g],

$m_{\text{próbki}}^t$  – masa próbki w kolejnym dniu pomiarowym [g].

#### 4.3.1.6. Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej

Analizy wytrzymałości mechanicznej próbek kompozycji nawozowych wykonywano zgodnie z zaleceniami opracowanymi we współpracy Instytutu Nawozów Sztucznych (aktualnie Instytut Nowych Syntez Chemicznych) (Puławy, Polska) oraz Politechniki Wrocławskiej (Wrocław, Polska) [211]. Oznaczenia opiera się na pomiarze odporności badanej granuli na ściskanie.

Granulę badanej kompozycji nawozowej umieszczano między szczękami twardościomierza TBH 325 (Erweka, Niemcy) i uruchamiano pomiar. Wytrzymałość mechaniczną

badanej granuli (w N) odczytywano z miernika aparatu w czasie, gdy granula ulegała pęknięciu.

Badaniu poddawano 20 – 30 granul, a następnie obliczano średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe. Wynik końcowy badania wytrzymałości na zgniatanie ( $F_z$ , w N/granulę) uzupełniano o informację rozrzutu pomiędzy wartością maksymalną, a minimalną (Roz.). Stopień zróżnicowania, a zarazem stabilności parametrów wytrzymałościowych badanych granul w obrębie danej kompozycji nawozowej charakteryzowano poprzez oceną współczynnika zmienności (CV), określonego wzorem (35):

$$CV = \frac{SD}{\bar{F}_{z,i}} \cdot 100\% \quad (35)$$

gdzie:

SD – odchylenie standardowe [N/granulę],

$\bar{F}_{z,i}$  – średni wynik wartości wytrzymałości na zgniatanie próbki i [N/granulę].

Badania wykonano bezpośrednio po zakończeniu procesu wytwarzania (w tym po procesie suszenia) oraz po upływie trzech miesięcy od pierwszego pomiaru.

#### 4.3.1.7. Oznaczanie zawartości całkowitego węgla organicznego ( $C_{org}$ )

Oznaczenie zawartości węgla organicznego wykonano metodą analizy całkowitego węgla organicznego (ang. Total Organic Carbon – TOC) w analizatorze CS-580A (Eltra, Niemcy). Badaną próbkę rozcierano w moździerzu agatowym, a następnie odważano około 100 mg i umieszczano w komorze pieca analizatora. Próbkę spalano w atmosferze tlenu w temperaturze 1200 °C

Wyniki zawartości całkowitego węgla organicznego ( $C_{org}$ ) obliczano z różnicy pomiędzy całkowitą zawartością węgla (TC) (sumy węgla nieorganicznego oraz organicznego) w próbce, a zawartością nieorganicznego węgla (TIC) w tej samej próbce.

W przypadku określenia stężenia TC próbkę analizowano bezpośrednio. W celu określenia wartości TIC, próbkę o znanej masie rozpuszczano w wodzie demineralizowanej, a następnie gotowano przez 30 minut, po czym roztwór z osadem sączo przez bibułę filtracyjną. Sączek z osadem suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C przez 2 godziny. Z materiału pobierano próbkę do analizy węgla w analizatorze CS-580A (Eltra, Niemcy).

Zawartość całkowitego węgla organicznego ( $C_{org}$ , w % mas.) określono zgodnie ze wzorem (36):

$$C_{org} = TC - TIC \quad (36)$$

gdzie:

TC – zawartość całkowitego węgla w badanej próbce [% mas.],

TIC – zawartość węgla nieorganicznego w badanej próbce [% mas.].

## 4.3.1.8. Oznaczanie zawartości Cu, Zn, Mn, Fe, Ca oraz Mg

Badania zawartości pierwiastków (Cu, Zn, Mn, Fe, Ca oraz Mg) w surowcach i produktach handlowych oraz w otrzymanych kompozycjach nawozowych wykonano metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS) zgodnie z normą PN-EN 16965:2018-03, oraz zaleceniami zawartymi w poradniku producenta aparatu FAAS [212, 213]. Parametry ustawienia aparatu dla oznaczeń poszczególnych pierwiastków przedstawia **tabela 22**.

**Tabela 22.** Parametry ustawienia aparatu w trakcie oznaczeń poszczególnych pierwiastków.

PIERWIASTEK	DŁUGOŚĆ FALI	TYP PŁOMIENIA	SZEROKOŚĆ PRZEGRODY
Cu	324,8 nm	Acetylen (1,1 dm <sup>3</sup> /min) – Powietrze (1,1 dm <sup>3</sup> /min)	0,5 nm
Zn	213,9 nm	Acetylen (1,2 dm <sup>3</sup> /min) – Powietrze (1,1 dm <sup>3</sup> /min)	0,2 nm
Fe	248,3 nm	Acetylen (0,9 dm <sup>3</sup> /min) – Podtlenek azotu (1,1 dm <sup>3</sup> /min)	0,2 nm
Mn	279,5 nm	Acetylen (1,0 dm <sup>3</sup> /min) – Podtlenek azotu (1,1 dm <sup>3</sup> /min)	0,2 nm
Ca	422,7 nm	Acetylen (1,1 dm <sup>3</sup> /min) – Podtlenek azotu (1,1 dm <sup>3</sup> /min)	0,5 nm
Mg	285,2 nm	Acetylen (1,1 dm <sup>3</sup> /min) – Powietrze (1,1 dm <sup>3</sup> /min)	0,5 nm

Proces oznaczania zawartości pierwiastków w badanej próbce wymagał wcześniejszego jej rozpuszczenia w wodzie demineralizowanej lub rozтворzenia w rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego, prowadząc do ekstrakcji oznaczanych pierwiastków do fazy ciekłej. Ekstrakcję badanych pierwiastków wykonywano zgodnie z zaleceniami stosowanymi względem nawozów stałych [133].

Klarowny roztwór badanej próbki stosowano bezpośrednio lub po wcześniejszym rozcieńczeniu, tak by stężenie badanego pierwiastka w analizowanej próbce mieściło się w zakresie 0 – 200 mg/kg. Przed wykonaniem pomiarów każdorazowo wykonywano krzywą kalibracyjną o wyżej wymienionym zakresie. Pomiar prowadzono w płomieniu aparatu ICE 3000 (Thermo Scientific, USA).

Zawartość oznaczanego pierwiastka ( $X$  ( $X = Cu, Zn, Mn, Fe, Zn, Ca, Mg$ ), w % mas.) w badanym surowcu, produkcie handlowym lub kompozycji nawozowej obliczano zgodnie ze wzorem (37):

$$X = C_i \cdot \frac{m_p \cdot m_R}{m_{p, \text{ naw.}} \cdot m_{R, \text{ naw.}} \cdot 1000000} \cdot 100\% \quad (37)$$

gdzie:

$C_i$  – stężenie pierwiastka  $i$  w badanej próbce [mg/kg],

$m_p$  – masa roztworu próbki [g],

$m_R$  – masa roztworu próbki po rozcieńczeniu [g],

$m_{P, \text{ naw.}}$  – masa naważki, z której przygotowano roztwór próbki [g],

$m_{R, \text{ naw.}}$  – masa naważki do przygotowania próbki rozcieńczonej [g],

1000000 – współczynnik przeliczeniowy kg na mg.

#### 4.3.2. Oznaczanie trwałości roztworów związków Cu, Zn, Mn, Fe w modelowych kompozycjach nawozowych.

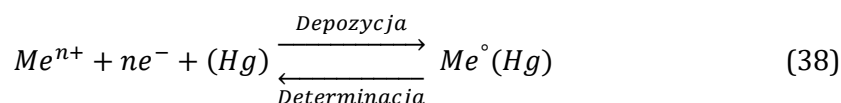
Badanie stopnia trwałości rozpuszczalnych form Cu, Zn, Mn lub Fe wykonano względem roztworów modelowych, symulujących 10-krotne rozcieńczenie stałych nawozów typu AN oraz CAN, co odpowiada: 3,5% mas. N (Typ AN) oraz 2,7% mas. N, 0,2% mas. CaO oraz 0,4% mas. MgO (typ CAN), w założonym czasie 90 dni. Środowiskiem odniesienia była analiza wykonana w roztworze wodnym. Obserwacje prowadzono przy pH równym 5,00 oraz 6,50. Pomiary wykonywano w trzech powtórzeniach, a wynik stanowi ich średnią uzupełnioną o wartość odchylenia standardowego. Pomiar stężenia badanych metali mikroelementowych wykonywano z wykorzystaniem analizatora FAAS, zgodnie z parametrami pracy aparatu zawartymi w **tabeli 22**.

Z roztworów o stężeniu 0,05% mas. metalu mikroelementowego, odważano 5 g do naczynia z tworzywa sztucznego o pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Naczynie uzupełniano odważką 6,25 g 40% mas. roztworu azotan(V) amonu – roztwór modelowy typu AN, lub naważką 4,63 g 40% mas. roztworu azotan(V) amonu, 2,55 g 20% mas. roztworu 7-wodnego chlorku magnezu i 0,55 g 10% mas. roztworu chlorku wapnia – roztwór modelowy CAN. Naczynie uzupełniano niewielką porcją wody demineralizowanej, a następnie ustalano wartość pH układu równo 5,00 ± 0,05 lub 6,50 ± 0,05 jednostki. Następnie roztwór uzupełniano wodą demineralizowaną do masy 25 g. Przygotowane próbki przed wykonaniem oznaczeń przechowywano, szczelnie zamknięte, w temperaturze pokojowej przez okres 90 dni. W przypadku wytrącenia osadów, przed pomiarem FAAS roztwór dekantowano nad osadu.

#### 4.3.3. Wyznaczanie stopnia schelatowania Cu, Zn, Mn lub Fe

Wyznaczenie rzeczywistego stopnia schelatowania Cu, Zn, Fe lub Mn polegało na zastosowaniu połączenia metod FAAS oraz DPV (woltamperometria pulsowo-różnicowa). Zastosowanie FAAS umożliwiło oznaczenie całkowitego stężenia badanego metalu w próbce zawierającej chelat mikroelementu. Metoda DPV informowała natomiast o stężeniu wolnych niezwiązanych jonów mikroelementowych w roztworze próbki. Istotą metody DPV jest proces akumulacji jonu badanego metalu na powierzchni elektrody, którą jest kropla rtęci. Proces ten zachodzi w charakterystycznym dla danego jonu metalu potencjale elektrochemicznym (E, w V) w ustalonym czasie. W trakcie analizy jon badanego metalu, ulega depozycji elektrochemicznej na powierzchni elektrody rtęciowej, tworząc w ten sposób stop – amalgamat. W trakcie odwrotnego procesu zachodzi „etap determinacji” ilości zakumulowanego metalu na powierzchni elektrody rtęciowej. Zależność

$I = f(E)$  odczytujemy z wykresu rejestratora. Wartość natężenia prądu jest wprost proporcjonalna do stężenia oznaczanego jonu metalu w próbce [214]. Równanie (38) przedstawia schemat mechanizmów zachodzących podczas analizy:



Analizę FAAS wykonano zgodnie z opisem zawartym w rozdziale 4.3.1.8. Badania stężenia wolnych - niezwiązanych jonów danego metalu mikroelementowego wykonano aparatem PGSTAT 12 połączonym z 663 VA Stand (Metrohm, Szwajcaria) z oprogramowaniem GPES. Aparat pracuje z elektrodą rtęciową działającą w trybie SMDE, względem elektrody chlorosrebrowej, jako elektrody odniesienia oraz pomocniczej elektrody węglowej z włókna szklistego. Potencjał depozycji wynosił 1,3 V, przy czasie depozycji równym 60 s. Oznaczenia wolnych jonów metali w roztworach wodnych wykonano w środowisku elektrolitu podstawowego - KCl (w oznaczeniu  $Zn^{2+}$  oraz  $Mn^{2+}$ ) lub  $NaClO_4$  (w oznaczeniu  $Fe^{3+}$  oraz  $Cu^{2+}$ ), którego stężenie w próbce wynosiło 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, a stężenia określono względem krzywej wzorcowej. Dla ograniczenia „szumów” rejestrowanego natężenia prądu, do każdej próbki wprowadzano 1 cm<sup>3</sup> 1% mas. roztworu żelatyny. Objętość próbki analitycznej wynosiła 25 cm<sup>3</sup>, a wartość pH ustalono za pomocą 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH bądź 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl do wartości 5,00 lub 6,50 jednostki.

Stopień schelatowania ( $\varepsilon$ , w %) w badanych próbkach obliczano posiłkując się wzorem (39):

$$\varepsilon = \frac{C_{Me}^{cał.} - C_{Me}^{wolne}}{C_{Me}^{cał.}} \cdot 100\% \quad (39)$$

gdzie:

$C_{Me}^{cał.}$  – stężenie całkowite danego metalu w badanej próbce [mol/dm<sup>3</sup> lub mg/dm<sup>3</sup>],

$C_{Me}^{wolne}$  – stężenie zdysocjowanych jonów danego metalu w badanej próbce [mol/dm<sup>3</sup> lub mg/dm<sup>3</sup>].

#### 4.3.4. Analiza termiczna i spektrometria mas

Analizę termiczną wykonywano w warunkach nieizotermicznych i izotermicznych z wykorzystaniem STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Niemcy) oraz w warunkach adiabatycznych z wykorzystaniem kalorymetru adiabatycznego APTAC 264 (Netzsch, Niemcy). Próbkę w trakcie wykonywania analizy termicznej – nieizotermicznej, poddawano również spektrometrii masowej QMS w aparacie Aëolos QMS 403 (Netzsch, Niemcy).

##### 4.3.4.1. Przygotowywanie próbek analitycznych

Próbki analitycznie przygotowano przez roztarcie odpowiednich naważek składników badanej kompozycji, w moździerzu agatowym oraz z agatowym tłuczkiem. Wyjątek stanowiły kompozycje nawozowe przygotowane w aparacie fontannowym, względem których nie stosowano rozcierania granul, a produkty analizowano w całości, bezpośrednio po wytworzeniu i suszeniu.

Próbkę analityczną odważano do tygla pomiarowego, wykonanego z tlenku glinu o pojemności 0,3 cm<sup>3</sup>. W badaniach w warunkach nieizotermicznych stosowano naważkę zawierającą w swojej masie około 20 mg azotanu(V) amonu (w przypadku mieszanin go zawierających), lub 20 ± 0,01 mg względem próbek nie będących mieszaninami. Do badań w warunkach izotermicznych stosowano naważki o dwukrotnie mniejszej masie. Po odważeniu odpowiedniej naważki, tygiel pomiarowy zaopatrywano w przykrywkę z niewielkim otworem. W badaniach w warunkach adiabatycznych, próbkę odważano w tytanowej, sferycznej kolbie o pojemności 130 cm<sup>3</sup>, a masa naważki wynosiła około 0,625 g, co odpowiadało zawartości około 0,5 g azotanu(V) amonu w próbce.

#### 4.3.4.2. Analiza jakościowa fazy gazowej

Analiza fazy gazowej, metodą spektrometrii mas (QMS), wykonywana była jednocześnie z badaniami w warunkach nieizotermicznych w aparacie Aëolos QMS 403 (Netzsch, Niemcy) sprzężonym z STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Niemcy). Aparat rejestrował wybrane sygnały  $m/z$ . Obecność poszczególnych składników gazowych powstałych w wyniku fragmentacji określano według **tabeli 23**.

**Tabela 23.** Lista obserwowanych sygnałów  $m/z$  w trakcie analiz QMS wraz z prawdopodobną fragmentacją.

STOSUNEK $m/z$	PRAWDOPODOBNA FRAGMENTACJA
12	C <sup>+</sup> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NH <sup>+</sup> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , NH <sub>3</sub>
17	OH <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O
30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , NO
44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, N <sub>2</sub> O
46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, NO <sub>2</sub>
48	SO <sup>+</sup> , SO <sub>2</sub>
64	SO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>2</sub>

#### 4.3.4.3. Badania termiczne w warunkach nieizotermicznych

Analizy w warunkach nieizotermicznych prowadzono w aparacie STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Niemcy) z nośnikiem do termograwimetrii i różnicowej analizy termicznej (TG-DTA). Pomiar wykonywano w atmosferze powietrza syntetycznego o prędkości przepływu 30 cm<sup>3</sup>/min. próbki ogrzewano do temperatury 450 °C z szybkością 5 °C/min. Wartości dla charakterystycznych przemian i zjawisk odczytywano zgodnie ze wskazaniami oprogramowania Proteus 8.0.1 (Netzsch, Niemcy). Początkową temperaturę rozkładu termicznego (T<sub>SD</sub>) określano względem szybkości zmian masy próbki. Jako parametr T<sub>SD</sub> wybrano temperaturę, w której szybkość zmiany masy próbki wynosiła 1% mas./min.

Wartość temperatur przemian fazowych wyznaczano zgodnie z algorytmem T<sub>ONSET</sub> dostępnym w oprogramowaniu Proteus, natomiast punkt zakończenia rozkładu termicznego (T<sub>ED</sub>) jako punkt T<sub>ENDSET</sub>, również wyznaczanym przez oprogramowanie Proteus.



#### 4.3.4.4. Badania termiczne w warunkach izotermicznych

Analizy w warunkach izotermicznych wykonano w analizatorze termicznym STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Niemcy) z nośnikiem do termograwimetrii i różnicowej analizy termicznej (TG-DTA). Proces prowadzono w temperaturach 200 °C, 220 °C oraz 240 °C. Program temperaturowy zakładał nagrzewanie próbki do temperatury o 20 °C niższej, niż temperatura zadana, z szybkością 20 °C/min. Następnie dogrzewanie do zadanej temperatury prowadzono z szybkością 5 °C/min. Wartość pozornej energii aktywacji wyznaczono zgodnie z algorytmem numerycznym oprogramowania KineticsNeo (Netzsch, Niemcy).

#### 4.3.4.5. Badania termiczne w warunkach adiabatycznych

Analizy w warunkach adiabatycznych wykonywano w kalorymetrze APTAC 264 (Netzsch, Niemcy). Stosowano program temperaturowy RAMP, który zakładał jednostajne ogrzewanie próbki z szybkością ogrzewania 0,5 °C/min do momentu wykrycia przez aparat procesu egzotermicznego. W przypadku przekroczenia wartości progowej, która wynosiła 0,05 °C/min, urządzenie zmieniało tryb pracy na pracę dążącą do utrzymania warunków adiabatycznych w trakcie pomiaru. Warunki te uzyskiwano poprzez zmianę temperatury oraz ciśnienia otoczenia kolby z próbką, z taką samą szybkością z jaką zachodziły wewnątrz naczynia z próbką. Warunkiem zakończenia lub przerwania analizy było osiągnięcie 400 °C przez próbkę, przekroczenie 450 °C dla wartości maksimum egzotermicznego w trakcie wykrycia procesu adiabatycznego, przekroczenie szybkości samonagrzewania próbki równej 400 °C/min, przekroczenie ciśnienia wewnątrz kolby z próbką wynoszącego 7,5 MPa lub przekroczenie szybkości narastania ciśnienia w kolbie z próbką równą 75 MPa/min.

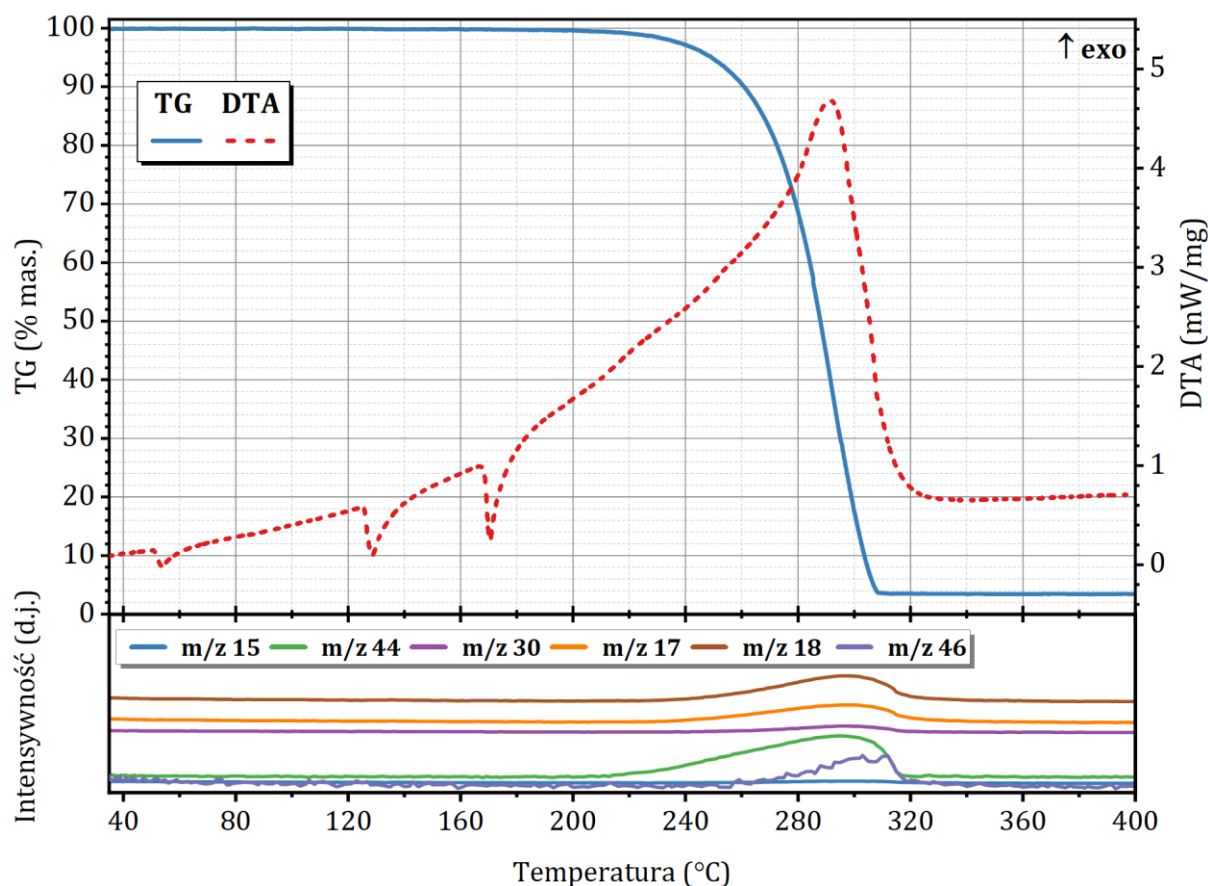
### 4.4. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH SKŁADNIKÓW KOMPOZYCJI NAWOZOWYCH

#### 4.4.1. Właściwości termiczne stosowanych materiałów

Materiały stosowane w trakcie realizacji prac zostały poddane badaniom termicznym zgodnie z opisaną metodyką (4.3.4.3). Istotą wykonanych prac było zidentyfikowanie procesów termicznych zachodzących podczas ogrzewania stosowanych materiałów w zuniifikowanych warunkach. Wykonano analizy termiczne TG-DTA-MS dla pozycji zawartych w **tabelach 18 i 19** zawartych w rozdziale 4.1.1.

##### 4.4.1.1. Azotan(V) amonu

Wynik analizy TG-DTA-MS azotanu(V) amonu przedstawiono na **rysunku 8**. Z analizy rysunku wynika, że w zakresie temperatur 30 – 170 °C widoczne są typowe



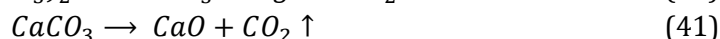
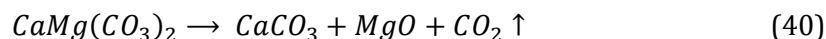
**Rysunek 8.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego AN.

endotermiczne procesy, które reprezentują przemiany fazowe. W temperaturze  $51,4 \pm 0,5$  °C widoczna jest przemiana  $IV \leftrightarrow II$ , następnie w temperaturze  $125,6 \pm 0,2$  °C obserwowano przemianę krystalograficzną  $II \leftrightarrow I$ , a ostatecznie w  $168,5 \pm 0,1$  °C próbka ulegała topnieniu. Stosowany AN nie wykazywał przemiany  $IV \leftrightarrow III$ , co można tłumaczyć faktem, że próbka była pozbawiona wody ( $<0,01\%$  mas.). W tym zakresie temperatur, na wykresie krzywej TG nie zarejestrowano również zmian masy. Zgodnie z metodyką (4.3.4.3), w próbkach zawierających azotan(V) amonu, temperaturę początkową rozkładu termicznego ( $T_{SD}$ ) szacowano względem wartości szybkości ubytku masy równym  $1\%$  mas./min. Z analizy wykresu wynika, że w warunkach prowadzonych badań, początkowa temperatura dekompozycji ( $T_{SD}$ ) AN wynosiła  $239,5 \pm 0,8$  °C. Zastosowane warunki pomiarowe umożliwiły w znacznym stopniu obserwację występowania egzotermicznych reakcji rozkładu AN. Stanowi to kontrast z poglądami badaczy, zamieszczonymi w większości źródeł literaturowych, w których rozkład AN prezentowany jest jako proces endotermiczny. Maksimum egzotermicznego rozkładu ( $T_{EXO}$ ) występuje w  $290,6 \pm 1,3$  °C, a ilość wygenerowanego ciepła ( $\Delta H$ ) oszacowano na wartość  $1271 \pm 85$  J/g. Końcowa temperatura rozkładu ( $T_{ED}$ ), tożsama z zakończeniem obserwacji efektu masowego, wynosiła  $308,7 \pm 0,8$  °C. W trakcie dekompozycji w fazie gazowej obserwowano sygnały  $m/z$  15 ( $NH_3$ ), 17 ( $NH_3, H_2O$ ), 18 ( $H_2O$ ), 30 ( $NO, N_2O, NO_2$ ), 44 ( $N_2O$ ) oraz 46 ( $NO_2$ ). Zarejestrowana wartość intensywności sygnału  $m/z$  30 jest większa (o około 8%) niż powinno wy-

nikać to z interferencji pochodzących od sygnałów towarzyszącym  $m/z$  44 oraz 46. Wnioskuje się, że w fazie gazowej, poza  $N_2O$  oraz  $NO_2$ , może pojawiać się również niewielka ilość  $NO$ .

#### 4.4.1.2. Dolomit

Charakterystykę termiczną dolomitu przedstawia **rysunek A1**, zamieszczony w aneksie – załącznik 1. W trakcie ogrzewania próbka ulegała dwuetapowemu rozkładowi zgodnie z reakcjami (40) oraz (41).



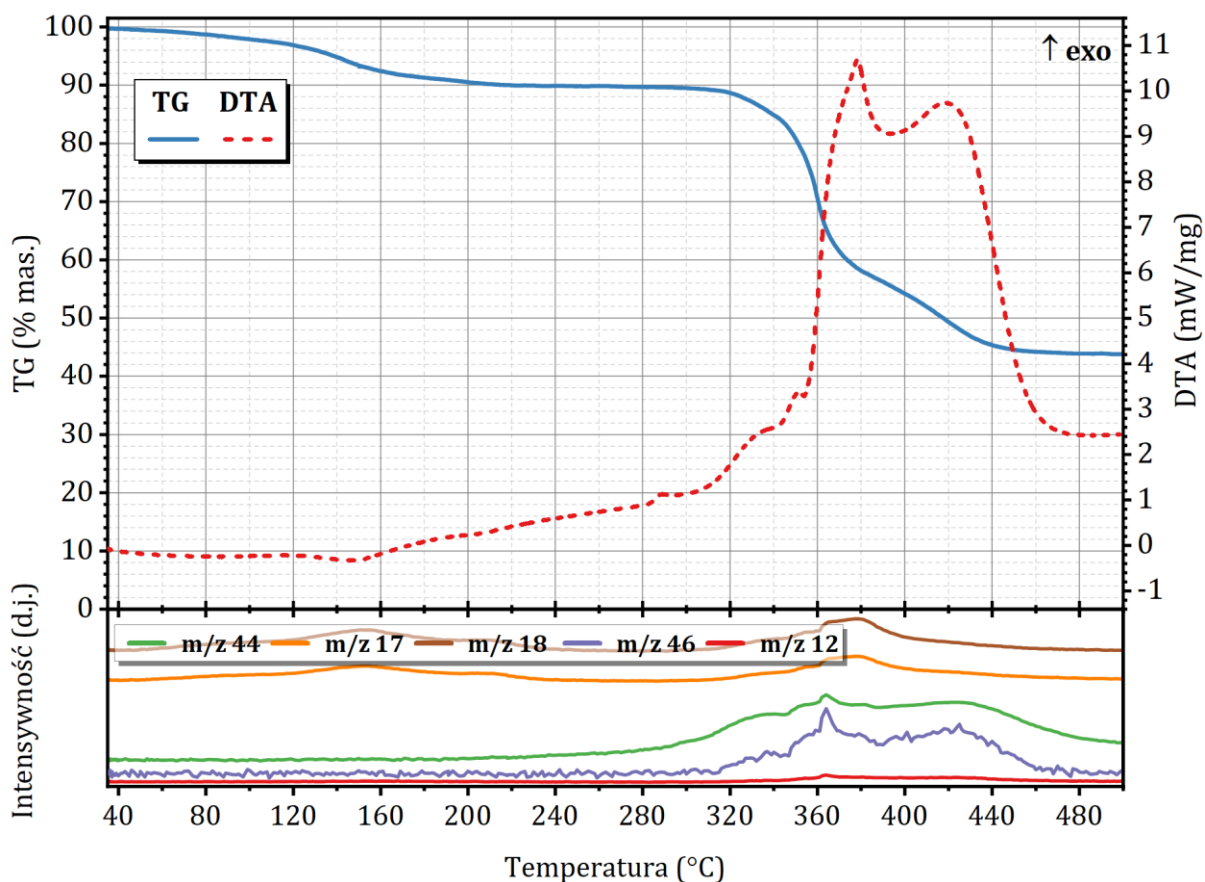
Pierwsza z nich charakteryzuje się powolnym spadkiem masy od temperatury 400 °C, a główna zmiana TG widoczna jest w przedziale temperatur 700 – 780 °C. Ubytek masy związany z przebiegiem drugiej reakcji występuje powyżej 780 °C. Zgodnie z krzywą DTA obie reakcje są endotermiczne, z maksimami energetycznymi w temperaturach 774,3 i 828,1 °C. Widmo analizy MS wskazuje wyłącznie sygnały charakterystyczne dla  $CO_2$ . Biorąc pod uwagę wartości ubytku mas w poszczególnych etapach rozkładu, a także masę pozostałości mineralnej po analizie, możliwe jest oszacowanie zawartości  $CaO$  i  $MgO$  w badanym surowcu, a także określenie stopnia jego zanieczyszczenia.

Przy założeniu, że zmiana masy tożsama jest wyłącznie z wydzieleniem  $CO_2$  zgodnie z reakcjami (40) oraz (41), można stwierdzić, że badany surowiec zawierał około 18,9% mas.  $MgO$ , 32,2% mas.  $CaO$  oraz 3,6% mas. zanieczyszczeń.

#### 4.4.1.3. Związki cynku

Rozkład termiczny odczynnikowego 6-wodnego azotanu(V) cynku przedstawiono na **rysunku A2**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Uzyskany termogram jest zbieżny z wynikami przedstawianymi w literaturze [215]. W temperaturze około 35 °C widoczny pik endotermiczny pokazujący przemianę fazową ciało stałe  $\leftrightarrow$  ciecz, następnie ciągły spadek masy odzwierciedla głównie procesy dehydratacji oraz hydrolizy związku, co potwierdza analiza MS, w której pojawiają się sygnały charakterystyczne dla cząsteczki  $H_2O$ . Właściwy rozkład termiczny próbki zachodził w temperaturach 260 – 340 °C. Pozostałość po analizie termicznej stanowi biały  $ZnO$ . Wyniki widma analizy MS wskazują, że obserwowane procesy utraty wody oraz dekompozycji, zachodzą jednocześnie. Sygnały odpowiedzialne ze detekcją jonów związków azotu ( $m/z$  30, 44, 46) oraz jonów wody ( $m/z$  17, 18) w fazie gazowej rejestrowane są w prawie całym zakresie temperaturowym.

**Rysunek A3**, zamieszczony w aneksie – załącznik 1, przedstawia rozkład termiczny 7-wodnego siarczanu(VI) cynku. W zakresie temperatur pomiaru obserwowano wyłączną, kilku etapową, dehydratację badanej próbki. Pierwszy efekt endotermiczny w 41,0 °C wskazuje na topnienie hydratu. Kolejne wyraźne efekty endotermiczne w 65,3, 91,6 oraz 110,1 °C odpowiedzialne są za procesy utraty związanej w hydracie wody, prowadząc do  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ . Utrata ostatniej cząsteczki wody obserwowana jest w temperaturach 230 – 300 °C. Analiza MS zarejestrowała sygnały wyłącznie identyfikowane z  $H_2O$ . Nie wykryto obecności związków siarki w fazie gazowej. Uzyskany przebieg

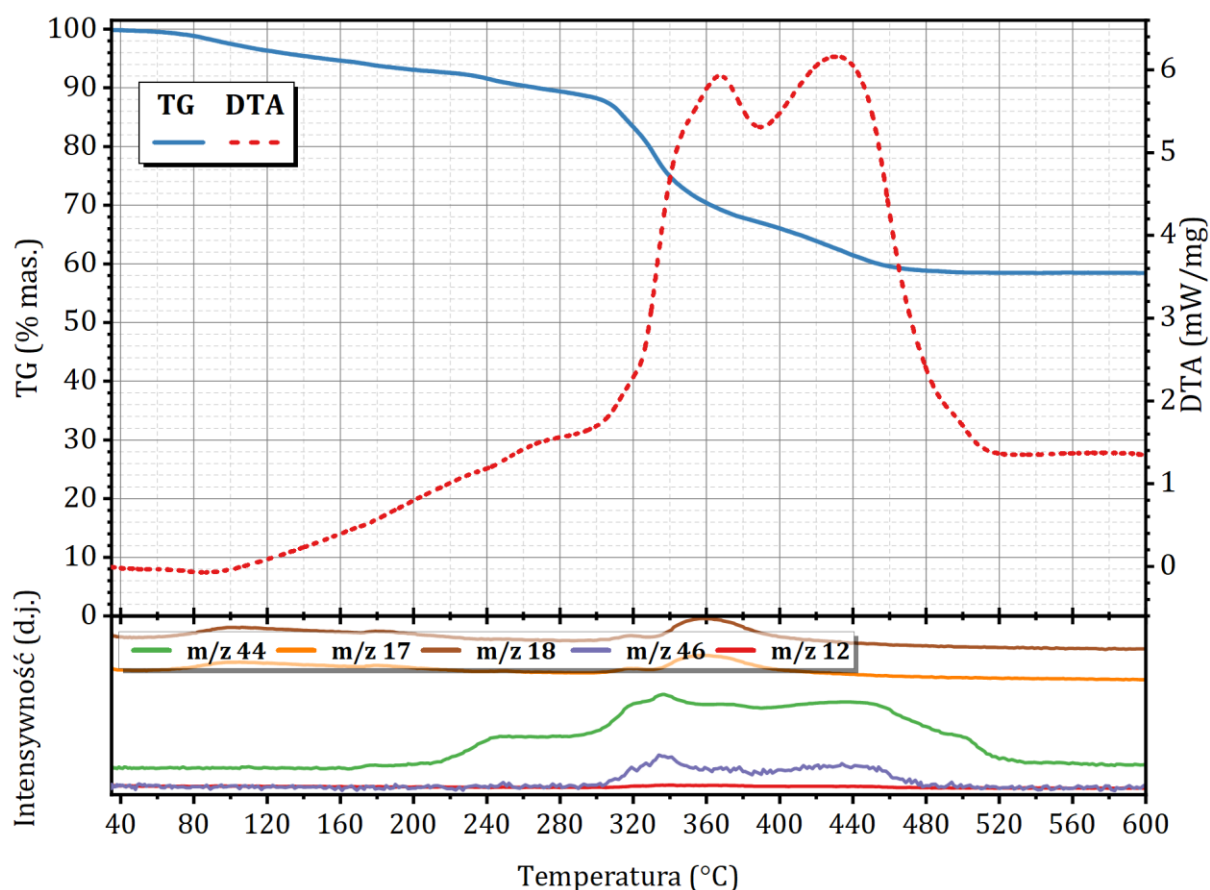


**Rysunek 9.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Zn-EDTA.

rozkładu termicznego, w zastosowanych warunkach pomiarowych, jest zgodny z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy [216].

Charakterystyka termiczna zasadowego węgla cynku została przedstawiona na **rysunku A4**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi,  $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$  powinien ulegać rozkładowi do  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze około 220 – 240 °C, z zakończeniem efektu masowego w około 400 °C [217]. Uzyskane wyniki analizy TG-DTA potwierdza doniesienia literaturowe. Właściwy rozkład struktury ma miejsce we wspomnianym zakresie temperaturowym, w którym to rejestrowano obecność w fazie gazowej sygnałów  $m/z$  12, 44 związanych z obecnością  $\text{CO}_2$ , oraz  $m/z$  17, 18 z  $\text{H}_2\text{O}$ . Niemniej jednak należy zwrócić uwagę, że dehydroksylacja oraz dekompozycja, częściowo zachodziła zarówno przed, jak i po właściwym rozkładzie struktury.

Dekompozycję termiczną chelatu Zn-EDTA przedstawiono na **rysunku 9**. W badaniach Crespi i in. [218], prezentowali zbliżony wyniki analizy TG-DTA próbki  $\text{H}_2[\text{Zn}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . W proces dehydratacji można wyróżnić kilka nachodzących na siebie etapów w zakresie temperatur 40 – 200 °C. Zdecydowany rozkład obserwowano jednak dopiero powyżej 300 °C. Krzywa DTA wskazuje na obecność złożonego z co najmniej pięciu, egzotermicznych etapów rozkładu, który trwa do temperatury około 500 °C. Z uzyskanej analizy MS trudno jednoznacznie przedstawić fragmentowanie w poszczególnych etapach rozkładu termicznego badanej próbki. Można jednak wnioskować, że w temperaturach 300 – 380 °C, jednymi z głównych fragmentów w fazie gazowej były jony  $\text{CH}_3^+$ ,



**Rysunek 10.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Zn-IDHA.

$C_2H_4OH^+$ ,  $C_2H_5OH^+$  oraz  $C_2H_6^+$ . Powyżej 380 °C, z wyjątkiem  $m/z$  12, 44 i 46, intensywność sygnałów słabnie. Sygnały  $m/z$  12 oraz 44 najpewniej są efektem pojawienia się w fazie gazowej, powstającego w trakcie spalania materii organicznej,  $CO_2$ . Sygnał  $m/z$  46 prawdopodobnie można tłumaczyć dalszą fragmentacją cząsteczek powstałych w trakcie rozkładu w niższej temperaturze. Motekaitis i in. [219] wskazują, że jednymi z produktów rozkładu chelatów EDTA (poza  $CO_2$ ) są tlenowe związki organiczne oraz aminy.

Rozkład termiczny handlowego chelatu Zn-IDHA przedstawiono na **rysunku 10**. W trakcie ogrzewania próbki obserwowano wiele etapów zmian masowych. Zmianom masowym do temperatury około 230 °C towarzyszy wydzielenie gazów, identyfikowanych przez sygnały  $m/z$  17, 18. Sugeruje to, że w tym zakresie temperatury zachodziła głównie dehydratacja próbki. Powyżej 230 °C, wraz ze spadkiem masy próbki, analiza MS rejestrowała pojawienie się sygnałów  $m/z$  18 ( $H_2O$ ) oraz 44 ( $CO_2$ ). Sygnały sugerujące główny rozkład struktury związku obserwowano dopiero powyżej 300 °C, a wśród nich notowano głównie  $m/z$  12, 44, 46. Rozkładowi towarzyszyły dwa efekty egzotermiczne w 367,5 oraz 431,3 °C. Po osiągnięciu przez próbkę około 480 – 500 °C nie obserwowano dalszej zmiany masy i efektu energetycznego. Biała pozostałość w tygłu wskazuje, że dekompozycja prowadziła do powstawania  $ZnO$ . Produkty IDHA charakteryzują się wysoką zawartością substancji zanieczyszczających, w tym głównie związkami pozostałych po procesie syntezy organicznej. Szacuje się, że wydajność syntezy IDHA wynosi około 70 – 85% [220]. Główne zanieczyszczenia stanowią kwas asparaginowy, kwas fumarowy,

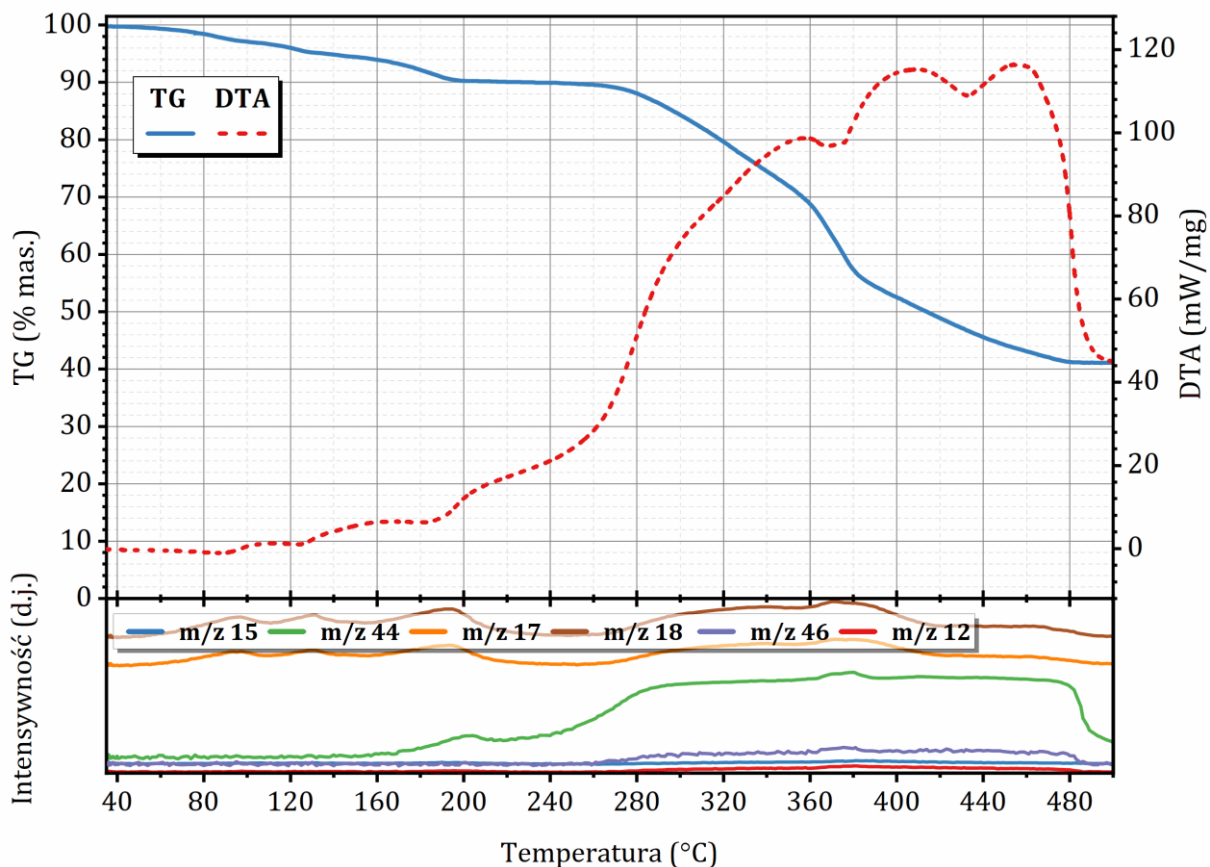
kwasy hydroksybursztynowy, kwas maleinowy oraz ich sole np. sodowe [221]. Temperatury rozkładu tych związków wahają się w granicach 130 – 300 °C [222, 223]. Dlatego też można sądzić, że efekt masowy w granicach 230 – 300 °C związany był z rozkładem zanieczyszczeń pozostałych po produkcji. Można założyć, że rozpad termiczny Zn-IDHA rozpoczął się od fragmentacji w obrębie grup karboksylowych, w efekcie w fazie gazowej znalazły się fragmenty z ugrupowaniem  $\text{OH}^-$  bądź  $\text{H}_2\text{O}$ . Rozdział efektów masowych oraz pojawienie się dwóch efektów egzotermicznych wskazują, że jeden z fragmentów IDHA wykazywał większą stabilność termiczną. Brak sygnałów w fazie gazowej tożsamy z fragmentami  $\text{OH}^-$ , pozwala sądzić, że cząsteczkę tą stanowiła łańcuch węglowy wyłącznie z ugrupowaniem  $\text{C}=\text{O}$ .

#### 4.4.1.4. Związki manganu

Proces dekompozycji uwodnionego azotanu(V) manganu(II) przedstawiono na **rysunku A5**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Efekt związany z topnieniem badanej próbki nie został zarejestrowany w zakresie temperaturowym pomiaru. Zgodnie z literaturą uwodniony azotanu(V) manganu(II) ulega topnieniu w temperaturze około 26 °C [224]. Dehydratacja badanej soli obserwowana była w kilku etapach. Pierwszy z nich, związany z wydzieleniem wyłącznie cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$ , obserwowano do temperatury około 150 °C. Powyżej 150 °C, w fazie gazowej, wraz z jonami  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  pojawiają się sygnały  $m/z$  30, 44 oraz 46. Ich intensywności wskazują, że rozkład soli prowadził głównie do generowania  $\text{NO}$  oraz  $\text{NO}_2$ . W warunkach prowadzonych analiz, efekt masowy powyżej 195 °C tożsamy był z zupełnym rozkładem badanej próbki, głównie do  $\text{MnO}_2$ . Zmiana warunków pomiarowych może wpłynąć na skład finalnej pozostałości, w tym na możliwość zachodzenia konkurencyjnej reakcji prowadzącej do powstawania obok  $\text{MnO}_2$  również  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [225]. Uzyskane wyniki są w zgodzie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [226, 227].

Analizę TG-DTA-MS 1-wodnego siarczanu(VI) manganu(II) przedstawiono na **rysunku A6**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Wykres TG wskazuje dwa odrębne efekty masowe związane ze stopniowym odwodnieniem badanego siarczanu(VI). Maksima endotermiczne występują w temperaturach około 151 i 257 °C. W fazie gazowej, wykryto wyłącznie sygnały identyfikowane z jonami  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ . Zakończenie efektu masowego zaobserwowano w temperaturze około 269 °C, a pozostałość stanowił odwodniony  $\text{MnSO}_4$ . W zastosowanym zakresie temperatur badany siarczan nie ulegał całkowitej dekompozycji, nie zarejestrowano sygnałów identyfikowanych z wydzieleniem tlenu siarki. Wcześniejsze badania potwierdzają podobny przebieg dehydratacji uwodnionego siarczanu(VI) manganu(II) [228].

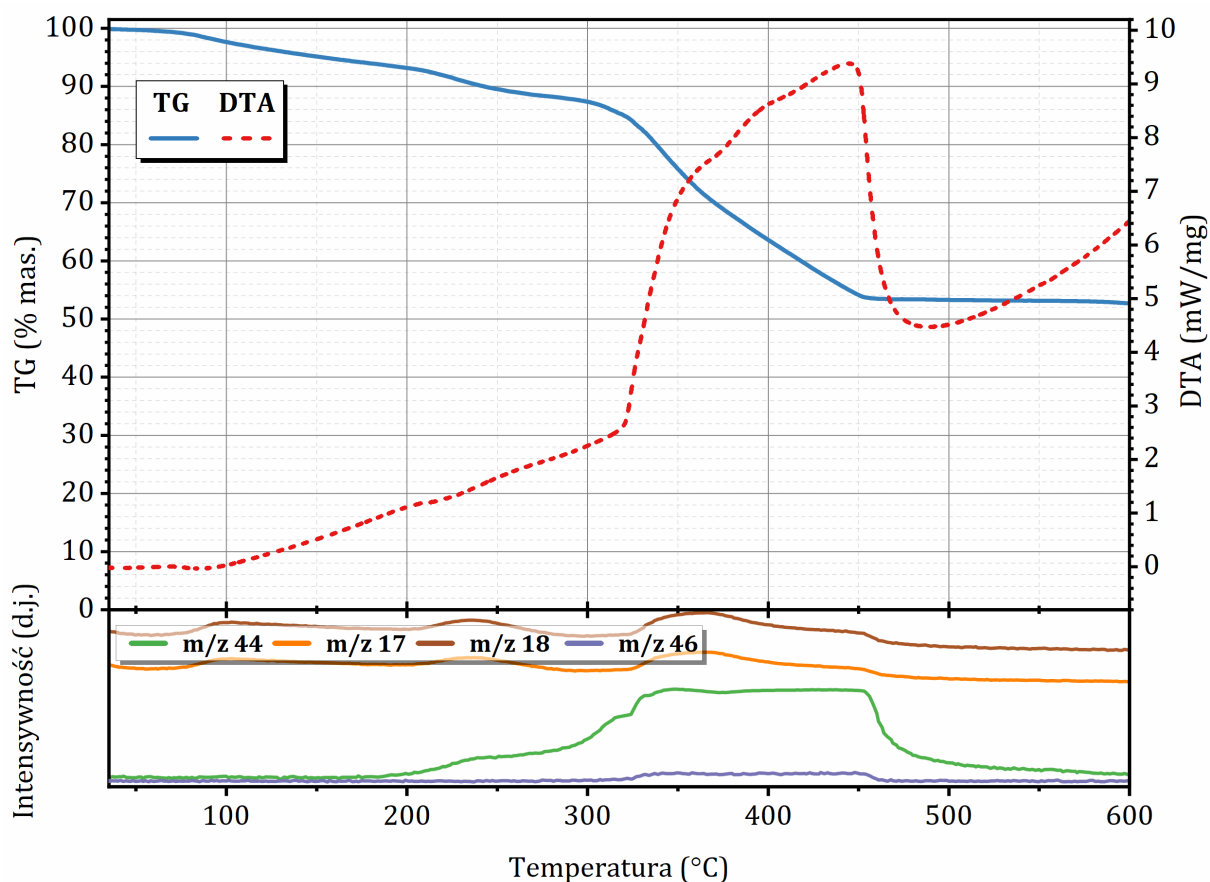
**Rysunek A7**, zamieszczony w aneksie – załącznik 1, przedstawia rozkład termiczny węglanu manganu(II). Spadek masy zarejestrowany na krzywej TG sugeruje, że analizowany węglan manganu(II) był jednowodnym hydratami. Dehydratacja zachodziła stopniowo, co obrazowały maksima  $m/z$  18. Sygnał  $m/z$  44, wskazujący na wydzielenie się  $\text{CO}_2$ , posiadał trzy maksima w 390,8, 404,9 oraz w 553,9 °C. W zakresie około 300 – 600 °C zaobserwowano wystąpienie dwóch efektów masowych. Pierwszy wynoszący około



**Rysunek 11.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Mn-EDTA.

24,5% mas. stanowił rozkład  $\text{MnCO}_3$ , który w środowisku tlenu prowadził do powstania  $\text{MnO}_2$ . Biernacki oraz Pokrzywnicki podają, że w tym zakresie temperatury oraz w środowisku tlenu, to właśnie  $\text{MnO}_2$  stanowi główną fazę. Według Badaczy możliwe jest również równoległe powstawanie fazy  $(\text{MnO})_2\text{CO}_3$  [229]. Zjawisko to może tłumaczyć widoczne rozbitcie sygnału  $\text{CO}_2$  sugerujące oddzielny rozkład tych związków. Następny efekt masowy, wynoszący około 5,4% mas., dotyczy dalszego rozkładu węglanu, co wskazuje, że do około 500 °C związek ten w całości nie uległ oksydacji. Według Kogi, ogrzewanie  $\text{MnCO}_3$  w atmosferze tlenu powyżej 500 °C prowadzi do powstawania  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [230]. Pik  $m/z$  44 w 553,9 °C potwierdza możliwość takiego rozkładu. Wynik ten jest natomiast odmienny względem danych zaprezentowanych w badaniach Pinc`a [231]. Badacz sugeruje, że reakcja ta zachodziła w temperaturze o 100 °C niższej. Różnice pomiędzy wynikami można tłumaczyć rodzajem zastosowanego materiału badawczego. Pinc w swoich badaniach zastosował nanocząsteczki  $\text{MnCO}_3$ .

Wyniki analizy TG-DTA-MS próbki chelatu Mn-EDTA przedstawiono na **rysunku 11**. Proces dehydratacji obserwowano w trzech krokach masowych, którym towarzyszyły również trzy efekty endotermiczne. W założonych warunkach pomiaru, do temperatury około 200 °C, spadek masy wyniósł 9,7% mas. W temperaturze około 270 °C rozpoczął



**Rysunek 12.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Mn-IDHA.

się pierwszy etap rozkładu termicznego Mn-EDTA. Powyżej 360 °C proces dekompozycji wyraźnie przyspieszył, po czym ponownie w około 385 °C zwolnił. Efekty związane z głównym rozkładem Mn-EDTA rejestrowane były do temperatury około 480 °C. Pomiędzy 480 – 600 °C obserwowano względną stabilizację krzywej TG oraz DTA. Powyżej 600 °C, próbka ulegała kolejnej przemianie, której towarzyszyło zmniejszenia masy oraz efekt egzotermiczny. Pozostałość po wygrzewaniu, najprawdopodobniej, stanowiła mieszanina  $Mn_2O_3$  oraz  $Mn_3O_4$ . Na wykresie analizy MS obserwowano sygnały  $m/z$  15, 17 oraz 18 w zakresie temperatur dehydratacji próbki. W trakcie rozkładu głównego Mn-EDTA do temperatury 380 °C, najprawdopodobniej, obserwowano rozkład struktury badanego chelatu w obrębie grup karboksylowych. Wskazuje na to wysoka intensywność sygnałów  $m/z$  17 oraz  $m/z$  46, a także ich podobieństwo względem uzyskanego kształtu krzywych. Podczas dalszej dekompozycji widocznie zmniejsza się intensywność pików identyfikowanych z mniejszymi fragmentami oraz fragmentami tlenowymi/wodorotlenowymi tj.  $m/z$  15, 17 oraz 18, przy czym maksima nadal są widoczne dla pozostałych obserwowanych sygnałów. Uzyskany wynik TG-DTA przedstawia obraz rozkładu Mn-EDTA odmienny względem tego, co aktualnie prezentowano w literaturze. W badaniach TG-DSC, charakterystyka rozkładu termicznego zmieniała się wyraźnie wraz z niewielką zmianą szybkości ogrzewania próbki [232]. W przypadku zastosowania wysokich szybkości ogrzewania, poza zmianą udziału poszczególnych reakcji rozkładu, proces prowadził również do różnej pozostałości tlenkowej [233].

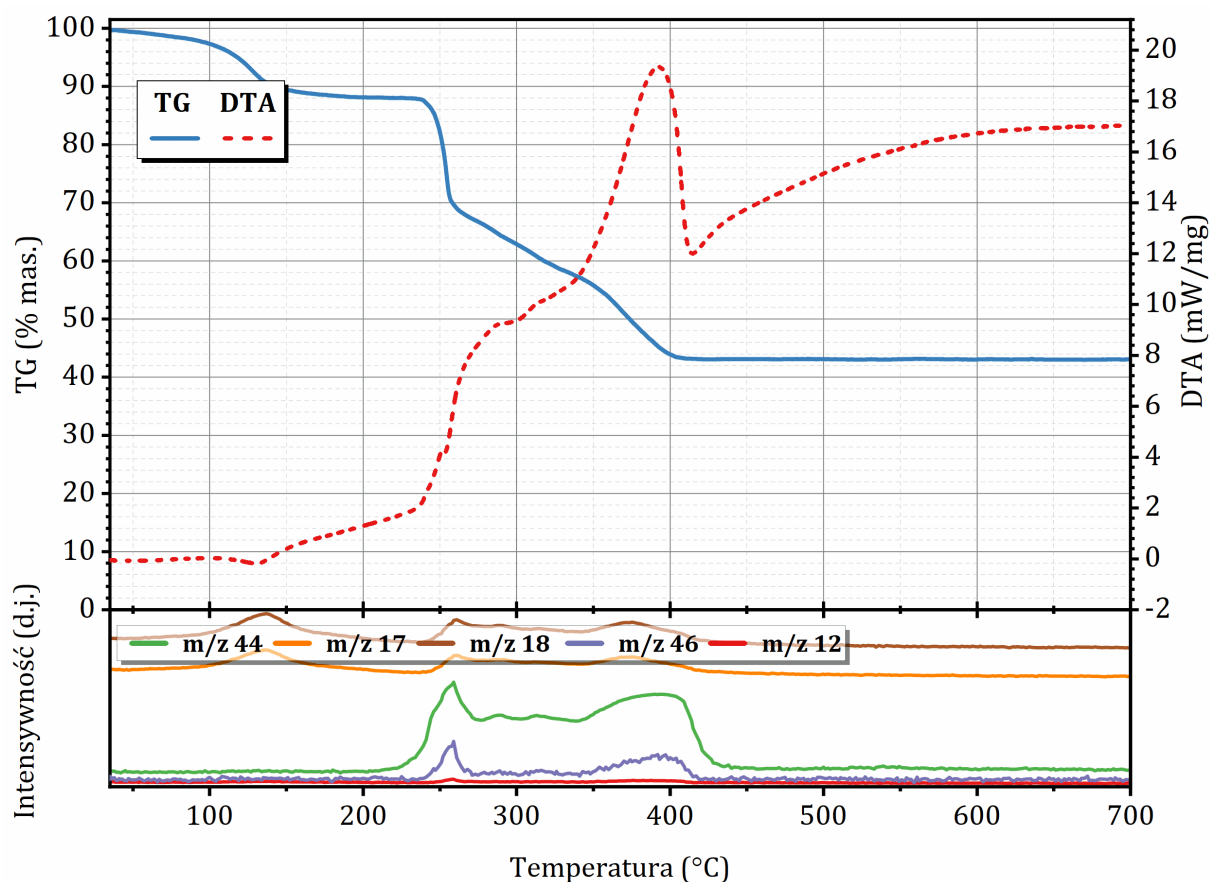


**Rysunek 12** przedstawia wyniki analizy TG-DTA-MS próbki chelatu Mn-IDHA. Do około 200 °C, spadek masy był tożsamy z procesem dehydratacji, której towarzyszyło maksimum sygnału  $m/z$  18. Powyżej 200 °C, podobnie jak w przypadku Zn-IDHA, występował efekt masowy, najpewniej, związany z rozkładem organicznych zanieczyszczeń pozostałych po procesie syntezy związku. Powyżej 300 °C widoczny był praktycznie jednolity ubytek masy do około 460 °C. Sygnał  $m/z$  44 (CO<sub>2</sub>) sugeruje jednak, że w tym przedziale miało miejsce kilka procesów, z czego dwa wyraźnie dominowały, z maksimami energetycznymi w 343,7 °C oraz w około 430 °C. W zakresie 300 – 460 °C obserwowano ciągły sygnał  $m/z$  46, sugerujący fragmentację zawierającą ugrupowanie tlenowe. Wyniki pozwalają wnioskować, że zasadniczy rozkład struktury chelatu był bardzo zbliżony do tego obserwowanego w trakcie dekompozycji Zn-IDHA. Uważa się, że niewielkie efekty masowej powyżej 500 °C dotyczyły głównie reakcji w obrębie tlenkowej pozostałości, w tym przemiany MnO<sub>2</sub> do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, której towarzyszy wydzielenie O<sub>2</sub>. Uznano, że czarny osad pozostały po procesie dekompozycji to głównie Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wraz z ewentualnym MnO · Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.4.1.5. Związki miedzi

Analizę TG-DTA-MS azotanu(V) miedzi(II) w postaci 2,5-wodnego hydratu przedstawiono na **rysunku A8**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Badany hydrat w temperaturze 115,6 °C ulegał topnieniu wraz, z którym rozpoczynały się procesy dehydratacji oraz, od temperatury 160 °C, jednocześnie dekompozycji. Pierwsze dwa efekty masowe, do około 230 °C, przebiegały bez nachodzenia na siebie. Ostatni efekt na krzywej TG to widoczne załamanie w temperaturze 258,1 °C. W zależności od warunków prowadzonej analizy, temperatura, w której obserwowano podobny efekt, a także wielkość oraz szybkość przebiegu tego efektu masowego ulegały zmianom. W analizie DSC bez zastosowania przykrywki tygła pomiarowego, efekt ten był znacznie mniejszy, a proces trwał dłużej [225]. Z danych zawartych w literaturze wynika, że proces rozkładu termicznego uwodnionego azotanu(V) miedzi(II) może przebiegać z powstawaniem Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2Cu(OH)<sub>2</sub>, który finalnie rozkłada się do CuO [226, 234]. W fazie gazowej wykryto obecność typowych pików dla cząsteczki H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>. Ich maksima widoczne były w 139,3, 180,2 oraz 269,4 °C. Poza fragmentacją związaną z dehydratacją, analiza MS wskazała również na powstawanie tlenków azotu. Wynika z niej, że do temperatur około 260 °C, w fazie gazowej znajdowała się mieszanina NO, NO<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub>O. Powyżej 260 °C, występują maksima dla pików  $m/z$  30 i  $m/z$  46, ale niewidoczne jest wzbudzenie sygnału  $m/z$  44. Sugeruje to, że fazę gazową ostatecznie stanowiła mieszanina NO oraz NO<sub>2</sub>. Zgodnie z literaturą rozkład tego hydratu powinien przebiegać z wyłącznym wydzieleniem NO<sub>2</sub> [227, 234]. Pojawienie się bardzo wyraźnych i intensywnych sygnałów  $m/z$  30, świadczących o obecności NO, może być efektem rozkładu NO<sub>2</sub> do NO oraz O<sub>2</sub>. Reakcję tą katalizować może powstający CuO [235].

**Rysunek A9**, zamieszczony w aneksie – załącznik 1, przedstawia wynik analizy TG-DTA-MS 5-wodnego siarczanu(VI) miedzi(II). W założonym zakresie temperatur badany siarczan ulegał wyłącznie dehydratacji. W fazie gazowej wykryto wyłącznie sygnały  $m/z$

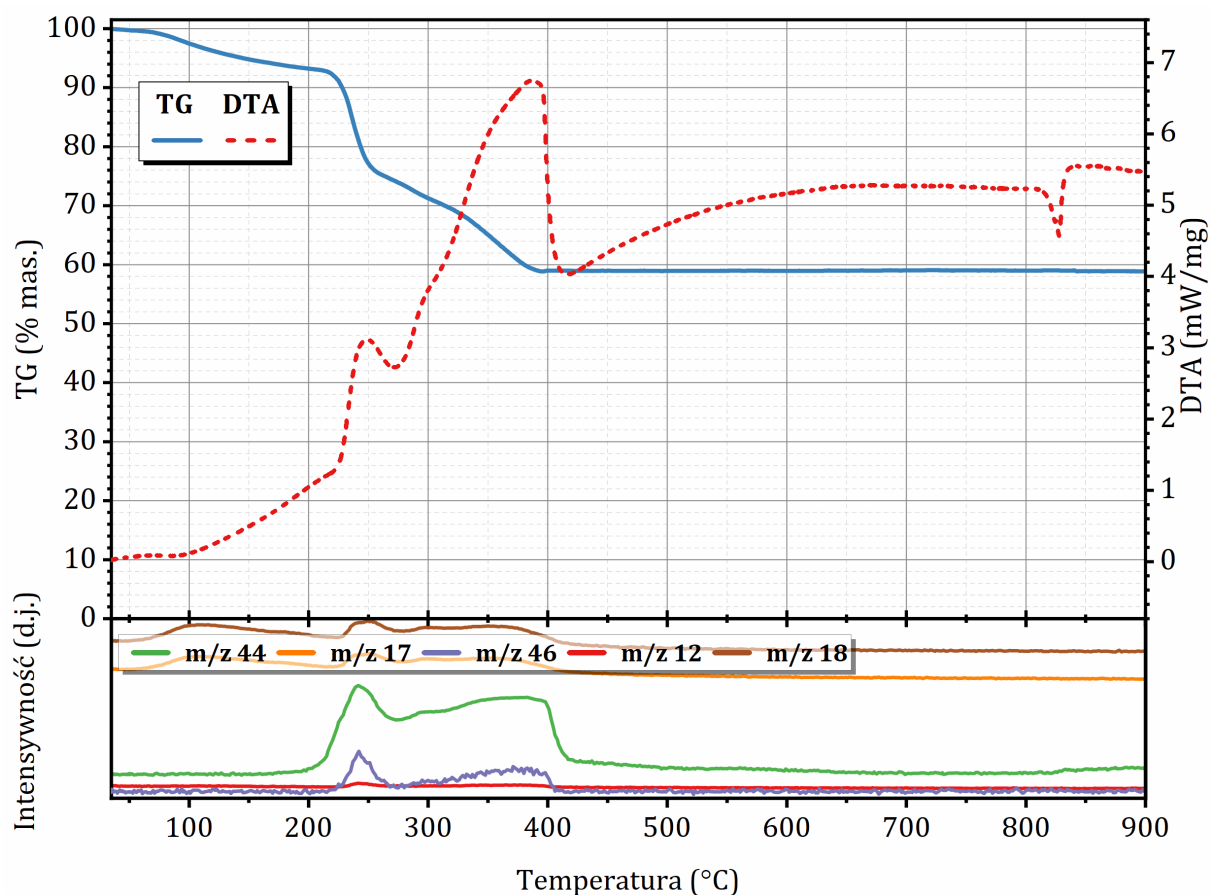


**Rysunek 13.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Cu-EDTA.

identyfikowane z cząsteczkami  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ . Proces dehydratacji zachodził w trzech endotermicznych etapach. Do temperatury  $123,6^\circ\text{C}$  sumaryczny spadek masy wskazuje na odłączenie 4 cząsteczek wody. Ostatnia cząsteczka wody została usunięta w zakresie  $204 - 257^\circ\text{C}$ . Pozostałość w tyglu stanowił odwodniony biały  $\text{CuSO}_4$ . Uzyskany wynik analizy był zbieżny z wynikami wcześniej publikowanymi w literaturze [236].

Dekompozycję zasadowego węglanu miedzi(II) przedstawiono na **rysunku A10**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Proces związany z rozkładem zachodził intensywnie w zakresie temperatur  $260 - 305^\circ\text{C}$ . W trakcie ogrzewania w fazie gazowej pojawiły się sygnały  $m/z$  17, 18, 44, które potwierdzają rozkład z wydzielaniem  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{CO}_2$ . Uzyskany spadek masy sugeruje reakcję prowadzącą do powstawania  $\text{CuO}$ . Zbieżne wyniki przedstawiano również w literaturze [237].

Wyniki analizy TG-DTA oraz MS próbki chelatu Cu-EDTA przedstawiono na **rysunku 13**. Do około  $200^\circ\text{C}$  widoczny spadek masy związany był z utratą wody z badanego materiału, co potwierdza również maksimum  $m/z$  18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) oraz endotermiczny pik w  $130,5^\circ\text{C}$ . Reakcje termicznego rozkładu chelatu, w sposób gwałtowny, rozpoczynały się w około  $240^\circ\text{C}$ . Towarzyszyły im efekty egzotermiczne, aż do ustabilizowania krzywej TG w  $420^\circ\text{C}$ . Analizując wynik MS sygnału  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2$ ) można stwierdzić, że proces rozkładu Cu-EDTA zachodził w co najmniej 4 etapach. Poza sygnałami  $m/z$  18 oraz 44, które sugerują spalanie fragmentów EDTA do  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{H}_2\text{O}$ , w fazie gazowej zaobserwowano także sygnały  $m/z$  12, 17, oraz 46. Intensywność  $m/z$  30 była niewielka. Pozwala



**Rysunek 14.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Cu-IDHA.

to sformułować wniosek, że do 420 °C obserwowano ciągły rozkład i fragmentację do struktur m.in.  $C_2H_5OH^+$ . Uzyskane intensywności oraz kształt krzywej TG, wskazują, że główne procesy rozkładu wystąpiły w temperaturach około 257 oraz 371 °C. W badaniach TG-DSC, prowadzonych w tyglach otwartych, przedstawiono zbliżoną charakterystykę termiczną [232]. Różnicę obserwowano w wartościach ubytków mas, a także w wyraźne rozdzielonych sygnałach cieplnych. Na podstawie tego, można sądzić, że rozkład Cu-EDTA zachodził z udziałem konkurencyjnych reakcji, które zależą od zastosowanych warunków pomiarowych.

Rozkład termiczny próbki chelatu Cu-IDHA przedstawiono na **rysunku 14**. Dekompozycja była poprzedzona dehydratacją, którą obserwowano do około 200 °C. Wykres krzywej TG powyżej 200 °C, był bardzo zbliżony kształtem do wyniku uzyskanego w trakcie rozkładu Cu-EDTA. Dwa efekty egzotermiczne z maksimami energetycznymi w 249,0 oraz 386,4 °C związane były z głównymi efektami masowymi. Powyżej 400 °C nastąpiła stabilizacja masy, a czarną pozostałość stanowił głównie CuO. W fazie gazowej zarejestrowano sygnały  $m/z$  18 ( $H_2O$ ) w trakcie procesu dehydratacji oraz w trakcie późniejszej dekompozycji związanej ze spalaniem materii organicznej. Powyżej 200 °C wystąpiły sygnały  $m/z$  44 ( $CO_2$ ), a także sygnały sugerujące fragmentację w obrębie grup karboksylowych, w tym  $m/z$  17 oraz 46.

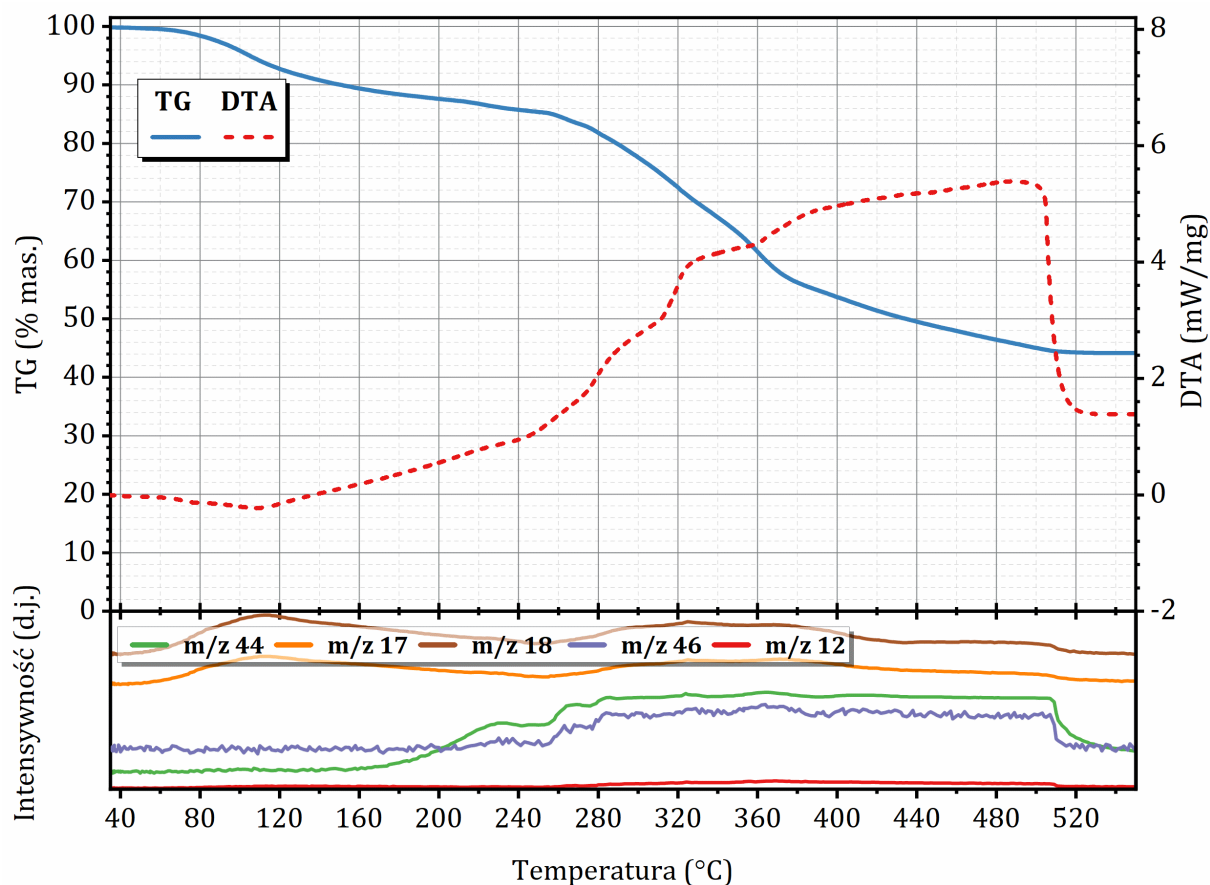
## 4.4.1.6. Związki żelaza

Dekompozycja termiczna 9-wodnego azotanu(V) żelaza(III) została przedstawiona na **rysunku A11**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Pierwszy efekt endotermiczny w temperaturze 49,0 °C związany był z topnieniem soli. Proces rozkładu charakteryzowały dwa wyraźne rozdzielone ubytki masy oraz trzeci rozciągnięty do 350 °C. Sygnał DTA przedstawia obraz dwóch nachodzących na siebie efektów endotermicznych. Informacje zawarte w literaturze wskazują jednak, że sól ta ulega rozkładowi w znacznie bardziej skomplikowany sposób. Składa się on z kilku etapów, w trakcie których następuje jednoczesna dehydratacja oraz dehydroksylacja uwodnionych  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$  oraz  $\text{FeO}(\text{OH})$  [238, 239]. Proces termiczny prowadzi do powstawania  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Analiza MS wskazała maksima identyfikowane z odrywaniem grup  $\text{OH}^-$  oraz  $\text{NO}_3^-$ .

Wykres TG-DTA-MS uwodnionego siarczanu(VI) żelaza(III) przedstawiono na **rysunku A12**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. W zakresie temperatur pomiaru widoczne są dwa odrębne efekty masowe z przełamaniem krzywej TG w 245 °C. Literatura wskazuje, że dehydratacja tej soli, powyżej 300 °C, powinna prowadzić do powstania bezwodnego  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [240]. Bazując na tych danych, można szacować, że w trakcie analizy dehydratacji ulegało 5 cząsteczek wody. W fazie gazowej zidentyfikowano wyłącznie sygnały związane z wydzieleniem cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$ , których maksima obserwowano w 150,9, 219,3 oraz w 252,3 °C.

Charakterystykę termiczną 7-wodnego siarczanu(VI) żelaza(II) ukazano na **rysunku A13**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Widoczne są trzy efekty masowe, w tym dwa pierwsze wyraźnie zachodzące na siebie. Do temperatury około 120 °C dehydratacji ulega większość krystalicznie związanej wody. Ostatni efekt ubytku masy kończy się w około 310 °C, po czym następuje stabilizacja. Krzywa DTA, poza endotermicznymi efektami związanym z utratą wody, pokazuje również efekt związany z topnieniem hydratu (w około 60,1 °C), na który nakłada się początkowy etap dehydratacji. W analizie MS można wyróżnić trzy maksima sygnałów  $m/z$  17 ( $\text{OH}^-$ ) oraz 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). W środowisku utleniającym pozostałość powyżej 300 °C stanowi  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  [241].

Rozkład termiczny handlowego chelatu Fe-EDTA przedstawiono na **rysunku 15**. Na wykresie krzywej TG widoczna jest obecność wielu efektów masowych. Pierwszy, występujący w 50 – 190 °C, identyfikowany był z utratą krystalicznie związanej wody, co potwierdza wynik analizy MS. Powyżej 190 °C, wraz z niewielką intensywnością  $m/z$  17 oraz 18, pojawiły się sygnały wskazujące na obecność cząsteczek zawierających węgiel. Do temperatury około 280 °C widoczne były dwa efekty masowe. Obecność w tym przedziale sygnałów  $m/z$  12, 44, 46 może sugerować, że obserwowano degradacje cząsteczki w obrębie grupy karboksylowej. Literatura dostarcza informacji, że wraz z utlenieniem i wydzieleniem  $\text{CO}_2$ , ma miejsce również częściowa redukcja Fe(III) do Fe(II), a proces ten jest egzotermiczny [242]. W zakresie temperatur 280 – 432 °C ma miejsce główny etap rozkładu chelatu Fe-EDTA. Wśród typowych sygnałów  $m/z$  (12, 17, 18, 44), związanych ze spalaniem materii organicznej do  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{CO}_2$ , pojawiają się maksima

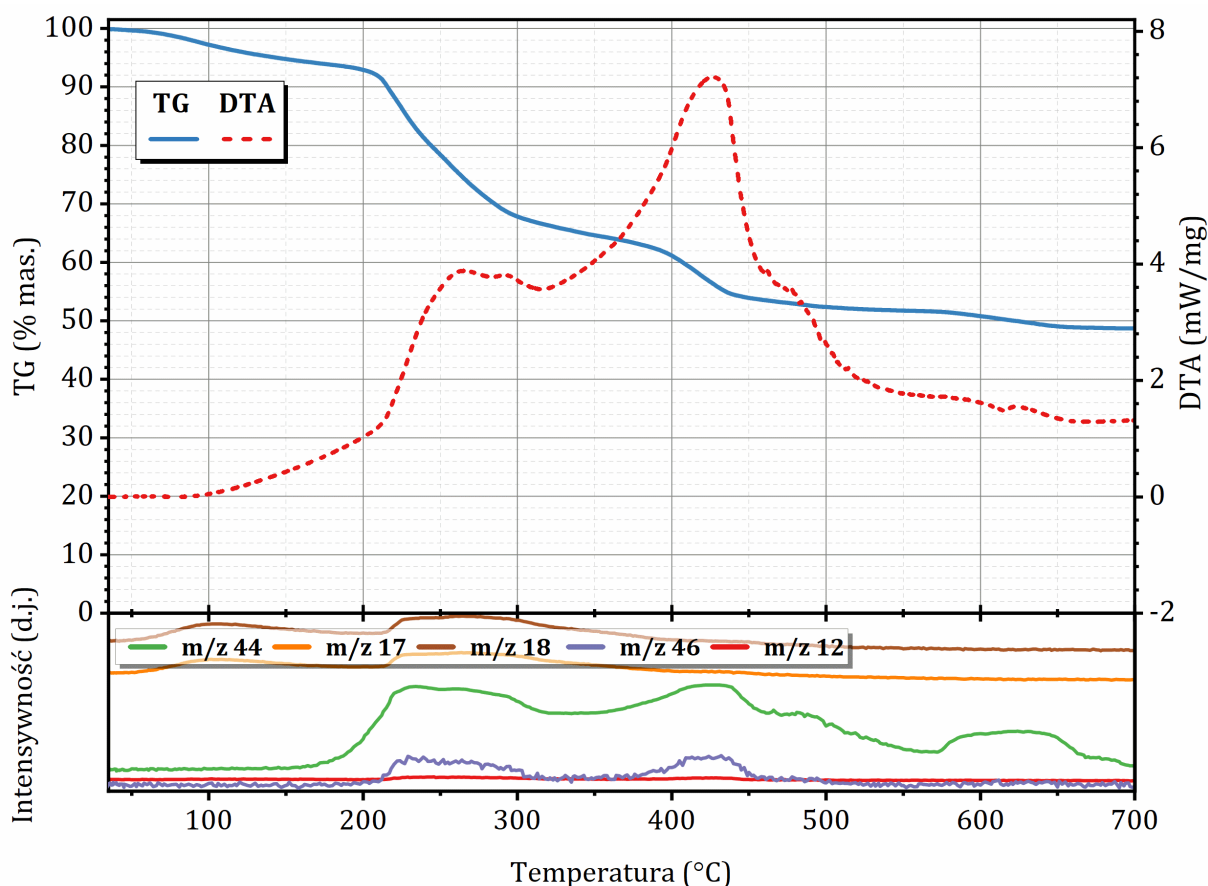


**Rysunek 15.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Fe-EDTA.

$m/z$  30 i 46 wskazujące na obecność się w fazie gazowej również fragmentacji zawierających łańcuch węglowy –  $C_2$  oraz  $R-OH^+$ . Pozostałość w tyglu stanowił głównie  $Fe_2O_3$ . Nie wykluczono możliwości obecności innych form tlenków żelaza, w tym  $Fe_3O_4$  [232].

Wyniki analizy TG-DTA oraz MS próbki chelatu Fe-IDHA przedstawiono na **rysunku 16**. Podobnie jak w przypadku pozostałych chelatów IDHA, proces dehydratacji obserwowano do temperatury około 200 °C. Powyżej 210 °C rozpoczął się główny rozkład struktury chelatu, który występował do temperatury około 310 – 320 °C. W zakresie tych temperatur, w fazie gazowej, rejestrowano sygnały  $m/z$  12, 15, 17, 18, 44, 46, odpowiadające dekompozycji prowadzącej do powstawania struktur trwalszych termicznie. Przy maksimum egzotermicznym w 427,4 °C występował kolejny spadek masy, któremu towarzyszyły głównie sygnały  $m/z$  12, 30, 44 oraz 46, sugerujące dekompozycję łańcuchów  $C_2$  oraz zawierające ugrupowanie  $C=O$ . Brunatnoczerwony osad, pozostały w tyglu pomiarowym, to głównie  $Fe_2O_3$ .

Charakterystykę termiczną próbki chelatu Fe-DTPA przedstawiono na **rysunku A14**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Proces odwodnienia materiału, zachodził do około 210 °C. Powyżej 210 °C, kilku procentowa zmiana masy, była prawdopodobnie związana z rozkładem drobnych organicznych zanieczyszczeń, której towarzyszyło wyłącznie pojawienie się niewielkiej intensywności sygnału  $m/z$  44 ( $CO_2$ ). Właściwy rozkład rozpoczął się w 342 °C i zachodził do 470 °C. W zakresie tych temperatur zaobserwowano dwa efekty egzotermiczne, a w fazie gazowej rejestrowano maksima  $m/z$  12, 15, 30,



**Rysunek 16.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Fe-IDHA.

44, 46, świadczące o rozkładzie chelatu do fragmentacji  $R-OH^+$ ,  $R=O^+$  oraz łańcuchu C<sub>2</sub>. Powyżej 500 °C obserwowano 3,8% efekt masowy w trakcie, którego analiza MS zarejestrowała wyłącznie sygnał  $m/z$  44. Termogramy przedstawione w pracy Rojo i in. prezentują zbliżoną charakterystykę do tej prezentowanej w niniejszej rozprawie [243]. Ponadto, efekt masowy powyżej 500 °C tłumaczono możliwą dekompozycją węglanów powstających na skutek rozkładu związków organicznych typu metal-ligand.

Rozkład termiczny próbki zawierającej chelat Fe-HBED przedstawiono na **rysunku A15**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Do temperatury 173 °C spadek masy próbki jest efektem utraty wody. Potwierdza to obecność w fazie gazowej wyłącznie cząsteczek H<sub>2</sub>O. Powyżej 173 °C, w fazie gazowej zarejestrowano sygnał  $m/z$  44 (CO<sub>2</sub>) wskazujący początek rozkładu próbki. Zasadnicze reakcje dekompozycji obserwowano w zakresie temperatur 249 – 547 °C. W przedziale tym, na krzywej DTA, nie obserwowano wyraźnych rozdzielonych efektów egzotermicznych. W badanym zakresie temperatur nie było wyraźnych różnic związanych z możliwością wyodrębnienia sygnałów  $m/z$  dla poszczególnych etapów rozkładu. Intensywniejszy sygnał  $m/z$  18 w granicach 200 – 400 °C, pozwala jednak sądzić, że rozkład zachodził głównie w obrębie ugrupowań tlenowych. Po zakończonym, właściwym procesie rozkładu badanego materiału, krzywa TG zarejestrowała do temperatury 734 °C niewielki spadek masy. W fazie gazowej zaobserwowano wzrost intensywności  $m/z$  44. Sądzi się, że efekt ten tożsamy był z ewentualnym rozkładem węglanów powstałych w trakcie spalania próbki. Czerwonobrunatny osad, podobnie jak

w przypadku pozostałych badanych próbek chelatów żelaza(III), wskazuje, że w rozkład prowadzi do powstania  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Wynik analizy TG-DTA oraz MS próbki chelatu Fe-EDDHA przedstawiono na **rysunku A16**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Proces związany z utratą wolnej wody oraz dehydratacji obserwowano do około  $194\text{ }^\circ\text{C}$ . Widoczne odchylenie na krzywej DTA, wskazuje efekt endotermiczny związany z tym zjawiskiem w temperaturze  $152,5\text{ }^\circ\text{C}$ , a także dwa maksima  $m/z$  18 w  $104,1$  oraz  $151,9\text{ }^\circ\text{C}$ . Powyżej  $200\text{ }^\circ\text{C}$  w fazie gazowej pojawiał się sygnał  $m/z$  44 pochodzący do  $\text{CO}_2$ . Sam rozkład termiczny związku zachodził w wyraźnie rozdzielonych dwóch etapach masowych, których przegięcie obserwowano około  $332\text{ }^\circ\text{C}$ . Wynik analizy MS i ilość maksimów sygnałów  $m/z$  18 oraz  $m/z$  44 wskazują, że rozkład był znacznie bardziej skomplikowany, niż wskazuje na to wyniki analizy TG-DTA. W trakcie pierwszego efektu masowego obserwowano znacznie większe intensywności  $m/z$  18 niż  $m/z$  44 oraz 46, które to dominowały w wyższych temperaturach. Prawdopodobnie, w trakcie tego etapu obserwowano głównie procesy degradacji – rozkładu grup karboksylowych oraz hydroksylowych. Zakłada się również, że miejsce może mieć także rozbitcie cząsteczki chelatu EDDHA na dwa odrębne związki. W przedziale  $332 - 571\text{ }^\circ\text{C}$  wystąpił drugi efekt masowy. W zakresie tym widoczne było zwiększenie intensywności  $m/z$  46, które sugeruje fragmentację  $\text{R-OH}^+$  oraz  $\text{R=O}^+$ . Do temperatury około  $705\text{ }^\circ\text{C}$  notowano niewielki spadek masy wraz z jednoczesnym pojawieniem się w fazie gazowej  $\text{CO}_2$ . Prawdopodobnie efekt ten, podobnie jak w poprzednich przypadkach, można tłumaczyć ewentualnym rozkładem powstałych węglanów.

Wynik analizy termicznej próbki chelatu Fe-EDDHA przedstawiono na **rysunku A17**, zamieszczonym w aneksie – załącznik 1. Do temperatury około  $190\text{ }^\circ\text{C}$  utrata masy próbki powiązana była z procesem dehydratacji materiału, a w fazie gazowej obserwowano wyłącznie maksima  $m/z$  17 oraz 18, co odpowiada cząsteczkom  $\text{H}_2\text{O}$ . Powyżej  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pojawiło się co najmniej kilka etapów, którym towarzyszyły liczne maksima  $m/z$  17, 18 oraz 44. Charakterystyka ta odpowiada złożonemu procesowi degradacji badanego chelatu, w trakcie której zachodziło równolegle spalanie całkowite do  $\text{CO}_2$  oraz fragmentacje do mniejszych łańcuchów struktur węglowych. Powyżej  $600\text{ }^\circ\text{C}$  obserwowano bardzo silną egzotermiczną dekompozycję. Do  $700\text{ }^\circ\text{C}$  próbka chelatu Fe-EDDHA traciła około 15% mas. W fazie gazowej rejestrowano głównie sygnał  $m/z$  44 i 12. Powyżej  $700\text{ }^\circ\text{C}$  obserwowano wzrost masy próbki o około 5% mas., a następnie stabilizacji ulegała krzywa TG. W fazie gazowej odnotowano wyraźne piki identyfikowane ze związkami siarki ( $\text{SO}_2$ ). Prawdopodobnie zachodziła reakcja, w której siarczany(IV) ulegały stopniowemu utlenieniu do siarczanów(VI).

#### 4.4.2. Analiza chemiczna surowców i produktów handlowych

Zawartość wybranych pierwiastków w surowcach oraz produktach handlowych wykorzystywanych w pracach badawczych przedstawiono w **tabeli 24**. Oznaczono zawartości takich pierwiastków jak: N, C, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn oraz Fe. W dolomicie oznaczono zawartość całkowitą Ca i Mg, a także ich formy rozpuszczalne w wodzie. Całkowita zawartość Ca w dolomicie wynosiła  $23,9 \pm 0,7\%$  mas. – w przeliczeniu na CaO  $33,4 \pm 1,0\%$  mas.,

w tym rozpuszczalna w wodzie 0,048% mas. Ca. Natomiast, całkowita zawartość Mg wynosiła  $12,6 \pm 0,3\%$  mas. – przeliczeniu na MgO  $20,9 \pm 0,5\%$  mas., w tym 0,013% mas. Mg rozpuszczalnego w wodzie. Wyniki te nieznacznie odbiegały od wartości otrzymanych na podstawie danych z analizy termicznej (4.4.1.2). Należy przyjąć, że rozbieżność ta mogła być spowodowana niepełnym rozdzielaniem etapów przemian masowych rozkładu dolomitu. W dalszych etapach pracy założono wartość wynikającą z analizy pierwiastkowej.

**Tabela 24.** Zawartość wybranych pierwiastków w surowcach i produktach handlowych stosowanych w trakcie prowadzonych badań.

PRODUKT HANDLOWY	PIERWIASTEK					
	C ORG.	N CAŁ.	Zn	Mn	Cu	Fe
% mas.						
Zn-EDTA	$25,3 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$	$13,3 \pm 0,5$	-	-	-
Zn-IDHA	$17,8 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,3$	-	-	-
Mn-EDTA	$27,2 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,3$	-	$11,8 \pm 0,7$	-	-
Mn-IDHA	$18,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,2$	-	$8,9 \pm 0,4$	-	-
Cu-EDTA	$24,9 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,7$	-	-	$11,9 \pm 0,5$	-
Cu-IDHA	$18,1 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,3$	-	-	$9,2 \pm 0,4$	-
Fe-EDTA	$27,2 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,2$	-	-	-	$14,3 \pm 0,8$
Fe-IDHA	$20,3 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$	-	-	-	$8,9 \pm 0,3$
Fe-DTPA	$28,3 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,8$	-	-	-	$15,3 \pm 0,9$
Fe-HBED	$33,4 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	-	-	-	$5,8 \pm 0,2$
Fe-EDDHA	$30,9 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,3$	-	-	-	$5,4 \pm 0,4$
Fe-EDDHA	$23,2 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,5$	-	-	-	$5,8 \pm 0,3$

- brak oznaczenia

#### 4.4.3. Wnioski

W rozdziale 4.5 *Charakterystyka wybranych składników kompozycji nawozowych* zamieszczono wyniki analiz termicznych (TG-DTA), charakterystykę powstającej fazy gazowej i analizę chemiczną stosowanych surowców i preparatów handlowych. Analizy termiczne wykonano według analityki i metodyki badawcze opisanej w rozdziałach 4.3.4.1 i 4.3.4.3, natomiast analizę chemiczną według rozdziałów 4.3.1.1, 4.3.1.7 i 4.3.1.8 stosując w nich opisane analizatory.

Wyniki TG-DTA uzyskane w tym rozdziale zostały opracowane w sposób szczegółowy umożliwiając analizowanie poszczególnych zachodzących przemian termicznych. Stanowią one bazę do porównań wyników i oceny oszacowania możliwości zastosowania komponentów w otrzymywanych stałych formulacjach nawozowych. Podobnie, wyniki badań chemicznych zostały uwzględnione na etapie opracowania planu badawczego, a także w dyskusji nad rezultatami jakościowymi otrzymanych preparatów.



#### 4.5. BADANIA NAD WPŁYWEM MIKROELEMENTOWYCH SKŁADNIKÓW KOMPOZYCJI NAWOZOWYCH NA PRZEBIEG DEKOMPOZYCJI AZOTANU(V) AMONU

Badania nad wpływem mikroelementowych składników kompozycji nawozowych na rozkład AN zrealizowano dla układów:

- AN – związki Zn.
- AN – związki Mn.
- AN – związki Cu.
- AN – związki Fe.

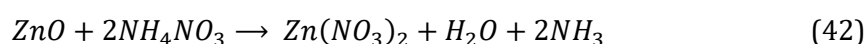
Wybór rodzaju pierwiastka mikroelementowego został podyktowany analizą przeglądu literaturowego. W wyborze uwzględniono jego rolę w odżywianiu roślin oraz informacje o ofertach, dostępnych w handlu, nawozów i preparatów mikroelementowych. Z uwagi na doniesienia literaturowe dotyczące sposobu przyswajania mikroelementów przez rośliny, w planowanych badaniach użyto związki pierwiastków mikroelementowych w postaci soli nieorganicznej oraz formie chelatu. W badaniach zastosowano trzy rodzaje soli nieorganicznych: azotany(V), siarczany(VI) oraz węglany. Jako chelatory w kompozycjach użyto: EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA oraz EDDHSA. W trakcie wykonywania eksperymentów badano wpływ założonych ilości dodatku mikroelementowego na przemiany fazowe oraz proces termicznego rozkładu AN.

##### 4.5.1. Oddziaływania w układach AN – związki Zn

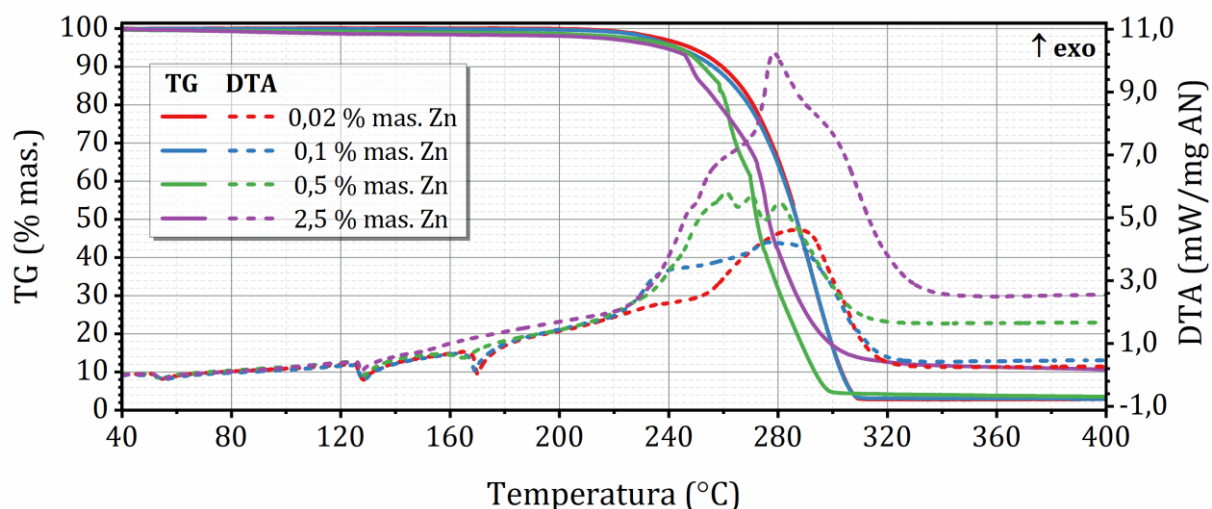
Krzywe TG-DTA oraz MS z analiz termicznych układów AN z nieorganicznymi nośnikami  $Zn^{2+}$  przedstawiono w *aneksie – załącznik 1*. Charakterystykę termiczną układów AN –  $Zn(NO_3)_2$  zamieszczono na **rysunkach A18 i A19**, znajdujących się w *aneksie – załącznik 1*. Wyniki dla układów AN –  $ZnSO_4$  zaprezentowano na **rysunkach A20 i A21**, znajdujących się w *aneksie – załącznik 1*. Dane dotyczące rozkładów termicznych w układach AN –  $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$  zamieszczono na **rysunkach A22 i A23**, znajdujących się w *aneksie – załącznik 1*. Dane liczbowe dotyczące głównych obserwowanych parametrów zestawiono w **tabeli 25**.

Podczas ogrzewania AN z jonami  $Zn^{2+}$  nie zaobserwowano bezpośredniego wpływu kationów cynku na zmianę w przemianach fazowych AN. Zmiany efektów cieplnych, charakterystycznych dla danej fazy krystalicznej, determinowały wprowadzane substancje chemiczne wraz z krystalicznie związaną z nimi wodą. Układy złożone z hydratów  $Zn(NO_3)_2$  oraz  $ZnSO_4$  powodowały występowanie przemiany fazowej III  $\leftrightarrow$  II, która silnie zależy od wilgotności AN. Brak efektu endotermicznego na krzywych DTA w układach zawierających 0,02% mas. Zn, wyżej wymienionych soli, można tłumaczyć niewielkim i niewystarczającym udziałem masowym hydratu, który wprowadziłby dostatecznie dużo wody, by przemiana fazowa III  $\leftrightarrow$  II była rejestrowana w trakcie badania. Niewykluczone jednak, że przemiana ta nie zachodzi. Należy jednak zwrócić uwagę na wynik analizy TG-DTA układu AN z 2,5% mas. Zn w postaci  $Zn(NO_3)_2$ . Na krzywej DTA niewidoczny był

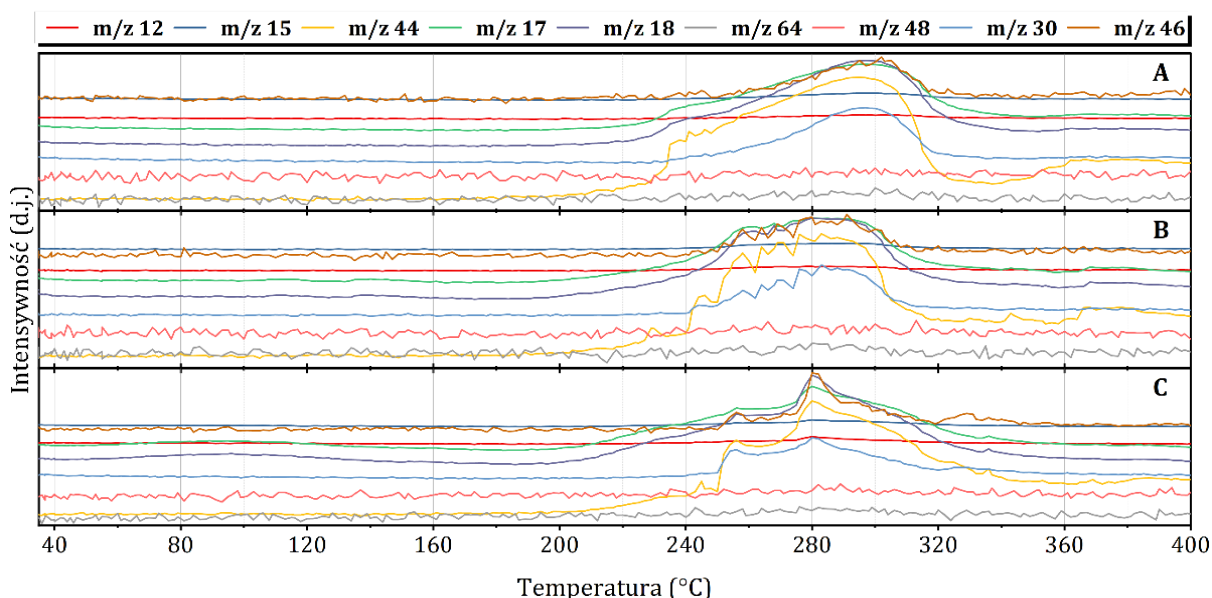
efekt cieplny związany z przemianą III  $\leftrightarrow$  II, który widoczny był we wcześniejszych układach masowych. Dodatkowo, endoterma charakterystyczna dla topnienia AN, była zaznaczona jako niewielkie odchylenie, w temperaturze około 150 – 165 °C, na krzywej DTA. Wyraźnie zaznaczony był drugi efekt przemian masowych występujący powyżej 305 °C. Zmiany w charakterystyce DTA oraz pojawienie się dodatkowego etapu przemian masowych prawdopodobnie wskazują na reakcję pomiędzy AN oraz  $Zn(NO_3)_2$  prowadzącą do powstania bardziej stabilnego termicznie związku. Możliwość powstawania podwójnej soli  $Zn(NO_3)_2 \cdot nNH_4NO_3 \cdot mH_2O$  tłumaczyłaby zmniejszającą się intensywność sygnałów DTA przemian fazowych oraz pojawiający się drugi efekt masowy powyżej 305 °C. Bénard i in. badali rozkład termiczny hydroksyazotanów cynku [244]. Wykazali, że struktury te ulegają dekompozycji w temperaturach poniżej 150 °C prowadząc do powstawania ZnO. Jednocześnie stwierdzili, że pojawiające się w 280 °C sygnały  $m/z$ , reprezentujące NO oraz  $NO_2$ , wynikają z desorpcji tych gazów z wcześniej powstałego ZnO. Otrzymane w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej wyniki badań wskazują jednak na brak możliwości tworzenia się hydroksyazotanów cynku. W analizie MS, w trakcie trwania drugiego efektu masowego, poza ekstremum jonów NO oraz  $NO_2$  pojawiły się piki odpowiadające  $H_2O$  oraz  $NH_3$ . Dodatkowo na krzywej DTA pojawiło się „wybrzuszenie” wskazujące na efekt egzotermicznego rozkładu podczas drugiego etapu dekompozycji układu. W przypadku desorpcji NO oraz  $NO_2$  proces powinien mieć charakter endotermiczny. W badaniach własnych, zamieszczonych w publikacji, układów o znacznie większym udziale masowym  $Zn(NO_3)_2$  w mieszaninie z AN, efekt egzotermiczny związany z drugim efektem masowym, był wraz ze wzrostem udziału masowego  $Zn(NO_3)_2$  coraz wyraźniejszy [225]. Wykluczono również niezależny, oddzielny rozkład termiczny AN oraz  $Zn(NO_3)_2$ . Wartość efektu masowego w rozpatrywanym układzie wynosiła około 4,7% mas., natomiast przy założeniu niezależnego od AN rozkładu  $Zn(NO_3)_2$  zmiana masy powinna być równa około 3,5% mas. Różnica ta wskazuje, że część AN została związana w postaci soli podwójnej z  $Zn(NO_3)_2$  i ulega późniejszemu rozkładowi termicznemu. Bardzo zbliżoną charakterystykę rozkładu wykazywały również układy AN z  $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$ . Szczególnie widoczne analogie występowały w mieszaninie o największej badanej zawartości Zn. Powyżej 308 °C, na krzywej TG, można zauważyć około 4,1% zmianę masy, prawdopodobnie związaną z rozkładem adduktu  $Zn(NO_3)_2$  z  $NH_4NO_3$ . Obecność  $Zn(NO_3)_2$  w tym układzie jest najpewniej wynikiem reakcji zachodzących w mieszaninie. W temperaturach 128,3 oraz 157,3 °C odnotowano maksima sygnałów  $m/z$  17, 18 oraz 44 identyfikowanych z wydzieleniem się odpowiednio cząsteczek  $H_2O$  oraz  $CO_2$ . W przedziale tych temperatur widoczny był, także spadek masy (około 1,6% mas.) oraz dwa endotermiczne odchylenia na krzywej DTA. Uważa się, że w trakcie wykonywania eksperymentu  $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$  ulegał wstępnemu rozkładowi, w którego wyniku powstał ZnO oraz gazy w postaci  $H_2O$  i  $CO_2$ . Obecny w układzie ZnO reagował następnie z AN zgodnie z reakcją (42):



Ze względu na wysoką temperaturę, w której dochodzi do rozkładu  $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$  do ZnO, ilość powstającego na skutek reakcji (42)  $Zn(NO_3)_2$  w mieszaninie była niewystarczająca by wywołać wyraźne zmiany w charakterystyce rozkładu mieszanin zawiera-



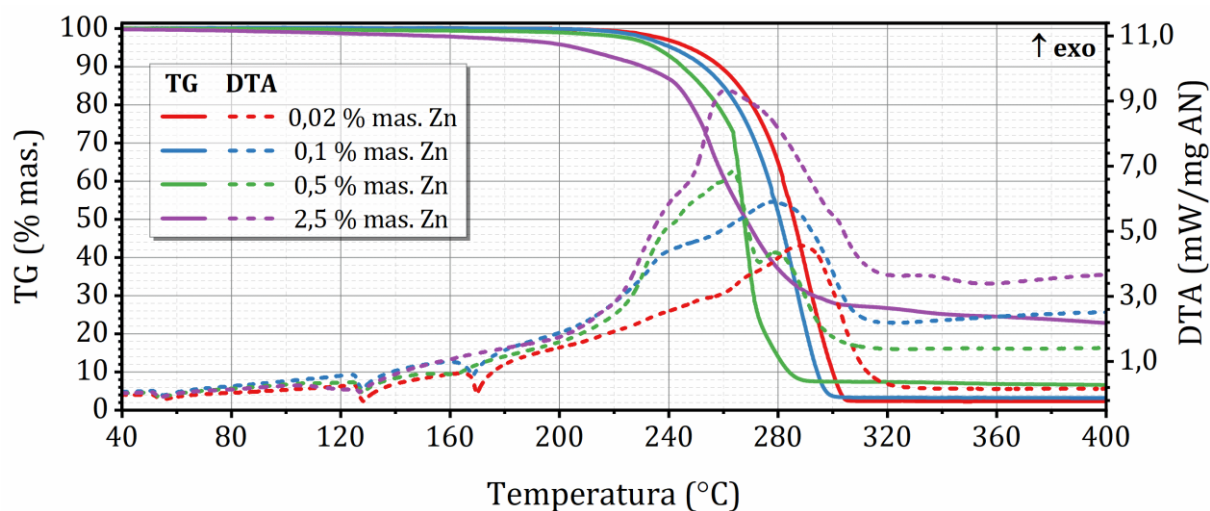
Rysunek 17. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Zn-EDTA.



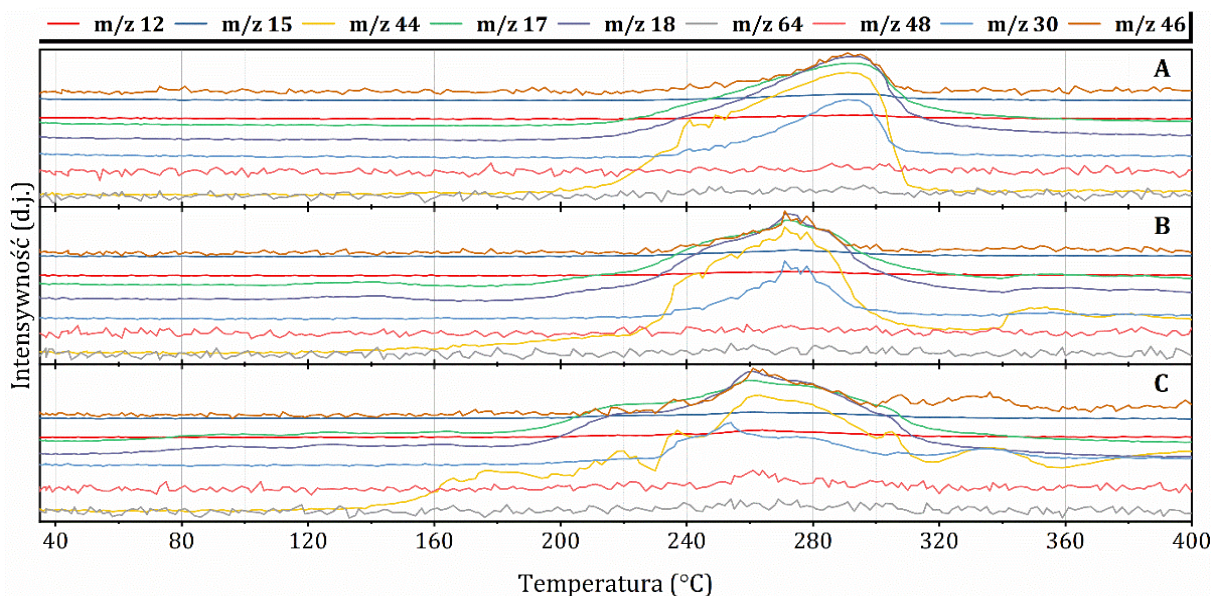
Rysunek 18. MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Zn-EDTA. A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.

jącego mniejszy udział masowy  $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ . Szczególnie widoczne było to podczas analizy wartości początkowych temperatur rozkładu ( $T_{SD}$ ). W tym układzie  $T_{SD}$  charakteryzują mieszaniny o największej stabilności termicznej, wśród pozostałych badanych związków  $\text{Zn}^{2+}$ . Prawdopodobnie wynika to z obecności grupy węglanowej.

Odmienne wyniki prezentowały mieszaniny zawierające  $\text{ZnSO}_4$ . Ze względu na dużą zawartość krystalicznie związanej wody w hydracie  $\text{ZnSO}_4$  oraz jego niską temperaturę dehydratacji, dodatek soli do AN powodował upłynnienie mieszaniny już na etapie przygotowywania próbki do badań. Obecna woda w układzie wpłynęła również na pojawienie się fazy krystalicznej III, którego przejście do fazy II widoczne było w około 86 °C. Pozostałe



Rysunek 19. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Zn-IDHA.

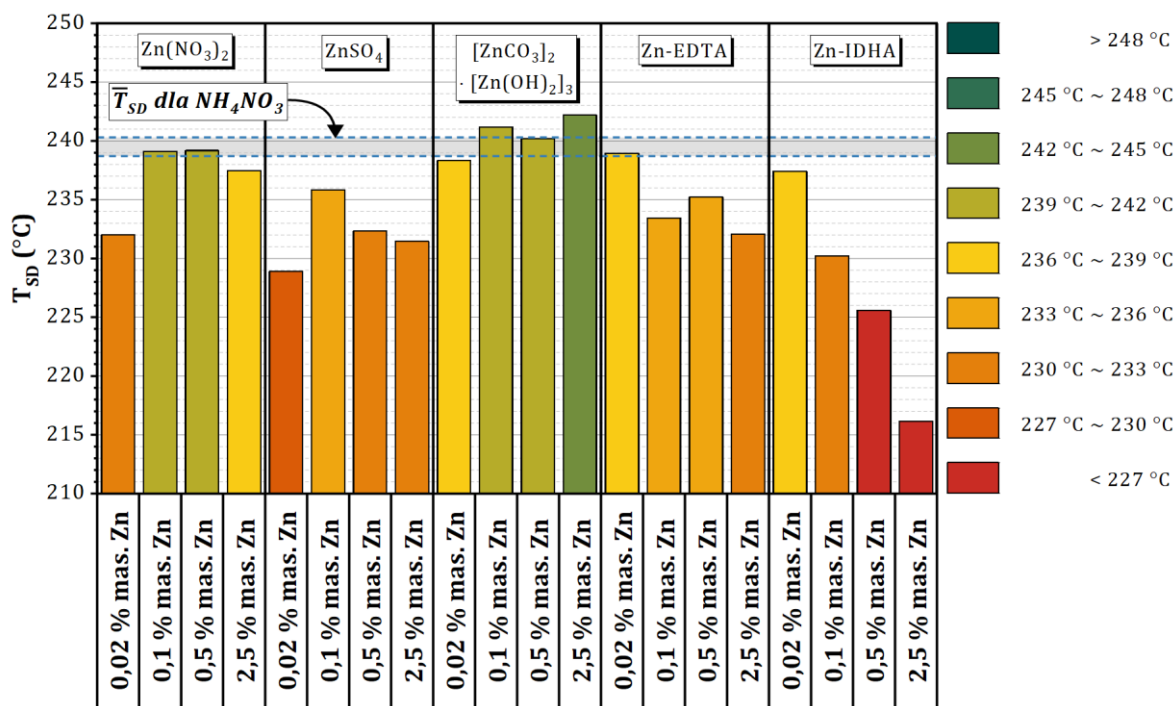


Rysunek 20. MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Zn-IDHA. A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.

przemiany fazowe zachodziły zgodnie z typową charakterystyką AN. Efekty masowe obserwowane do około 200 °C reprezentowały procesy dehydratacji siarczanu, co skutkowało pojawieniem się niewielkich sygnałów  $m/z$  17 oraz 18. Powyżej 200 °C, stopniowo rozpoczynała się dekompozycja AN. W obecności siarczanów(VI) rozkład AN powinien być inhibitowany lub, co najmniej, energia wydzielana w trakcie jego rozkładu rozpraszana [19, 177]. Efekt ten nie był widoczny w trakcie prowadzonych badań. Zaobserwowano, że niewielka zawartość  $ZnSO_4$  (0,02% mas. Zn) w mieszaninie z AN powodowała wyraźniejszy efekt katalityczny skutkując zmniejszeniem wartości  $T_{SD}$  o 10,6 °C, względem czystego AN. Układy zawierające  $ZnSO_4$  w ilości 0,1 oraz 0,5% mas. Zn nie wykazywały tak znacznego obniżenia stabilności termicznej. Wynik ten może sugerować istnienie optymalnego punktu, w którym ilość wprowadzonego  $Zn^{2+}$  oraz  $SO_4^{2-}$  można wzajemnie kompensować wywierane na AN efekty termiczne.

Azotan(V) amonu w połączeniach z organicznymi źródłami  $Zn^{2+}$ , w postaci handlowo dostępnych chelatów, wykazywał pogłębiający się efekt katalitycznego rozkładu wraz ze wzrostem udziału materii organicznej. Przemiany fazowe IV  $\leftrightarrow$  II oraz II  $\leftrightarrow$  I zostały zachowane zarówno w układach zawierających chelat EDTA jak i IDHA (**rysunek 17** oraz **rysunek 19**). Zniekształceniu ulegał efekt endotermiczny powiązany z topnieniem mieszaniny. W układach o niskiej zawartości  $Zn^{2+}$  (0,02 lub 0,1% mas.) charakterystyka krzywej TG była zbliżona kształtem do krzywej rozkładu czystego AN. Zachowana została również zbliżona charakterystyka krzywej DTA, a wydzieleniu ulegało około 9 – 32% więcej energii w postaci ciepła, niż w trakcie rozkładu czystego AN. Stosunkowo bardziej widoczne zmiany w charakterystyce TG i DTA pojawiały się w układach zawierających powyżej 0,5% mas Zn. Na krzywej DTA mieszanin AN – Zn-EDTA oraz AN – Zn-IDHA efekt cieplny był wyższy o około 1,5 razy w układach 0,5% mas. Zn oraz ponad 3 razy w układach o zawartości 2,5% mas. Zn, względem efektu cieplnego rozkładu AN. Gwałtowność zachodzących reakcji potwierdza również wysoki współczynnik  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$ . Wskazuje on, że pomimo rozpoczęcia dekompozycji mieszaniny w niższych temperaturach niż samego AN, ekstremum egzotermiczne było na wykresie DTA wyraźnym, ostrym pikiem, skorelowanym z gwałtownym spadkiem masy. W fazie gazowej (**rysunek 18** oraz **rysunek 20**) poza typowymi sygnałami, zaobserwowano pojawienie się pików  $m/z$  12. Sygnał  $m/z$  12 jednoznacznie wskazuje na pojawienie się fragmentów rozkładu struktury organicznej wprowadzonych chelatów.

Na **rysunku 21** przedstawiono wpływ udziału masowego cynku na temperatury początkowe ( $T_{SD}$ ) rozkładów termicznych badanych układów AN – związki Zn.



**Rysunek 21.** Zestawienie wartości  $T_{SD}$  mieszanin AN – związki Zn.

**Tabela 25.** Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi cynk.

UKŁAD	ZAW. Zn % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				$T_{SD}$	$T_{ED}$	$\Delta T$	$T_{EXO}$			$\Delta H$	$\Delta H_{FWHM}$	$\frac{\Delta H}{\Delta H_{FWHM}}$
		IV $\leftrightarrow$ II	III $\leftrightarrow$ II	II $\leftrightarrow$ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C							°C			J/g AN		
AN - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	51,9	-	125,5	168,3	232,0	307,2	75,2	269,9	307,2	-	861,7	553,1	1,6
	0,1	52,0	86,3	126,1	168,4	239,1	308,1	69,0	290,5	308,5	-	1403,9	479,7	2,9
	0,5	51,7	85,0	125,6	164,5	239,2	308,6	81,7	285,2	308,6	-	1547,7	513,9	3,0
	2,5	51,7	-	126,0	-	237,4	305,3	77,4	281,2	-	-	1675,5	623,1	2,7
AN - ZnSO <sub>4</sub>	0,02	51,9	-	126,1	169,2	228,9	298,2	69,3	280,8	-	-	1002,4	457,5	2,2
	0,1	51,1	84,7	125,6	168,3	235,8	298,3	62,5	279,1	-	-	1486,9	453,5	3,3
	0,5	51,8	85,6	125,9	168,5	232,3	298,6	76,2	280,2	-	-	1565,5	464,7	3,4
	2,5	46,6	87,8	125,3	166,5	231,4	296,2	93,4	281,0	-	-	1534,2	491,8	3,1
AN - [ZnCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	0,02	51,3	-	125,9	168,7	238,4	307,9	69,5	266,8	289,5	308,3	1150,1	524,1	2,2
	0,1	51,5	-	125,9	168,9	241,2	309,4	68,2	288,0	-	-	1632,0	485,1	3,4
	0,5	51,6	-	125,6	167,9	240,2	306,6	77,6	289,0	-	-	1466,7	473,3	3,1
	2,5	51,4	-	125,3	163,2	242,2	307,8	75,3	282,4	-	-	1414,8	579,1	2,4
AN - Zn-EDTA	0,02	51,5	-	125,6	168,2	238,9	309,1	70,2	287,0	-	-	1598,0	463,1	3,5
	0,1	52,0	-	125,7	166,5	233,4	309,0	75,6	277,5	-	-	1389,6	523,8	2,7
	0,5	51,5	-	126,1	157,1	235,2	298,8	63,6	261,1	270,2	280,6	1791,2	543,7	3,3
	2,5	52,0	-	126,3	-	232,1	297,4	65,3	278,4	-	-	4302,6	609,7	7,1
AN - Zn-IDHA	0,02	51,6	-	125,6	167,5	237,4	300,4	63,0	288,4	-	-	1547,8	437,0	3,5
	0,1	51,8	-	125,3	164,0	230,2	296,8	66,6	277,8	-	-	1683,1	544,9	3,1
	0,5	51,3	-	125,7	153,2	225,6	285,0	59,4	263,6	278,9	-	2027,2	506,5	4,0
	2,5	51,6	-	125,9	-	216,1	284,3	68,2	260,7	-	-	4215,2	619,3	6,8

- nie występuje

## 4.5.2. Oddziaływania w układach AN – związki Mn(II)

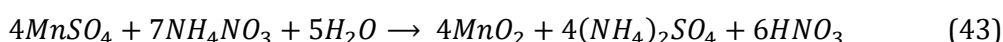
Krzywe TG-DTA oraz MS z analiz termicznych układów AN z nieorganicznymi solami  $Mn^{2+}$  przedstawiono w *aneksie – załącznik 1*. Charakterystykę termiczną układów AN –  $Mn(NO_3)_2$  przedstawiono na **rysunkach A24 i A25**, zamieszczonych w *aneksie – załącznik 1*. Wyniki dla układów AN –  $MnSO_4$  zamieszczono na **rysunkach A26 i A27**, zamieszczonych w *aneksie – załącznik 1*. Natomiast charakterystyki rozkładów termicznych w układach AN –  $MnCO_3$  przedstawiono na **rysunkach A28 i A29**, zamieszczonych w *aneksie – załącznik 1*. Dane liczbowe dotyczące głównych obserwowanych parametrów zestawiono w **tabeli 26**.

Obecność jonów  $Mn^{2+}$  w trakcie termicznego rozkładu AN nie wpływała znacząco na zmiany w występowaniu przemian fazowych AN. Niewielkie odstępstwo obserwowano wyłącznie w przypadku układów zawierających  $Mn(NO_3)_2$ . Układ ten wykazywał tendencję do zmniejszania się wielkości tych efektów, ale nadal możliwe było określenie temperatury, w której występowały. Nie zaobserwowano wyraźnego pojawienia się przemiany  $III \leftrightarrow II$ , nawet w mieszaninach z bogatymi w wodę krystaliczną, hydratami.

W układzie AN z  $Mn(NO_3)_2$  zawierającym 2,5% mas. Mn można dostrzec pojawienie się 4,5% ubytku masy do około 200 °C. Do tej temperatury w fazie gazowej zaobserwowano wyłącznie pojawienie się cząsteczek  $H_2O$ , które pochodziły z dehydratacji soli. Nie zarejestrowano sygnałów  $m/z$  30, 44 oraz 46 wskazujących na wstępny rozkład  $Mn(NO_3)_2$ , a takie obserwowano w trakcie samodzielnego rozkładu tego hydratu. Prawdopodobnie, że ilości wytwarzanych tlenków azotu do 200 °C były niewielkie, co skutkowało brakiem ich wyraźnej rejestracji przez urządzenie QMS. Skordilis oraz Pomonis stwierdzili, że w obecności narastającej ilości jonów  $Mn^{2+}$ , rozkład AN zachodził coraz szybciej [245]. Pozwoliło to badaczom wnioskować, że jony  $Mn^{2+}$  stanowią katalizator dekompozycji AN. W przypadku wprowadzenia jonów  $Mn^{2+}$  w postaci  $Mn(NO_3)_2$ , rozkład termiczny AN rozpoczynał się w wyższych temperaturach wraz ze wzrostem udziału masy hydratu. Niemniej jednak fakt ten nie wskazuje na właściwości inhibujące  $Mn(NO_3)_2$ . Przeciwnie, wraz z udziałem  $Mn(NO_3)_2$  w mieszaninie z AN obserwowano zmniejszenie się zakresu temperatury ( $\Delta T$ ), w których dekompozycja miała miejsce. Ze wzrostem temperatury próbki znacząco rosła szybkość z jaką rozkładowi ulegała kompozycja, co wskazywały ostre piki egzotermiczne oraz nagłe, pionowe, spadki masy na krzywej TG w końcowej fazie rozkładu. Na krzywych TG-DTA efekt ten, w układach z  $Mn(NO_3)_2$  zawierających 0,02, 0,1 lub 0,5% mas. Mn, był zdominowany przez egzoterme o zbliżonej charakterystyce do rozkładu czystego AN. Jednak, analiza fazy gazowej wskazuje, że proces gwałtownego rozkładu mieszaniny AN i  $Mn(NO_3)_2$  zachodziła praktycznie w każdym z badanych układów masowych. Widoczne było wyraźne rozdzielenie oraz wzmożenie intensywności sygnałów  $m/z$  30, 44 oraz 46 wskazujących na nagłe wydzielanie  $NO_x$ . Uzyskany wynik wskazuje na wystąpienie co najmniej dwóch etapów rozkładu o różnej intensywności. Badania własne, zamieszczone w publikacji, potwierdzają, że udział tych etapów w sumarycznym rozkładzie mieszaniny silnie zależy od składu

kompozycji, a wraz ze wzrostem zawartości  $Mn(NO_3)_2$  rośnie dominacja gwałtownego rozkładu mieszaniny [225].

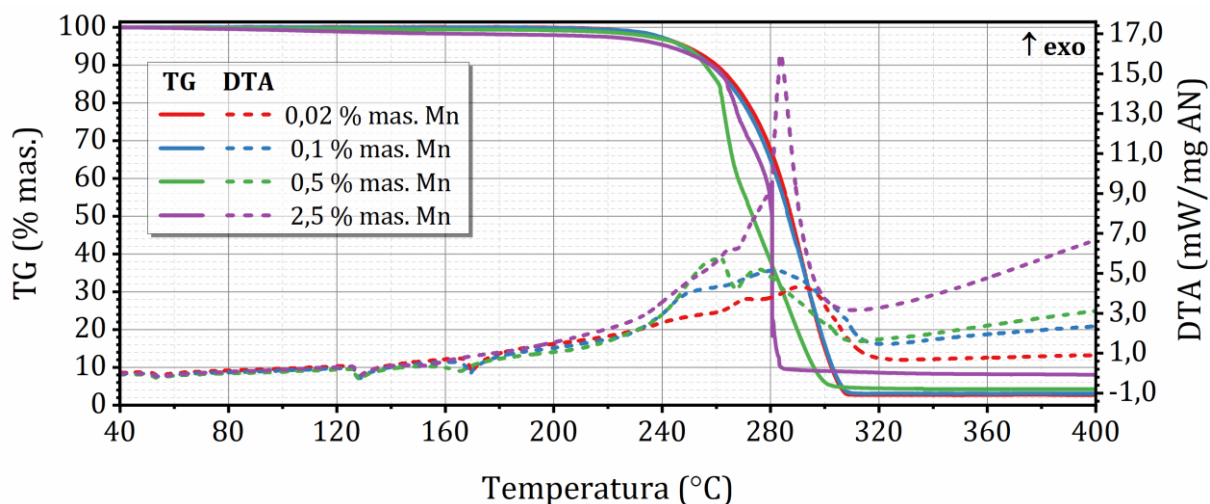
Obecność  $MnSO_4$  nie miała wpływu na przebieg typowych dla AN przemian fazowych. Wystąpiły również względnie takie same wielkości pojawiających się efektów endotermicznych, niezależnie od ilości wprowadzonej soli. Istotnie zmniejszała się wartości  $T_{SD}$  wraz ze wzrostem wprowadzonego dodatku. Tendencja ta nie została jednak zachowana w przypadku układu zawierającego największy udział  $MnSO_4$ . W odróżnieniu od pozostałych układów masowych, widoczne było również wyraźne rozbitcie rozkładu termicznego na dwa etapy o różnej intensywności, zbliżonej efektem do tej obserwowanej w układach zawierających  $Mn(NO_3)_2$ . Przed nagłą dekompozycją mieszaniny obserwowano chwilowe zwolnienie tempa szybkości rozkładu termicznego. W fazie gazowej zarejestrowano obecność typowych gazowych fragmentów wydzielanych w trakcie rozkładu AN. W trakcie początkowej fazy rozkładu sygnał  $m/z$  44 dominował nad sygnałami  $m/z$  30 oraz 46, co wskazuje, że wśród  $NO_x$  główny udział stanowił  $N_2O$ , co jest typowe dla rozkładu AN. W drugim etap rozkładu intensywność  $N_2O$  zmniejszała się i wyraźną przewagę zyskały  $NO$  oraz  $NO_2$ . Podczas prowadzonych badań nie zaobserwowano wyraźnego pojawienia się sygnałów sugerujących rozkład  $MnSO_4$  z wydzielaniem  $SO_2$ . W badaniach własnych, które opublikowano w manuskrypcie o układach zawierających do 20% mas.  $MnSO_4$  takie sygnały obserwowano [246]. Pozwala to uważać, że w trakcie ogrzewania dochodziło do reakcji, której przebieg można opisać reakcją (43).



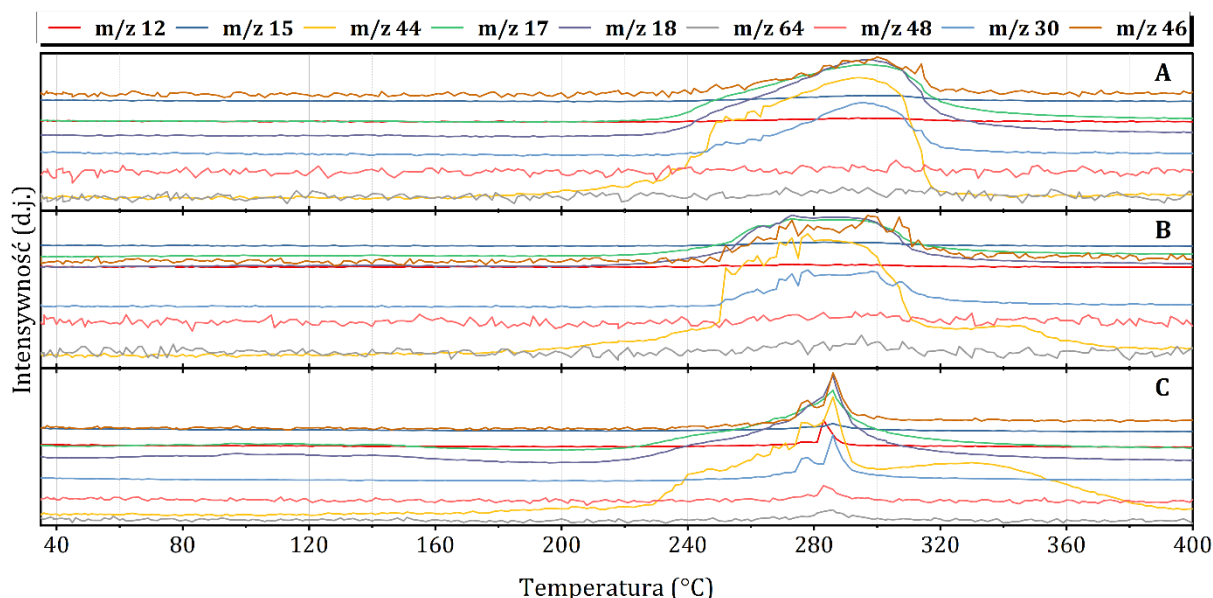
Efekt katalityczny można przypisać, w takim przypadku powstającemu  $HNO_3$ , który w wysokiej temperaturze rozkłada się z wywiązaniem rodników katalizujących rozkład AN. Nie można również wykluczyć udziału  $MnO_2$  w katalizie tego rozkładu. Powstający siarczan(VI) amonu należy do grupy związków o właściwościach inhibitujących lub rozpraszających rozkład AN [177, 187]. Jego obecność tłumaczyć może efekt chwilowego zwolnienia tempa rozkładu termicznego, który odpowiadał za powolny spadek masy po zakończeniu właściwego rozkładu mieszaniny [246–248].

Podobnie jak w przypadku  $MnSO_4$  również  $MnCO_3$  nie wpływał w widoczny sposób na przemiany fazowe AN. Wartości  $T_{SD}$  mieszanin  $MnCO_3$  i AN były zbliżone zarówno między sobą jak i względem próbki referencyjnej, którą stanowił czysty AN. W przypadku układu zawierającego największy udział masowy  $MnCO_3$ , początek rozkładu termicznego ( $T_{SD}$ ) występował w temperaturze wyższej o 3,1 °C, niż w przypadku AN. Obserwowano jednak około 5,2% spadek masy do temperatury 242,6 °C. Efekt ten głównie związany był z rozkładem  $MnCO_3$ , który w warunkach utleniających prowadzi do powstawania  $MnO_2$  oraz  $CO_2$ . Jedną z możliwości zwiększania stabilności termicznej AN jest wprowadzenie dodatku, który rozkładając się generuje  $CO_2$  w zakresie temperatur 200 – 300 °C [19, 177]. Sygnał  $m/z$  44 w około 200 °C w układach zawierających 0,5 lub 2,5% mas. Mn wskazuje na wydzielenie się  $CO_2$ . Efekt ten sprawia, że AN ulega rozkładowi w wyższej temperaturze. Podobnie jak w poprzednich układach AN z  $Mn(NO_3)_2$  oraz  $MnSO_4$ , można wyróżnić dwa etapy – pierwszy przypominający charakterystykę rozkładu czystego AN, oraz drugi



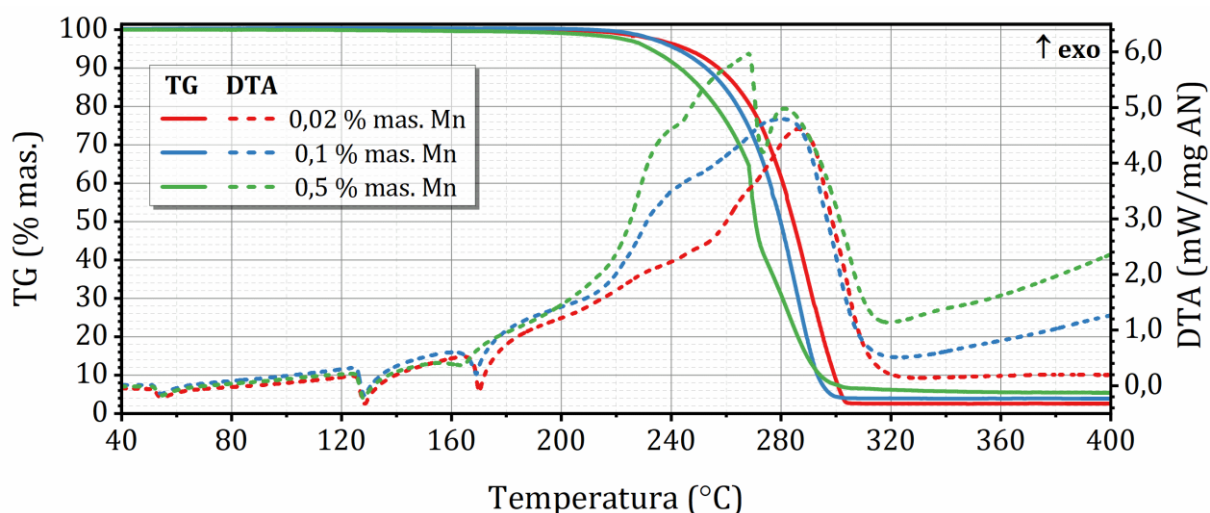


Rysunek 22. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Mn-EDTA.

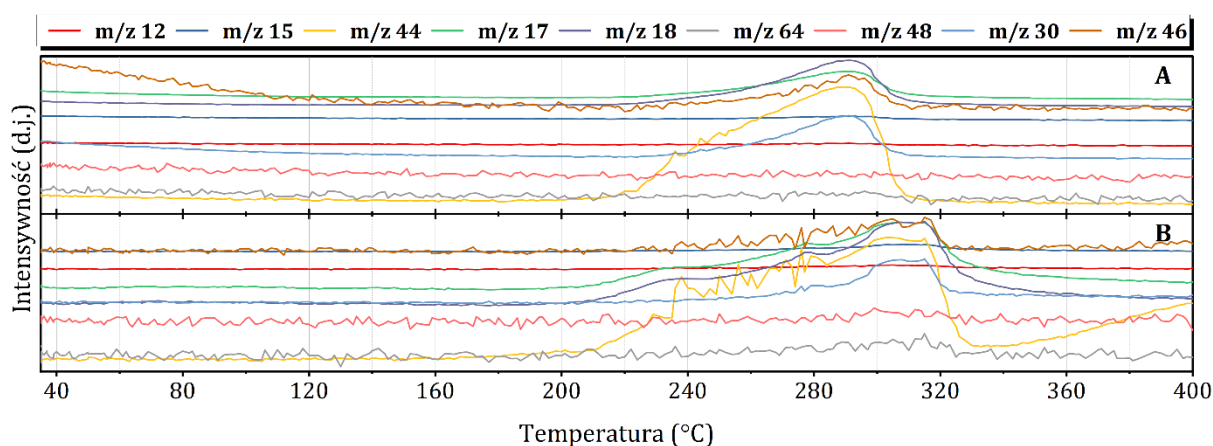


Rysunek 23. MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Mn-EDTA. A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn.

gwałtowny, z silnym efektem egzotermicznym. Rozkładowi  $MnCO_3$  towarzyszy powstawanie  $MnO_2$ , który tworzył się również w każdym z dotychczas opisywanych przypadkach. Biorąc pod uwagę charakterystyczny drugi etap rozkładu oraz, że w każdym z przytoczonych przykładów efekt ten swoje maksimum osiągał powyżej  $290\text{ }^\circ\text{C}$ , należy wnioskować, że jego przyczyną był efekt katalityczny wywołany przez obecność  $MnO_2$ . Oommen oraz Jain zwrócili uwagę, że tlenki metali przejściowych mogą poprawiać właściwości palne materiałów pędnych na bazie AN [126]. Naya oraz Kohga oszacowali, że  $MnO_2$  zmniejsza energię aktywacji procesu rozkładu AN z 115 na 78 kJ/mol. Stwierdzili, że główne efekty  $MnO_2$  związane są z reakcjami zachodzącymi w fazie skondensowanej AN [249]. Uwzględniając powyższe i wyniki własnych badań można stwierdzić, że  $MnO_2$  istotnie wpływa na reakcje limitujące rozkład AN zgodnie z mechanizmem jonowym (11) oraz rodnikowym (13), w których powstają odpowiednio  $NO_2^+$  lub rodnik  $\cdot OH$  z  $NO_2$ .



**Rysunek 24.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Mn-IDHA.



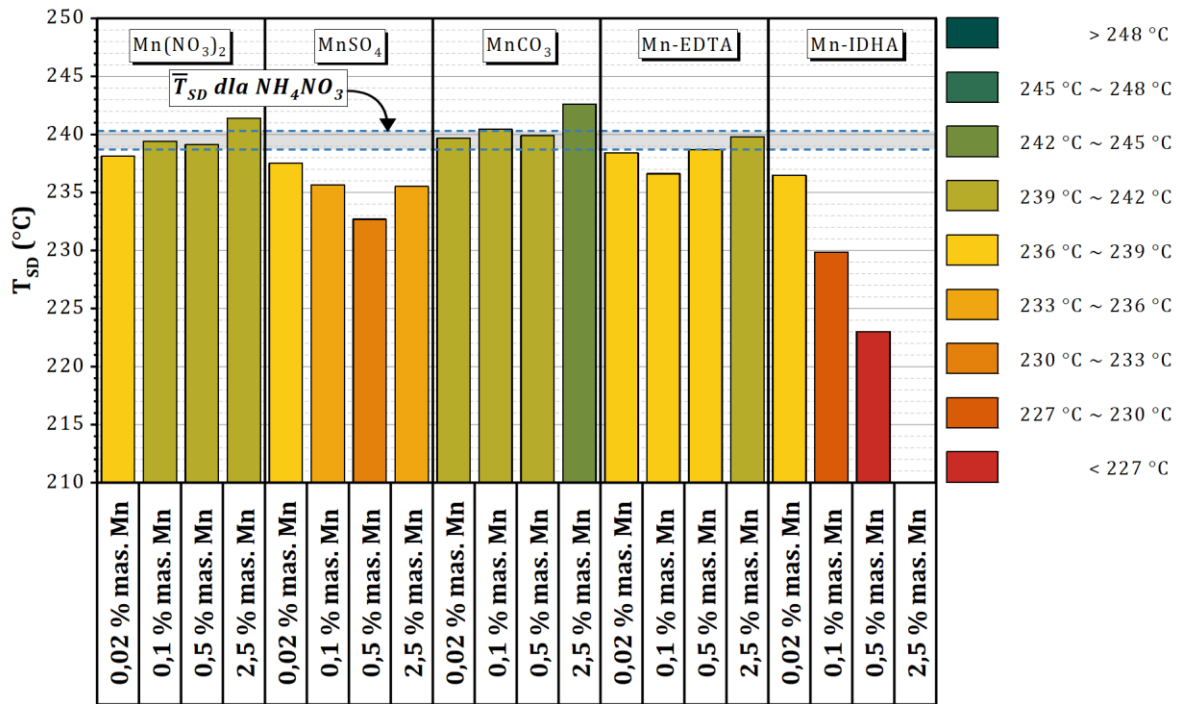
**Rysunek 25.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Mn-IDHA. A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn.

Przy stosunkowo niewielkiej ilości próbki chelatu Mn-EDTA (0,02 oraz 0,1% mas. Mn) w mieszaninie z AN, rozkład był bardzo zbliżony do rozkładu czystego AN (**rysunek 22**). Różnicę stanowiło zmniejszenie wartości  $T_{SD}$  o 1,1 – 2,9 °C oraz wzrost wydzielonego ciepła o około 41% w układzie 0,1% mas. Mn. Widoczne zmiany w przebiegu rozkładu termicznego próbek obserwowano w pozostałych układach masowych AN – Mn-EDTA. Wzrost wartości  $T_{SD}$  nie wpływał korzystnie na dynamikę procesu. Wraz ze zmniejszającą się wartością  $T_{ED}$ , proces zachodził w coraz węższym zakresie temperatur ( $\Delta T$ ), a jego gwałtowność rosła, osiągając swoje maksimum w około 275 – 280 °C. W analizie fazy gazowej (**rysunek 23**) wystąpił wzrost intensywności sygnału  $m/z$  44 już w około 180 °C. Był to najpewniej wynik rozpoczynającego się rozkładu struktury organicznej chelatu. W około 230 – 240 °C, wzrost intensywności sygnałów związanych z  $H_2O$  oraz  $NO_x$  wskazywały na początek rozkładu termicznego AN. W układzie zawierającym 2,5% mas. Mn sygnały  $m/z$  są wyraźnie rozdzielone na dwa maksima w 276 i 283 °C, przy czym zmiany w mechanizmie rozkładu obserwowano również na krzywej TG. Krzywa DTA prezentowała skumulowany efekt egzotermiczny o około 2-krotnie większy względem rejestrowanego  $\Delta H$  dla czystego AN.

Wykres TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN – Mn-IDHA, zawierających 0,02 lub 0,1% mas. Mn, wykazywał zbliżoną charakterystykę do samodzielnego rozkładu AN (**rysunek 24**). Istotne różnice stanowiły jednak temperatury w jakich mieszaniny te ulegały dekompozycji. Wprowadzony chelat Mn-IDHA powodował przesunięcie wartości  $T_{SD}$  o około 3 – 6 °C oraz o około 10 °C wartości  $T_{ED}$  w kierunku niższych temperatur. W porównaniu do układów z Mn-EDTA, mieszanina AN z Mn-IDHA w układzie 0,5% mas. Mn ulegała mniej gwałtownej dekompozycji termicznej o czym świadczą: znacznie wyższa wartość  $\Delta T$ , porównywalna wartość  $\Delta H$ , a także nieznacznie wyższe temperatury wartości  $T_{EXO}$ . Niska wartość  $T_{SD}$  badanej mieszaniny prawdopodobnie była efektem kumulacji niskiej wytrzymałości termicznej organicznego dodatku oraz reaktywności pomiędzy produktami rozkładu AN, a wprowadzonym chelatem.

Podobieństwa w procesach rozkładu mieszanin AN – Mn-EDTA oraz AN – Mn-IDHA pozwalają uważać, że w obu przypadkach mechanizm rozkładu jest analogiczny. Z badań własnych wynika, że w trakcie rozkładu termicznego chelatu Mn powstaje głównie  $Mn_2O_3$  [232]. Badania Song`a i in., wyraźnie szeregują wpływ katalityczny tlenków manganu na rozkład termiczny AN zgodnie z zapisem  $Mn_3O_4 > MnO_2 > Mn_2O_3$  [250]. Struktura krystaliczna  $Mn_2O_3$  pozwala na akumulację AN oraz produktów rozkładu AN na powierzchni  $Mn_2O_3$ , co w przypadku wzrastającej temperatury układu może prowadzić do nagłej dekompozycji. W kontekście przedstawianych wyników, zbliżony efekt prawdopodobnie obserwowano w układach o wysokim udziale chelatów Mn w mieszaninie z AN. Brak silnego i charakterystycznego katalitycznego efektu, który obserwowano w układach AN – sole nieorganiczne  $Mn^{2+}$  stanowi potwierdzenie, że w trakcie rozkładu chelatu Mn ilość powstającego  $MnO_2$  była nieznaczna lub tlenek ten nie powstawał. Niewielkie wpływ  $Mn_2O_3$  na właściwości katalityczne rozkładu termicznego AN opisali Xu i in. [251]. Zaobserwowali, że zdolność katalityczna  $Mn_2O_3$  jest silnie zależna od możliwości akumulacji produktów rozkładu AN na powierzchni  $Mn_2O_3$  lub nośnika, na którym osadzony jest tlenek manganu(III). Mimo, że właściwości katalityczne  $Mn_2O_3$  są mniejsze niż pozostałych tlenków manganu to rozkład AN w badanych układach był widocznie bardziej destabilizowany niż ten obserwowany w momencie wytwarzania  $MnO_2$  w układach z solami nieorganicznymi  $Mn^{2+}$ . Prawdopodobnie efekt ten powodowany był przez materię organiczną, która w trakcie ogrzewania ulegała niepełnemu spalaniu, a pozostałość węglowa mogła ulegać depozycji na powstającym  $Mn_2O_3$ . Zwiększenie powierzchni, na której mogły akumulować się produkty rozkładu AN oraz sam AN sprawia, że w podwyższonej temperaturze zachodziła, wyżej wymieniona, nagła dekompozycja z wydzieleniem dużych porcji energii.

Na rysunku 26 przedstawiono wpływ udziału masowego manganu na temperatury początkowe ( $T_{SD}$ ) rozkładów termicznych badanych układów AN – związki Mn.



Rysunek 26. Zestawienie wartości  $T_{SD}$  mieszanin AN – związki Mn.

**Tabela 26.** Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi mangan.

UKŁAD	ZAW. Mn % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>			ΔH	ΔH <sub>FWHM</sub>	ΔH ΔH <sub>FWHM</sub>
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C							°C					
AN – Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	51,1	-	125,3	168,1	238,1	307,9	69,8	307,9	-	-	1333,5	524,6	2,5
	0,1	51,6	-	125,7	167,1	239,4	309,5	70,1	309,5	-	-	1244,2	389,6	3,2
	0,5	51,8	-	125,9	163,5	239,1	306,4	67,3	306,4	-	-	985,3	479,7	2,1
	2,5	51,7	-	125,8	-	241,4	300,2	58,8	300,2	-	-	575,8	187,5	3,1
AN – MnSO <sub>4</sub>	0,02	51,7	-	125,6	168,4	237,5	304,4	66,9	286,4	-	-	1421,4	439,9	3,2
	0,1	51,6	-	126,1	169,0	235,6	300,0	64,4	263,6	288,1	-	1345,7	397,2	3,4
	0,5	51,3	-	125,4	168,2	232,7	302,6	69,9	260,3	285,2	-	1319,8	463,5	2,8
	2,5	51,0	-	125,9	167,8	235,5	301,0	65,5	287,7	300,8	-	1415,5	512,4	2,8
AN – MnCO <sub>3</sub>	0,02	51,7	-	126,0	168,7	239,7	312,3	72,6	289,5	-	-	1452,0	446,1	3,3
	0,1	51,7	-	126,2	169,0	240,4	310,4	70,0	269,8	292,5	-	1230,7	468,4	2,6
	0,5	51,5	-	126,3	167,9	239,9	308,2	68,3	264,2	284,0	308,2	897,7	520,5	1,7
	2,5	51,5	-	126,1	166,5	242,6	300,4	57,8	291,7	300,1	-	563,7	220,2	2,6
AN – Mn-EDTA	0,02	51,5	-	125,6	167,7	238,4	306,7	68,3	290,8	-	-	1360,6	457,8	3,0
	0,1	51,7	-	125,8	166,2	236,6	305,5	68,9	281,5	-	-	1786,6	640,8	2,8
	0,5	51,2	-	125,8	155,3	238,7	299,4	60,7	261,5	275,5	-	1510,9	491,2	3,1
	2,5	51,4	-	126,2	143,3	239,8	283,1	43,3	283,7	-	-	2389,3	90,6	26,4
AN – Mn-IDHA	0,02	51,6	-	125,8	167,8	236,5	302,8	66,3	286,3	-	-	1596,7	432,4	3,7
	0,1	51,5	-	125,7	165,0	229,9	298,4	68,5	280,7	-	-	1790,7	534,6	3,3
	0,5	51,8	-	125,5	153,6	223,0	295,1	72,1	268,3	281,3	-	2490,5	727,4	3,4
	2,5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

- nie występuje

## 4.5.3. Oddziaływania w układach AN – związki Cu(II)

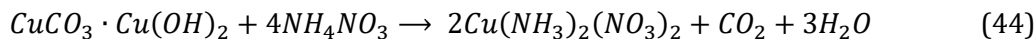
Krzywe TG-DTA oraz MS z analiz termicznych układów AN z nieorganicznymi solami  $\text{Cu}^{2+}$  przedstawiono w *aneksie – załącznik 1*. Charakterystykę termiczną układów AN –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  przedstawiono na **rysunkach A30 i A31**, zamieszczonych w *aneksie – załącznik 1*. Wyniki dla układów AN –  $\text{CuSO}_4$  prezentują **rysunki A32 i A33**, zamieszczone w *aneksie – załącznik 1*. Natomiast charakterystyki rozkładów termicznych w układach AN –  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  przedstawiono na **rysunkach A34 i A35**, zamieszczonych w *aneksie – załącznik 1*. Dane liczbowe dotyczące głównych obserwowanych parametrów zestawiono w **tabeli 27**.

Analizy termiczne mieszanin związków miedzi(II) z azotanem(V) amonu nie wykazywały oddziaływań powodujących znaczące zmiany w występowaniu wybranych przemian krystalograficznych AN. Obserwowano efekty endotermiczne związane z przemianą  $\text{II} \leftrightarrow \text{I}$ , które występowały w prawie każdym z układów w tej samej temperaturze (około  $125,7^\circ\text{C}$ ). Nieznaczne różnice obserwowano w stosunku do temperatury przemiany fazowej  $\text{IV} \leftrightarrow \text{II}$ , która w dwóch przypadkach występowała poniżej  $50^\circ\text{C}$ . W nielicznych przypadkach pojawiała się również przemiana krystalograficzna  $\text{III} \leftrightarrow \text{II}$ , którą można powiązać z wydzielającą się wodą w procesach suszenia lub dehydratacji wprowadzanych do AN substancji. Różnice obserwowano natomiast w wartości temperatury topnienia mieszanin. W układach z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , Cu-EDTA, Cu-IDHA temperatura topnienia zmniejszała się wraz ze wzrostem udziału danego dodatku w mieszaninie. Efekty wywoływany przez Cu-EDTA oraz Cu-IDHA, w układach powyżej 0,5% mas. Cu, uniemożliwiały odczytanie z krzywej DTA tej wartości.

Mieszaniny AN z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  prezentowały charakterystykę dekompozycji, w których wartości  $T_{\text{SD}}$  w układach 0,02 – 0,5% mas. Cu wynosiły ponad  $238^\circ\text{C}$ . Dopiero przy 2,5% mas. Cu wartość tej temperatury spadała do  $234,3^\circ\text{C}$ . Obserwowano również wyraźny (około 3,3%) spadek masy wraz z jednoczesnym maksimum  $m/z$  18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) w  $105^\circ\text{C}$ . W trakcie rozkładu termicznego tych mieszanin występowały dwa etapy egzotermiczne, których charakterystyka TG i DTA, była zbliżona do układów AN z solami nieorganicznym manganu(II). W trakcie pierwszego etapu egzotermicznego obserwowano skład fazy gazowej zbliżony do tego jaki towarzyszy w trakcie dekompozycji czystego AN. W drugim etapie egzotermicznym zmianie ulegał skład wydzielanych tlenków azotu. Powyżej  $300^\circ\text{C}$  widoczne było zwiększenie intensywności  $m/z$  30 ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) i  $m/z$  46 ( $\text{NO}_2$ ), a zmniejszenie intensywności  $m/z$  44 ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Pozwoliło to sądzić, że mechanizm rozkładu AN nie prowadzi do powstawania  $\text{N}_2\text{O}$ , a głównie do  $\text{NO}_2$  oraz  $\text{NO}$ . Morozov i in. przeprowadzili reakcję pomiędzy azotanami 3d-elektronowych metali, a stopionym  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  do otrzymywania kompleksów, które to w wyniku dalszego ogrzewania prowadziły do otrzymywania tlenków tych metali, jako katalizatorów o wysokim stopniu dyspersji [252]. Przy zastosowaniu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , reakcja prowadziła pośrednio do powstawania  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2$ , w temperaturach  $160 - 220^\circ\text{C}$ . Autorzy w wskazali, że rozkład powstałych kompleksów zachodził powyżej  $220^\circ\text{C}$ . W badaniach Kajiyama i in., zaznaczono, że proces rozkładu tych związków miał miejsce powyżej  $240^\circ\text{C}$  [253].

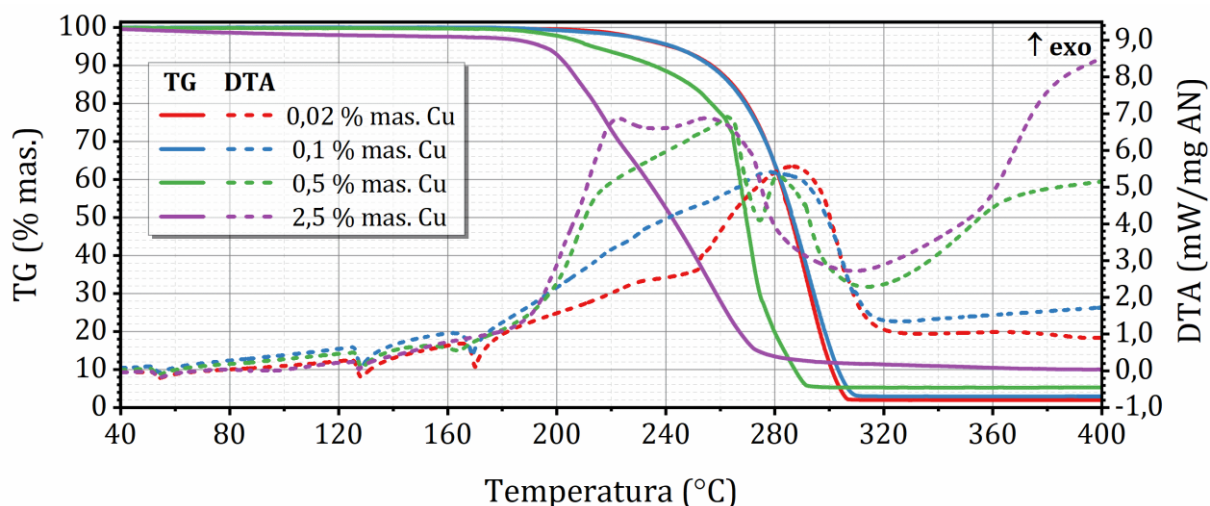
Natomiast z badań Southerna oraz Wendlandta wynika, że rozkład ten obserwowano powyżej 250 °C [254]. Każda z grup wysuwa wspólny wniosek, że dekompozycja powodowała powstanie fazy stałej w postaci CuO. Prezentowane w rozprawie wyniki badań wskazują, że reakcje pomiędzy AN a Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, prowadząca do powstania wspomnianych struktur, pośrednio jest obserwowana przez przesunięcie oraz stopniowy zanik efektu endotermicznego związanego z topnieniem AN. Efekt ten był szczególnie widoczny w trakcie analiz układów zawierających większe udziały masowe Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> w mieszaninie z AN [225]. Otrzymany w badaniach, skok sygnału DTA, powtarzający się powyżej 300 °C, pozwala stwierdzić, że związki te rozkładowi ulegały znacznie później, niż sugeruje to literatura.

Interesujące okazały się wyniki badań dla układów AN z CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>. Charakterystyka TG oraz DTA dekompozycji badanych próbek jest bardzo podobna do wyników jakie prezentowały układy zawierające Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Punktem szczególnym było powtarzające się maksimum egzotermicznej w około 305 °C oraz charakterystyczny nagły spadek masy. W układzie z CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub> zawierającym 2,5% mas. Cu, obserwowany był około 2,0% efekt przemian masowych w granicach 130 – 180 °C. Towarzyszyły mu wyraźne maksima *m/z* 18 oraz 44 w około 175 °C. Efekt ten najpewniej związany był z reakcją pomiędzy stopionym AN oraz CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>. W odróżnieniu od mieszanin z Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, podczas reakcji nie obserwowano zmian w charakterystyce DTA. Można wysunąć wniosek, że reakcja zachodziła dopiero po całkowitym stopieniu AN. Przebieg tej reakcji można opisać równaniem (44).

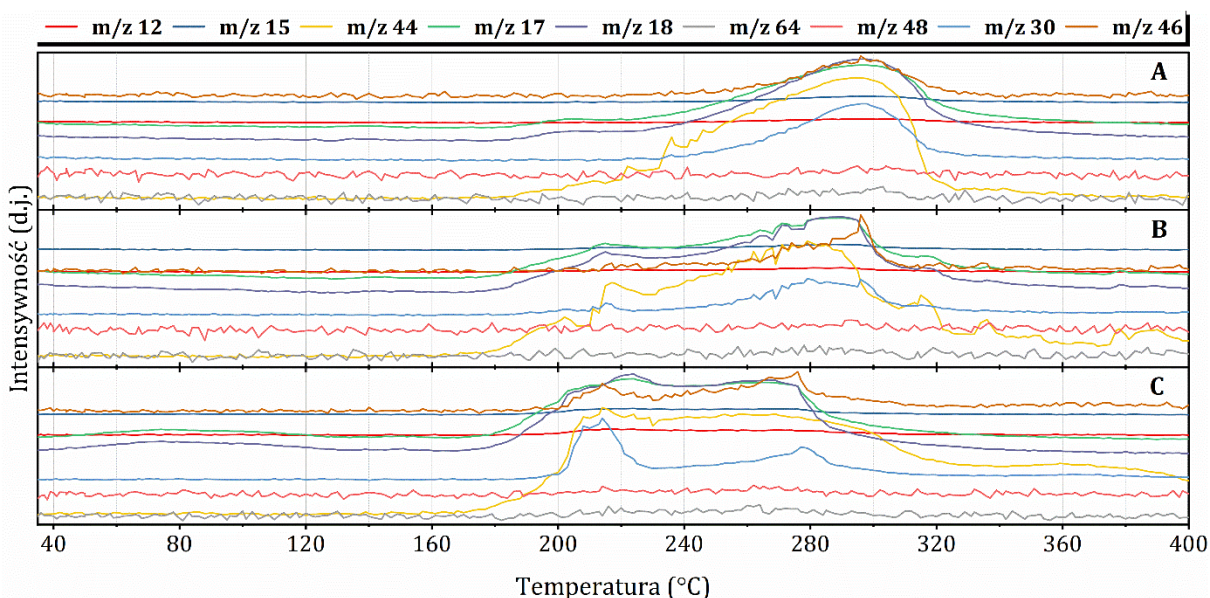


Z uwagi na doniesienia literaturowe związane z temperaturą rozkładu tego związku, można uważać, że jego obecność powodowała przesunięcie temperatury T<sub>SD</sub> w układach AN – CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>. Temperatura T<sub>SD</sub> rosła wraz ze wzrostem wprowadzanego dodatku. Natomiast efekt katalityczny powyżej 300 °C, wywoływany był przez CuO będącym produktem rozkładu. Proponowany przebieg reakcji jest zgodny z charakterystyką wydzielonej fazy gazowej, która jest zbieżna z wynikami uzyskanym w trakcie badań nad układami AN – Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Odmienne oddziaływania charakteryzowały mieszaniny AN – CuSO<sub>4</sub>. Do około 200 °C widoczny był ubytek masy, z którym w fazie gazowej identyfikowano sygnały dla cząsteczek H<sub>2</sub>O. Założono typową dla CuSO<sub>4</sub> stopniową dehydratacją. Spadek masy, od około 60 °C, wpłynął na AN, w efekcie czego w układach 0,5 oraz 2,5% mas. Cu obserwowano przemianę fazową III ↔ II. Właściwy rozkład mieszaniny różnił się, względem układów z Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>. Mieszanina AN – CuSO<sub>4</sub> wykazywała wyraźną tendencję do redukcji wartości T<sub>SD</sub>, przy czym rozkład ten nie ulegał nagłemu przyspieszeniu, jak obserwowano we wcześniejszych przykładach. Dodatkowo, pojawiał się etap przemian masowych, który w układzie 2,5% mas. Cu wynosił około 3,2% mas. W fazie gazowej, w trakcie głównego rozkładu termicznego, pojawiały się piki typowe dla rozkładu AN tj. H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, a także NO i NO<sub>2</sub>. W trakcie drugiego efektu przemian masowych, powyżej 300 °C, w fazie gazowej nie obserwowano wyraźnych zmian w proporcji powstających



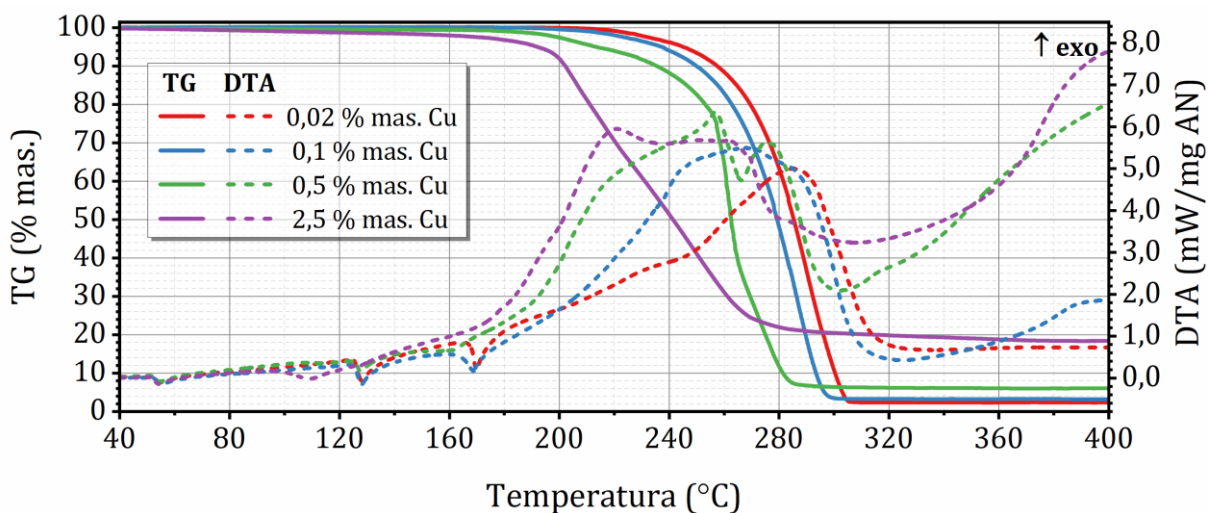
Rysunek 27. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Cu-EDTA.



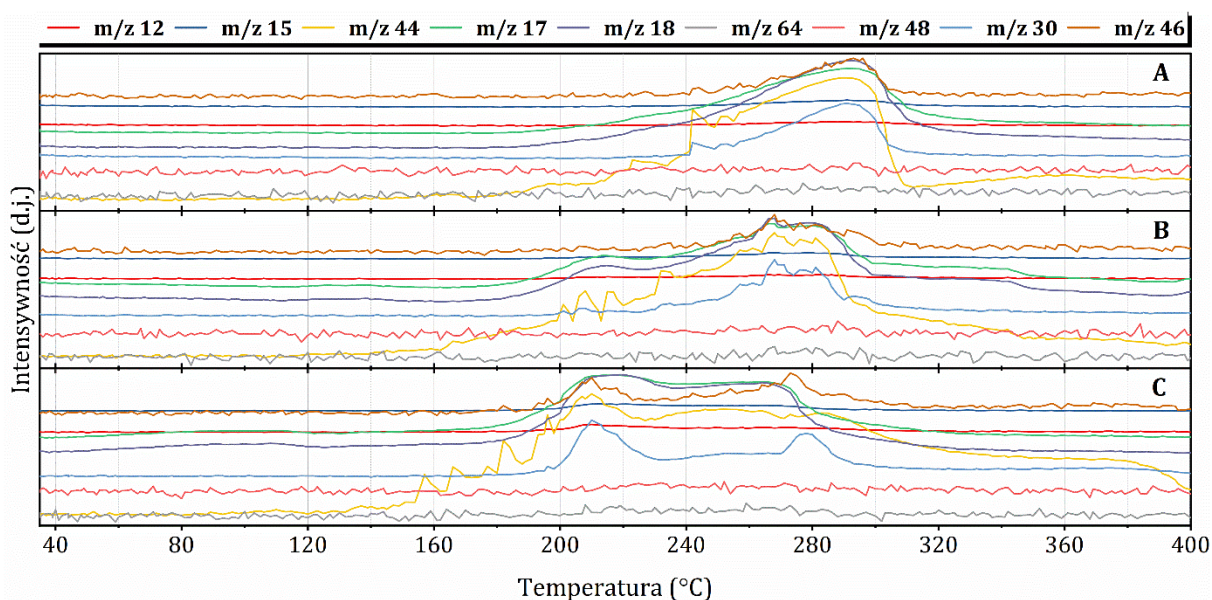
Rysunek 28. MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Cu-EDTA. A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.

tlenków azotu. Według Klimovej i in., istnieje możliwość reakcji pomiędzy AN oraz  $\text{CuSO}_4$ , wskutek której powstaje  $\text{CuO}$  oraz  $\text{SO}_2$  [255]. W badaniach własnych sygnał  $m/z$  48 oraz 64 ( $\text{SO}_2$ ), wykazywał bardzo słaby wzrost intensywności (praktycznie niezauważalny) w temperaturze około 280 °C. Reakcja ta w niewielkim stopniu mogła zachodzić, w przeciwnym wypadku obserwowano by efekt katalityczny podobny do występującego w układach z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  oraz wyraźny sygnał wydzielanego się  $\text{SO}_2$ . W pracy własnej, w której zbadano wpływ znacznie większych ilości  $\text{CuSO}_4$  na rozkład AN zaobserwowano, że względna stabilizacja rozkładu, związana z pojawieniem się efektu przemiany masowej powyżej 300 °C, powodowana jest powstaniem trwałego adduktu  $x\text{CuSO}_4 \cdot y\text{NH}_4\text{NO}_3$  [246].



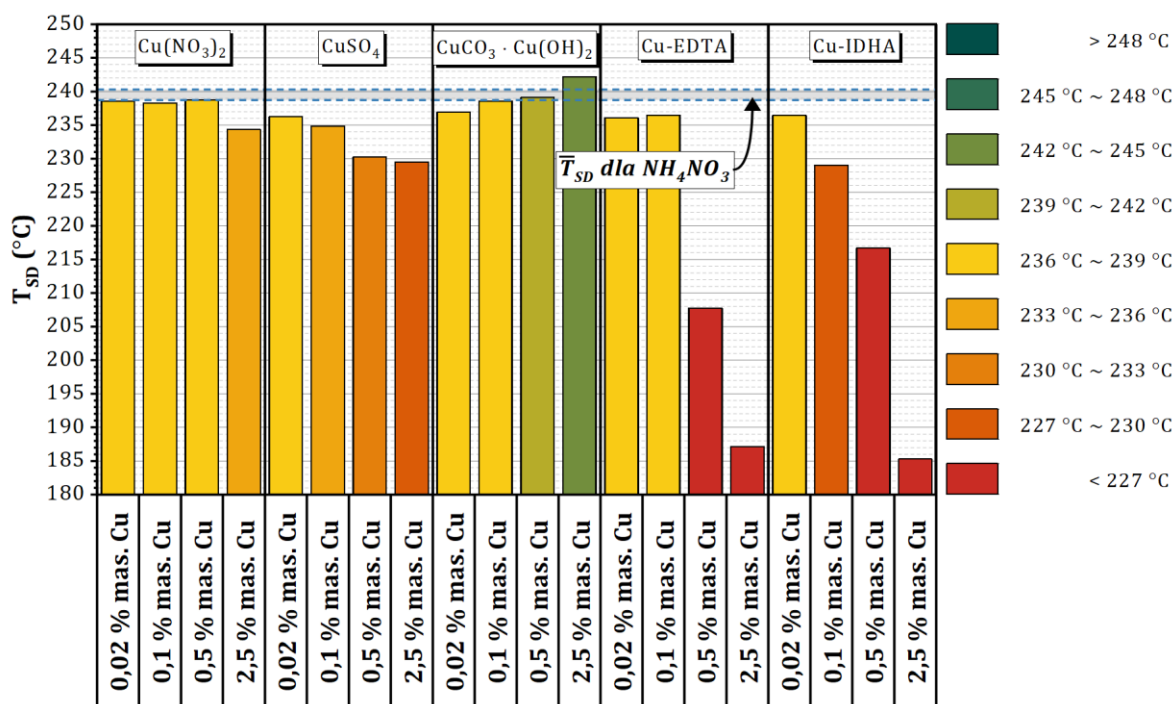


Rysunek 29. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Cu-IDHA.



Rysunek 30. MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Cu-IDHA. A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.

Mieszaniny AN z chelatami Cu-EDTA (**rysunek 27** i **rysunek 28**) lub Cu-IDHA (**rysunek 29** i **rysunek 30**) charakteryzowały się bardzo zbliżonymi przebiegami krzywych TG-DTA, w każdym zakresie badanej zawartości Cu. Zwiększając zawartość Cu w mieszaninie z AN obserwowano znaczne zmniejszenie się wartości  $T_{SD}$ , przy czym wyraźnie rosły wartości wydzielanego ciepła. Stosunek  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$  nie wskazuje jednak, by obserwowane reakcje były bardzo gwałtowne. Jedynie w układzie z Cu-EDTA zawierającym 2,5% mas. Cu stosunek ten wyraźnie przekroczył przedział jaki notowano dla czystego AN. Wprowadzenie 0,02 – 0,1% mas. Cu zarówno w postaci Cu-EDTA oraz Cu-IDHA nie wykazywało drastycznych zmian w mechanizmie rozkładu AN. Zachodził on wcześniej, ale w fazie gazowej obserwowano frakcje o typowych proporcjach jakie powstawały w trakcie rozkładu czystego AN. W układach zawierających powyżej 0,5% mas. Cu w fazie gazowej pojawiały się widoczne zmiany w charakterystyce rejestrowanych sygnałów



**Rysunek 31.** Zestawienie wartości  $T_{SD}$  mieszanin AN – związku Cu.

$m/z$ . Niejednoznaczny byłoby jaki udział w sygnale  $m/z$  44 stanowi  $\text{N}_2\text{O}$  oraz  $\text{CO}_2$ . Trudnym do rozróżnienia byłoby także określenie udziału  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  oraz fragmentacji łańcucha  $\text{C}_2$  rejestrowanych przez sygnały  $m/z$  30 oraz 46. Rozkład mieszanin Cu-EDTA lub Cu-IDHA z AN zachodził w obu przypadkach z rozbięciem na dwa etapy egzotermiczne, które obserwowano bardzo wyraźnie w układach 0,5% mas. Cu oraz z nieco mniejszą intensywnością w układzie 2,5% mas. Cu. Po zakończeniu głównego efektu przemian masowych, notowano dalszy powolny spadek masy do temperatury około 400 °C, który wskazywał ostateczny rozkład chelatu. Czarny osad pozostały w tyglach, sugerował, że proces termiczny prowadził do powstawania  $\text{CuO}$ . Bardzo niska stabilność termiczna chelatów Cu-EDTA oraz Cu-IDHA utrudniała określenie rzeczywistego wpływu na mechanizm rozkładu AN. Prawdopodobne mogą być dwie ścieżki rozkładu AN. Pierwsza związana jest z utlenianiem materii organicznej, co stanowi impuls dla wzmożonego rozkładu AN. Możliwa jest także ścieżka, w której powstający  $\text{CuO}$  w trakcie rozkładu chelatów, stanowi katalizator reakcji. Uwagę należy również zwrócić na możliwość jednoczesnego oddziaływania obu ścieżek i nakładania się obu procesów.

Na **rysunku 31** przedstawiono wpływ udziału masowego miedzi na temperatury początkowe ( $T_{SD}$ ) rozkładów termicznych badanych układów AN – związku Cu.

**Tabela 27.** Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi miedź.

UKŁAD	ZAW. Cu % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>			ΔH J/g AN	ΔH <sub>FWHM</sub>	ΔH ΔH <sub>FWHM</sub> -
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C				°C		°C						
AN – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	52,0	-	125,4	168,3	238,6	306,8	68,2	290,7	307,6	-	1334,5	375,2	3,6
	0,1	51,9	87,5	125,4	167,9	238,2	307,4	69,2	285,8	308,6	-	1398,6	464,8	3,0
	0,5	45,3	86,9	125,9	164,8	238,8	308,3	69,5	286,0	308,2	-	1026,0	457,4	2,2
	2,5	51,9	-	126,1	-	234,3	305,1	70,8	289,1	303,8	-	514,5	373,0	1,4
AN – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	51,2	-	125,5	168,5	236,2	299,7	63,5	287,6	-	-	1399,5	441,3	3,2
	0,1	51,1	-	125,4	167,9	234,8	297,2	62,4	279,0	-	-	1734,5	502,4	3,5
	0,5	51,0	84,4	125,6	167,7	230,2	293,9	63,7	276,1	-	-	1614,4	476,8	3,4
	2,5	49,8	87,2	125,3	168,3	229,5	296,0	66,5	280,1	-	-	2417,5	416,9	5,8
AN – CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	0,02	51,6	-	125,5	168,3	236,9	305,6	68,7	280,0	305,8	-	1546,9	508,3	3,0
	0,1	51,3	-	125,5	168,4	238,5	308,0	69,5	290,4	309,2	-	1359,9	474,7	2,9
	0,5	51,4	-	125,6	168,6	239,1	307,7	68,6	283,8	307,6	-	1130,5	467,8	2,4
	2,5	51,1	-	125,9	167,8	242,2	305,5	63,3	285,0	304,5	-	536,4	457,7	1,2
AN – Cu-EDTA	0,02	51,9	-	125,8	167,7	236,1	302,7	66,6	286,7	306,7	-	1875,1	489,2	3,8
	0,1	51,9	-	125,9	165,8	236,5	304,3	67,8	278,4	309,4	-	1917,9	611,0	3,1
	0,5	51,1	-	125,9	154,2	207,8	290,9	83,1	262,6	281,4	291,0	2396,7	752,2	3,2
	2,5	51,9	-	126,2	-	187,1	272,5	85,4	222,8	255,2	-	4127,6	804,4	5,1
AN – Cu-IDHA	0,02	51,9	-	125,6	167,7	236,4	303,7	67,3	284,9	-	-	1652,2	485,8	3,4
	0,1	52,2	-	125,4	163,4	229,0	295,4	66,4	267,9	-	-	2175,4	678,3	3,2
	0,5	51,8	-	125,6	-	216,7	283,0	66,3	257,0	275,3	-	2285,1	736,6	3,1
	2,5	52,0	98,7	125,8	-	185,3	269,9	84,6	221,2	252,4	-	2788,1	811,3	3,4

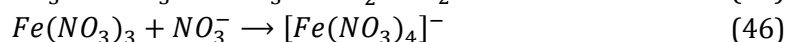
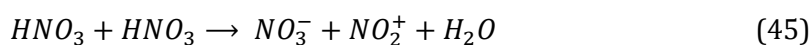
- nie występuje

## 4.5.4. Oddziaływania w układach AN – związki Fe(II) oraz Fe(III)

Krzywe TG-DTA oraz MS z analiz termicznych układów AN wraz z nieorganicznymi solami żelaza(II) oraz żelaza(III) przedstawiono w *aneksie – załącznik 1*. Charakterystykę termiczną układów AN – Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zamieszczono na **rysunkach A36 i A37**, zawartych w *aneksie – załącznik 1*. Wyniki dla układów AN – Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> przedstawiono na **rysunkach A38 i A39**, zamieszczonych w *aneksie – załącznik 1*. Natomiast charakterystyki rozkładów termicznych w układach AN – FeSO<sub>4</sub> przedstawiono na **rysunkach A40 i A41**, zawartych w *aneksie – załącznik 1*. Dane liczbowe dotyczące głównych obserwowanych parametrów zestawiono w **tabeli 28**.

Analizy TG-DTA mieszanin AN wraz z różnymi źródłami jonów Fe<sup>2+</sup> oraz Fe<sup>3+</sup> prezentowały wyniki, w których rozkład termiczny AN był najbardziej destabilizowany spośród pozostałych rozważanych metali mikroelementowych. Nie obserwowano natomiast większych zmian i oddziaływań testowanych związków na charakterystykę nisko temperaturowych przemian fazowych AN. Zachowana została wartość temperatury przemiany IV ↔ II. Przemiana III ↔ II pojawiała się w nielicznych badanych układach, bez zachowania tendencji do powielenia wraz ze wzrostem ilości wprowadzanej wody w postaci hydratu rozważanego związku Fe. Temperatura przemiany fazowej II ↔ I nie ulegała zmianie. Zmiany widoczne były natomiast w wartości temperatury topnienia mieszanin. Temperatura topnienia ulegała zmniejszeniu się wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego dodatku mikroelementowego.

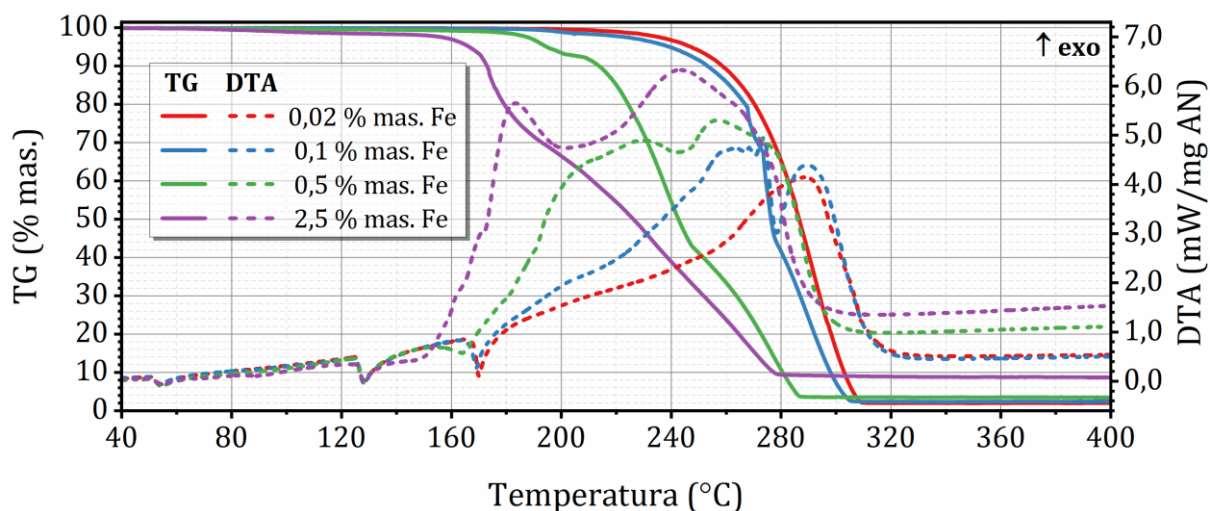
Wyniki analizy termicznej mieszanin AN z Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wskazywały na wyraźną ingerencję wprowadzonego dodatku na mechanizm rozkładu AN. Ze zwiększeniem udziału Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, w mieszaninie dwuetapowy proces właściwego rozkładu AN był bardziej widoczny. Był on poprzedzony spadkiem masy do około 175 °C, a analiza MS rejestrowała wyłącznie sygnały identyfikowane z wydzielającą się H<sub>2</sub>O. Powyżej 175 °C rozpoczynał się pierwszy etap rozkładu, w trakcie którego obserwowano sygnały *m/z* 18 (H<sub>2</sub>O), a także *m/z* 30, 44 oraz 46. Maksimum tych sygnałów występowało w około 234 °C, przy czym ich intensywności sugerowały, że w trakcie rozkładu wydzielal się głównie NO<sub>2</sub>. W około 285 °C obserwowano maksimum drugiego etapu egzotermicznego rozkładu badanych mieszanin. W tym przypadku wyraźny wzrost intensywności sygnału *m/z* 44 wskazywał, że w trakcie rozkładu głównym tlenkiem azotu był N<sub>2</sub>O. Występowanie dwóch etapów egzotermicznych, o podobnych efektach energetycznych, zmniejszyło wartość stosunku ΔH/ΔH<sub>FWHM</sub>, który był podobny do wartości jaką uzyskano dla czystego AN. Znaczące obniżenie wartości T<sub>SD</sub> klasyfikuje Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wśród substancji o wyjątkowo destabilizującym wpływie na rozkład termiczny AN. Xu i in. badali rozkład mieszaniny AN oraz azotanu(V) żelaza(III) w stosunku molowym 9:1 [256]. Badacze zaproponowali mechanizm rozkładu, w którym za kluczowe uznali reakcje (45) oraz (46).



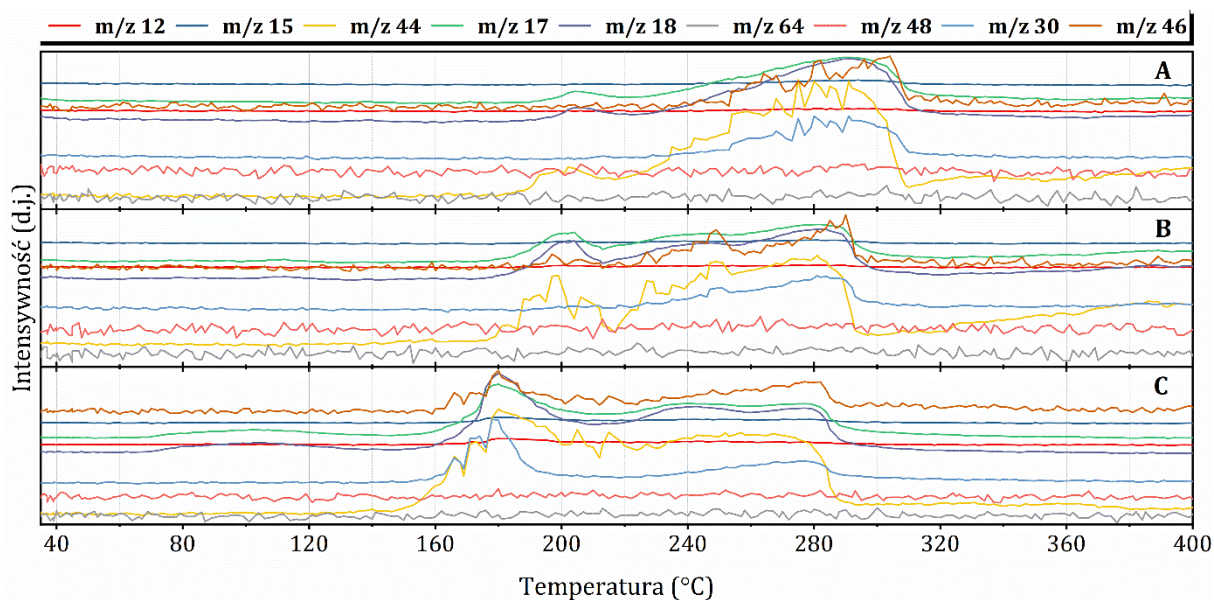
Możliwość tworzenia kompleksów Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> z jonem azotanowym(V) stanowi istotny element sprawiający, że równowaga reakcji (45) przesuwa się w kierunku powstawania

$\text{NO}_2^+$ . Jon ten stanowi substrat w reakcji (12) limitującej tempo rozkładu termicznego AN. Biorąc pod uwagę powyższe oraz uzyskane wyniki badań, można wysnuć wniosek, że obserwowany, przyspieszony rozkład termiczny mieszaniny AN i  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  związany był z mechanizmem opisanym w cytowanym artykule. Natomiast obserwowane zwolnienie reakcji rozkładu zachodziło wówczas, gdy cały obecny  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  oraz powstające jony kompleksowe ulegały reakcji z  $\text{NO}_3^-$ , prowadząc do utworzenia kompleksu  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ . Następny rozkład, w drugim etapie egzotermicznym, nie był katalizowany i przebiegał według typowego mechanizmu rozkładu AN.

Mieszaniny AN z siarczanami(VI) żelaza(II) lub żelaza(III) prezentowały zbliżoną charakterystykę termiczną. W trakcie ogrzewania obserwowano dwa wyraźne etapy przemian masowych. W pierwszym, w fazie gazowej rejestrowano sygnały dla wydzielającej się wody. Efekt zmian masowych przypisano procesowi dehydratacji wprowadzającego hydratu  $\text{FeSO}_4$  lub  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Dehydratacja ta zachodziła stosunkowo gwałtownie, co potwierdza obniżenie krzywej TG w około  $100\text{ }^\circ\text{C}$  dla układu z  $\text{FeSO}_4$  oraz w około  $160\text{ }^\circ\text{C}$  dla układu z  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Interesującym było zaburzenie efektu endotermicznego związanego z topnieniem AN w układzie z  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . W przypadku układu z 0,5% mas. Fe efekt ten był rozdzielony na dwa maksima endotermiczne w około  $158\text{ }^\circ\text{C}$  oraz w około  $166\text{ }^\circ\text{C}$ . Dla układu zawierającego 2,5% mas. Fe, przemianę tą obserwowano wyłącznie w około  $156\text{ }^\circ\text{C}$ . Wartość efektu endotermicznego była stosunkowo duża, i nie pozwalała na stwierdzenie, że jest to wynik dehydratacji hydrat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Szczególnie, że sól ta ulega odwodnieniu, z wyraźnym efektem endotermicznym dopiero powyżej  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . Uznano, że wraz z rozpoczęciem dehydratacji  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , przesunięciu ulega temperatura topnienia AN. Pozwoliło to sklasyfikować ten dodatek jako substancję ułatwiającą topnienie AN (topnik AN). Wpływ obu związków, w mieszaninach z AN, na temperaturę  $T_{SD}$  był podobny, ale większą tendencją do zmniejszenia wartości  $T_{SD}$ , wraz ze wzrostem udziału dodatku w mieszaninie z AN, wykazywał  $\text{FeSO}_4$ . Prawdopodobnie związane było to z niższym stopniem utleniania Fe i ewentualną reakcją redoks w obecności AN. Niewykluczone, że częściowo w mieszaninie przebiegała reakcja pomiędzy stopionym AN oraz  $\text{FeSO}_4$  i powstawał  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Tłumaczyłoby to niższe wartości  $T_{SD}$  w układzie AN –  $\text{FeSO}_4$ , niż w układzie AN –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . W trakcie właściwej dekompozycji w fazie gazowej rejestrowano obecność  $m/z$  15 ( $\text{NH}_3$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 30 ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), 44 ( $\text{N}_2\text{O}$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ ). Intensywności sygnałów opisujących tlenki azotu, sugerują, że dominującym tlenkiem był  $\text{N}_2\text{O}$ . Dlatego nie obserwowano zmiany mechanizmu rozkładu, a wyłącznie jego przesunięcie w kierunku niższych temperatur. W układach zawierających 2,5% mas. Fe, zarówno w przypadku  $\text{FeSO}_4$  oraz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , notowano dodatkowy pik egzotermiczny w około  $301\text{ }^\circ\text{C}$ . Nie obserwowano natomiast wyraźnych różnic w rejestrowanych sygnałach  $m/z$ . Jedyne zniekształcenie widoczne było dla intensywności  $m/z$  30, sugerujące wydzielanie  $\text{NO}$ . Związki Fe stanowią katalizatory rozkładu AN, dlatego też, oczekiwanym efektem było obniżenie wartości  $T_{SD}$  oraz zwiększenie ilości wydzielonego ciepła w trakcie rozkładu egzotermicznego. Uzyskane wyniki wskazują, że wraz ze zwiększeniem ilości



**Rysunek 32.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDTA.



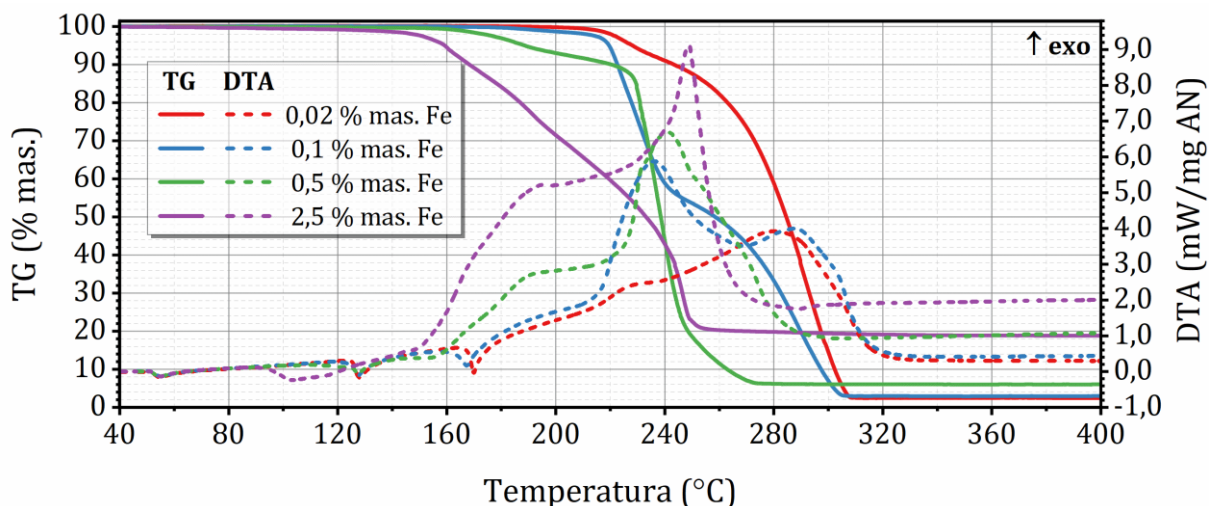
**Rysunek 33.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Fe-EDTA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.

wprowadzanych dodatków, zmniejszają się ilości wydzielanego ciepła, co pozwala zaliczyć  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  jako katalizatory dekompozycji oraz związki rozpraszające wydzielone ciepło rozkładu AN.

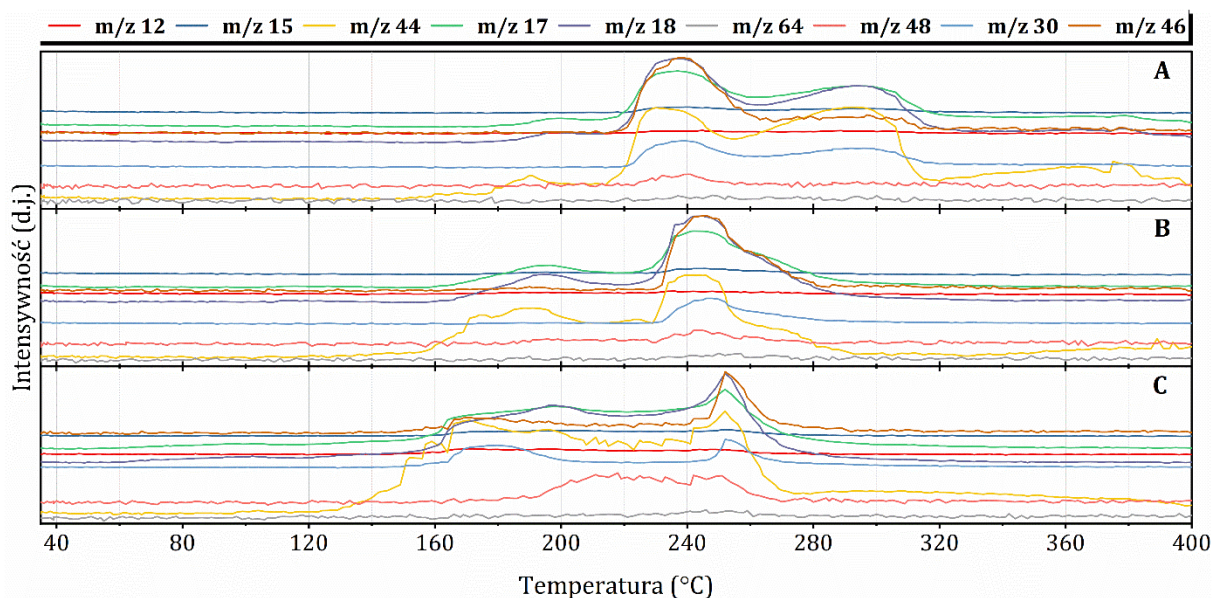
Wpływ chelatu Fe-EDTA na przebieg procesu rozkładu termicznego AN wyraźnie ukazują wyniki analiz termicznych układów zawierających 0,5 oraz 2,5% mas. Fe (**rysunek 32** i **rysunek 33**). Proces rozkładu poprzedzony był niewielkim spadkiem masy związanym z utratą, wprowadzoną do mieszanin z chelatem Fe-EDTA, wody. W układzie zawierającym 0,5% mas. Fe wyróżnić można trzy etapy zmian masowych, w których mieszanina ulegała dekompozycji. W analizie DTA układu zarejestrowano wyłącznie dwa wyróżniające się maksima egzotermiczne. Natomiast wynik analizy fazy gazowej umożliwił opis procesów, które zachodziły w kolejnych etapach rozkładu. W trakcie pierwszego etapu, w fazie gazowej rejestrowano głównie maksima sygnałów  $m/z$  12, 18, 44 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ).

Brak maksimum sygnału  $m/z$  30 (NO, NO<sub>2</sub>) pozwoliło na stwierdzenie, że do 208 °C około 8% spadek masy związany był z rozkładem struktury chelatu Fe-EDTA, oraz chwilową katalizą rozkładu AN. W kolejnych etapach rozkładu, zachodzących powyżej 208 °C, w fazie gazowej obserwowano maksima  $m/z$  30 (NO, NO<sub>2</sub>) oraz 46 (NO<sub>2</sub>). W układzie zawierającym 2,5% mas. Fe. krzywe TG oraz DTA wskazywały, że dekompozycja zachodziła głównie w dwóch etapach. W fazie gazowej obserwowano maksima sugerujące rozkład materii organicznej ( $m/z$  12, 18, 44) oraz sygnały  $m/z$  dekompozycji AN (tj. 18, 30, 44, 46), które występowały wraz z maksimami egzotermicznymi w około 183 oraz 244 °C. Pojawienie się sygnałów  $m/z$  12 oraz 44 wskazywało, że rozkładowi ulegał łańcuch węglowy. W przypadku analizy termicznej próbki zawierającej wyłącznie Fe-EDTA, początek rozkładu termicznego rejestrowano powyżej 190 °C, a właściwy rozkład powyżej 280 °C. Sygnały identyfikowane z CO<sub>2</sub> w tak niskich temperaturach pozwalają stwierdzić, że AN stanowił skuteczny utleniacz, który usprawniał proces degradacji obecnej w próbce materii organicznej. Spowolnienie rozkładu w próbce zawierającej 0,5% mas. Fe, może tłumaczyć pojawienie się w układzie dużych ilości CO<sub>2</sub>, powstających w procesie utleniania łańcucha węglowego chelatu. Efekt ten mógł wywierać wrażenie utrzymywania stabilności termicznej układów zawierających 0,02 oraz 0,1% mas. Fe, których intensyfikacja rozkładu była widoczna w około 270 – 280 °C, czyli wraz z początkiem właściwego rozkładu Fe-EDTA.

Chelat Fe-IDHA w mieszaninie z AN wykazywał znaczny wpływ na zmniejszenie wartości  $T_{SD}$ , przy czym ilość wydzielonego ciepła w trakcie rozkładu była podobna w porównaniu do pozostałych badanych chelatów Fe. Związek ten istotnie również wpływał na wartość temperatury topnienia, przy czym w układach 0,5 oraz 2,5% mas. Fe zależność ta była zupełnie niedostrzegalna na krzywej DTA (**rysunek 34**). Fe-IDHA, do temperatury około 200 °C, ulegał wyłącznie dehydratacji, natomiast jego mieszaniny z AN wykazywały wyraźnie dostrzegalne spadki masy obserwowane w znacznie niższych temperaturach. W przypadku układu 0,5% mas. Fe, do temperatury 200 °C, oprócz maksimum  $m/z$  18 (H<sub>2</sub>O) obserwowano również maksimum  $m/z$  44, które ze względu na znikome zmiany intensywności sygnałów  $m/z$  30 oraz 46, identyfikowano z pojawieniem się CO<sub>2</sub> w fazie gazowej (**rysunek 35**). W układzie zawierającym 2,5% mas. Fe, wraz z początkiem efektu masowego obserwowano sygnały  $m/z$  jakie towarzyszą rozkładom AN oraz Fe-IDHA. Wynik wskazywał na przyspieszenie rozkładu obu składników mieszaniny. W około 240 °C widoczna była intensyfikacja rozkładu badanych próbek. Zmiany te prawdopodobnie wywoływane były powstawaniem tlenkowej pozostałości z rozkładu chelatu Fe-IDHA. Naya oraz Kogha, wskazują jednak, że obecność Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie wpływa na wartość  $T_{SD}$  mieszaniny Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z AN [257]. Badacze tłumaczą to brakiem wiązania NH<sub>3</sub> przez miejsca aktywne Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hipoteza wiązania ze zmniejszeniem temperatury  $T_{SD}$  na skutek wiązania NH<sub>3</sub> w układzie oraz zakwaszania próbki poprzez powstający w dysocjacji termicznej HNO<sub>3</sub> została wykluczona. Oluwoye i in. potwierdzili, że obecność Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie wpływa na katalizę rozkładu AN, a wartość  $E_a$  mieszaniny AN z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest stosunkowo stała i porównywalna do wartości rozkładu czystego AN [258]. Badacze wskazali jednak, że istotną rolę w rozkładzie AN w obecności związków Fe wykazują hydroksotlenki, które można przedstawić



**Rysunek 34.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-IDHA.



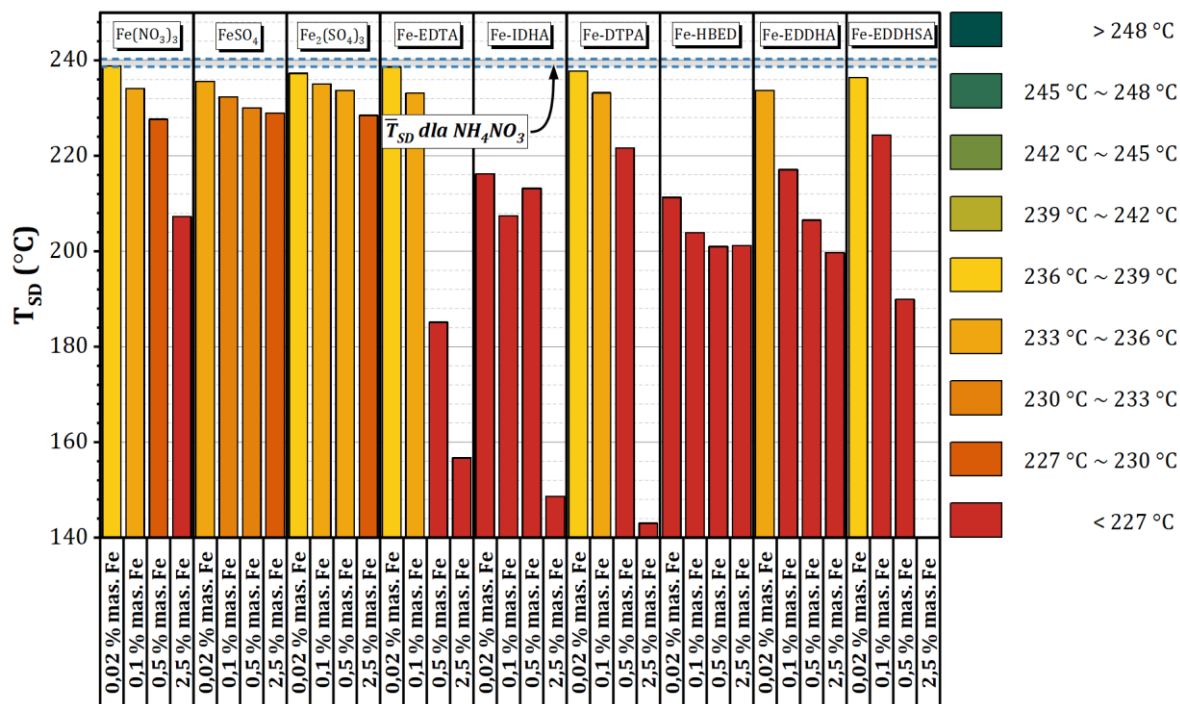
**Rysunek 35.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Fe-IDHA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.

wzorem sumarycznym  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Uważa się, że na ich powierzchni wiązany jest  $\text{NH}_3$ , a w podwyższonej temperaturze, w procesie desorpcji, uwalniany jest  $\text{N}_2$  oraz  $\text{H}_2$ . Występujący w początkowej fazie rozkładu, stosunkowo, jednostajny spadek masy próbki (w układzie 2,5% mas. Fe) sugeruje, że w układzie AN - Fe-IDHA dochodziło do interakcji związanych z reakcją akumulującego się  $\text{HNO}_3$  oraz  $\text{HNO}_2$  z materią organiczną, gdzie fazę gazową stanowiły m.in.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  oraz tlenki azotu. Etap ten powiązano z procesem deflagracji materiału. Po przekroczeniu pewnej temperatury związki mogące wiązać  $\text{NH}_3$  prawdopodobnie uległy przekształceniu do formy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (na co wskazywała barwa osadu, pozostałego w tyglu pomiarowym po zakończeniu analizy). Proces taki wskazywał również skład fazy gazowej, w której pojawiał się intensywny sygnał  $m/z$  44, który ze względu na brak korelacji z pikem  $m/z$  12 świadczył o zwiększonym wydzielaniu się  $\text{N}_2\text{O}$ , czyli głównego azotowego produktu gazowego rozkładu AN.



**Rysunek A42 i A43**, zamieszczone w aneksie – załącznik 1, przedstawiają przebieg rozkładów termicznych układów AN – Fe-DTPA. Otrzymywany kształt krzywych TG sugerował, że zmiany pomiędzy mechanizmami rozkładu próbki zachodziły gwałtownie, co szczególnie widoczne było na wykresach analiz układów zawierających 0,1 oraz 0,5% mas. Fe. Skład fazy gazowej był bardzo podobny do tego obserwowanego w układach AN – Fe-EDTA, ze względu na bardzo zbliżoną strukturę Fe-EDTA oraz Fe-DTPA. Próbką tego chelatu wykazywała stosunkowo wysoką stabilność termiczną, a jej właściwy rozkład obserwowano dopiero powyżej 342 °C. Ta stosunkowo stabilna cząsteczka chelatu powodowała jednak względnie wolniejszy rozkład mieszaniny z AN. Jednakże, pojawiające się nagłe spadki masy sugerowały, że wraz z akumulacją składników dekompozycji AN, implikowane były katalityczne ścieżki rozkładu AN. Podczas, których zamiast N<sub>2</sub>O, powstawały większe ilości NO oraz NO<sub>2</sub>. W przypadku układu 2,5% mas. Fe uzyskany wynik był bardzo zbliżony do tego obserwowanego w mieszaninach AN – Fe-IDHA. Potwierdziły to skoki intensywności sygnałów *m/z* 12, 18, 30, 44 oraz 46, które sugerowały interakcje pomiędzy łańcuchem węglowym, a HNO<sub>3</sub> lub HNO<sub>2</sub>. W badanym układzie brak wspólnego punktu, któremu można przypisać oddziaływania produktów rozkładu chelatu Fe-DTPA, wskazuje, że główne interakcje zachodzą pomiędzy łańcuchem węglowym a AN. W trakcie rozkładu mieszanin zawierających 0,02 oraz 0,1% mas. Fe uzyskano, porównywalne, względem nieorganicznych soli Fe, wartości  $\Delta H$ . Zachowany został stosunek  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$  dla wszystkich badanych układów AN z tym chelatem Fe. Wyniki sugerowały, że w trakcie analizy obserwowano raczej procesy spalania, deflagracji, niż samą detonację, mimo tego, że w mieszaninie zawierającej 2,5% mas. Fe występowała największą ilość wydzielonego ciepła wśród wszystkich badanych układów rozważanych w tej pracy.

Mieszaniny AN z chelatami Fe-HBED, Fe-EDDHA oraz Fe-EDDHA charakteryzowały się szczególnie niekorzystnym wynikiem, wskazującym na pogłębiający się efekt destabilizacji termicznej. Wyniki TG-DTA-MS przedstawiono na **rysunkach A44 – A49**, zawartych w aneksie – załącznik 1. Wartości T<sub>SD</sub> sukcesywnie ulegały zmniejszeniu wraz ze zwiększeniem udziału masowego wprowadzonych dodatków mikroelementowych. Dla układu AN – Fe-HBED, wartości T<sub>SD</sub> dla mieszanin zawierających 0,5 oraz 2,5% mas. Fe były porównywalne. W układach tych występowały natomiast znaczące różnice w dynamice zachodzącego rozkładu. W przypadku zastosowania Fe-HBED oraz Fe-EDDHA obserwowano silną intensyfikację procesu rozkładu, która charakteryzowała się drastycznie zwiększającym się stosunkiem  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$ . Wyniki te pozwoliły wnioskować, że w podwyższonej temperaturze AN utlenia strukturę chelatów zarówno w obrębie łańcucha alifatycznego, jak i części pierścieni aromatycznych, co skutkowało pojawieniem się tak silnych efektów egzotermicznych w stosunkowo krótkim czasie. Brakujący wynik analizy układu AN – Fe-EDDHA o zawartości 2,5% mas. Fe (pomimo zmniejszenia masy próbki 4-krotnie), był spowodowany „zrzcnięciem” przykrywki tygla (o masie około 100 mg), i wydostaniem się próbki poza tygiel pomiarowy. Niezależnie od ilości efektów przemian masowych, jakie obserwowano na krzywej TG, sygnały *m/z* wskazywały na dwuetapowy rozkład. Powyżej 200 °C, obserwowano zazwyczaj pierwsze maksima *m/z* (m. in. 18 oraz 46), które prawdopodobnie związane były z wydzielającą się H<sub>2</sub>O oraz łańcuchami węglowymi z ugrupowaniami -OH/-COOH, a także NO<sub>x</sub> (głównie NO<sub>2</sub>). Cząsteczki



Rysunek 36. Zestawienie wartości  $T_{SD}$  mieszanin AN – związki Fe.

te prawdopodobnie mogły inicjować wcześniejszą dekompozycję AN, a wraz ze wzrostem temperatury promować jego dalszy rodnikowy rozkład termiczny. Przedstawiona hipoteza jest jednak trudna do udowodnienia, szczególnie, że nie obserwuje się zależności pomiędzy proporcjonalną intensyfikacją sygnałów  $m/z$ , które mogłyby ją częściowo potwierdzić. Dodatkowym utrudnieniem jest fakt, że wraz ze wzrostem zawartości tych chelatów w mieszaninie z AN, rozkład przebiegał nieprzewidywalnie, a momentami wybuchowo.

Na **rysunku 36** przedstawiono wpływ udziału masowego żelaza na temperatury początkowe ( $T_{SD}$ ) rozkładów termicznych badanych układów AN – związki Fe.

**Tabela 28.** Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi żelazo.

UKŁAD	ZAW. Fe % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>			ΔH	ΔH <sub>FWHM</sub>	ΔH ΔH <sub>FWHM</sub>
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C				°C		°C			J/g AN		-	
AN - Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	51,2	-	125,7	168,4	238,8	308,0	69,2	287,5	-	-	1502,0	477,5	3,1
	0,1	51,1	-	125,7	167,9	234,1	308,2	74,1	246,1	290,2	-	1771,1	634,1	2,8
	0,5	51,1	87,6	125,7	165,4	227,6	306,7	79,1	232,5	289,4	306,9	1842,5	588,5	3,1
	2,5	51,6	-	126,5	-	207,3	306,4	99,1	237,8	285,3	305,8	2285,4	974,3	2,3
AN - FeSO <sub>4</sub>	0,02	51,2	-	125,5	168,3	235,6	301,2	65,6	285,9	-	-	1467,2	436,5	3,4
	0,1	51,7	-	125,7	168,2	232,3	299,1	66,8	281,7	-	-	1604,1	450,7	3,6
	0,5	51,5	-	126,0	167,1	230,0	299,8	69,8	284,0	-	-	1682,4	496,6	3,4
	2,5	39,1	84,7	126,0	167,7	228,9	305,5	76,6	282,9	300,5	-	784,3	564,7	1,4
AN - Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	51,4	-	125,5	168,2	237,3	303,2	65,9	280,4	-	-	1406,6	493,6	2,8
	0,1	51,2	-	125,6	168,0	235,0	301,0	66,0	284,6	-	-	1768,4	487,0	3,6
	0,5	51,1	-	125,6	166,7	233,7	301,2	67,5	280,7	-	-	1785,4	504,1	3,5
	2,5	51,0	82,4	126,0	156,5	228,4	301,3	72,9	281,1	301,6	-	1385,7	743,8	1,9
AN - Fe-EDTA	0,02	51,3	-	125,6	168,1	238,6	307,3	68,7	288,6	-	-	1399,7	455,6	3,1
	0,1	51,1	-	125,7	165,8	233,1	301,2	68,0	263,6	273,9	289,4	2293,2	718,7	3,2
	0,5	51,4	-	125,6	155,0	185,1	285,8	100,7	229,5	256,8	-	3448,2	1025,9	3,4
	2,5	51,4	-	125,7	-	156,7	278,0	121,3	183,4	243,9	-	5548,9	1234,1	4,5
AN - Fe-IDHA	0,02	51,6	-	125,4	167,6	216,2	305,8	89,6	279,6	51,6	-	1900,5	628,6	3,0
	0,1	51,6	-	124,5	162,6	207,4	303,4	96,0	236,1	287,5	-	3091,5	929,4	3,3
	0,5	51,3	-	125,6	-	213,2	269,9	56,7	241,1	-	-	2393,1	414,3	5,8
	2,5	51,5	-	94,4	-	148,6	253,3	104,7	248,5	-	-	5166,4	811,3	6,4

- nie występuje

**Tabela 28.** Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi żelazo.

UKŁAD	ZAW. Fe % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>			ΔH	ΔH <sub>FWHM</sub>	ΔH ΔH <sub>FWHM</sub>
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C				°C		°C			J/g AN		-	
AN – Fe-DTPA	0,02	50,9	-	125,7	167,6	237,7	305,1	67,4	287,4	-	-	1489,9	423,9	3,5
	0,1	51,2	-	125,8	164,5	233,2	304,4	71,2	252,2	271,0	291,3	1675,1	664,2	2,5
	0,5	51,1	84,5	125,9	159,7	221,6	286,6	65,0	235,5	272,6	-	2331,6	704,9	3,3
	2,5	51,6	-	125,8	164,5	143,0	266,6	123,6	176,3	243,2	-	6056,3	1254,6	4,8
AN – Fe-HBED	0,02	51,7	86,5	125,4	168,0	211,3	305,4	94,1	235,2	288,9	-	2653,9	943,3	2,8
	0,1	51,9	85,2	125,3	165,5	203,9	302,6	98,7	238,5	289,3	-	3918,9	946,2	4,1
	0,5	51,4	86,6	125,6	148,2	201,0	254,9	53,9	249,4	-	-	4297,4	501,6	8,6
	2,5	-	-	125,8	134,7	201,2	235,5	34,3	227,1	-	-	2655,2	56,2	47,2
AN – Fe-EDDHA	0,02	51,0	85,0	125,1	167,3	233,7	300,5	66,8	271,2	-	-	1501,7	628,9	2,4
	0,1	50,4	85,7	125,4	166,2	217,1	299,0	81,9	276,5	-	-	2093,6	737,9	2,8
	0,5	-	83,9	125,5	163,1	206,5	286,4	79,9	254,4	276,8	-	3267,9	609,3	5,4
	2,5	-	-	125,7	153,9	199,7	264,1	64,4	247,8	-	-	4689,3	54,6	85,9
AN – Fe-EDDHA	0,02	51,2	-	125,5	167,0	236,4	300,2	63,8	282,9	-	-	1979,9	595,7	3,3
	0,1	51,6	-	125,2	161,7	224,3	295,3	71,0	276,4	-	-	3481,6	1008,7	3,5
	0,5	51,5	-	124,8	-	189,9	283,1	93,2	236,3	257,7	273,6	3547,7	968,5	3,7
	2,5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

- nie występuje

X - brak oznaczenia

#### 4.5.5. Wnioski

Zastosowanie dodatków mikroelementowych w nawozach azotowych opartych na azotanie(V) amonu jest oczekiwanym przez przemysł nawozowy rozwiązaniem z uwagi na zawartość łatwo przyswajalnych form azotu i wspomagające rozwój i jakość roślin mikroelementy. Mikroelementy do nawozów azotowych można wprowadzać w postaci nieorganicznych soli lub chelatów. Niestety wprowadzenie w układ z azotanem(V) amonu innych związków chemicznych jest dużym wyzwaniem z uwagi na jej, uzależniony od warunków środowiskowych, samoczynny rozkład. Z doniesień literaturowych wynika, że korzystniejsze jest wprowadzanie mikroelementów w postaci schelatowanej, ale wprowadzamy wówczas do układu substancję organiczną. Przed opracowaniem formułacji nawozów mikroelementowych na bazie azotanu(V) amonu, z uwagi na bezpieczeństwo procesowe, konieczne jest wykonanie dodatkowych badań wpływu zarówno ilości wprowadzanego mikroelementu jak i formy, czyli chelatu mikroelementowego lub soli nieorganicznej.

Na podstawie przeprowadzonych prac naukowo-badawczych nad wpływem dodatków mikroelementowych na stabilność termiczną ich mieszanin z AN można oszacować bezpieczeństwo procesowe, analizując przebieg przemian masowych i energetycznych, dla założonych warunków układu. W badaniach zastosowano trzy rodzaje soli nieorganicznych: azotany(V), siarczany(VI) oraz węglany. W kompozycjach zastosowano chelaty mikroelementowe z ligandami: EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA oraz EDDHSA. Eksperymenty przeprowadzono dla mieszanin zawierających 0,02, 0,1, 0,5 lub 2,5% mas. pierwiastka mikroelementowego.

Wyniki analiz termicznych umożliwiły szczegółową ocenę badanego układu z AN poprzez następujące parametry: temperatury przemian fazowych, temperaturę początkową i końcową rozkładu termicznego, maksimum energetycznego rozkładu oraz ciepło rozkładu.

W badaniach stwierdzono, że kationy Zn, Mn, Cu i Fe w postaci soli, a także chelaty tych mikroelementów, nie wywołują istotnych zmian w przesunięciu i występowaniu przemian fazowych AN. Odchylenia w występowaniu przemian fazowych AN, zazwyczaj powodowane były wprowadzeniem wody, obecnej w stosowanym dodatku.

Wprowadzenie do mieszaniny z AN soli mikroelementowych może powodować powstawanie soli podwójnych. Sole podwójne z AN i wybranymi solami nieorganicznymi zwiększają stabilność termiczną mieszaniny, a korzystny efekt wzrasta wraz ze zwiększeniem udziału masowego dodatku mikroelementowego. Związki ulegające rozkładowi do jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  uznawane są za inertne względem AN i powinny spowalniać efektywny rozkład AN. Z badań wynika natomiast, że właściwość ta jest prawdziwa wyłącznie dla układów charakteryzujących się dużym udziałem masowym jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  względem AN w kompozycji. W bardzo małych ilościach (charakterystycznych dla badanych udziałów masowych) prowadził on do przyspieszenia zjawiska dekompozycji AN. Z analizy wyników TG-DTA-

MS można wnioskować, że powstawanie w trakcie rozkładu mieszaniny związków o właściwościach inhibitujących lub rozpraszających rozkład AN (np.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ) może powodować pozorną stabilizację termiczną rozkładu AN.

Podczas dekompozycji badanych soli nieorganicznych manganu powstaje  $\text{MnO}_2$ , który wykazuje silne działanie katalizujące rozkład AN. Pomimo, że temperatura początkowa rozkładu jest wyższa, niż dla czystego AN. Zastosowanie chelatów Mn, które ulegają rozkładowi do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , powodowało zanik charakterystycznego efektu katalitycznego obserwowanego, w przypadku wykorzystania soli nieorganicznych.

Związki Fe miały największy wpływ destabilizujący na dekompozycję AN spośród badanych dodatków mikroelementowych, niezależnie od formy zastosowanego związku mikroelementowego.  $\text{FeSO}_4$  oraz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  zmniejszyły wartość temperatury początkowej rozkładu termicznego AN, ale rozkład ten zachodził z mniejszą ilością generowanego ciepła. Dlatego uznano te związki za jednocześnie katalizatory i substancje inertne, rozpraszające efekt energetyczny rozkładu AN. Obserwowano również wpływ stopnia utlenienia żelaza, w soli mikroelementowej, na obniżenie temperatury początkowej rozkładu termicznego mieszaniny z AN.

W układach z badanymi chelatami Zn i Cu obserwuje się zmniejszenie efektu energetycznego związanego z topnieniem mieszaniny. W układach zawierających 2,5% mas. jonu mikroelementowego efekt ten był praktycznie niedostrzegalny na krzywej DTA. Dla analogicznych badań związków Fe wartość temperatury topnienia ulegała obniżeniu.

Chelaty mikroelementowe cynku i manganu, do zawartości 0,1% mas. Zn lub Mn w mieszaninie, nie wywołują istotnych zmian w charakterystyce rozkładu AN. Przy wyższych zawartościach, powyżej 0,5% mas. Zn lub Mn, obserwowano wpływ katalityczny dodatków na proces rozkładu AN.

Efekt katalityczny na rozkład AN mogą wywoływać powstające w wyniku rozkładu produkty, a także, w przypadku chelatów, utlenianie łańcucha węglowego. Utlenianie zarówno łańcucha i pierścienia węglowego przez AN prowadzi do wysoko energetycznego rozkładu skutkującego detonacją.

#### 4.6. BADANIE WPŁYWU DOLOMITU NA WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE ROZKŁADU MIESZANIN AZOTANU(V) AMONU Z DODATKAMI MIKROELEMENTOWYMI

Z uwagi na wyniki otrzymane w rozdziale 4.5 zdecydowano, że konieczne jest, ze względu na bezpieczeństwo procesowe, zastosowanie, w mieszaninach azotanu(V) amonu z mikroelementami, substancji obniżających efekt energetyczny rozkładu. Korzystając z doniesień literaturowych oraz z udziału we wcześniejszych pracach naukowo-badawczych dotyczących wytwarzania nawozów, w celu obniżenia zagrożenia związanego ze stosowaniem AN, w dalszych pracach nad realizacją tematu rozprawy doktorskiej zastosowano dolomit.

Badania wpływu dolomitu na właściwości termiczne rozkładu mieszanin zawierających AN, mikroelementy oraz dolomit, wykonano dla kompozycji symulujących skład nawozowej saletry amonowej lub saletrzaka. W badaniach, analogicznie jak w rozdziale 4.5, zastosowano jako dodatki mikroelementowe sole nieorganiczne (azotany(V), siarczany(VI) i węglany) oraz chelaty mikroelementowe (EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA i EDDHSA) cynku, manganu, miedzi i żelaza.

Uwzględniając wyniki dotychczasowych badań, w planowanych doświadczeniach, założono 0,2 i 1,0% mas. pierwiastka mikroelementowego w kompozycji. W układach odzwierciedlających skład saletry amonowej (M-AN) zakładano 92% mas. udziału azotanu(V) amonu, natomiast w układach odzwierciedlających skład saletrzaka (M-CAN) zakładano udział azotanu(V) amonu na poziomie 80% mas. Udział masowy dolomitu stanowił uzupełnienie badanej kompozycji.

W trakcie wykonywania eksperymentów porównywano wpływ założonych ilości dodatku mikroelementowego i dolomitu na przemiany fazowe oraz proces termicznego rozkładu AN. Odniesieniem były wyniki badań kompozycji AN-dolomit pozbawione dodatku mikroelementowego.

W opisie oraz dokumentacji badań wprowadzono oznakowanie „M” dla próbek kompozycji otrzymanych w procesie mieszania, przykładowo: M-AN, M-CAN, M-AN-Zn-EDTA itp.

#### 4.6.1. Wpływ dolomitu na przebieg dekompozycji termicznej azotanu(V) amonu

W **tabeli 29** zamieszczono wyniki badań termicznych TG-DTA mieszanin zawierających AN i dolomit. Zawarte w tej tabeli dane stanowiły wartości odniesienia dla kompozycji z mikroelementem. Próbki do badań „M” otrzymano przez roztarcie i homogenizację składników kompozycji.

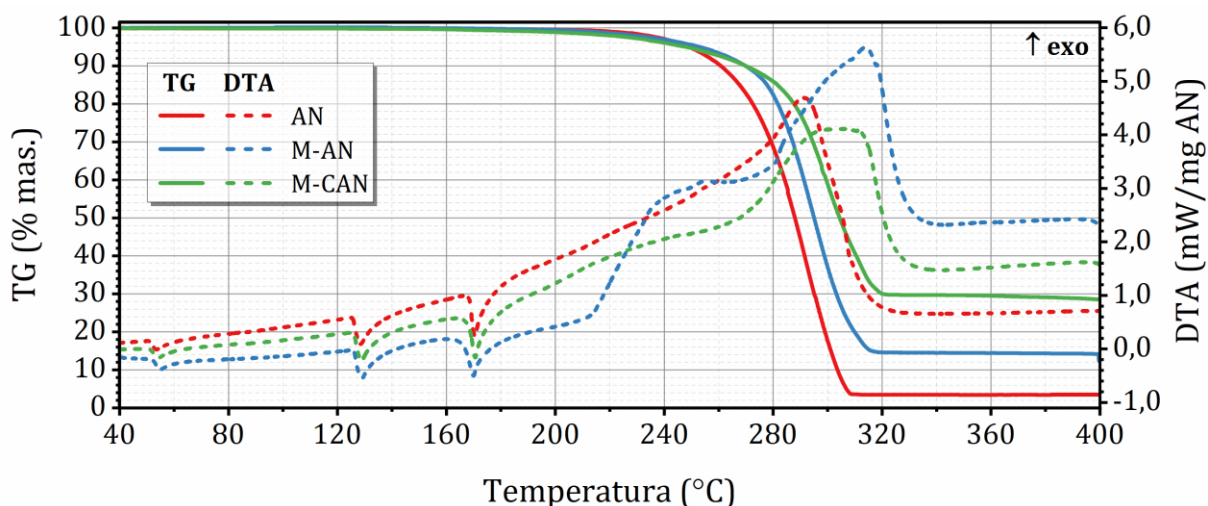
**Tabela 29.** Wyniki analizy TG-DTA azotanu(V) amonu oraz jego mieszanin z dolomit.

UKŁAD	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				$T_{SD}$	$T_{ED}$	$T_{EXO}$	$\Delta H$	$\Delta H_{FWHM}$	$\frac{\Delta H}{\Delta H_{FWHM}}$
	IV $\leftrightarrow$ II	III $\leftrightarrow$ II	II $\leftrightarrow$ I	TOPNIENIE						
	°C				°C			J/g AN		
AN*	51,4 $\pm 0,5$	-	125,6 $\pm 0,2$	168,5 $\pm 0,1$	239,5 $\pm 0,8$	308,7 $\pm 0,8$	290,6 $\pm 1,3$	1271 $\pm 85$	443 $\pm 39$	2,9 $\pm 0,1$
„SALETRA” M-AN	51,3	-	126,1	168,0	252,0	316,1	306,5	1147	457	2,5
„SALETRZAK” M-CAN	52,3	-	126,2	165,9	254,1	317,0	313,9	1048	368	2,8

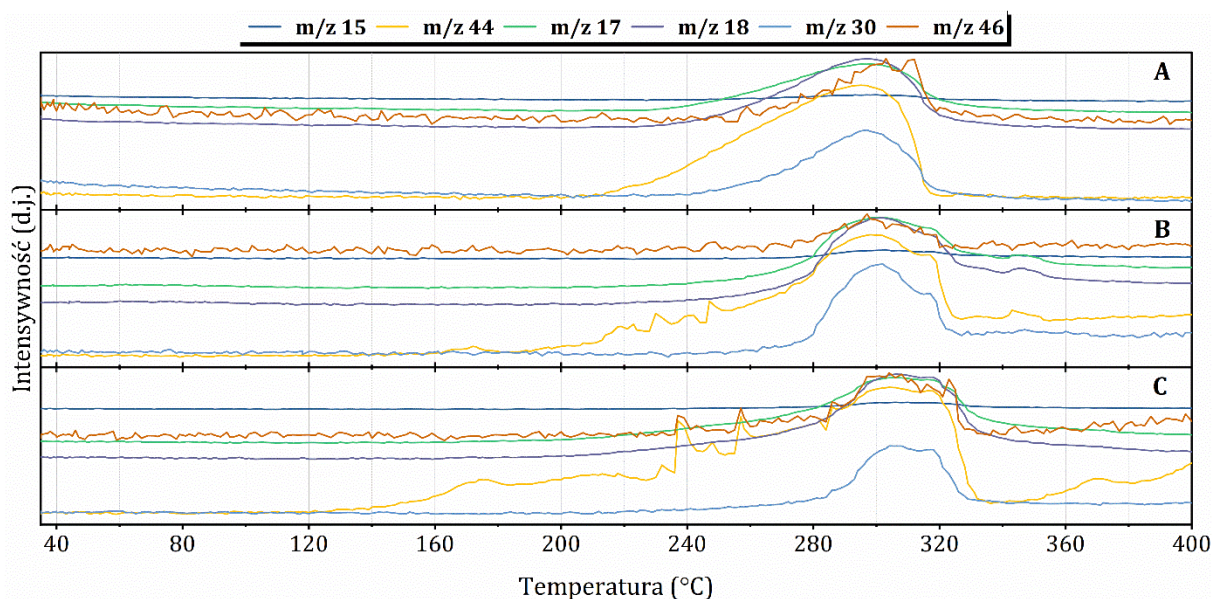
\* powtórzone dane zawarte w opisie rozdziału 4.4.1.1

- nie występuje

Charakterystyczne przemiany fazowe, występowały w temperaturach zbliżonych do wartości uzyskanych podczas analizy czystego AN. Porównanie wyników badań wskazuje na brak istotnego wpływu, udziału dolomitu w mieszaninie, na strukturę krystaliczną AN.



**Rysunek 37.** TG-DTA rozkładu termicznego AN, M-AN oraz M-CAN.



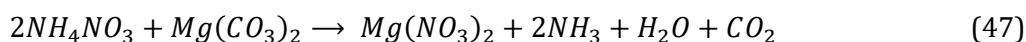
**Rysunek 38.** MS rozkładu termicznego AN oraz jego mieszanin z dolomit. A: AN; B: M-AN; C: M-CAN.

Wyraźne zmiany dotyczyły temperatur ( $T_{SD}$ ,  $T_{ED}$ ,  $T_{EXO}$ ) i ciepła ( $\Delta H$ ) opisujących przebieg dekompozycji. W porównaniu do rozkładu tylko AN, w obecności dolomitu obserwowano przesunięcie przemian procesu w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem udziału masowego dolomitu w mieszaninie. Zmniejszeniu ulegała ilość generowanego ciepła, która w układzie M-CAN wyniosła około 82% wartości rejestrowanej w trakcie analizy próbki AN. **Rysunek 37** przedstawia graficzne porównanie charakterystyk termicznych TG-DTA azotanu(V) amonu oraz, dwóch założonych, kompozycji azotanu(V) amonu z dolomit odpowiadających składowi saletry amonowej lub saletrzaka.

Rejestrowane sygnały  $m/z$  (**rysunek 38**) w trakcie analizy fazy gazowej wskazują na występowanie porównywalnych danych względem opisu zamieszczonego wraz z charakterystyką rozkładu AN z rozdziału 4.4.1.1. Różnicę stanowiło opóźnienie detekcji produktów gazowych rozkładu mieszanin wynikającą z faktu, że dekompozycję próbek obserwowano w wyższych temperaturach. Należy zaznaczyć, że rejestrowanego sygnału  $m/z$  44



nie można identyfikować wyłącznie z  $N_2O$ . W trakcie ogrzewania AN z dolomitem, należy uwzględnić reakcje jakie zachodzą pomiędzy tymi związkami. Zgodnie z wcześniejszym zapisem reakcji (29) z rozdziału 2.3.5.2 należy uzupełnić ją o możliwą, częściową reakcję AN z węglanem magnezu, zgodnie z równaniem (47).

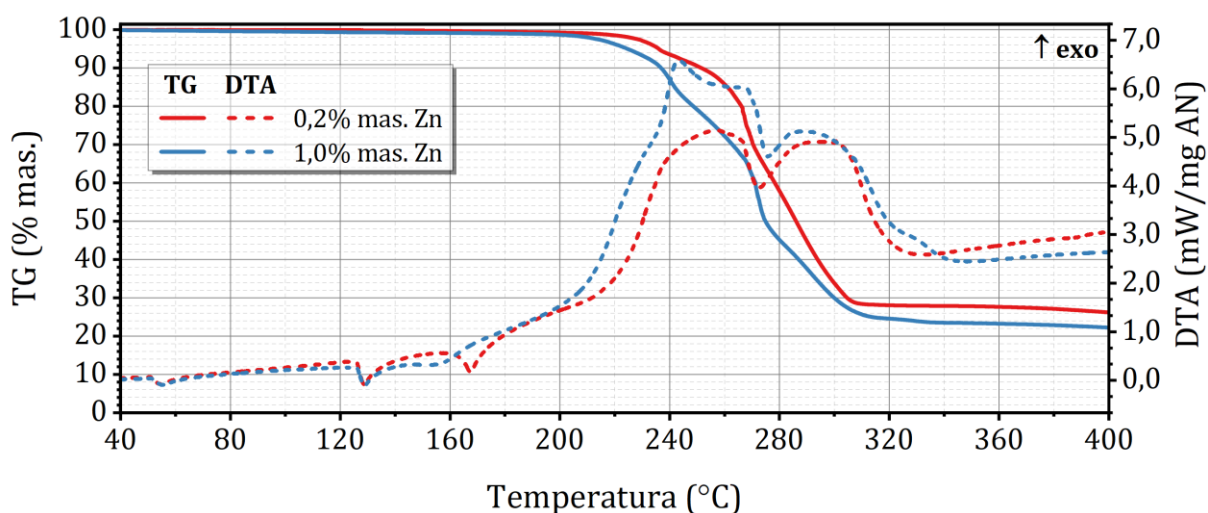


Pojawienie się sygnału  $m/z$  44, w układzie M-AN w 160 °C oraz w układzie M-CAN w 140 °C, nie wiązało się ze wzrostem sygnałów  $m/z$  30 oraz 46. Intensywność sygnału  $m/z$  44, w tak niskich temperaturach, była wynikiem zachodzących reakcji pomiędzy składnikami kompozycji, skutkiem czego w fazie gazowej rejestrowano pojawienie się  $CO_2$ . Podobne intensywności sygnałów  $m/z$  30, 44 oraz 46 w trakcie głównego rozkładu egzotermicznego AN były na zbliżonych poziomach względem tych obserwowanych podczas samodzielnego rozkładu termicznego AN. W układzie M-CAN sygnał endotermiczny w okolicach 395 °C związany był z reakcją topnienia i dekompozycji powstałego w reakcji (47)  $Mg(NO_3)_2$ . Wyniki te pozwoliły potwierdzić tezę, że dolomit w układzie z AN skutecznie hamuje reakcje termicznego rozkładu AN.

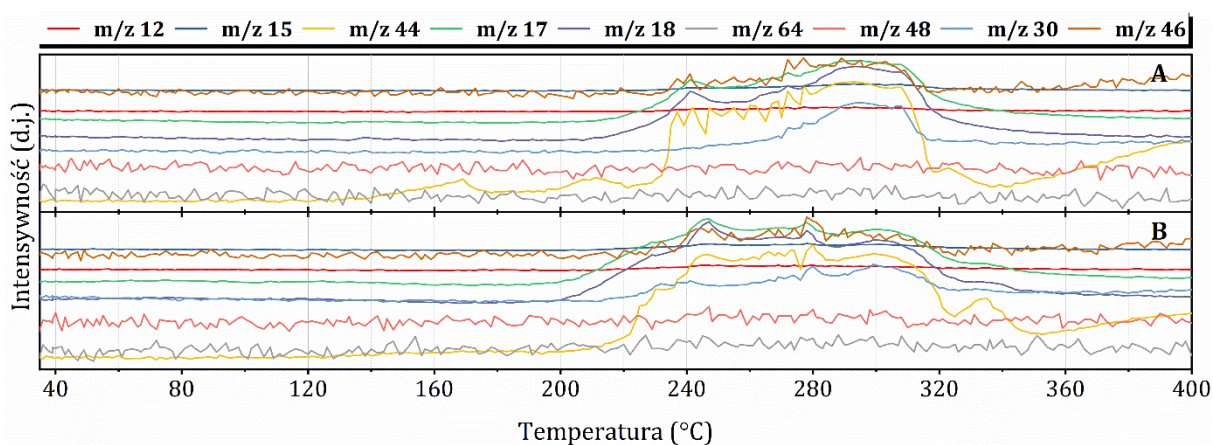
#### 4.6.2. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związki Zn – dolomit

Wyniki analiz TG-DTA oraz charakterystyka MS układów typu M-AN oraz M-CAN ze związkami zawierającymi  $Zn^{2+}$  w postaci soli nieorganicznych przedstawiono w aneksie (**rysunki A50 – A61**, zamieszczone w aneksie – załącznik 1). Natomiast mieszaniny, w których zastosowano chelaty Zn-EDTA lub Zn-IDHA zaprezentowano na **rysunkach 39 – 46**.

Mieszaniny AN – związki Zn – dolomit, podobnie jak miało to miejsce w przypadku układów AN – związki Zn (rozdział 4.5.1), wykazywały zbliżony wpływ na przemiany fazowe AN. Podobne były również charakterystyki temperaturowe, w tym obniżona temperatura przemiany VI ↔ II w układach z  $ZnSO_4$ , pojawiająca się przemiana III ↔ II w układach z  $ZnSO_4$ , a także obniżenie temperatury topnienia mieszanin z  $Zn(NO_3)_2$ , Zn-EDTA oraz Zn-IDHA wraz ze wzrostem wprowadzonego związku mikroelementowego. Dodanie dolomitu do układów AN – nieorganiczne związki Zn powodowało wyraźne przesunięcie początkowej temperatury rozkładu ( $T_{SD}$ ) w kierunku wyższych wartości. W kompozycjach typu M-CAN, wartość  $T_{SD}$  dla próbek zawierających  $Zn(NO_3)_2$  oraz  $ZnSO_4$  była wyższa dla układów zawierających 1,0% mas. Zn. Natomiast, w kompozycjach typu M-AN wprowadzenie większej ilości dodatku mikroelementowego skutkowało wyraźnym zmniejszeniem parametru  $T_{SD}$ . Zaobserwowano obniżone wartości  $\Delta H$  w porównaniu do wyników uzyskanych dla układów AN – nieorganiczne związki Zn, bez dolomitu. Natomiast, ilość wydzielonej energii w postaci ciepła dla badanych układów była nieznacznie wyższa, niż ta dla próbek odniesienia (M-AN lub M-CAN). Efekty te można tłumaczyć niewystarczającą, dla skutecznej inhibicji, ilością dolomitu. Wartość końcowej temperatury rozkładu ( $T_{ED}$ ) badanych układów zawierała się w granicach około 315 – 325 °C. Wyniki te są zbliżone do wartości jakimi charakteryzowały się układy zawierające



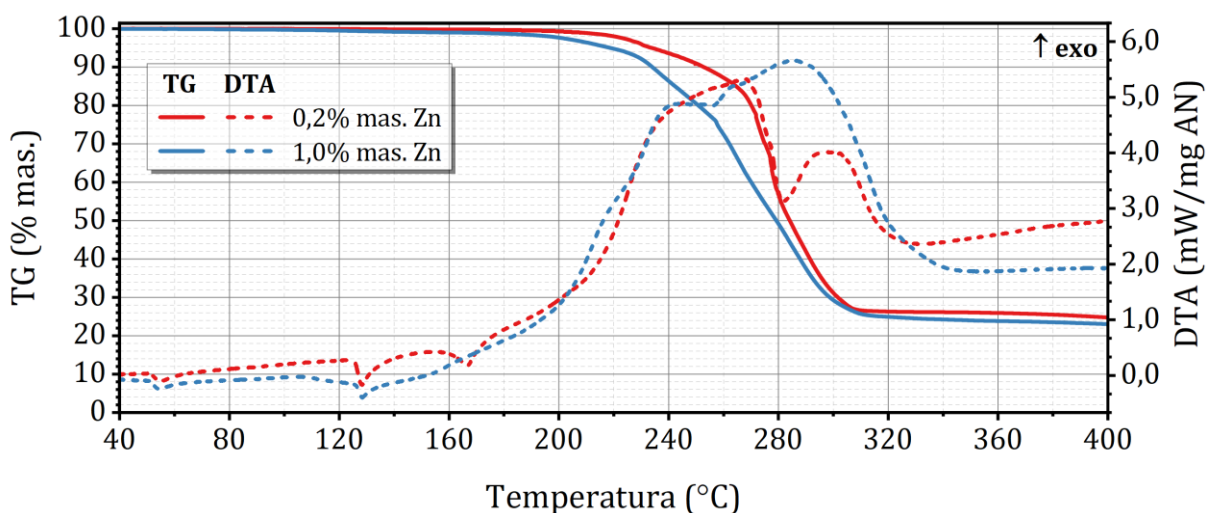
Rysunek 39. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-EDTA.



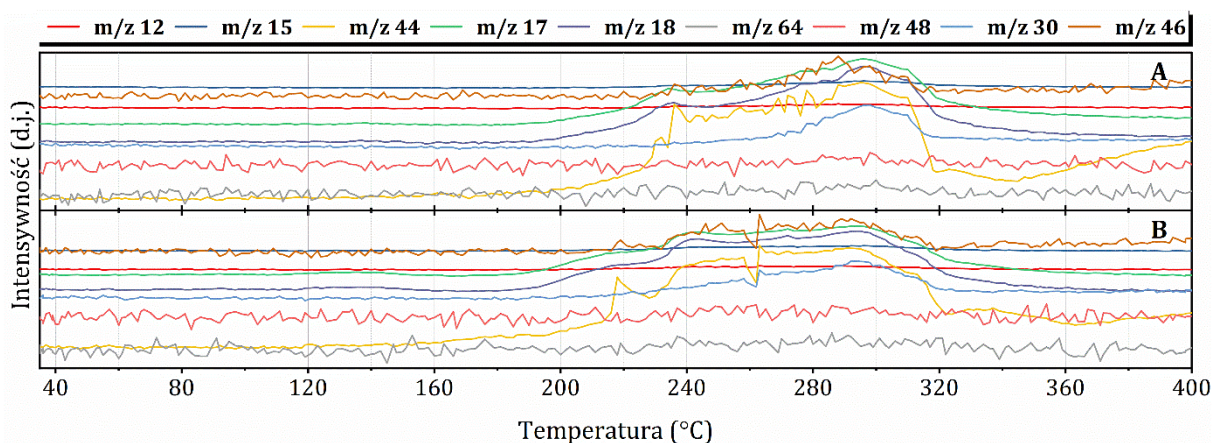
Rysunek 40. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-EDTA. A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.

0,5 oraz 2,5% mas. Zn (4.5.1). Wpływ wprowadzonego dolomitu powodował podwyższenie temperatury rozpoczęcia właściwego rozkładu AN (efekt spowalniający) oraz rozproszenie nadmiaru wydzielanej się wówczas energii. Z analizy fazy gazowej wynika, że charakterystyka intensywności  $m/z$ , jest podobna do tej opisanej w rozdziale 4.5.1. Różnicę stanowi wyłącznie sygnał  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2$ ), którego charakterystyka odzwierciedla reaktywność pomiędzy składnikami badanych kompozycji.

Przy zastosowaniu chelatów Zn-EDTA lub Zn-IDHA zaobserwowano obniżenie wartości  $T_{SD}$ . Wzrastała jednak wartości  $T_{ED}$  względem kompozycji niezawierających dolomit (4.5.1). Powodowało to „rozciągnięcie” procesu dekompozycji próbki, rozkład był mniej gwałtowny, a wartość stosunku  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$  ulegała zmniejszeniu. W układach zawierających 0,2% mas. Zn stosunek ten był niższy dla kompozycji AN-sole nieorganiczne Zn-dolomit, mimo tego, że ilość wydzielonej w trakcie rozkładu energii była większa. W fazie gazowej obserwowano sygnały  $m/z$ , które wcześniej występowały w układach AN – Zn-EDTA lub AN – Zn-IDHA. Towarzyszący, od około 160 °C, sygnał  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2$ ) odpowiadał zarówno, reakcji pomiędzy AN, a dolomitem, jak i w wyższych temperaturach powiązany

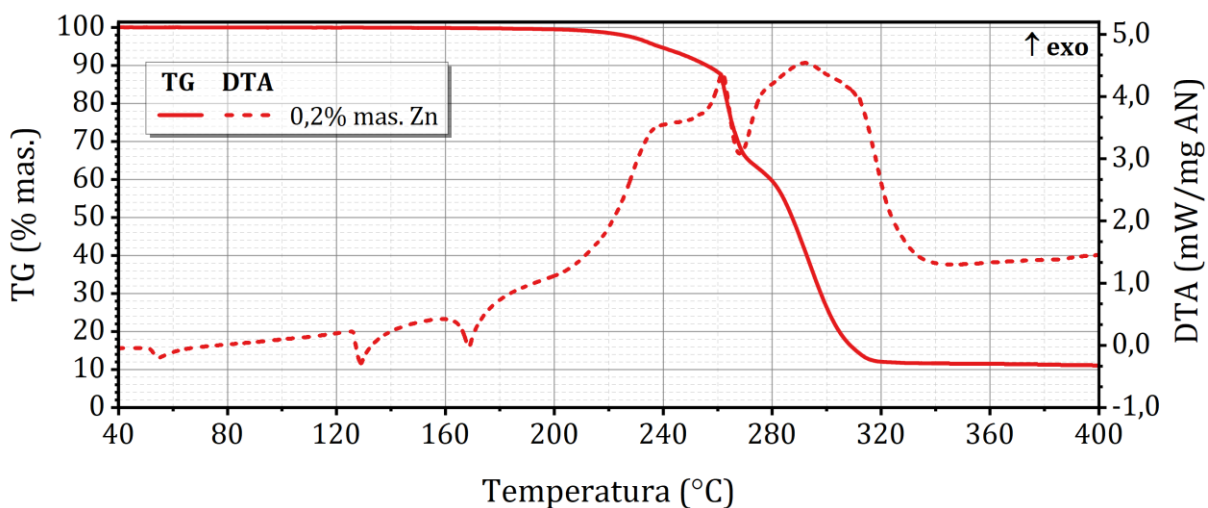


Rysunek 42. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-IDHA.

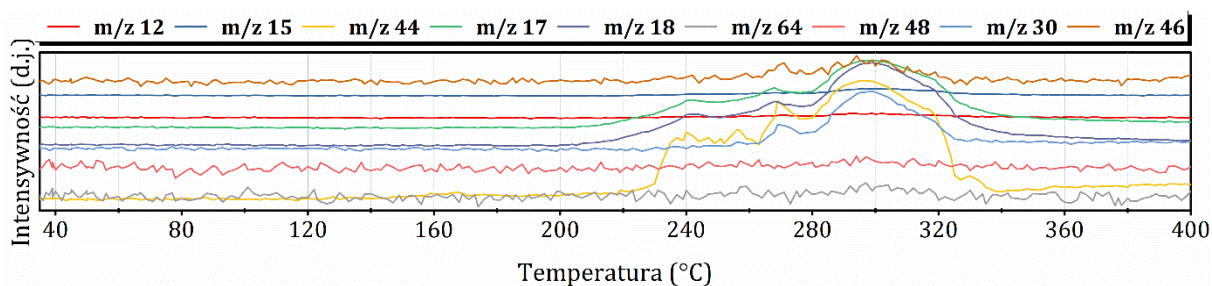


Rysunek 41. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-IDHA. A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.

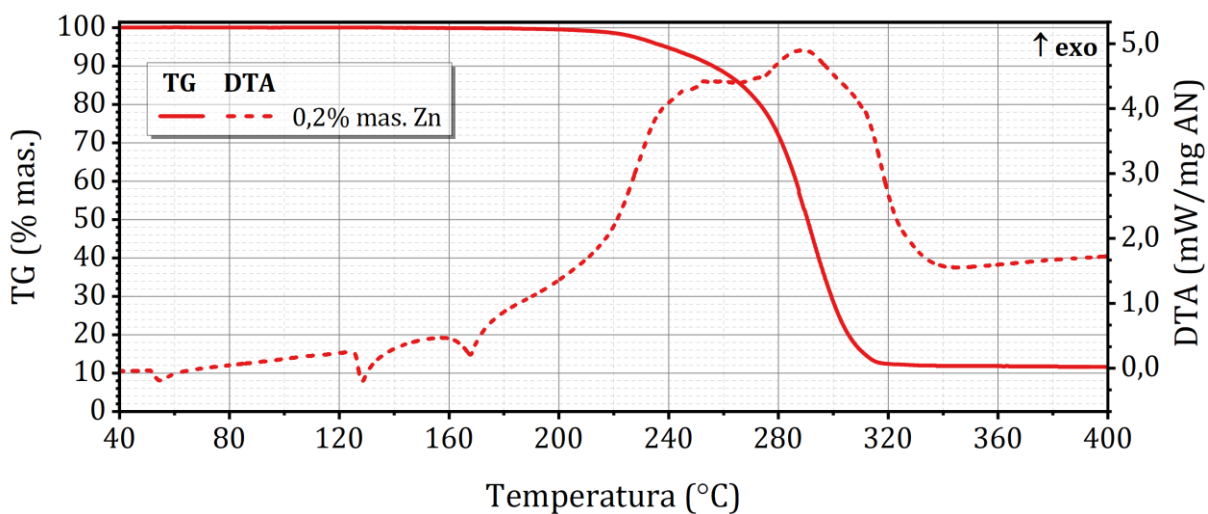
był z rozkładającymi się strukturami organicznymi. Wzrost intensywności sygnałów  $m/z$  30 oraz 46, z którymi wiązano początek dekompozycji AN, obserwowano powyżej 240 °C. Niższa wartość  $T_{SD}$  była spowodowana nakładaniem się efektów reakcji AN i dolomitu oraz reakcji rozkładu AN – Zn-EDTA lub AN – Zn-IDHA. Właściwy rozkład AN zachodzi w wyższej temperaturze, co widoczne były również na krzywej TG. W układach zawierających 0,2% mas. Zn wystąpiło delikatne spowolnienie procesu rozkładu po utracie pierwszych 4 – 6% masy badanej próbki. Ze względu na niską zawartości całkowitą Zn w chelatach Zn-EDTA oraz Zn-IDHA nie było możliwe otrzymanie kompozycji zawierających 1,0% mas. Zn w mieszaninach odzwierciedlających skład saletry amonowej (M-AN). W wariacie symulującym skład saletrzaka (M-CAN) otrzymanie tego typu kompozycji było możliwe. Mimo zastosowania stabilizatora, w postaci dolomitu, w rozkładzie



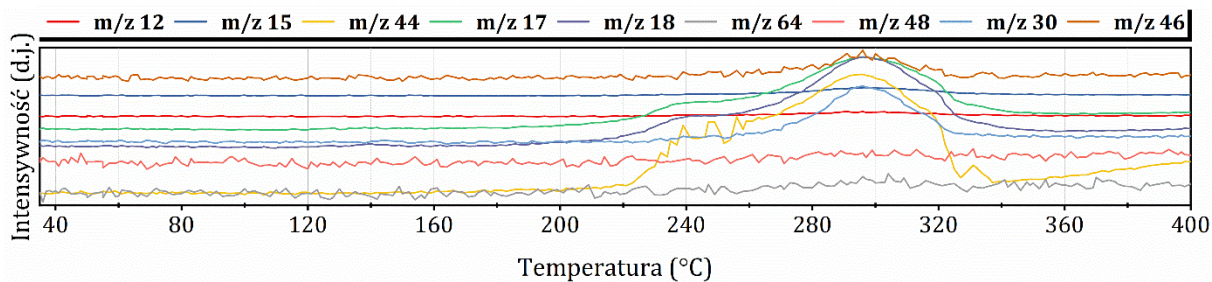
Rysunek 43. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-EDTA.



Rysunek 44. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-EDTA.



Rysunek 45. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-IDHA.



Rysunek 46. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-IDHA.

kompozycji M-CAN, zawierających 1,0% mas. Zn, trudno zaobserwować jego korzystny wpływ na proces dekompozycji próbki. Z charakterystyk termicznych mieszanin nie można dokonać jednoznacznego rozdzielenia etapów przypisanych do rozkładu materii organicznej i rozkładu AN.

Zestawienie danych liczbowych z analiz termicznych przedstawiono poniżej w **tabeli 30**.

Tabela 30. Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związku cynku - dolomit.

UKŁAD	ZAW. Zn % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>			ΔH J/g AN	ΔH <sub>FWHM</sub>	$\frac{\Delta H}{\Delta H_{FWHM}}$ -
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C							°C					
M-AN	0,2	51,6	-	126,0	166,6	254,5	317,9	63,4	297,3	312,1	-	1414,4	490,2	2,9
- Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	51,7	-	126,1	158,6	249,1	323,4	74,3	291,0	319,6	-	1312,9	551,7	2,4
M-CAN	0,2	51,4	-	125,9	164,5	253,8	320,9	67,1	312,5	-	-	1323,5	503,0	2,6
- Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	51,2	88,1	126,0	156,4	255,7	327,4	71,7	312,8	-	-	1072,9	392,0	2,7
M-AN	0,2	51,5	-	126,0	168,5	253,0	323,4	70,4	313,1	-	-	1474,5	528,3	2,8
- ZnSO <sub>4</sub>	1,0	43,4	86,5	126,1	168,7	239,2	323,3	84,1	291,7	-	-	1384,1	595,6	2,3
M-CAN	0,2	52,2	-	125,8	167,8	253,8	321,0	67,2	312,9	-	-	905,8	383,6	2,4
- ZnSO <sub>4</sub>	1,0	45,6	86,3	126,0	167,9	257,1	325,0	67,9	312,8	-	-	1184,9	422,4	2,8
M-AN	0,2	51,9	-	126,0	167,8	253,6	317,4	63,8	298,4	312,2	-	1294,5	463,7	2,8
- [ZnCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1,0	51,3	-	125,7	165,0	248,9	323,5	74,6	304,8	320,8	-	1202,5	473,5	2,5
M-CAN	0,2	51,7	-	126,0	165,5	254,5	320,3	65,8	312,3	-	-	1289,0	389,2	3,3
- [ZnCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1,0	51,5	-	125,5	163,9	253,0	323,1	70,1	311,8	-	-	934,1	403,2	2,3
M-AN	0,2	51,6	-	126,2	164,5	230,5	316,7	86,2	261,7	292,3	-	1733,1	739,2	2,3
- Zn-EDTA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,2	-	126,1	162,8	226,3	310,4	84,1	257,2	294,1	-	2011,4	908,1	2,2
- Zn-EDTA	1,0	51,8	-	126,2	-	216,3	311,4	95,1	243,3	268,5	289,2	3119,1	922,1	3,4
M-AN	0,2	51,6	-	125,9	161,3	230,9	316,2	85,3	288,8	-	-	1814,5	805,3	2,3
- Zn-IDHA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,6	-	125,7	159,3	226,4	307,6	81,2	268,3	297,5	-	1371,9	839,2	1,6
- Zn-IDHA	1,0	51,4	-	125,0	-	216,9	311,8	94,9	244,1	284,6	-	2771,7	924,8	3,0

- nie występuje

X - brak oznaczenia

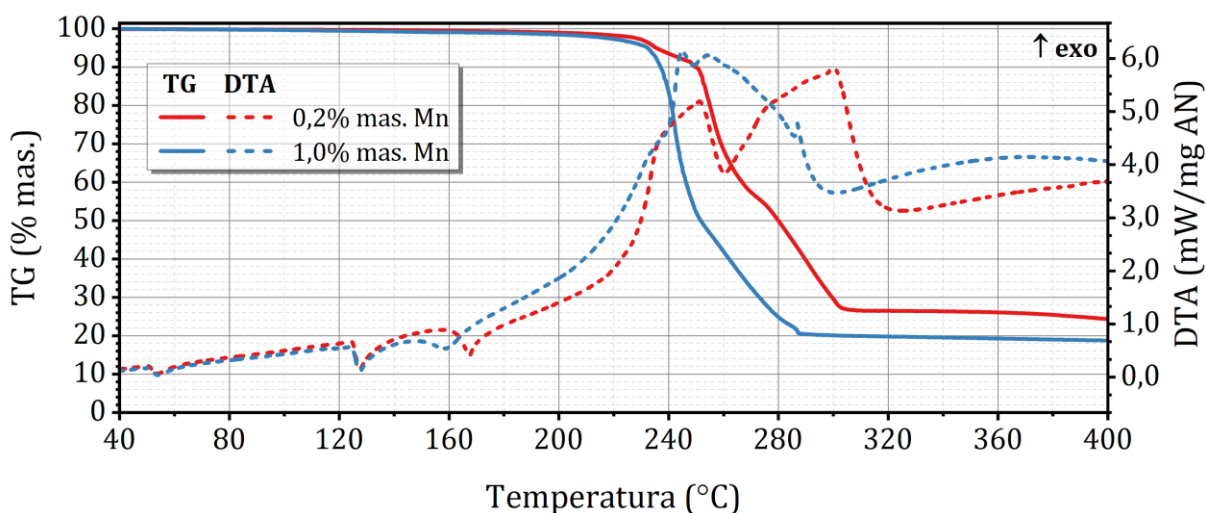
#### 4.6.3. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związku Mn(II) – dolomit

Wyniki analiz TG-DTA oraz charakterystyka MS układów typu M-AN oraz M-CAN z nieorganicznymi solami manganu(II) przedstawiono w aneksie (**rysunki A62 – A73, zamieszczone w aneksie – załącznik 1**). Natomiast mieszaniny, w których zastosowano chelaty Mn-EDTA lub Mn-IDHA przedstawiono na **rysunkach 47 – 54**.

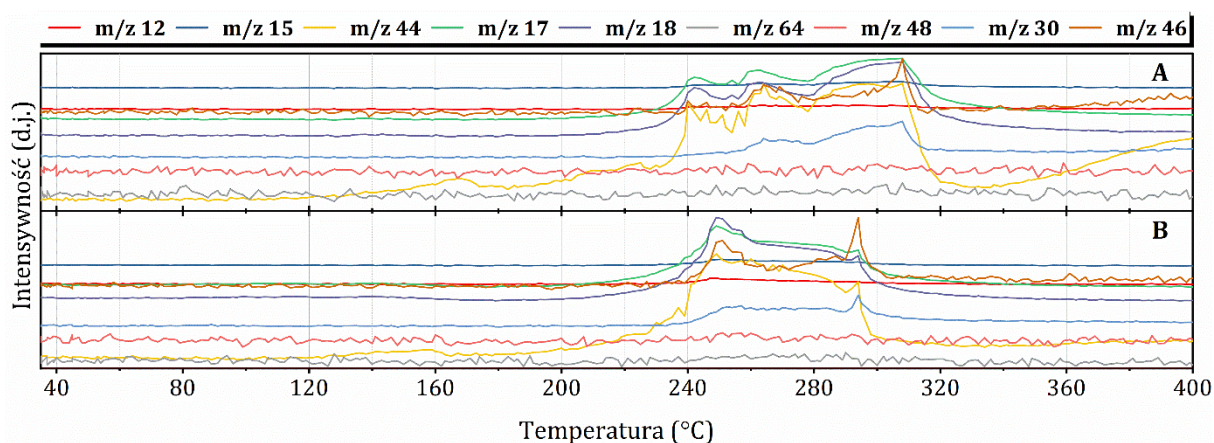
Badania w układach trójskładnikowych AN – związku Mn(II) – dolomit nie wykazały istotnych zmian w charakterystyce przemian fazowych AN. Zachowane zostały typowe wartości temperatur ich występowania. Zaobserwowano zmniejszające się wartości temperatur topnienia układów wraz ze wzrostem ilości stosowanego dodatku mikroelementowego, szczególnie w układach Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn-EDTA oraz Mn-IDHA. Podobne efekty występowały w przypadku układów dwuskładnikowych AN – związku Mn(II).

W mieszaninach AN-dolomit z solami nieorganicznymi manganu(II) wartość T<sub>SD</sub> była porównywalna z wynikami uzyskanymi dla próbek odniesienia (**tabela 29**) i oscylowała w granicach 252,2 – 254,9 °C. Wyjątek stanowiły mieszaniny z MnSO<sub>4</sub> i MnCO<sub>3</sub>, które ze względu na reaktywność z AN (opis w 4.5.2), w układach zawierających 1,0% mas. Mn, charakteryzowały się obniżeniem wartości T<sub>SD</sub>. W przypadku kompozycji MnSO<sub>4</sub> dodatek dolomitu stabilizuje rozkład mieszaniny, ponieważ wartość T<sub>SD</sub> jest nadal większa w porównaniu do wyników w układach dwuskładnikowych. Natomiast, w kompozycji z MnCO<sub>3</sub> zmniejszona wartość T<sub>SD</sub>, skorelowana z 8% ubytkiem masy oraz ekstremum w około 240 °C, sugeruje, że dolomit nie stabilizował rozkładu tej mieszaniny. Krzywe DTA posiadały zbliżone kształty względem obserwowanych w rozdziale 4.5.2. Szczególne podobieństwo związane było z pojawiającym się silnym efektem egzotermicznym, który w układach z dolomitem występowały w zakresie około 305 – 315 °C. Ilość wydzielonego ciepła była porównywalna z wartościami odniesienia (**tabela 29**). W kompozycjach zawierających 1,0% mas. Mn, niższa wartość ΔH skorelowana była ze znacznym wzrostem stosunku ΔH/ΔH<sub>FWHM</sub>, co świadczy o wyraźnej destabilizacji procesu dekompozycji mieszanin. Skład fazy gazowej sugerował powstawanie charakterystycznych produktów rozkładów obserwowanych w układach dwuskładnikowych AN – związku Mn(II). Odstępstwo stanowi charakterystyka sygnału m/z 44 (CO<sub>2</sub>), która jednoznacznie wskazuje na reakcje dolomitu ze składnikami mieszanin już od około 160 °C.

Zastosowanie chelatów Mn-EDTA lub Mn-IDHA w trójskładnikowych kompozycjach z AN i dolomitem powodowało obniżenie stabilności termicznej względem materiałów referencyjnych. Główny, niekorzystny aspekt związany był z obniżoną początkową temperaturą (T<sub>SD</sub>) rozkładu mieszanin. Oddziaływania jakie zachodziły pomiędzy składnikami kompozycji były na tyle silne, że obecny w układzie dolomit nie powodował podwyższenia początkowej temperatury dekompozycji mieszanin. W układach typu M-AN zawierających 0,2% mas. Mn zarówno w przypadku zastosowania Mn-EDTA lub Mn-IDHA obserwowano około 1,2 – 1,8-krotny wzrost wydzielonego całkowitego ciepła w porównaniu



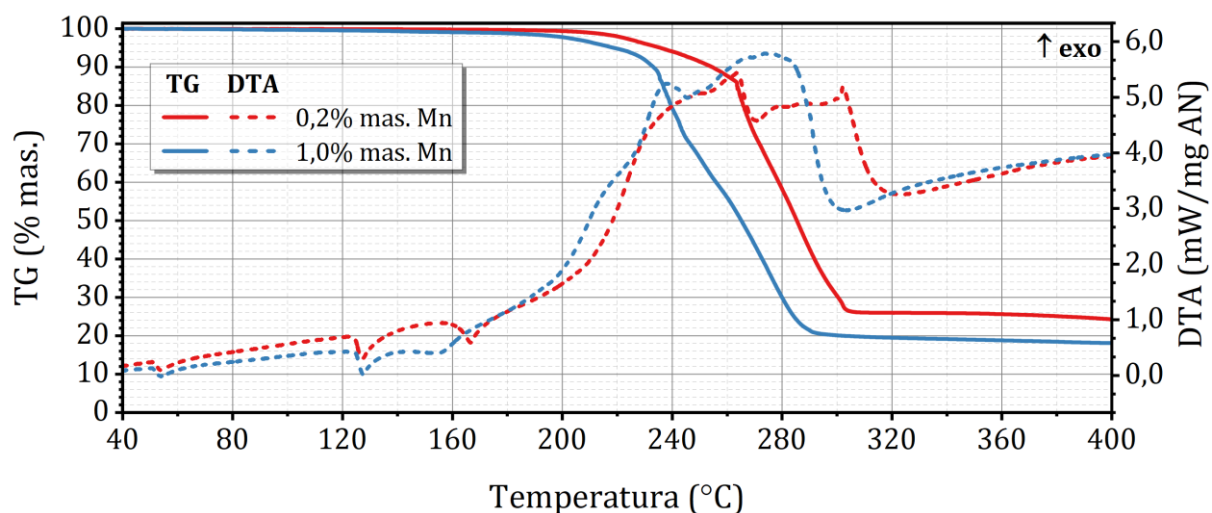
**Rysunek 47.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-EDTA.



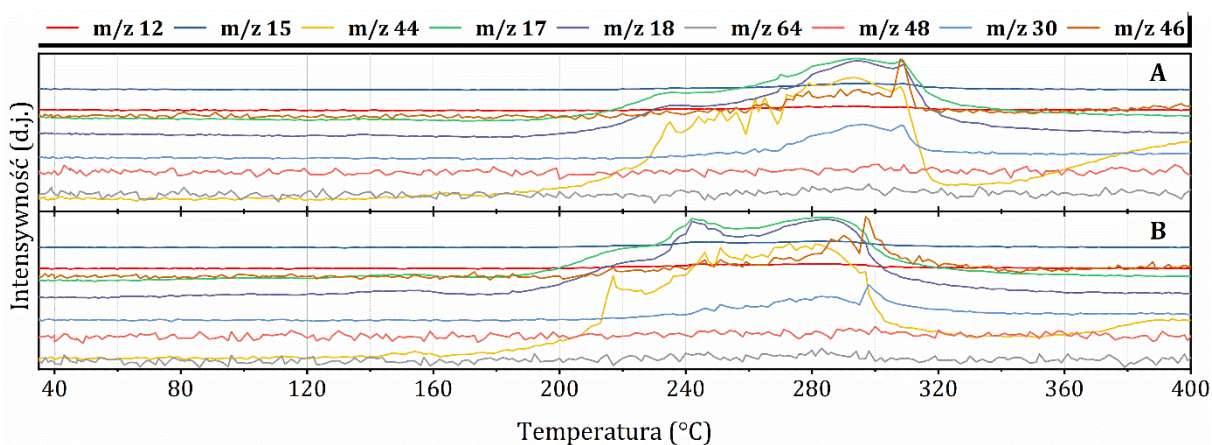
**Rysunek 48.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-EDTA. A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.

do dwuskładnikowych układów zawierających 0,02 – 0,5% mas. Mn. W przypadku układów o składzie M-CAN, porównywalną wartość  $\Delta H$  stwierdzono przy zastosowaniu Mn-EDTA. Gdy użyto Mn-IDHA ilość wydzielonej energii była nieznacznie niższa. Wartości  $\Delta H$ , a także liczba ekstremów egzotermicznych sugerujących gwałtowność procesu dekompozycji nie została potwierdzona stosunkiem  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$ . W układzie typu M-CAN, zawierającym 0,2% mas. Mn z Mn-IDHA, stosunek ten wynosił zaledwie 1,3. Spowodowane to jest prawdopodobnie rozszerzeniem przedziału temperaturowego w jakim obserwowany był rozkład termiczny. Energia w postaci ciepła, pomimo jej wzrostu, była skuteczniej rozpraszana w układzie. W trakcie rozkładu termicznego obserwowano typowy skład fazy gazowej, jaki występował w przypadku układów dwuskładnikowych, AN – chelaty Mn. Pojawiający się sygnał  $m/z$  44, nieskorelowany z pozostałymi sygnałami, sugerował, że w zakresie 160 – 200 °C zachodziły głównie reakcje z dolomitem, w trakcie których powstawał  $CO_2$ . Intensywność tego sygnału w układzie z Mn-EDTA była większa, niż w kompozycji zawierającej Mn-IDHA. Uzyskane krzywe z analizy MS pozwalają sądzić, że proces rozkładu badanych próbek zachodził w dwóch odrębnych etapach. Pierwszy z nich był prawdopodobnie wynikiem katalitycznego rozkładu AN wywołanego przez





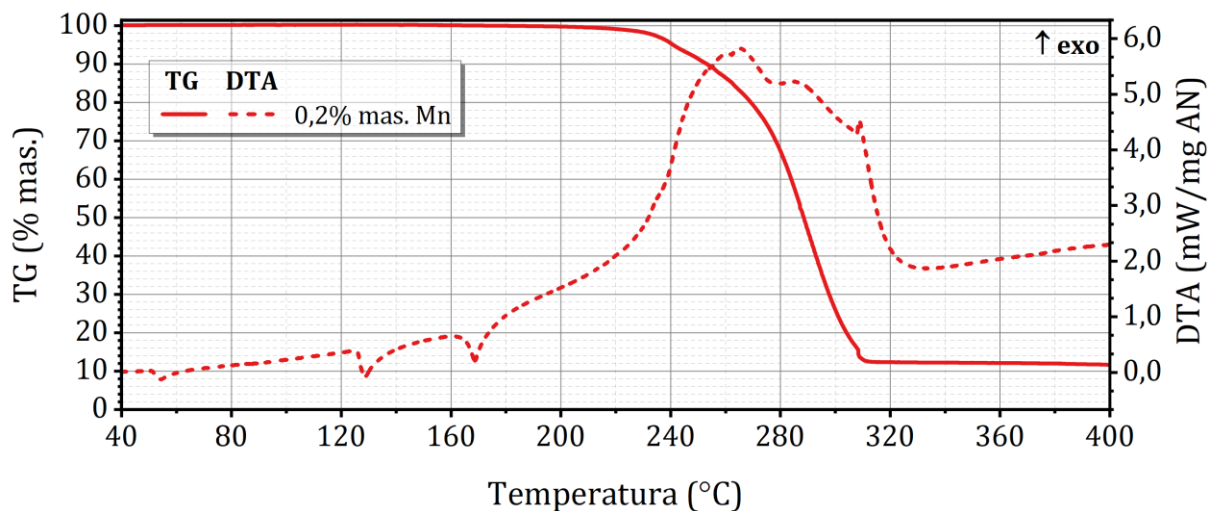
Rysunek 49. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-IDHA.



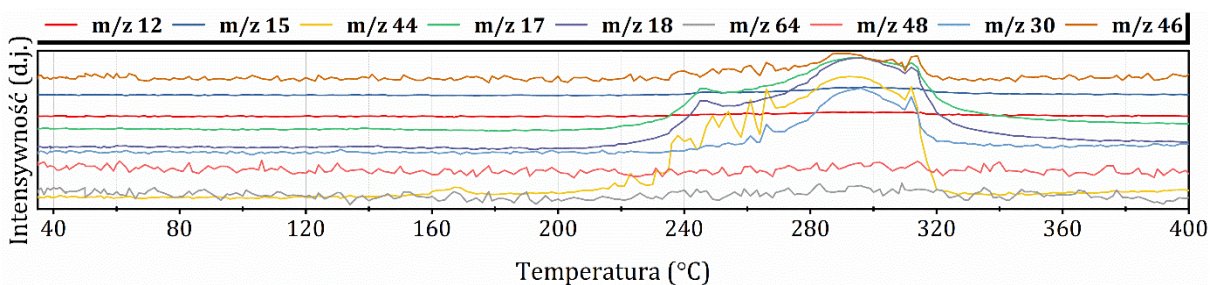
Rysunek 50. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-IDHA. A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.

obecną w próbce materię organiczną. Drugi, prawdopodobnie, powiązany był z powstającym  $Mn_2O_3$  z rozkładu chelatu. Podobnie jak miało to miejsce w układach AN – chelat Mn-EDTA lub Mn-IDHA, zakończenie procesu rozkładu było wyraźnie gwałtowniejsze, zarówno w kontekście nagłego ubytku masy na krzywej TG, jak i pojawiającego się ostrego i wąskiego pików na krzywej DTA oraz charakterystykach  $m/z$  analizy MS. W rozdziale 4.5.2 wzrost własności katalitycznych  $Mn_2O_3$ , tłumaczony jest możliwością rozwinięcia powierzchni, na której mogą akumulować się produkty rozkładu AN. W przypadku zastosowania dolomitu, należy uwzględnić, że materiał ten znacznie zwiększa powierzchnię właściwą pozostałości obecnej w tyglu pomiarowym. Z tego względu, obecny w próbce,  $Mn_2O_3$  efektywniej katalizował proces dekompozycji AN i jego produktów rozkładu. Gwałtowniejszy przebieg reakcji występujący w układach Mn-EDTA względem kompozycji z Mn-IDHA można tłumaczyć mniejszym udziałem dolomitu w tych mieszaninach. W efekcie obniżeniu mogła ulec zdolność katalityczna  $Mn_2O_3$ , która jest uzależniona od powierzchni właściwej nośnika – w tym przypadku dolomitu.

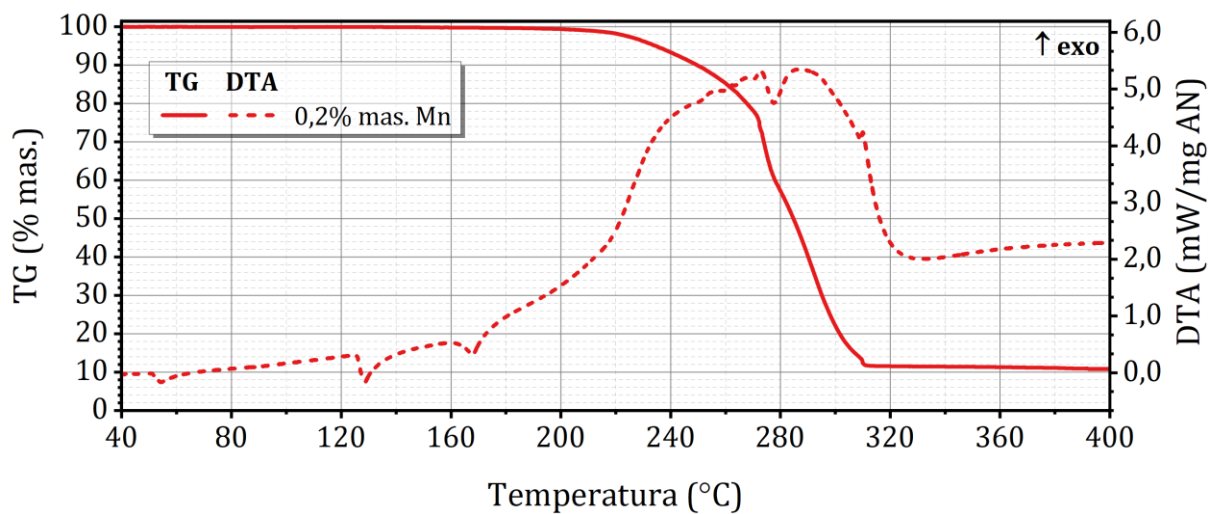
Zbiór wyników liczbowych dotyczących obserwowanych parametrów termicznych zestawiono w tabeli 31.



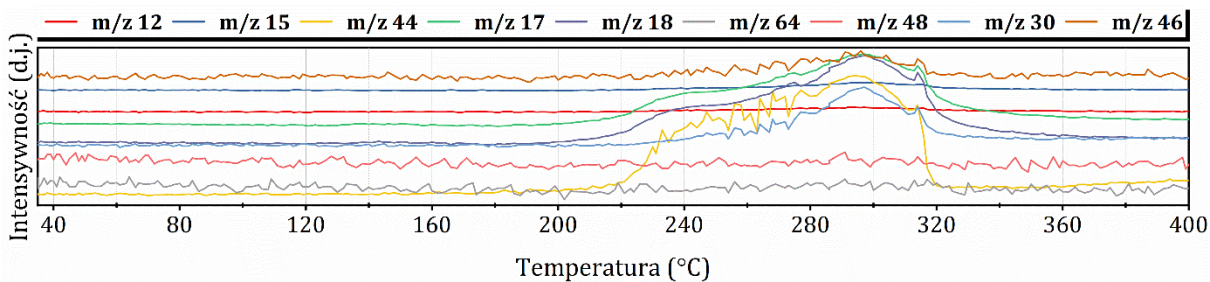
Rysunek 51. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-EDTA.



Rysunek 52. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-EDTA.



Rysunek 53. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-IDHA.



Rysunek 54. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-IDHA.

Tabela 31. Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związku manganu(II) - dolomit.

UKŁAD	ZAW. Mn % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>			ΔH	ΔH <sub>FWHM</sub>	ΔH ΔH <sub>FWHM</sub> -
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C							°C					
M-AN	0,2	52,0	-	126,0	165,5	252,3	313,6	61,3	310,8	-	-	1043,4	428,5	2,4
- Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	52,0	85,1	126,1	159,8	252,3	306,3	54,0	288,3	305,6	-	812,5	364,1	2,2
M-CAN	0,2	51,3	-	126,0	164,8	252,2	317,5	65,3	312,8	-	-	821,1	261,1	3,1
- Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	52,1	85,9	126,0	158,3	254,0	314,8	60,8	307,8	-	-	601,8	104,4	5,8
M-AN	0,2	51,6	-	126,0	168,5	253,5	315,8	62,3	312,6	-	-	1160,3	422,0	2,7
- MnSO <sub>4</sub>	1,0	51,4	-	126,1	168,3	242,1	308,8	66,7	295,4	306,3	-	695,6	285,9	2,4
M-CAN	0,2	51,3	-	125,8	167,2	254,9	317,5	62,6	312,4	-	-	872,9	302,4	2,9
- MnSO <sub>4</sub>	1,0	51,6	-	125,7	166,9	252,0	308,2	56,2	306,4	-	-	435,9	62,0	7,0
M-AN	0,2	51,4	-	125,7	166,5	252,4	313,2	60,8	293,0	311,1	-	866,7	429,9	2,0
- MnCO <sub>3</sub>	1,0	51,6	-	126,2	166,8	251,9	308,3	56,4	292,8	306,6	-	954,3	330,5	2,9
M-CAN	0,2	51,4	-	126,0	165,4	250,2	316,5	66,3	312,3	-	-	910,8	327,7	2,8
- MnCO <sub>3</sub>	1,0	51,4	-	125,9	165,1	232,3	309,9	77,6	244,5	303,6	-	862,2	83,2	10,4
M-AN	0,2	51,5	-	126,0	164,9	230,3	310,5	80,2	265,0	285,1	308,7	2507,6	820,4	3,1
- Mn-EDTA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,0	-	125,7	163,5	227,4	306,3	78,9	252,8	302,8	-	1952,9	873,3	2,2
- Mn-EDTA	1,0	50,9	-	125,6	150,6	221,8	289,4	67,6	246,8	255,9	288,9	1510,4	505,8	3,0
M-AN	0,2	51,4	-	125,9	162,7	225,3	311,3	86,0	272,9	287,1	310,0	2212,2	873,1	2,5
- Mn-IDHA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,5	-	125,2	161,5	230,4	306,0	75,6	265,6	304,1	-	982,2	739,9	1,3
- Mn-IDHA	1,0	51,1	-	125,4	-	216,0	292,3	76,3	240,1	277,4	-	1736,6	712,6	2,4

- nie występuje

X - brak oznaczenia

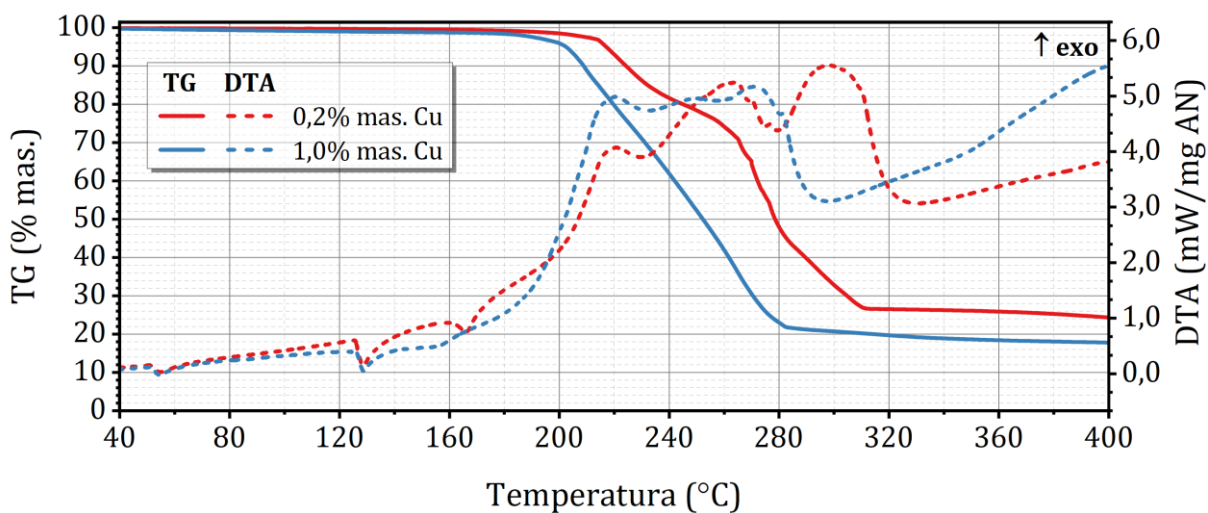
#### 4.6.4. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związku Cu(II) – dolomit

Wyniki analiz TG-DTA oraz charakterystyka MS układów typu M-AN oraz M-CAN z solami nieorganicznymi miedzi(II) przedstawiono w aneksie (**rysunki A74 – A85**, zamieszczone w aneksie – załącznik 1). Natomiast mieszaniny, w których zastosowano chelaty Cu-EDTA lub Cu-IDHA przedstawiono na **rysunkach 55 – 62**.

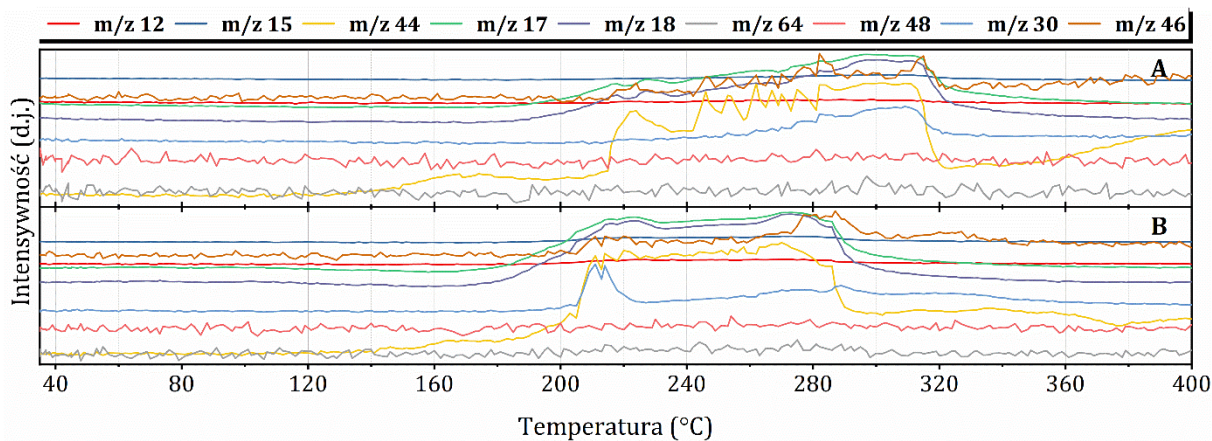
Charakterystyka przemian krystalograficznych AN w trójskładnikowych układach AN – związku Cu(II) – dolomit nie wykazuje większych zmian, w porównaniu do układów dwuskładnikowych (4.5.3). Krzywa DTA ukazywała procesy endotermiczne dotyczące przemian fazowych IV(III)  $\leftrightarrow$  II  $\leftrightarrow$  I w ich typowych wartościach temperaturowych. W porównaniu do wyników uzyskanych w układach dwuskładnikowych, AN – związku Cu(II), zaobserwowano podobne zależności obniżenia temperatury topnienia wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzonego dodatku mikroelementowego.

Układy zawierające nieorganiczne sole  $\text{Cu}^{2+}$ , w kompozycji z AN i dolomitem, zgodnie z oczekiwaniem posiadały zwiększone własności stabilności termicznej tj. wyższe wartości początkowej temperatury rozkładu ( $T_{SD}$ ) w porównaniu do czystego AN. Natomiast, w porównaniu do wartości charakterystycznych dla M-AN oraz M-CAN (**tabela 29**), uzyskane  $T_{SD}$ , a także ilość wydzielonego ciepła podczas rozkładu, były na zbliżonym poziomie. W przypadku układów z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  lub  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  przebieg rozkładu termicznego kompozycji był podobny do wyników uzyskanych dla układach dwuskładnikowych AN – związku Cu(II). W kompozycjach trójskładnikowych, AN-dolomit- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  lub AN-dolomit- $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , pojawiał się silny efekt egzotermiczny, powyżej 300 °C, oraz obserwowano zmiany intensywności sygnałów  $m/z$ , wskazujące na zmiany masowe w wydzielanych tlenkach azotu. Wyniki te wskazały, że w układzie z dolomitem etap tworzenia  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2$  był nadal zachowany, a obecny w układzie dolomit nieznacznie przesunął rozkład tych związków w kierunku wyższych temperatur. Odmienne rozkłady występowały w kompozycjach zawierających  $\text{CuSO}_4$ . W mieszaninie dwuskładnikowej, w temperaturze około 295 °C, obserwowano zahamowanie rozkładu termicznego, a proces dekompozycji pozostałości ponownie rozpoczął się powyżej 310 – 320 °C. W wariacie trójskładnikowym ten efekt nie został powtórzony. Przeciwnie, w około 310 °C obserwowano gwałtowne przyspieszenie rozkładu. Intensywności sygnałów  $m/z$  48 oraz 64 ( $\text{SO}_2$ ), świadczących o rozkładzie  $\text{CuSO}_4$ , ulegały niewielkiemu wzrostowi w około 310 °C. Nadal istnieje możliwość tworzenia soli podwójnej  $x\text{CuSO}_4 \cdot y\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ale efekt w postaci pozornego zwiększenia stabilności termicznej kompozycji nie był widoczny. Nagłe przyspieszenie rozkładu sugeruje, że efektywność tworzenia adduktu było zaburzone obecnością dolomitu. Powstający  $\text{CuO}$  z rozkładu  $\text{CuSO}_4$  katalizował rozkład AN.

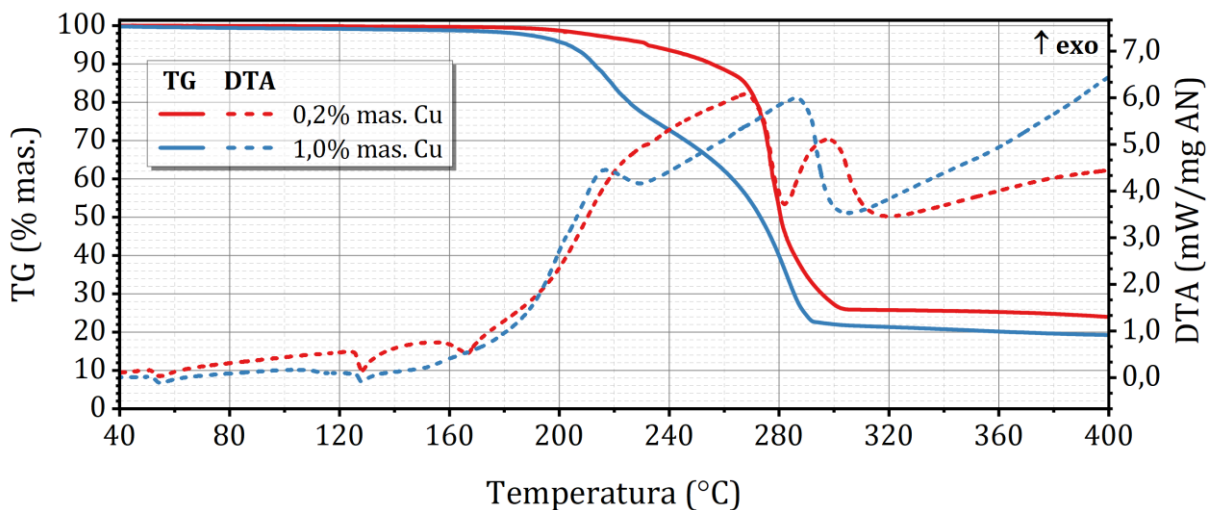
Stabilizator rozkładu, w postaci dolomitu, nie wpływał skutecznie na zwiększenie stabilności termicznej w układach AN – dolomit – Cu-EDTA lub Cu-IDHA.



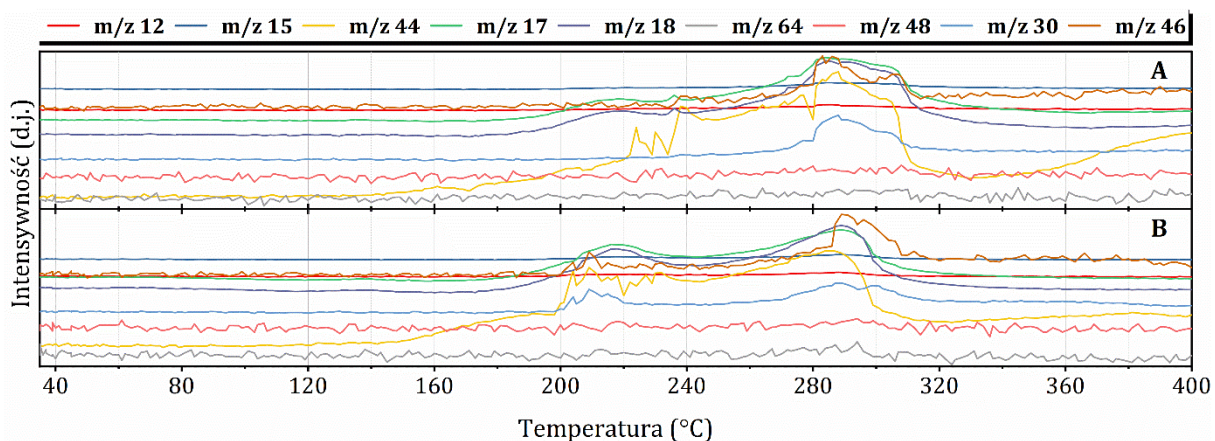
Rysunek 55. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-EDTA.



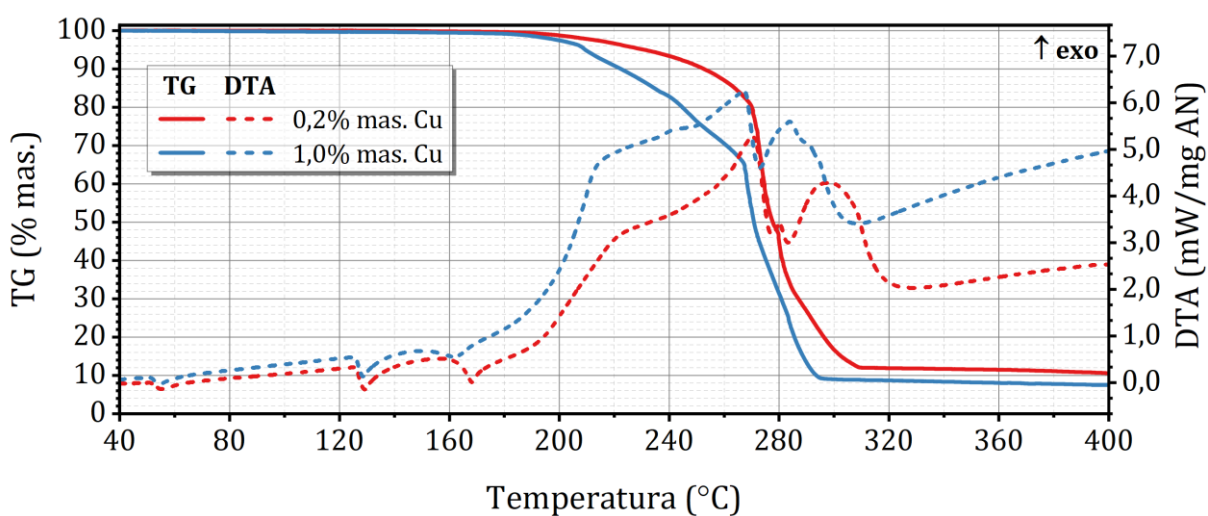
Rysunek 56. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-EDTA. A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.



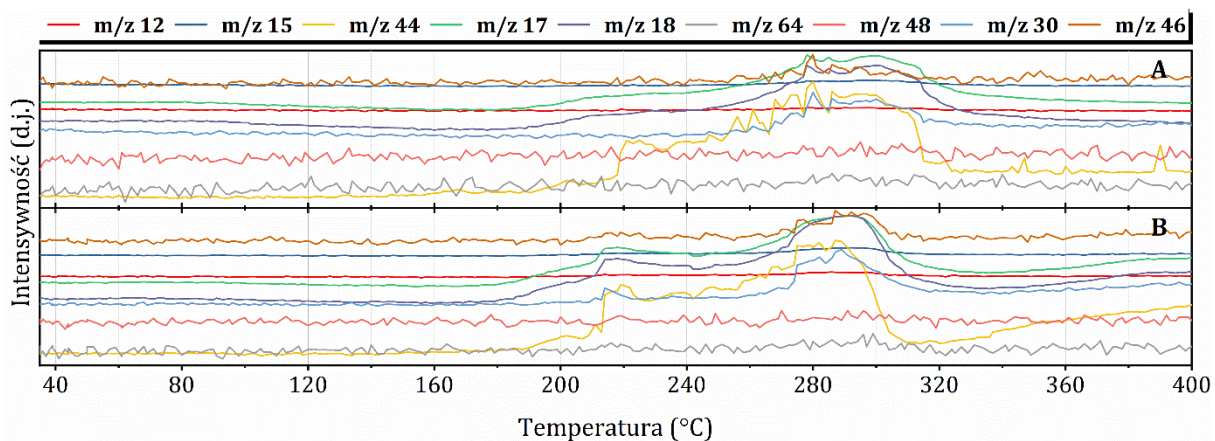
Rysunek 57. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-IDHA.



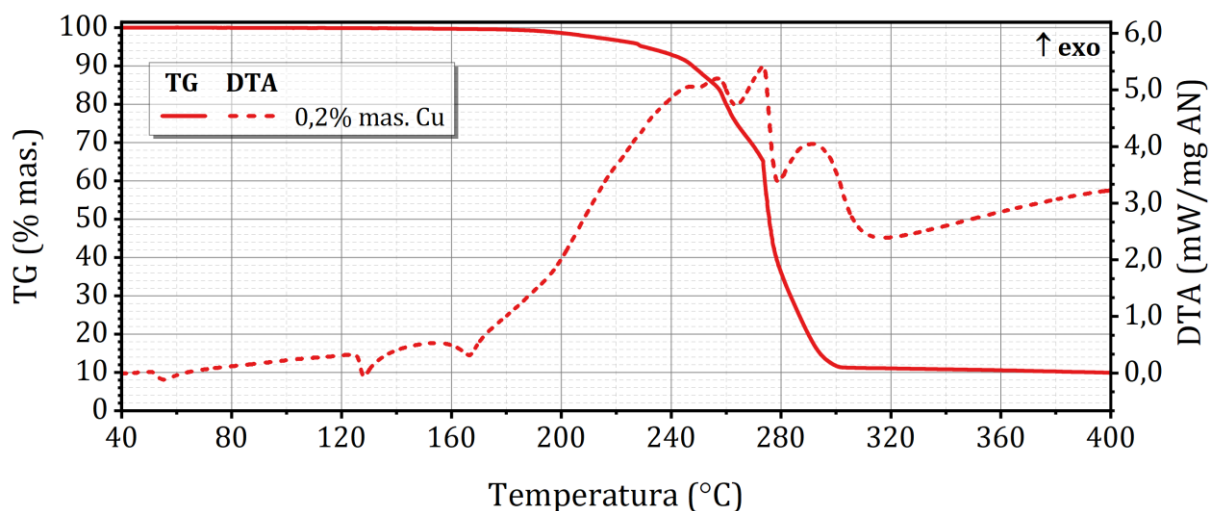
**Rysunek 58.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-IDHA. A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.



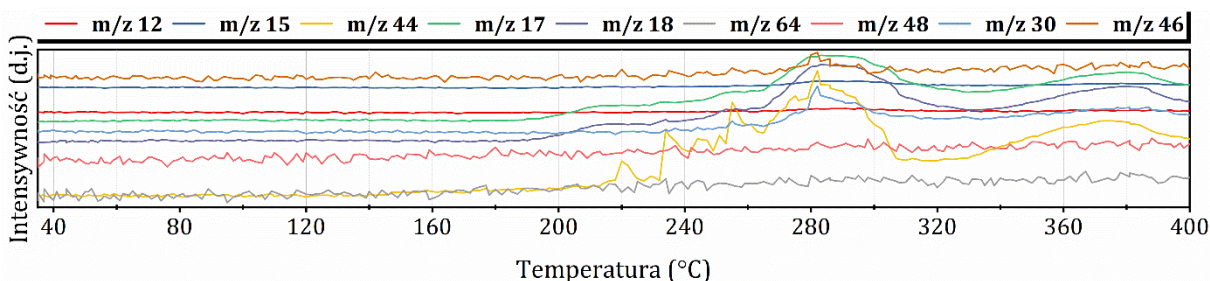
**Rysunek 59.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-EDTA.



**Rysunek 60.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-EDTA. A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.



**Rysunek 61.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-IDHA.



**Rysunek 62.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-IDHA.

Wartości  $T_{SD}$  pozostały na stosunkowo wysokim poziomie w układach zawierających 0,2% mas. Cu, za wyjątkiem kompozycji typu M-CAN z Cu-EDTA. W przypadku układów Cu-EDTA można było zaobserwować, że większy udział masowy dolomitu wywoływał odwrotny efekt i mieszanina ulegała rozkładowi w niższych temperaturach. W kompozycji M-CAN zawierającej 1,0% mas. Cu z Cu-EDTA, w fazie gazowej zauważono silny wzrost intensywności  $m/z$  30, który można zarówno przypisać powstającym produktom z rozkładu struktury chelatu oraz powstawaniu tlenków azotu z dekompozycji AN. Katalizatorem najprawdopodobniej był CuO, który powstawał na skutek degradacji Cu-EDTA. Wysoką aktywność katalityczną można tłumaczyć zwiększeniem dyspersji CuO na powierzchni dolomitu. Podobną charakterystykę, ale o znacznie mniejszej intensywności, obserwowano w układzie Cu-EDTA typu M-AN. Generowane ciepło rozkładu było rozproszone, a jego wielkość była około 2-krotnie wyższa, niż  $\Delta H$  próbek referencyjnych. W porównaniu do układów z nieorganicznymi solami  $Cu^{2+}$ , kompozycje z próbkami chelatów charakteryzowały się mniejszymi i stabilniejszymi wartościami stosunków  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$ .

W **tabeli 32** przedstawiono dane liczbowe związane z wykonanymi pomiarami TG-DTA kompozycji M-AN oraz M-CAN z badanymi związkami miedzi(II).

Tabela 32. Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związku miedzi(II) - dolomit.

UKŁAD	ZAW. Cu % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>			ΔH J/g AN	ΔH <sub>FWHM</sub>	$\frac{\Delta H}{\Delta H_{FWHM}}$ -
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III			
		°C							°C					
M-AN	0,2	51,8	-	125,8	167,4	252,8	314,9	62,1	296,0	313,9	-	1011,1	482,2	2,1
- Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	52,4	-	125,8	161,3	247,9	310,2	62,3	291,1	307,6	-	1107,1	470,3	2,4
M-CAN	0,2	51,7	-	125,7	166,4	255,7	316,6	60,9	315,2	-	-	921,2	308,8	3,0
- Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	52,2	88,3	125,8	159,1	255,2	312,2	57,0	309,7	-	-	866,5	173,7	5,0
M-AN	0,2	51,2	-	126,0	168,7	254,2	317,0	62,8	292,8	-	-	1334,5	468,7	2,8
- CuSO <sub>4</sub>	1,0	51,7	-	126,1	168,6	248,5	313,1	64,6	294,7	311,5	-	1024,4	442,2	2,3
M-CAN	0,2	51,6	-	126,1	167,6	251,2	317,6	66,4	314,3	-	-	1161,4	351,1	3,3
- CuSO <sub>4</sub>	1,0	51,6	-	125,8	167,6	252,3	311,6	59,3	309,6	-	-	918,4	193,7	4,7
M-AN	0,2	51,2	-	126,0	167,2	253,3	314,9	61,6	296,9	313,4	-	1273,9	479,5	2,7
- CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	1,0	51,7	-	125,9	165,6	249,6	305,8	56,2	303,6	-	-	977,1	240,5	4,1
M-CAN	0,2	51,3	-	126,0	164,6	253,3	316,6	63,3	314,6	-	-	1233,8	384,2	3,2
- CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	1,0	51,1	-	125,8	162,9	253,3	313,6	60,3	310,1	-	-	976,6	205,2	4,8
M-AN	0,2	51,9	-	126,2	162,4	236,9	308,9	72,0	270,3	280,2	297,8	1584,2	688,8	2,3
- Cu-EDTA	1,0	51,4	-	126,0	151,3	199,7	295,5	95,8	267,4	283,8	-	2564,4	975,9	2,6
M-CAN	0,2	51,6	-	125,8	160,2	206,7	310,3	103,6	220,5	264,1	297,7	2288,9	1109,5	2,1
- Cu-EDTA	1,0	51,7	-	126,0	-	192,4	282,3	89,9	220,1	248,0	270,7	2384,5	919,7	2,6
M-AN	0,2	51,7	-	125,7	158,1	230,5	301,3	70,8	257,2	273,7	291,7	1851,2	811,5	2,3
- Cu-IDHA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,4	-	125,4	158,1	239,2	302,7	63,5	267,5	297,4	-	2143,0	983,3	2,2
- Cu-IDHA	1,0	51,8	-	125,9	-	195,2	292,2	97,0	216,7	286,2	-	2437,5	1043,7	2,3

- nie występuje

X - brak oznaczenia

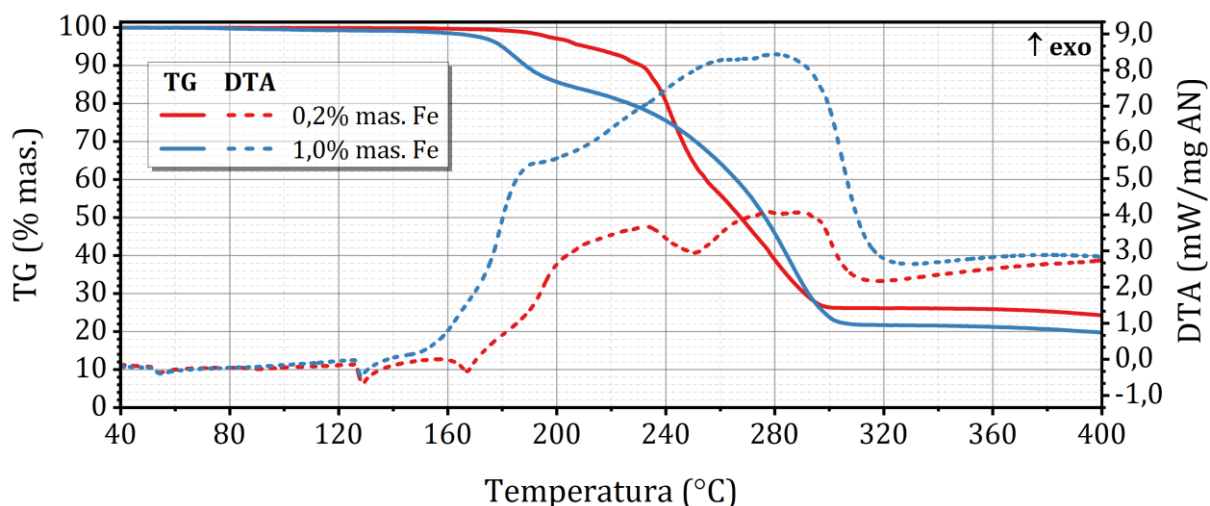


#### 4.6.5. Wpływ dolomitu na przemiany termiczne i energetyczne w układach AN – związki Fe(II) lub Fe(III) – dolomit

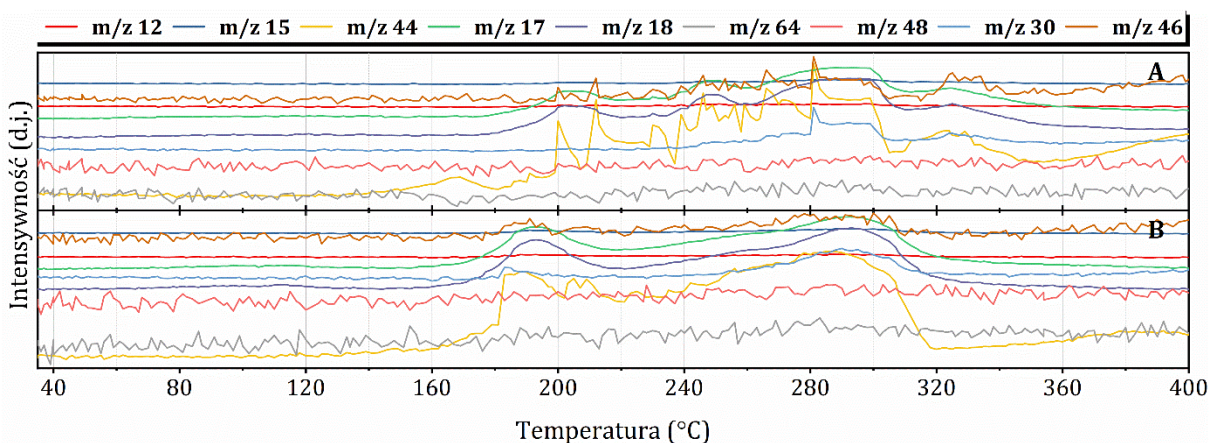
Wyniki badań TG-DTA oraz charakterystyka MS układów typu M-AN oraz M-CAN z solami nieorganicznymi żelaza(II) lub żelaza(III) przedstawiono w aneksie (**rysunki A86 – A97**, zamieszczone w aneksie – załącznik 1). W aneksie zawarto również wykresy TG-DTA-MS, mieszanin typu M-AN oraz M-CAN, z chelatami Fe-DTPA, Fe-HBED, Fe-EDDHA, Fe-EDDHA (**rysunki A98 – A113** zamieszczone w aneksie – załącznik 1). Rezultaty badań dla mieszanin, w których zastosowano chelaty Fe-EDTA lub Fe-IDHA pokazano na **rysunkach 63 – 70**.

Z analizy wykresów DTA trójskładnikowych kompozycji AN – dolomit – związki żelaza(II) lub (III) wynika, że AN ulegał typowym dla siebie przemianom fazowym. Efekt dwóch wyraźnych procesów endotermicznych, w temperaturze topnienia AN, powtarzał się w przypadku zastosowania  $\text{FeSO}_4$ . Obserwowano również obniżanie wartości temperatury topnienia wraz ze wzrostem ilość wprowadzonego dodatku mikroelementowego.

Kompozycje zawierające  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lub  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  w obecności dolomitu wykazywały zbliżone lub nieco wyższe wartości  $T_{SD}$  w porównaniu do układów dwuskładnikowych AN – związku Fe(II) lub (III). Niemniej jednak, uzyskiwane wartości  $T_{SD}$  były na niższym poziomie względem wartości referencyjnych, zawartych w **tabeli 29**. W układzie typu M-CAN parametr  $T_{SD}$  zawierał się w zakresie 235 – 247 °C, natomiast w kompozycjach typu M-AN w przedziale 229 – 241 °C. Zgodnie z oczekiwaniami wprowadzony dolomit opóźniał, z różną efektywnością, początek dekompozycji mieszanin. Ilość wygenerowanego ciepła była porównywalna z  $\Delta H$  otrzymywanymi w trakcie badań układów dwuskładnikowych. W pojedynczych przypadkach ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) występowało natomiast zwiększenie sumarycznej wartości  $\Delta H$ . Obraz krzywych TG-DTA wskazywał jednoznacznie, że korzystne oddziaływania dolomitu miały miejsce wyłącznie w początkowej fazie rozkładu badanych próbek. W około 260 °C, dla większości próbek, obserwowano przegięcie w wykresach krzywych TG oraz ostre piki egzotermiczne. W kompozycjach zawierających  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , w ilości 0,2% mas. Fe w mieszaninie typu M-CAN, w 248 °C występował gwałtowny, około 2%, ubytek masy, po którym obserwowano stopniową, względną stabilizację, hamującą dalszy rozkład termiczny. W kompozycji typu M-AN mechanizm tego typu nie był obserwowany, a układ rozkładał się gwałtownie, względnie według jednego etapu masowego. Wyniki sugerują, że zwiększona ilość dolomitu ogranicza zarówno gwałtowność procesu dekompozycji termicznej mieszaniny (mniejsze wartości stosunków  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$  w kompozycjach typu M-CAN względem M-AN) oraz, w pojedynczych doświadczeniach, uniemożliwiła inicjację reakcji dekompozycji AN. W składowej fazie gazowej były charakterystyczne produkty rozkładu AN, a także produkty reakcji AN z komponentami mieszanin. Szczególnie wyraźnie była zaznaczona reakcja dolomitu z AN w układzie z  $\text{FeSO}_4$  typu M-AN. Sygnał  $m/z$  44, który powiązany jest z reakcją powstawania azotanów(V) wapnia i magnezu, osiągał maksima w około 160 °C. Dotychczas reakcja ta, a także wydzielający się z jej przebiegu  $\text{CO}_2$ , obserwowana była w szerokim zakresie temperatur, a charakteryzowały ją liczne maksima sygnału  $m/z$  44. Kompozycja



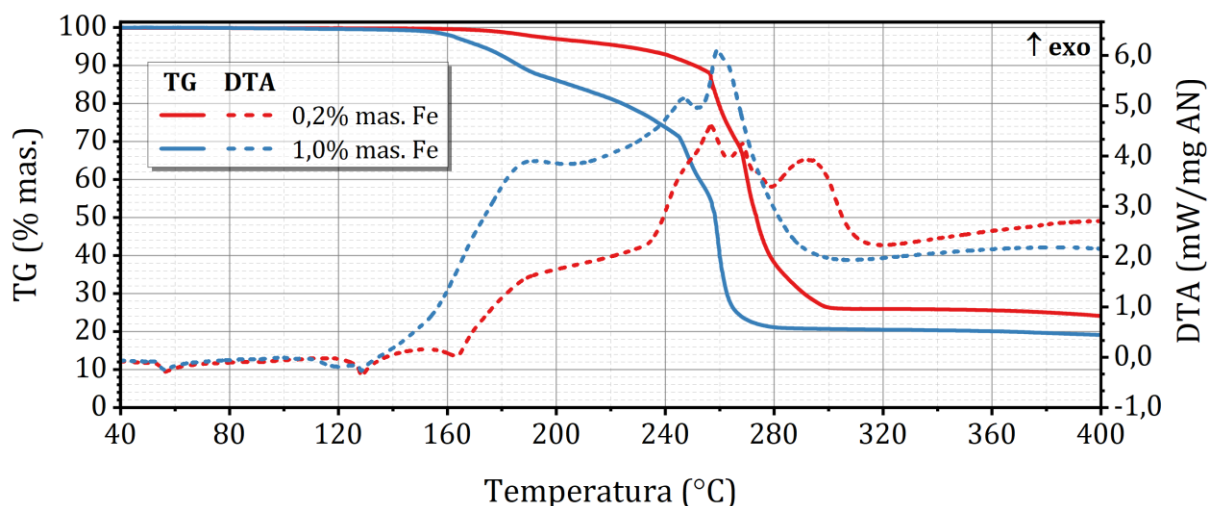
**Rysunek 63.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDTA.



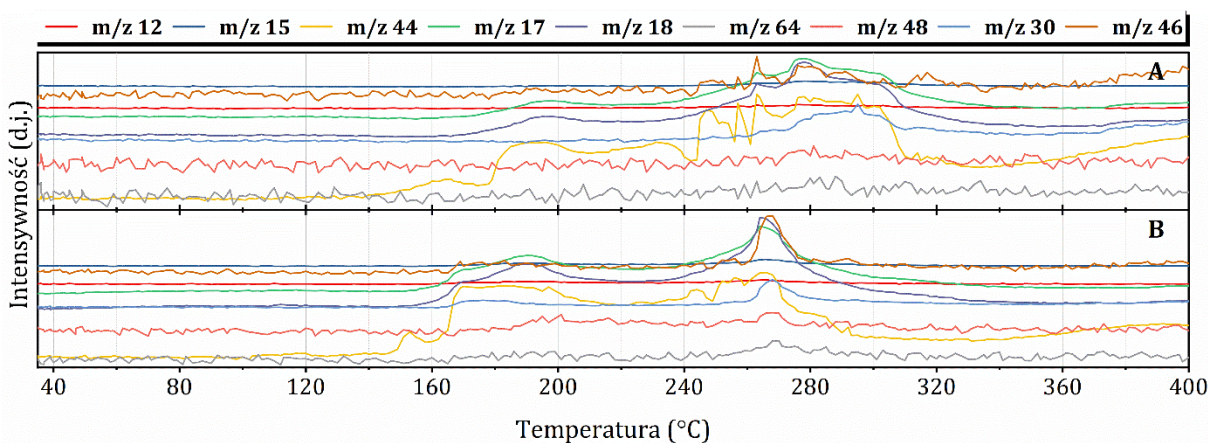
**Rysunek 64.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDTA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.

typu M-CAN zawierająca 1,0% mas. Fe z  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dostarczyła nietypowego, niskotemperaturowego obrazu fazy gazowej. W układzie tym obserwowano, spodziewany, wzrost intensywności sygnałów  $m/z$  17 oraz 18, które powiązane są z procesem dehydratacji  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Natomiast, w około 70 °C, występował pik sygnału  $m/z$  44, który wskazuje na wydzielenie się z próbki  $\text{CO}_2$ . Pozwala to wnioskować, że  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , lub związki powstające w trakcie jego odwodnienia, częściowo ulegały reakcji z dolomitom.

Wartości  $T_{SD}$  badanych kompozycji w układach z chelatami żelaza(III) były znacznie niższe, niż wyniki uzyskane dla próbek referencyjnych (**tabela 29**). W przypadku kompozycji z Fe-EDTA, większy udział dolomitu w mieszaninie wywierał odwrotny efekt od oczekiwanego. Obserwowano obniżenie wartości  $T_{SD}$  o 23,1 °C oraz emisję większej ilości ciepła o 514,4 J/g AN. Natomiast, w formułacjach z Fe-IDHA w kompozycjach zawierających 0,2% mas. Fe, obserwowano, przy wzroście udziału masowego dolomitu w mieszaninie, obniżenie początkowej temperatury rozkładu termicznego ( $T_{SD}$ ) o około 10 °C. Podobne zjawisko, ale w mniejszej skali, występowało w pozostałych układach z chelatami

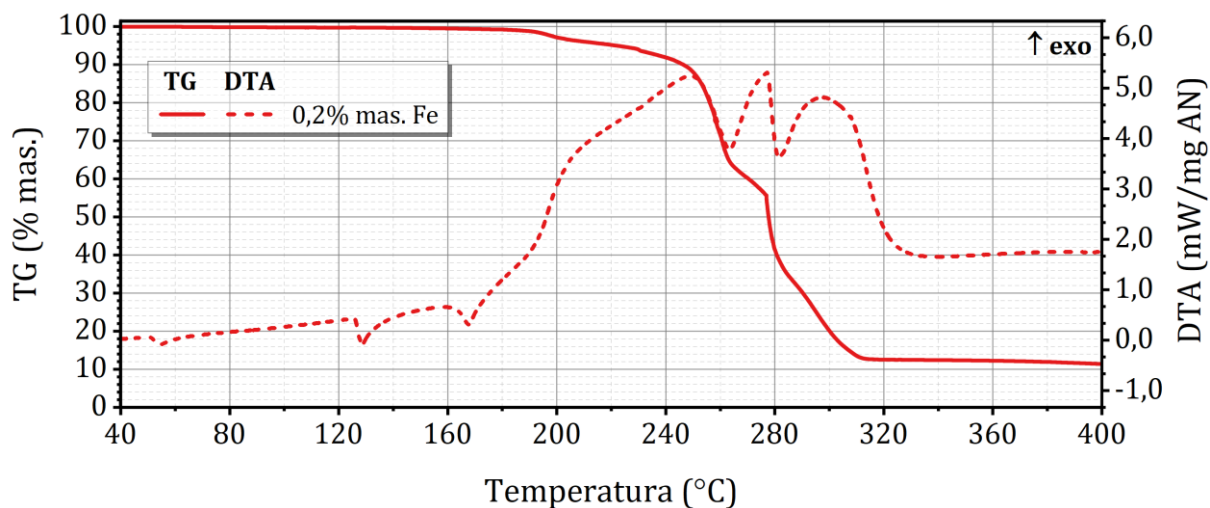


**Rysunek 65.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-IDHA.

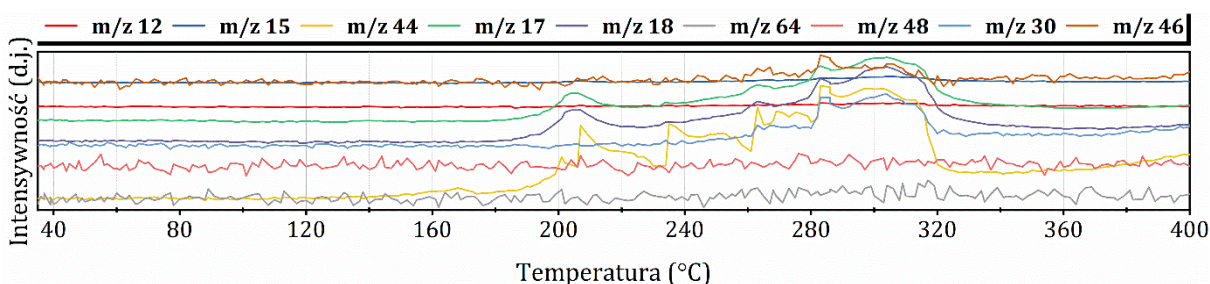


**Rysunek 66.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-IDHA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.

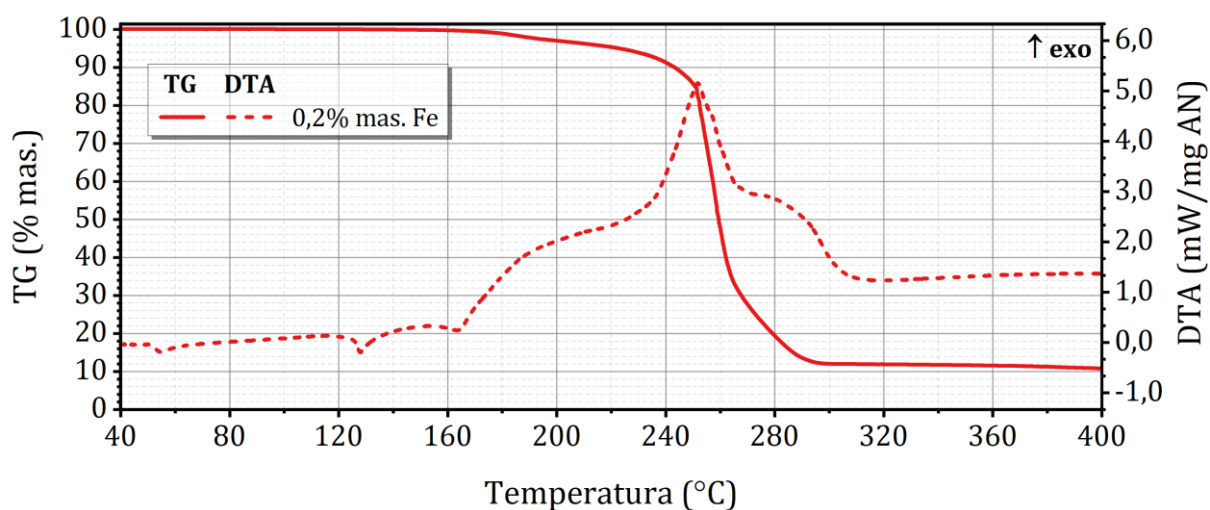
żelaza(III). W układzie zawierającym chelat Fe-HBED, podobnie jak w układzie dwuskładnikowym, silny efekt egzotermiczny został odwzorowany. W mieszaninie typu M-CAN, zawierającej 1,0% mas. Fe z Fe-HBED,  $T_{\text{EXO}}$  – którą można praktycznie określić jako temperatura eksplozji, wynosiła 225,6 °C. Wynik ten jest o 1,5 °C niższy od wyniku dla układu dwuskładnikowego zawierającego 2,5% mas. Fe z Fe-HBED. Różnicę stanowi gwałtowność reakcji opisywana stosunkiem  $\Delta H/\Delta H_{\text{FWHM}}$ . Znaczna redukcja stosunku  $\Delta H/\Delta H_{\text{FWHM}}$  dla układu zawierającego dolomit, wskazuje na mniejszą możliwość wystąpienia eksplozji. Porównując wyniki analiz kompozycji dwuskładnikowych i trójskładnikowych można wnioskować, że w mieszaninach zawierających dolomit występowały bardziej złożone mechanizmy dekompozycji. Po zainicjowaniu rozkładu termicznego AN, powstające produkty, a przede wszystkim produkty rozkładu termicznego chelatów mogły ulegać akumulacji na powierzchni dolomitu. Uzyskana faza tlenkowa,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (możliwe, że też  $\text{FeO}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), mogła wykazywać zwiększoną aktywność katalityczną, za którą w układach dwuskładnikowych najpewniej odpowiedzialne były związki typu  $\text{FeO}(\text{OH})$ . W zależności od właściwości zastosowanego nośnika dla tlenkowych katalizatorów żelazowych, Szymaszek i in. otrzymywali w temperaturze około 200 °C stopień redukcji NO do  $\text{N}_2\text{O}$  w granicach 50 – 80% [259]. Duża liczba maksimum zarejestrowanych w temperaturach



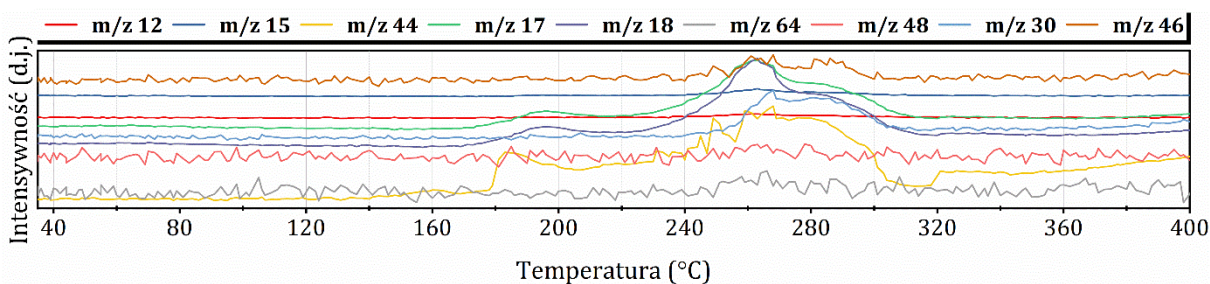
Rysunek 67. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-EDTA.



Rysunek 68. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-EDTA.



Rysunek 69. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-IDHA.



Rysunek 70. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-IDHA.

160 – 240 °C dla sygnału  $m/z$  44, sugerowała, że nie reprezentowały one tylko powstawania CO<sub>2</sub> wynikającego z rozkładu chelatu. Prawdopodobnie, sygnał ten powiązany był również z powstawaniem N<sub>2</sub>O w wyniku katalitycznej redukcji związków azotu. Brak jednolitości i ciągłości sygnału mógł wynikać z braku równomiernego rozprowadzenia tlenków żelaza na powierzchni dolomitu, a także ograniczenia powierzchni kontaktu przez stopiony AN. Reaktywność dwuskładnikowych układów AN z chelatami żelaza(III) była bardzo wysoka. Rozszerzenie kompozycji mieszanin o dodatek w postaci dolomitu zakładało zwiększenie stabilności termicznej przygotowywanych formulacji. Niestety, uzyskany efekt był w większości przypadków znikomy. Oczekiwany rezultat analiz obserwowano w pojedynczych pomiarach.

Wyniki odczytanych parametrów z analiz TG-DTA, w postaci stabelaryzowanej, zestawiono w **tabeli 33**.

**Tabela 33.** Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związku żelaza(II) lub (III) - dolomit.

UKŁAD	ZAW. Fe % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>				ΔH J/g AN	ΔH <sub>FWHM</sub>	ΔH ΔH <sub>FWHM</sub> -
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III	IV			
		°C							°C						
M-AN	0,2	51,4	-	126,2	165,3	241,7	291,2	49,5	257,5	285,6	-	-	1126,1	250,3	4,5
- Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,7	-	126,1	161,6	238,8	311,4	72,6	258,4	303,6	-	-	1857,0	736,8	2,5
- Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,0	52,0	-	126,1	-	240,2	285,1	44,9	253,2	283,3	-	-	1119,7	552,3	2,0
M-AN	0,2	51,4	-	125,8	167,9	229,2	303,3	74,1	251,1	279,0	289,1	299,5	1273,9	479,5	2,7
- FeSO <sub>4</sub>	1,0	51,2	-	126,0	167,6	233,2	305,3	72,1	284,9	-	-	-	1458,0	463,7	3,1
M-CAN	0,2	51,5	-	126,0	166,8	245,8	305,6	59,8	268,7	298,5	-	-	904,5	566,4	1,6
- FeSO <sub>4</sub>	1,0	52,1	91,0	126,5	167,5	235,1	305,3	70,2	265,2	280,0	286,8	299,4	1094,7	373,3	2,9
M-AN	0,2	51,2	-	126,2	167,2	241,2	291,2	50,0	286,3	305,4	-	-	1174,9	462,0	2,5
- Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,0	51,2	-	126,2	165,6	234,6	310,0	75,4	280,5	-	-	-	2022,7	672,3	3,0
M-CAN	0,2	52,0	-	126,3	166,8	246,8	306,2	59,4	269,6	296,9	-	-	1287,6	600,0	2,1
- Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,0	51,6	-	126,2	153,8	238,5	313,7	75,2	262,2	306,0	-	-	1826,7	700,0	2,6
M-AN	0,2	51,3	-	126,1	162,5	233,0	312,0	79,0	249,0	277,1	297,6	-	2694,7	1073,5	2,5
- Fe-EDTA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,4	-	126,5	160,6	209,9	295,3	85,4	232,4	277,4	-	-	2180,3	1203,0	1,8
- Fe-EDTA	1,0	51,7	-	126,3	-	169,8	298,3	128,5	279,8	-	-	-	7442,0	1418,6	5,2
M-AN	0,2	51,2	-	125,1	152,8	228,8	294,2	65,4	251,9	-	-	-	1567,5	270,9	5,8
- Fe-IDHA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	51,9	-	124,9	152,9	238,3	300,3	62,0	257,4	269,2	292,5	-	1285,4	687,4	1,9
- Fe-IDHA	1,0	51,5	-	126,2	-	162,7	277,0	114,3	193,4	247,3	259,7	-	3314,8	1014,7	3,3

- nie występuje

X - brak oznaczenia

**Tabela 33.** Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związku żelaza(II) lub (III) - dolomit.

UKŁAD	ZAW. Fe % mas.	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				T <sub>SD</sub>	T <sub>ED</sub>	ΔT	T <sub>EXO</sub>				ΔH J/g AN	ΔH <sub>FWHM</sub>	ΔH ΔH <sub>FWHM</sub> -
		IV ↔ II	III ↔ II	II ↔ I	TOPNIENIE				I	II	III	IV			
		°C							°C						
M-AN	0,2	51,2	-	126,0	161,8	232,7	304,0	71,3	246,6	269,2	276,8	287,4	2523,6	930,1	2,7
- Fe-DTPA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	52,1	-	126,1	161,5	230,1	302,3	72,2	242,5	293,4	-	-	1964,8	977,6	2,0
- Fe-DTPA	1,0	51,5	-	126,4	-	175,7	296,4	120,7	248,5	268,5	-	-	2815,9	689,9	4,1
M-AN	0,2	44,8	83,4	125,6	161,3	205,2	304,0	98,8	255,0	-	-	-	5230,2	444,9	11,8
- Fe-HBED	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	-	88,3	125,8	161,3	210,1	297,2	87,1	225,3	259,2	267,6	-	2674,2	858,4	3,1
- Fe-HBED	1,0	-	85,0	126,1	-	206,7	243,9	37,2	225,6	-	-	-	2879,2	145,4	19,8
M-AN	0,2	49,7	84,6	125,8	165,7	214,2	297,9	83,7	263,4	284,7	-	-	1742,9	736,1	2,4
- Fe-EDDHA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	50,3	87,7	125,9	165,2	217,3	305,8	88,5	268,1	276,7	298,8	-	2371,0	883,7	2,7
- Fe-EDDHA	1,0	-	-	126,0	160,7	200,3	278,8	78,5	258,6	-	-	-	3886,9	387,9	10,0
M-AN	0,2	51,6	-	125,6	156,1	213,1	311,2	98,1	264,2	281,0	-	-	2481,5	1005,4	2,5
- Fe-EDDHA	1,0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M-CAN	0,2	52,1	-	125,8	158,7	220,8	312,5	91,7	252,1	288,7	-	-	2604,7	994,9	2,6
- Fe-EDDHA	1,0	52	-	125,9	-	185,5	278,6	93,1	209,1	244,4	-	-	2732	889,9	3,1

- nie występuje

X - brak oznaczenia

#### 4.6.6. Wnioski

W tej części rozprawy doktorskiej skupiono się na wyborze i ocenie możliwości ograniczenia dekompozycji, opracowanych formułacji, mieszanin zawierających wybrany składnik stabilizujący. Jako składnik stabilizujący zastosowano dolomit.

Zastosowanie dolomitu w mieszaninach z azotanem(V) amonu i dodatkami mikroelementowymi cechowało poprawę stabilności termicznej wielu badanych kompozycji. Badania wskazują, że dodatek dolomitu skutecznie hamuje dekompozycję termiczną azotanu(V) amonu, a początkowa temperatura rozkładu ( $T_{SD}$ ) wzrosła o ponad 10 °C.

Niestety, kompozycje zawierające 1,0% mas. pierwiastka mikroelementowego oraz wysoką zawartość azotu (kompozycje M-AN odzwierciedlające skład saletry amonowej) nie wykazywały wyraźnego efektu inhibitującego. Ilość dolomitu w tych mieszaninach była niewystarczająca, by ograniczyć efekt energetycznego rozkładu AN.

W formułacjach zawierających AN, 1,0% mas. metalu mikroelementowego i dolomit, pozostałość mineralna obniżała stabilność termiczną mieszaniny, względem układów dwuskładnikowych, opisanych w rozdziale 4.5. Prawdopodobnie, efekt ten spowodowany był zwiększeniem powierzchnią kontaktu produktów rozkładu azotanu(V) amonu z pozostałością mineralną.

Skuteczność hamowania procesu rozkładu oraz rozproszenia energii, wydzielonej podczas dekompozycji termicznej, mieszanin zawierających 0,2% mas. pierwiastka mikroelementowego, były zauważalne przy stosunkowo niskiej zawartości dolomitu.

Z badań stabilności mieszanin zawierających AN-dolomit-pierwiastek mikroelementowy wynika, że korzystniejsze jest zastosowanie pierwiastka mikroelementowego w postaci soli nieorganicznej. W przypadku formułacji zawierających chelat mikroelementowy również można zaobserwować korzystny wpływ dodatku dolomitu. Nie był on jednak tak znaczący, jak w przypadku zastosowania soli nieorganicznych.

W dalszych badaniach nad opracowaniem nowych nawozów mikroelementowych na bazie azotanu(V) amonu, opierając się na wcześniejszych, zamieszczonych w rozprawie doktorskiej rezultatach, wybrano, z uwagi na walory nowatorskie i fizjologię roślin układ: AN-dolomit-chelat mikroelementowy, odzwierciedlający skład nawozowy CAN i zawierający 0,2% mas. Zn, Mn, Cu lub Fe. Jako chelaty mikroelementowe wybrano ligandy EDTA i IDHA.

#### 4.7. BADANIE TRWAŁOŚĆ I STABILNOŚCI PRZYSWAJALNYCH FORM MIKROELEMENTOWYCH W MODELOWYCH WARUNKACH NAWOZOWYCH

Przemysł nawozów specjalistycznych charakteryzuje się ciągłym wzrostem zarówno ilości, jak i zróżnicowania w preparatach mikroelementowych. Oferowane formułacje przystosowane są do gatunku, fazy wzrostu rośliny oraz warunków środowiskowych związanych z zapotrzebowaniem na składniki pokarmowe, a także z zasobnością gleb.



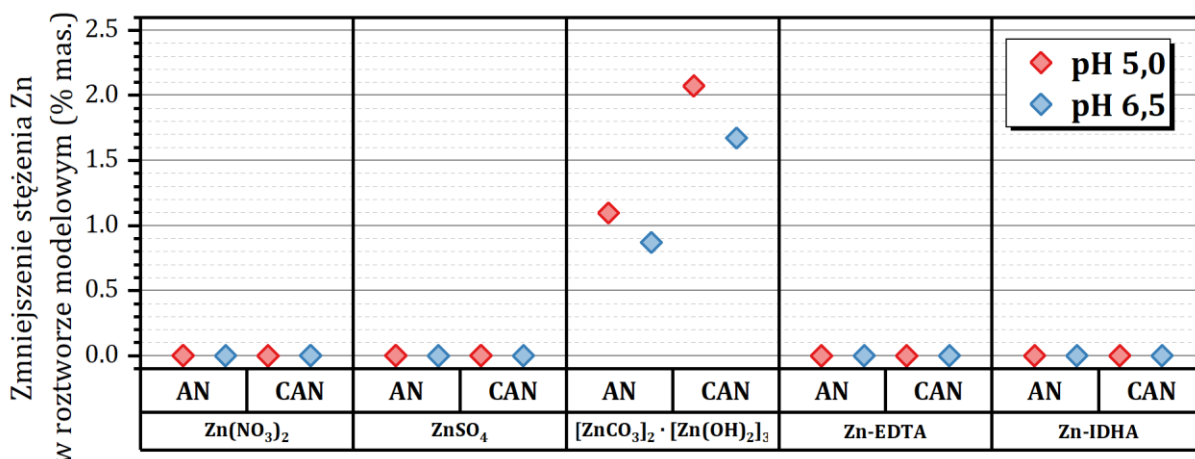
Z badań literaturowych wynika, że w celu racjonalnego i efektywnego odżywiania roślin należy oprócz makroelementów, N, P, K, Ca, Mg, S, stosować w nawożeniu związki mikroelementowe. Do pierwiastków mikroelementowych o dużym znaczeniu należą: Zn, Mn, Cu, Fe, B, Mo. Z uwagi na ich rolę w procesach fizjologicznych, w plonowaniu, budowie białek, enzymów itp., a także różnic w przyswajalności mikroelementów w związkach nieorganicznych i chelatach, do badań trwałości i stabilności przyswajalnych form mikroelementowych wybrano Zn, Mn, Cu, Fe. Pierwiastki te zastosowano w badaniach w formie soli nieorganicznych (azotany(V), siarczany(VI), węglany) oraz w formie chelatów EDTA i IDHA.

Z punktu widzenia środowiska i potrzeb roślin celowe jest wykonanie badań trwałości rozpuszczalnych form mikroelementowych i ich stopnia schelatowania w symulowanych warunkach nawozowych. Jako środowisko nawozowe zastosowano roztwory modelowe typu AN oraz CAN odpowiadające: 3,5% mas. N (typ AN) oraz 2,7% mas. N, 0,2% mas. CaO i 0,4% mas. MgO (typ CAN). W badaniach uwzględniono pH środowiska 5,0 i 6,5.

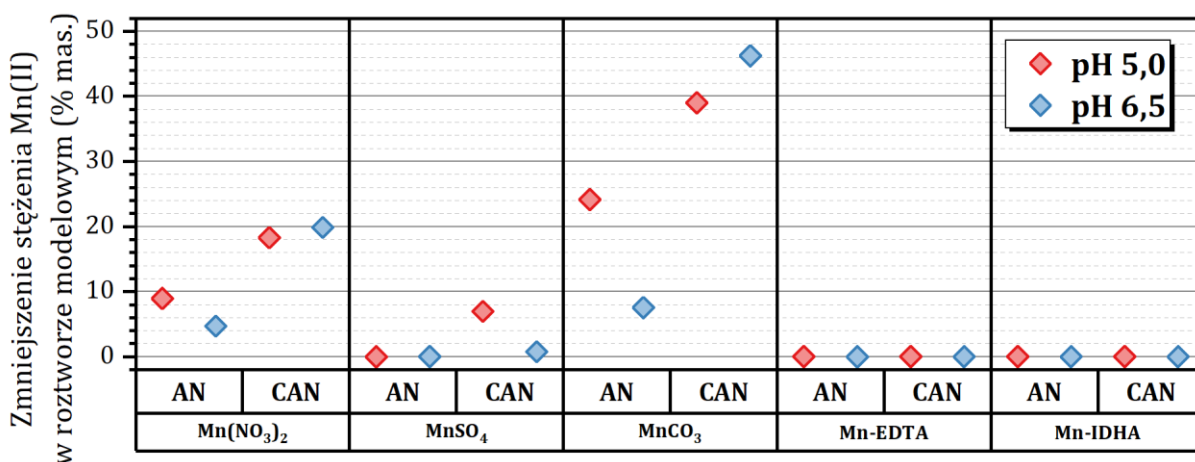
#### 4.7.1. Badanie trwałości rozpuszczalnych form mikroelementowych w środowisku azotowym oraz azotowo-wapniowo-magnezowym

Wyniki badania trwałości w czasie rozpuszczalnych form mikroelementów w modelowych roztworach nawozowych przedstawiono na **rysunkach 71 – 74**. Rezultaty przedstawiono w formie zmiany (% mas.) zawartości jonu mikroelementowego w roztworze, po czasie 90 dni. Wynik ten definiował stabilność modelowych roztworów typu AN lub CAN z wybranym związkiem mikroelementu dla założonych wartości pH 5,0 i 6,5. Stężenie kationów mikroskładnika analizowano w dniu rozpoczęcia i zakończenia doświadczenia. Pomiar i obserwacje prowadzone były w temperaturze pokojowej.

W przypadku formułacji zawierających jony  $Zn^{2+}$ , za wyjątkiem kompozycji z  $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$ , okazało się, że ich stężenie w roztworach było stałe przez cały okres prowadzenia badania. Stosunkowo niekorzystne wyniki z udziałem zasadowego węglanu cynku były związane z jego niską rozpuszczalnością w wodzie. Niemniej jednak, w roztworach modelowych, o wysokim stężeniu AN lub CAN, występował wzrost rozpuszczalności  $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$ . Obserwowany efekt w formułacjach typu AN, był intensywniejszy. W roztworach o pH 6,5 ilość wytrąconego cynku w postaci osadu była niższa, niż w analogicznych warunkach przy pH układu równym 5,0.



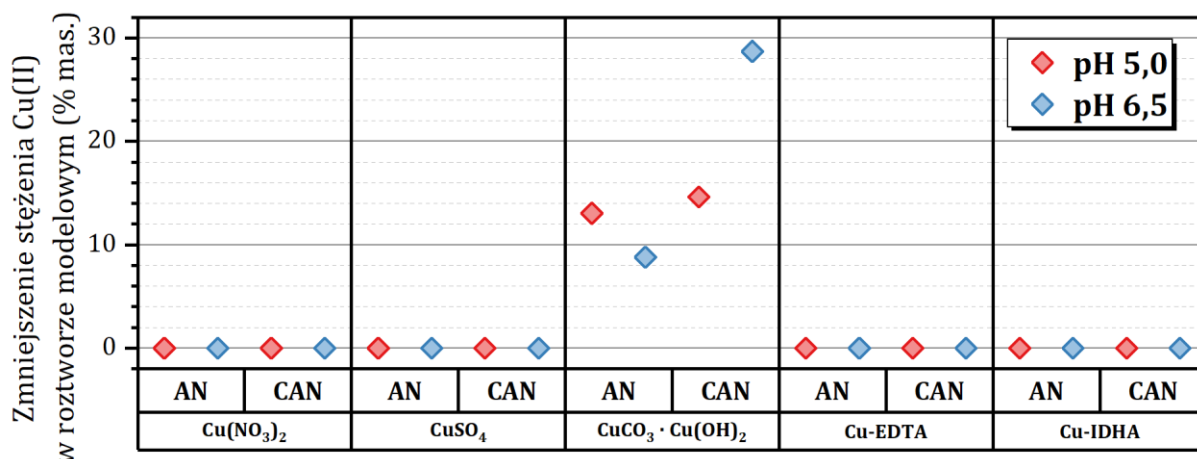
**Rysunek 71.** Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym cynku w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek.



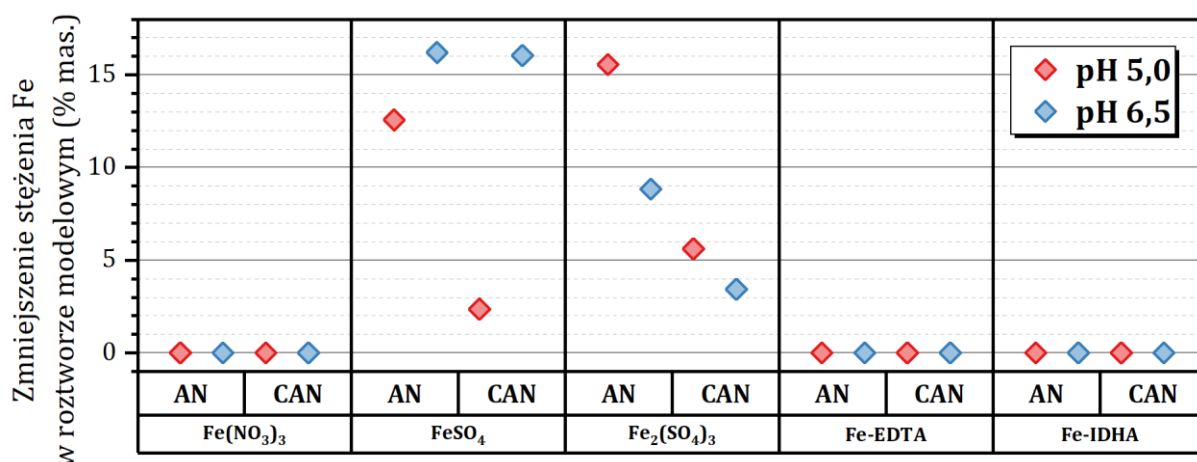
**Rysunek 72.** Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym manganu w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek.

Formulacje zawierające nieorganiczne związki Mn(II), zgodnie z oczekiwaniami, charakteryzowały się stopniowym wytrącaniem osadu MnO<sub>2</sub>. W próbkach, tych po zakończeniu badania, widoczne było wytrącenie brunatnego osadu. W trakcie trwania doświadczenia jony Mn<sup>2+</sup> ulegały utlenieniu do Mn<sup>3+</sup> i Mn<sup>4+</sup> i wytrącał się osad Mn(O)OH, a następnie MnO<sub>2</sub> [260]. W przypadku zastosowania chelatów manganu(II), stężenia jonów Mn<sup>2+</sup> w roztworach nie ulegały zmianie i nie obserwowano pojawienia się osadu. Istotne znaczenie, dla ilości wytrąconego osadu, miał skład kompozycji roztworu modelowego. W kompozycji typu CAN obecność jonów Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oraz Cl<sup>-</sup> wpływała na ilość wytrąconego osadu. Była ona wyraźnie większa, niż w kompozycji typu AN.

Badania w formulacjach nawozowych roztworów modelowych ze związkami Cu(II) nie wskazywały na przebieg reakcji konkurencyjnych, które prowadziłyby do wytrącenia się osadów związków Cu(II). Wyjątek stanowił układ z nierozpuszczalnym CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>. W tym przypadku, od 10 do 30% mas. wprowadzonego kationu znajdowało się w osadzie. Niemniej jednak, w obecności jonów pochodzących z roztworów modelowych, rozpuszczalność CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub> ulegała zwiększeniu. Ilość niezwiązanych jonów Cu(II)



**Rysunek 73.** Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym miedzi w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek.



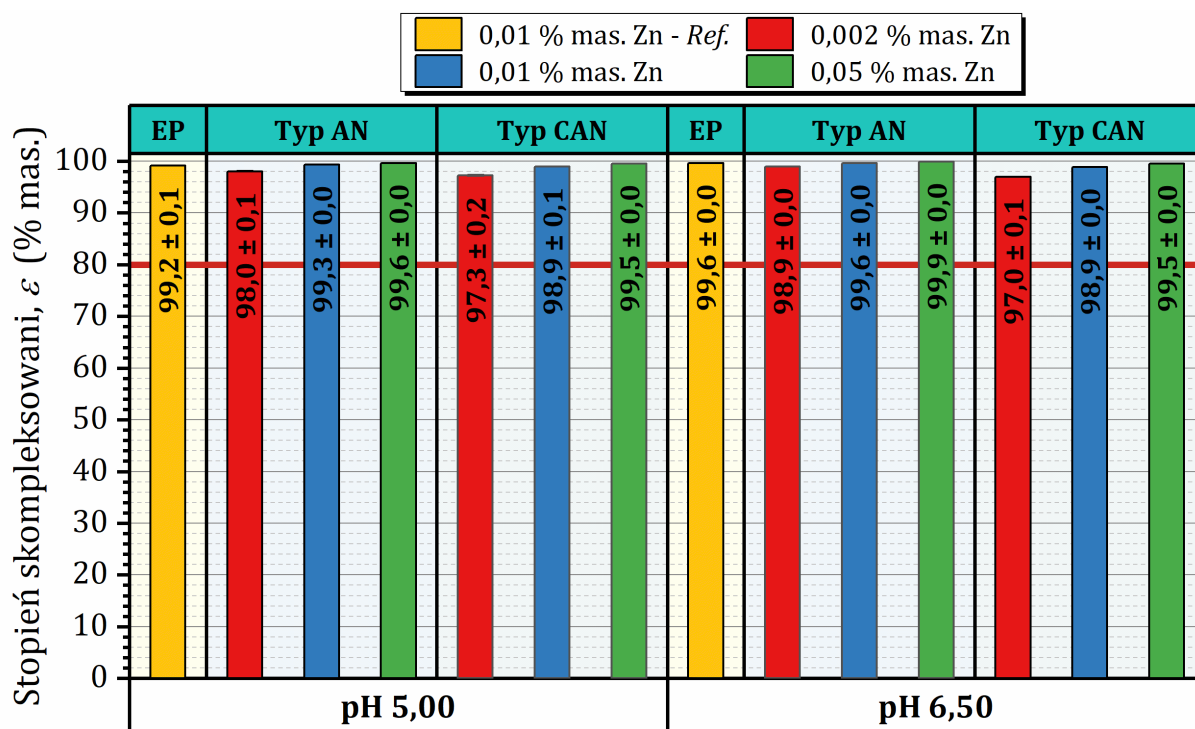
**Rysunek 74.** Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym żelaza w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek.

w roztworze zależała od pH. Przy niższych wartościach pH rozpuszczalność była wyższa. Odczyn środowiska nie miał znaczenia w przypadku kompozycji typu AN. Podwyższenie pH istotnie zwiększało ilość wytrącanego osadu w formułacjach zawierających dodatkowo jony Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oraz Cl<sup>-</sup>.

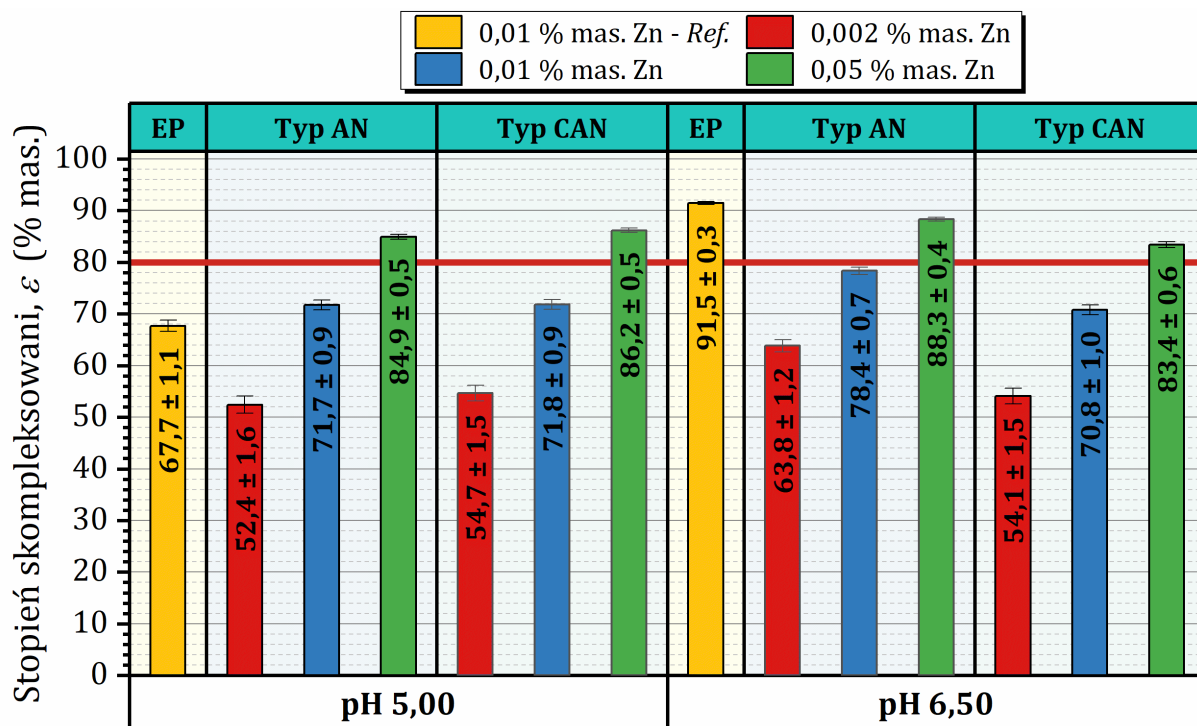
Rodzaj środowiska nawozowego, wpływał na rozpuszczalność Fe(II) lub Fe(III), przy zastosowaniu tego mikroelementu w postaci FeSO<sub>4</sub> i Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Dodatek jonów żelaza w postaci Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lub chelatów Fe(III) powodował, że stężenie mikroelementu w roztworze było stałe w trakcie trwania doświadczenia. Wysoka wartość pH, w przypadku kompozycji z FeSO<sub>4</sub>, niezależnie od jej składu modelowego, prowadziła do wytrącenia około 16% mas. wprowadzonego żelaza. W roztworach typu AN, o wyższym potencjale utleniającym, ilość osadu była wyraźnie wyższa. Podobnie, w formułacjach zawierających Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, potencjał utleniający kompozycji odgrywał kluczową rolę. W roztworach typu AN ilość wytrąconego osadu żelaza była znacznie wyższa niż w analogicznych roztworach typu CAN. W warunkach o pH 6,5 stężenie rozpuszczalnych jonów Fe<sup>3+</sup> było wyższe.

4.7.2. Analiza wpływu środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na chelatujące właściwości EDTA oraz IDHA z jonami  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  lub  $Fe^{3+}$

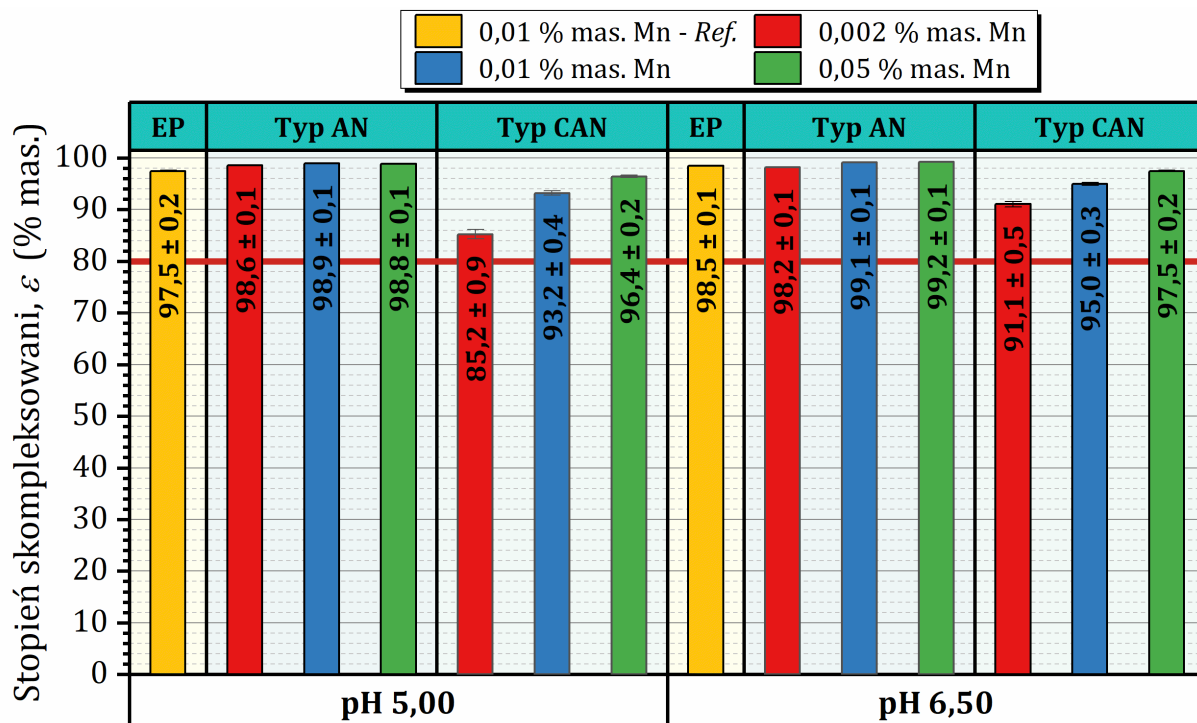
Wyniki analizy skompleksowania jonów  $Zn^{2+}$  w chelatach Zn-IDHA oraz Zn-EDTA przedstawiono na **rysunkach 75 i 76**. Chelat Zn-EDTA charakteryzował się wysokim stopniem skompleksowania ( $\epsilon$ ), zarówno w środowisku elektrolitu podstawowego (EP) jak i w założonych modelowych środowiskach nawozowych. Wartości  $\epsilon$  w badaniach Zn-EDTA w modelowym roztworze typu CAN, zawierającym jony  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , były niższe o około 0,3 – 0,7% mas. W przypadku chelatu Zn-IDHA obserwowano silne oddziaływanie rodzaju i pH środowiska na otrzymane wartości  $\epsilon$ . Badania wykonane w roztworach o pH 5,00 wykazały, że obecność jonów, pochodzących z modelowych roztworów typu AN, jak i z CAN, zwiększała stopień skompleksowania jonów  $Zn^{2+}$  o około 4% w porównaniu do wyniku z elektrolitem podstawowym (EP). Dla badanych układów modelowych,  $\epsilon$  wynosił około 67 – 71% mas. Wyniki te były trochę poniżej wartości wymaganej przez Rozporządzenie EU 2019/1009. Podniesienie wartości pH roztworu elektrolitu podstawowego (EP) do 6,50 zwiększało  $\epsilon$  do  $91,5 \pm 0,3\%$  mas. Natomiast, w modelowych roztworach nawozowych wartość ta ulegała zmniejszeniu do wartości  $78,4 \pm 0,7$  oraz  $70,8 \pm 1,0\%$  mas.



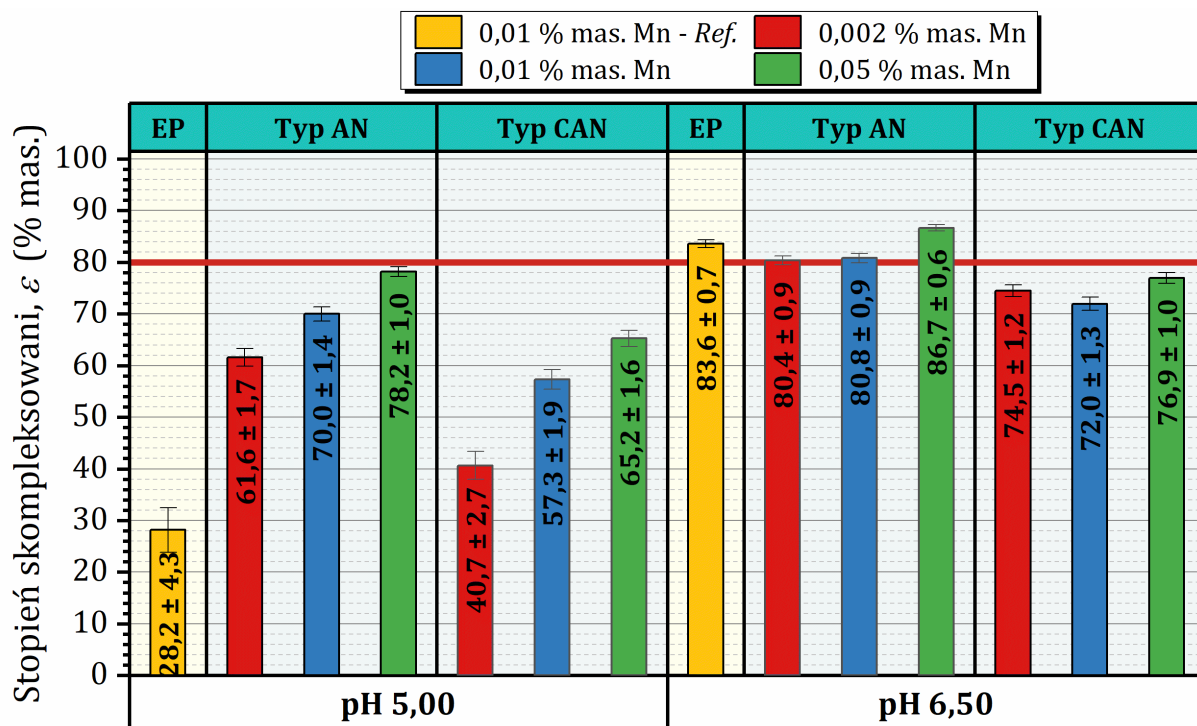
**Rysunek 75.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $Zn^{2+}$  przez chelat Zn-EDTA.



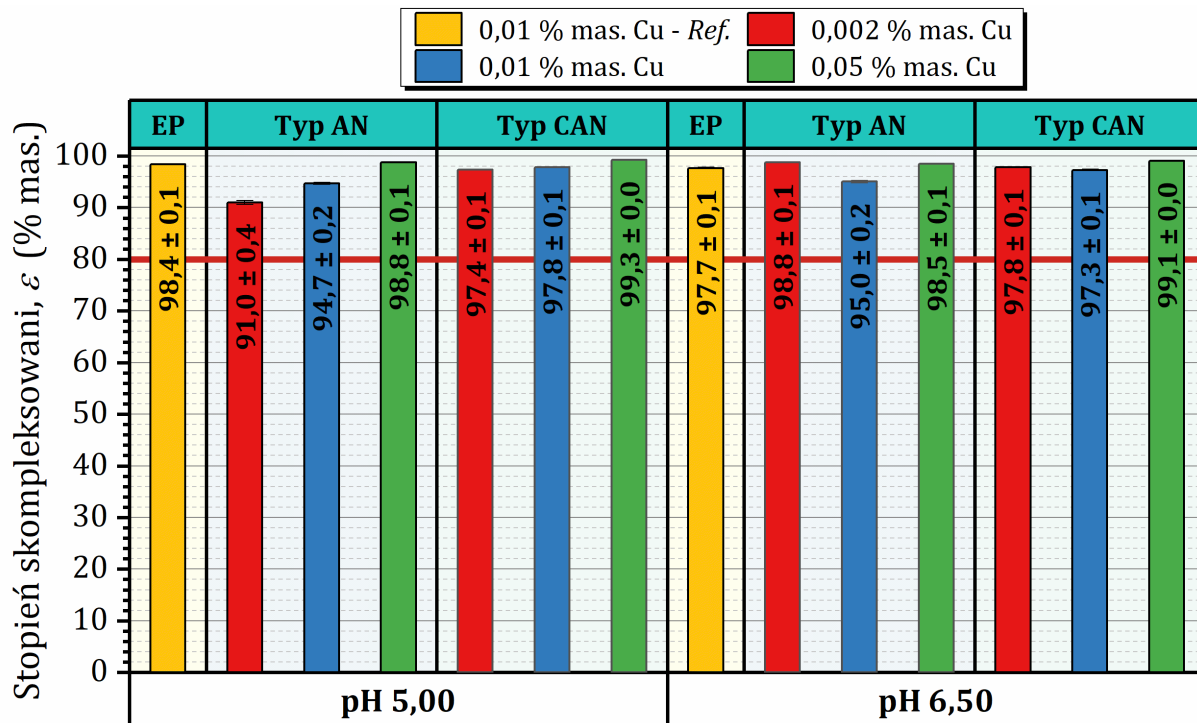
**Rysunek 76.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $Zn^{2+}$  przez chelat Zn-IDHA.



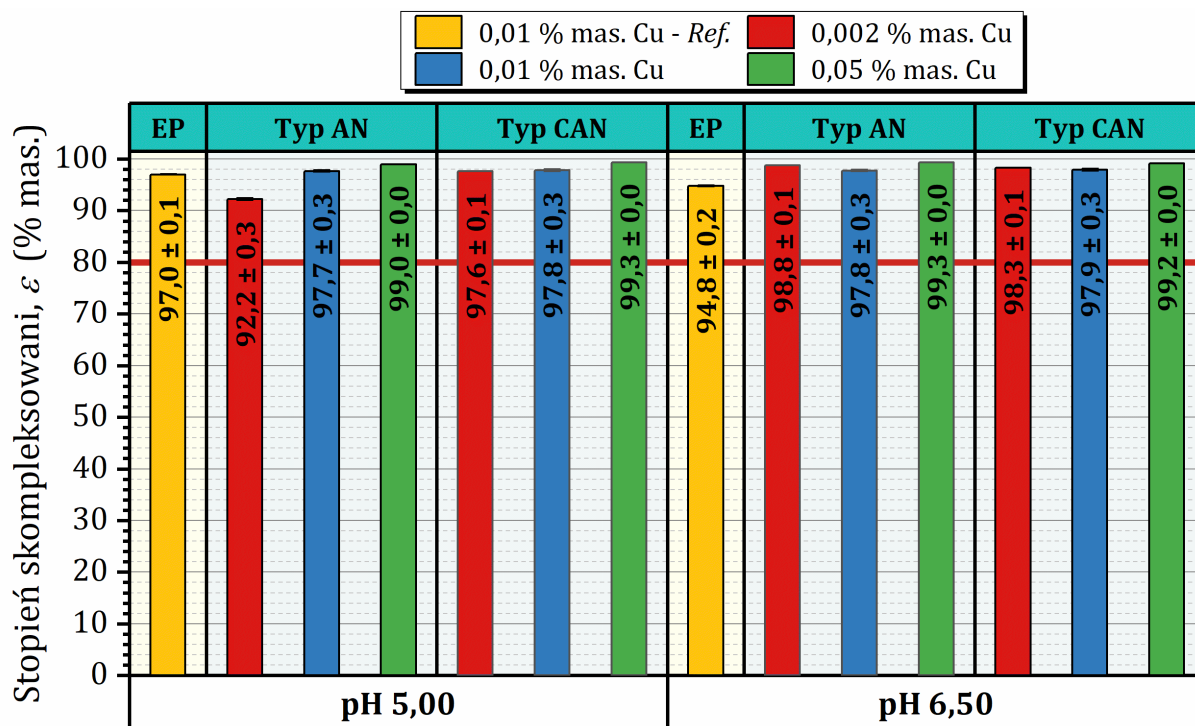
**Rysunek 77.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $Mn^{2+}$  przez chelat Mn-EDTA.



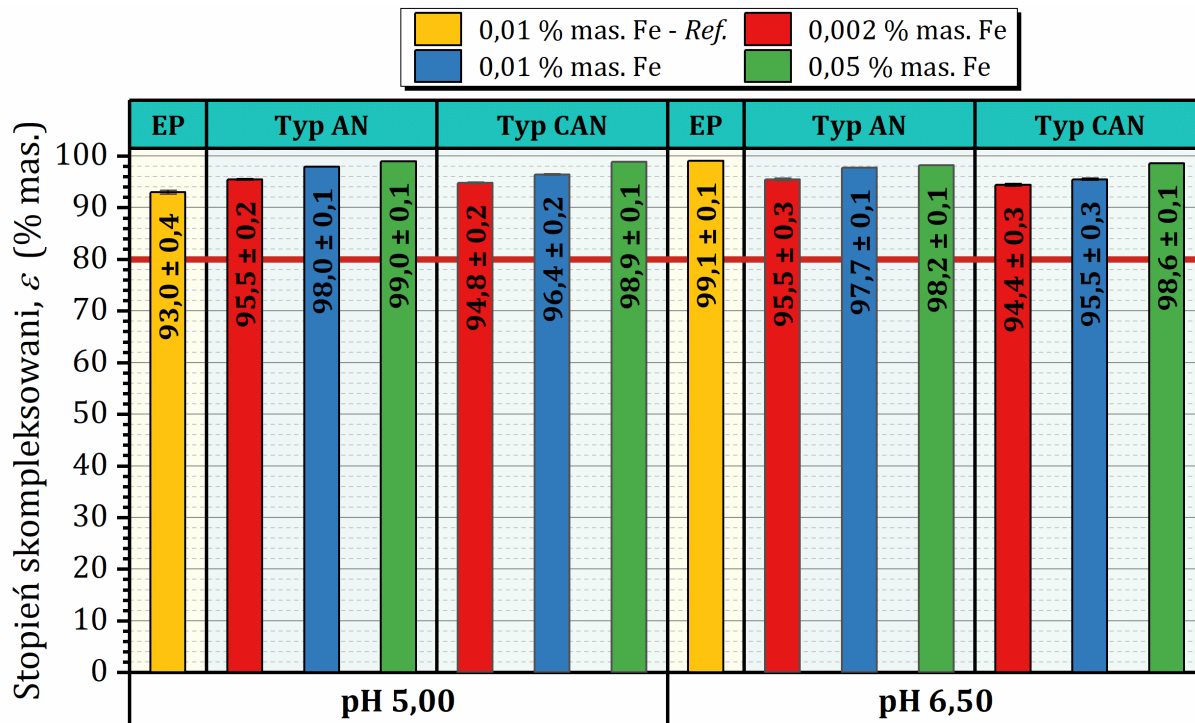
**Rysunek 78.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $Mn^{2+}$  przez chelat Mn-IDHA.



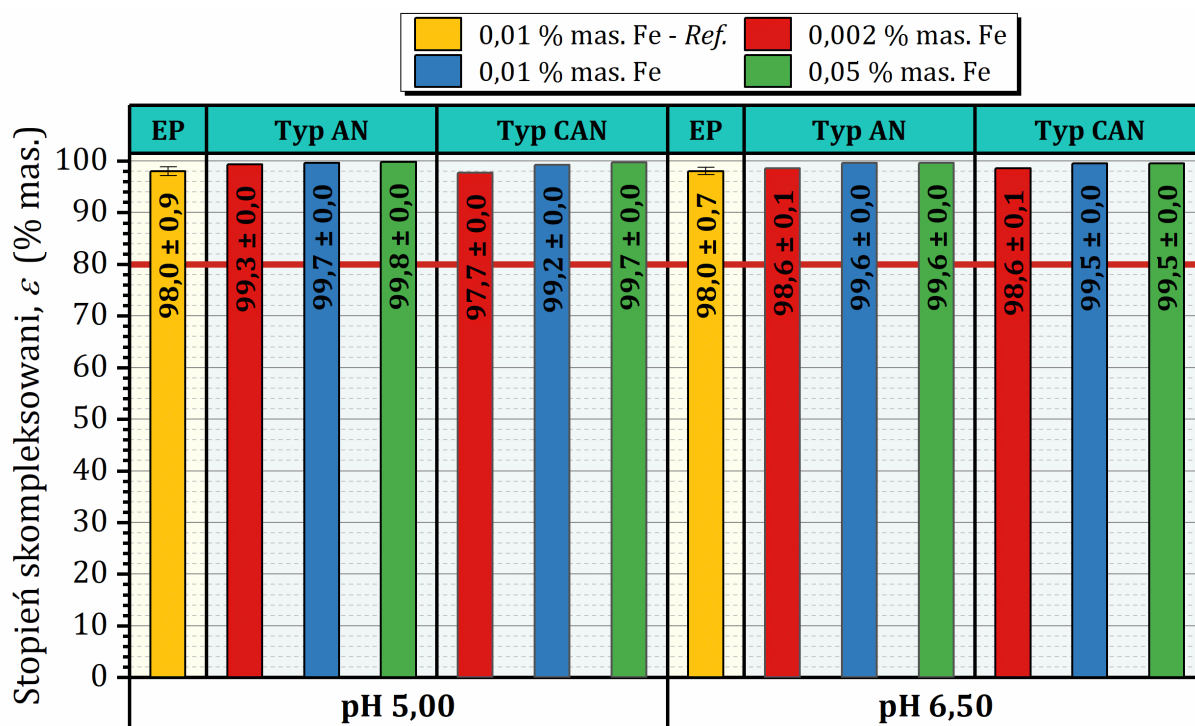
**Rysunek 79.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $Cu^{2+}$  przez chelat Cu-EDTA.



**Rysunek 80.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $\text{Cu}^{2+}$  przez chelat Cu-IDHA.



**Rysunek 81.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $\text{Fe}^{3+}$  przez chelat Fe-EDTA.

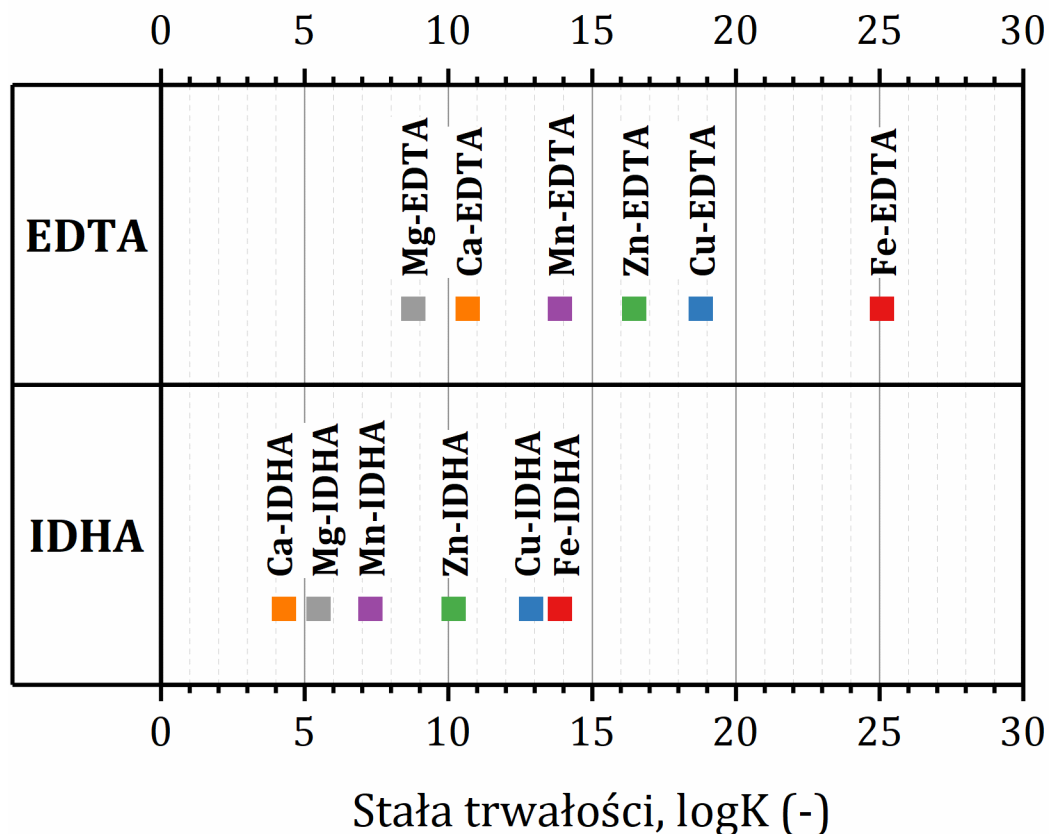


**Rysunek 82.** Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów  $\text{Fe}^{3+}$  przez chelat Fe-IDHA.

Na **rysunkach 77 i 78** przedstawiono wyniki analiz stopnia skompleksowania ( $\epsilon$ ) Mn(II) dla układów zawierających chelaty Mn(II). Wysoką trwałością oraz stabilnością frakcji skompleksowanej wykazywał chelat Mn-EDTA. Stopień skompleksowania, we wszystkich badanych układach z Mn-EDTA, przekraczał 80% mas. W środowisku typu AN  $\epsilon$  był nieznacznie wyższy, niż w roztworach elektrolitu podstawowego (EP), zarówno przy pH 5,00 jak i 6,50. W środowisku typu CAN stopień skompleksowania ulegał zmniejszeniu, ale nadal był na poziomie ponad 80% mas. W środowisku o pH 5,00 zmniejszeniu ulegała trwałości wiązania metal – ligand w chelacie Mn-IDHA. Skutkowało to obniżeniem  $\epsilon$  poniżej normatywnej wartości. W układzie typu AN  $\epsilon$  ulegał zwiększeniu 2,5-krotnie, natomiast w środowisku typu CAN 2-krotnie. Znacznie mniejsze różnice i odchylenia obserwowano przy pH 6,50. W kompozycji typu AN wartości  $\epsilon$  oscylowała w granicach 80 – 87% mas., natomiast w środowisku typu CAN ulegała zmniejszeniu i oscylowała w granicach 72 – 77% mas.

Wyniki stopnia skompleksowania jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w kompozycjach zawierających chelaty Cu-EDTA oraz Cu-IDHA przedstawiono na **rysunkach 79 i 80**. W elektrolicie podstawowym (EP), w układach zawierających Cu-EDTA, stopień skompleksowania ( $\epsilon$ ) Cu(II) wynosił  $98,4 \pm 0,1\%$  mas., przy pH 5,00 oraz  $97,7 \pm 0,1\%$  mas. przy pH 6,50. Wartości te były wyższe, niż stopnie skompleksowania w układach typu AN lub CAN. Stopień skompleksowania





**Rysunek 83.** Szereg wartości stałych trwałości ( $\log\beta$ ) chelatów M-EDTA oraz M-IDHA z wybranymi metalami mikro- oraz makroelementowymi.

wania w symulowanym środowisku AN o pH równym 5,00 wzrastał wraz ze zwiększeniem zawartości miedzi w kompozycji. W pozostałych kompozycjach zależność ta nie była istotna. W badaniach z wykorzystaniem Cu-IDHA obserwowano zwiększenie  $\epsilon$  o około 0,7 oraz 3,0% mas. w obu rozpatrywanych układach zarówno dla pH 5,00 jak i 6,50. Podobnie jak w przypadku próbek zawierających Cu-EDTA, obserwowano tendencję do wzrostu wartości  $\epsilon$  wraz ze zwiększeniem zawartości chelatu miedzi w kompozycji typu AN przy pH 5,00.

Opracowanie wyników stopni skompleksowania ( $\epsilon$ ) uzyskanych dla kompozycji chelatów żelaza(III) przedstawiono na **rysunkach 81 i 82**. Zarówno dla układów z Fe-EDTA jak i Fe-IDHA otrzymano  $\epsilon$  wyraźnie przekraczające 80% mas. W środowisku bogatym w azot, typu AN oraz typu CAN, (pH = 5,00) stopień skompleksowania jonów  $\text{Fe}^{3+}$  był wyższy, względem analiz w elektrolicie podstawowym (EP), o odpowiednio 5,0 oraz 3,4% mas. Podwyższenie środowiska pH do 6,50 powodowało zwiększenie i  $\epsilon$  w środowisku referencyjny – EP. Natomiast, w układzie typu AN oraz CAN  $\epsilon$  ulegał nieznacznemu obniżeniu. Próbkę zawierającą chelat Fe-IDHA wykazywały  $\epsilon$  w granicach 97,7 – 99,8% mas. Różnice, mogące wynikać z rodzaju zastosowanego modelowego środowiska nawozowego, były niezauważalne. Utrzymanie względnie stałej wartości  $\epsilon$ , wskazuje na wysoką trwałość i stabilność połączenia metal – ligand.

Jednym z czynników determinujących stabilność kompleksów oraz chelatów jest ich wartość skumulowanej stałej trwałości  $\beta$ . **Rysunek 83** obrazuje wartości  $\log\beta$  przedstawione w **tabeli 6**. Chelaty Fe charakteryzowały się wyższymi wartościami  $\log\beta$ , z czego wynika, że połączenie metal – ligand było w nich trwalsze, niż w przypadku pozostałych badanych jonów mikroelementowych. W rozważanych modelowych środowiskach nawozowych z chelatami Fe-EDTA lub Fe-IDHA, otrzymane wyniki  $\varepsilon$  wskazywały na wysoką stabilność frakcji skompleksowanej. Wysokie  $\varepsilon$  potwierdziły, że w przypadku chelatów EDTA, wiązanie było stabilne w obecności jonów występujących w zastosowanym układzie. W przypadku chelatów mikroelementowych z IDHA literaturowe wartości  $\log\beta$  były znacznie niższe, niż dla chelatów tych metali z EDTA, co potwierdzały również niższe wartości  $\varepsilon$  tych układów. Wpływ innych jonów na wymianę kationu w połączeniu metal – ligand był możliwy, jednak wymaga, by nowopowstałe połączenie charakteryzowało się wyższą trwałością niż pierwotne. W badaniach, nawozowe roztwory modelowe zawierały kationy  $\text{Ca}^{2+}$  oraz  $\text{Mg}^{2+}$ , które mogły tworzyć słabe chelaty z EDTA oraz IDHA. W przypadku badań, gdzie wykorzystano chelaty EDTA, obserwowano nieznaczne obniżenia  $\varepsilon$  w środowisku typu CAN. Wyniki badań z wykorzystaniem chelatów IDHA wskazują na możliwość wymiany kationów. Szczególnie widoczne były różnice obserwowane w próbkach zawierających Mn-IDHA, którego wartość  $\log\beta$  jest bardzo zbliżona do wartości  $\log\beta$  dla Mg-IDHA. Zagadnienie zwiększenia  $\varepsilon$  w układach z Mn-EDTA oraz Mn-IDHA, Islas-Valdez i in. tłumaczyli tworzeniem słabszych wiązań  $\text{Mn}^{2+}$  w środowisku o pH kwaśnym w porównaniu do tych które powstają w układzie o pH obojętnym i alkalicznym [260]. Rudnik, wykazała natomiast, że w obecności  $\text{Cl}^-$  wartości  $\log\beta$  kompleksów  $\text{Mn}^{2+}$  wzrastają, co powoduje powstawanie trwalszych połączeń metal – ligand [261]. W innej pracy, Lopez-Rayó i in., zaobserwowali, że w środowisku kwaśnym możliwość wymiany jonów ( $\text{Zn}^{2+}$  lub  $\text{Mn}^{2+}$ ) w połączeniu metal-ligand była wyższa niż w przypadku układów o obojętnym lub zasadowym pH [62]. Dodatkowo, badali w swojej pracy wpływu środowiska o właściwościach utleniających na stabilność wiązania metal-ligand m.in. chelatów EDTA oraz IDHA cynku(II) i manganu(II). Uzyskane przez Lopez-Rayó i in. wyniki wskazały, że w układzie o właściwościach utleniających stopień schelatowania  $\text{Zn}^{2+}$  przez IDHA w pH około 5 oscylował w granicach 10 – 20% mas. Natomiast w pH około 6,5 wzrastał do 60% mas. W przypadku Zn-EDTA  $\varepsilon$  zawierał się w granicach 30 – 60% mas. Dla jonów  $\text{Mn}^{2+}$  badacze, w analogicznych warunkach, nie obserwowali połączenia z ligandem. Badania wykonane przy realizacji rozprawy doktorskiej prowadzono w środowisku zawierającym jony  $\text{NH}_4^+$  oraz  $\text{NO}_3^-$ . Wartości standardowego potencjału redukcji  $\text{NO}_3^-$  w środowisku kwaśnym – pH 5 (+0,96 V i +0,80 V) oraz obojętnym (+0,01 V) są dodatnie, w związku z czym badania te były prowadzone w warunkach utleniających. Uwzględniając ten fakt oraz wnioski z pracy Lopez-Rayó i in., niższy  $\varepsilon$  w przypadku badań Mn-IDHA oraz Zn-IDHA w pH 5,00 w porównaniu do tych w pH 6,50 znajduje swoje uzasadnienie. Ważny aspekt związany z równowagą, trwałością i stabilnością chelatów EDTA oraz IDHA w rozważanych modelowych środowiskach nawozowych odgrywać mógł również jon  $\text{NH}_4^+$ , z którym niewykluczone jest tworzenie kompleksów typu  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  oraz  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Gutten oraz Rulisek podjęli próbę oszacowania wartości stałych trwałości powyższych kompleksów z wykorzystaniem metod kwantowo-mechanicznych,

w tym teorii funkcjonału gęstości DFT (ang. density functional theory) [262]. Przeliczone wartości energii swobodnej Gibbsa ( $\Delta G$ ) na wartości  $\log\beta$ , zgodnie ze wzorem  $\Delta G = -RT\log\beta$ , przedstawiono w **tabeli 34**.

**Tabela 34.** Obliczone wartości  $\log\beta$  dla nieorganicznych kompleksów  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  z jonami metalami (M) mikroelementowych (M =  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ).

KOMPLEKS	$\log\beta$			
	M = $\text{Mn}^{2+}$	M = $\text{Fe}^{2+}$	M = $\text{Cu}^{2+}$	M = $\text{Zn}^{2+}$
$[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1,0	4,4	30,5	25,1
$[\text{M}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	3,2	10,1	33,2	17,4

Opracowanie na podstawie: [262]

Wartości literaturowych stałych trwałości kompleksów, wymienianych w **tabeli 34**, dla  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  są bardzo wysokie. Wysoka wartość stopnia skompleksowania jonów miedzi w układach zawierających Cu-EDTA bądź Cu-IDHA, może wynikać z ewentualnego równoległego istnienia w roztworze innych kompleksów typu tetraamina miedzi(II) lub diakwatetraamina miedzi(II).

#### 4.7.3. Wnioski

Badanie rozpuszczalności mikroelementów w zróżnicowanych warunkach nawozowych i środowiskowych jest istotne ze względu na ocenę ich dostępności oraz wpływ na wzrost i metabolizm roślin. Mikroelementy skompleksowanie przez chelatory mogą znacząco wpływać na ich stabilność w szerokim zakresie pH i łatwość przyswajania przez rośliny, co z kolei może mieć kluczowe znaczenie dla efektywności nawożenia, a tym samym i plonowania. Wykonane badania pozwalają na projektowanie formulacji nawozów saletrzanych z uwzględnieniem optymalnego wykorzystania mikroelementów przez rośliny, co ma kluczowe znaczenie dla zrównoważonego i efektywnego rolnictwa.

W środowisku modelowych roztworów nawozowych typu AN oraz CAN trwałość rozpuszczalnych form pierwiastka mikroelementowego była zachowana względem każdego badanego chelatu mikroelementowego. Zastosowanie mikroelementu w postaci soli nieorganicznej prowadziło do stopniowego wytrącania nierozpuszczalnych osadów, w czasie 90 dni prowadzenia eksperymentów. W szczególności dotyczyło to kompozycji zawierających  $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  lub  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Stopień skompleksowania ( $\epsilon$ ) jonów mikroelementowych przez ligand EDTA był wyższy, niż stopnie skompleksowania analizowanych jonów schelatowanych przez IDHA. Główny czynnik determinujący tę zależność stanowi wartość stałych trwałości chelatów. Chelaty  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  z IDHA, mają niższe wartości tych stałych, skutkiem czego są narażone na łatwiejszą wymianę jonu mikroelementowego z obecnymi w roztworze modelowym jonami  $\text{Ca}^{2+}$  lub  $\text{Mg}^{2+}$ .

Otrzymane wyniki badań wskazują, że zastosowanie nawozowego chelatu M-EDTA lub M-IDHA, w kompozycjach typ AN lub CAN, nie powoduje zmian stabilności rozpuszczalnych i przyswajalnych form mikroelementowych w utleniającym środowisku o pH od 5,0 – 6,5.

Z uwagi na plonowanie i fizjologię roślin, zaleca się stosowanie mikroelementów w postaci skompleksowanej. Nawożenie wykorzystujące skompleksowane formy mikroelementów wpisuje się w kanon Zrównoważonego Rozwoju rolnictwa poprzez poprawę wydajności upraw oraz minimalizację negatywnego wpływu na środowisko.

#### 4.8. WYTWARZANIE W WARUNKACH LABORATORYJNYCH ORAZ BADANIA TERMICZNE, FIZYKO-CHEMICZNE I UŻYTKOWE WYBRANYCH KOMPOZYCJI NAWOZOWYCH

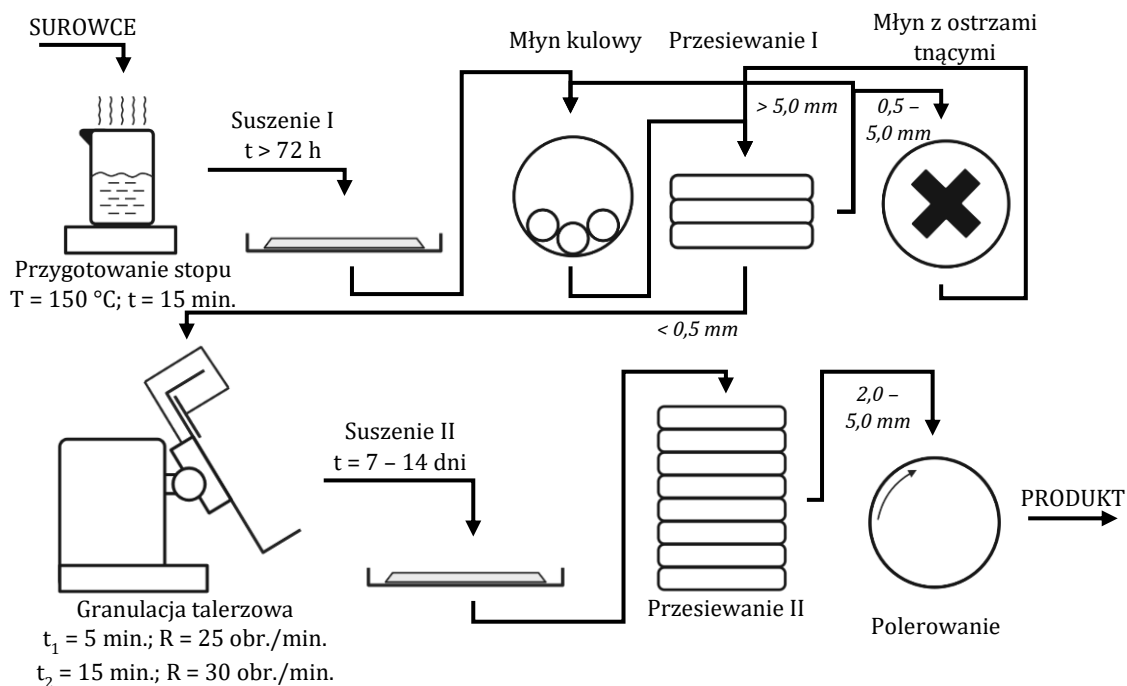
Dotychczas przeprowadzone eksperymenty oraz badania literaturowe i patentowe pozwoliły na opracowanie składu i wytworzenie wybranych kompozycji nawozowych. Przy planowaniu składów nawozów mikroelementowych na bazie azotanu(V) amonu założono:

- zawartość  $N_{cał.}$  (pochodzącego wyłącznie od AN) – maksymalnie 28,0% mas.,
- wykorzystanie dolomitu w roli wypełniacza – kompozycje typu CAN,
- zawartość metalu mikroelementowego – 0,2% mas.,
- wykorzystanie chelatów EDTA i IDHA cynku, manganu(II), miedzi(II) lub żelaza(III).

Mikroelementowe preparaty nawozowe oparte na azotanie(V) amonu otrzymano uwzględniając sposób rozmieszczenia składnika mikroelementowego w kompozycji nawozowej.

- Równomierne rozmieszczenie mikroelementu w granuli nawozu – otrzymywanie nawozów metodą granulacji mechanicznej – talerzowej. Oznakowanie próbek „G”.
- Powlekanie warstwą mikroelementową powierzchni granuli CAN w aparacie fontannowym. Oznakowanie próbek „W”.

Źródło metalu mikroelementowego stanowiły chelaty M-EDTA oraz M-IDHA. Wybór tych związków został podyktowany wysokimi wartościami stopni skompleksowania (szczególnie chelatów EDTA) w środowisku o dużej zawartości azotu oraz pH w zakresie 5,00 – 6,50. Wykorzystanie IDHA miało na celu uzyskanie analogicznych kompozycji nawozowych, konkurujących z układami zawierającymi powszechnie stosowane chelaty M-EDTA. Chelaty powstałe z IDHA łatwo ulegają procesowi biodegradacji, w odróżnieniu od kompleksów EDTA. Właściwości termiczne ich trójskładnikowych kompozycji z azotaniem(V) amonu i dolomitem, typu M-CAN, były akceptowalne z uwagi na przebieg procesu dekompozycji. Założenie zawartości 0,2% mas. metalu mikroelementowego w kompozycji nawozowej opierało się na badaniach termicznych. Powyżej tej wartości proces dekompozycji był gwałtowny i groził wybuchem, zarówno podczas wytwarzania, jak i ma-



**Rysunek 84.** Schemat ideowy następczych etapów w trakcie prowadzenia procesu granulacji mechanicznej - talerzowej.

gazynowania i stosowania. Z badań wstępnych wynika, że obniżenie całkowitej zawartości dodatku mikroelementowego w kompozycji prowadziło do uzyskiwania formulacji o przebiegu rozkładu zbliżonym do czystego AN.

#### 4.8.1. Opis sposobu wytwarzania kompozycji nawozowych

Wyselekcjonowane formulacje nawozowe na bazie azotanu(V) amonu z dodatkiem chelatów mikroelementowych zostały wytworzone w warunkach laboratoryjnych przy zastosowaniu dwóch odmiennych technik. Tradycyjna metoda dotyczyła granulacji mechanicznej, w której granulacji talerzowej poddawano stop azotanu(V) amonu z chelatem mikroelementowym i dolomitem. Drugą metodą wytwarzania wybranych kompozycji nawozowych było nanoszenie powłok mikroelementowych na granulatory nawozów typu CAN w reaktorze fontannowym.

##### 4.8.1.1. Granulacja mechaniczna – talerzowa

Granulacja mechaniczna – talerzowa uwzględniała szereg operacji i procesów jednostkowych, które w warunkach rzeczywistych stosowane są w instalacjach produkcyjnych. W warunkach laboratoryjnych, ze względu na trudności w sprzężeniu ze sobą wszystkich niezbędnych aparatów, prace prowadzono w sposób okresowy. **Rysunek 84** przedstawia schematycznie sposób postępowania.

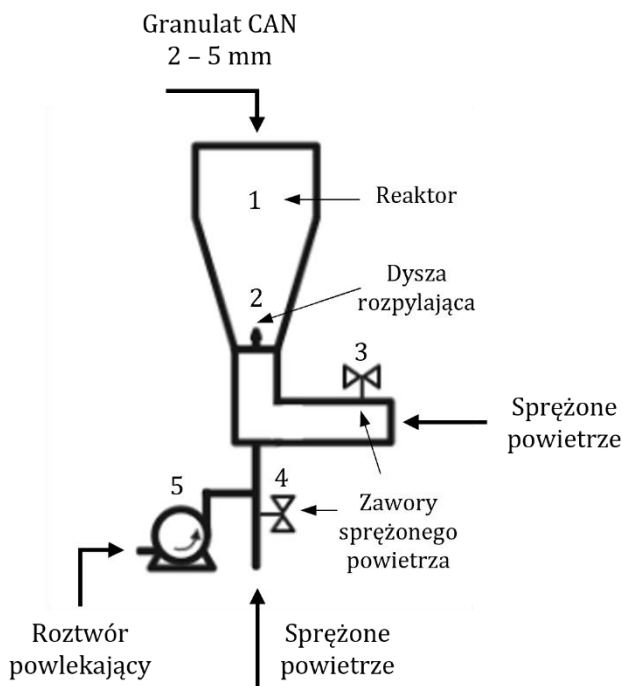
Badania rozpoczęto od przygotowania matrycy udziałów masowych poszczególnych składników kompozycji: azotanu(V) amonu, wybranego chelatu mikroelementowego oraz dolomitu. Następnie odważano komponenty na wadze PS 6100.X2.M (RADWAG, Pol-

ską) z dokładnością do 0,01 g, a sumaryczna masa próbki wynosiła około 500 g. Do naczynia z mieszaniną składników dodawano 20 cm<sup>3</sup> wody demineralizowanej i ogrzewano do temperatury 150 °C, co jakiś czas mieszając zawartość, przy czym cały proces trwał do 15 minut. Uzyskany stop rozlewano cienką warstwą (do około 0,5 cm grubości) na przygotowaną nierdzewną tacę. Po ochłodzeniu i zastygnięciu stopu, kruszono go i suszono w temperaturze pokojowej, co najmniej 72 h. Mielenie przygotowanego stopu odbywało się dwustopniowo. W pierwszym etapie do wstępnego rozkruszenia bryłek stopu zastosowano młyn kulowy KM sprzężony z silnikiem AR403 (Erweka, Niemcy). Drugie mielenie wykonywano za pomocą młynka laboratoryjnego IKA MF10 basic (IKA, Niemcy) wyposażonego w ostrza tnące. Finalnie zmielony stop przesiewano na sicie o rozmiarze oczek 0,5 mm. Odsiew zwracano do ponownego mielenia, a przesiew stosowano w kolejnym etapie.

Do granulacji każdorazowo odważano około 200 g stopu ( $d < 0,5$  mm), a sam proces prowadzono na talerzu granulacyjnym GTE sprzężonym z silnikiem AR403 (Erweka, Niemcy). Jako ciecz wiążącą, w ilości od 5 do 10 cm<sup>3</sup>, zastosowano wodę demineralizowaną, którą rozpylano za pomocą dyszy pistoletu natryskującego połączonego ze sprężarką tłokową CIAO OL1850-24 (Fini, Włochy). Granulację prowadzono w dwóch etapach. Pierwszy stanowił etap wstępnej aglomeracji komponentów mieszaniny. W trakcie tego etapu rozpylano w sposób ciągły odpowiednią ilość cieczy wiążącej, aby nie powodowała nadmiernego nawilżenia granulowanego materiału, a proces trwał maksymalnie 5 minut przy prędkości obrotowej talerza granulacyjnego około 25 obr./min. Drugim etapem było kształtowanie granul, bez dodatkowego wprowadzania cieczy wiążącej. Etap ten trwał 15 minut przy prędkości obrotowej talerza równej 30 obr./min. Granulat kompozycji nawozowej rozkładano monowarstwą na tacach z bibuły filtracyjnej (1 arkusz bibuły filtracyjnej stanowił materiał na przygotowanie 1 tacy) i pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej na czas od 7 do 14 dni. W trakcie prac celowo nie uwzględniono suszenia w podwyższonej temperaturze. Operacji tej nie stosowano z uwagi na możliwość wystąpienia niskotemperaturowych przemian fazowych, które drastycznie mogłyby wpłynąć na właściwości fizykochemiczne finalnych kompozycji nawozowych. Następnym etapem była klasyfikacja wytworzonych granul zgodnie z opisem w rozdziale 4.3.1.2. Frakcje od 2 do 5 mm ostatecznie polerowano w bębnie PT sprzężonym z silnikiem AR403 (Erweka, Niemcy), przez okres od 2 do 8 h.

#### 4.8.1.2. Nanoszenie powłok mikroelementowych w aparacie fontannowym

Nanoszenie warstwy mikroelementowej na powierzchnię granul typu CAN prowadzono w aparacie fontannowym. **Rysunek 85** przedstawia schemat ideowo-aparaturowy działania urządzenia.



**Rysunek 85.** Schemat ideowo-aparaturowy działania aparatu fontannowego.

Proces prowadzono w sposób okresowy, a pojedyncza szarża liczyła 50 g granul nawozu typu CAN o klasie ziarnowej w zakresie od 2 do 5 mm. Po umieszczeniu badanej próbki w reaktorze (1), uruchamiano sprężarkę tłokową CIAO OL1850-24 (Fini, *Włochy*), następnie odkręcano powoli zawory (3) oraz (4). Docelowy przepływ powietrza zakładał unoszenie granul i wprowadzanie ich w ruch fontannowy, dzięki któremu zapewnione było mieszanie. Dyszą rozpylającą (2) wprowadzano roztwór mikroelementowy, który pompowano za pomocą pompy perystaltycznej (5) (LeadFluid, *Chiny*). Po zakończeniu dozowania roztworu mikroelementowego, granul pozostawiano w aparacie w celu wstępnego suszenia granul w strumieniu przepływającego powietrza przez okres około 10 min, w temperaturze około 50 °C. Następnie, granule rozkładano na tacy z bibuły filtracyjnej na okres 48 – 72 h w warunkach temperatury pokojowej. Produkt przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach.

#### 4.8.2. Analiza chemiczna otrzymanych kompozycji nawozowych

Wyniki analizy chemicznej wytworzonych w warunkach laboratoryjnych kompozycji nawozowych przedstawiono w **tabeli 35**.

Zawartość węgla organicznego ( $C_{org.}$ ) w wytworzonych kompozycjach nawozowych wynosiła około 0,4% mas. Wynik ten stanowi maksymalną, dopuszczalną, w Rozporządzeniu EU, wartość  $C_{org.}$  w nawozach, w których ponad 28% mas.  $N_{cał.}$  pochodzi od wyłącznej obecności AN. W założonych konfiguracjach nawozowych, zawartość  $N_{cał.}$  nie przekracza 28% mas., czyli zawartość  $C_{org.}$  nie musi być normowana. Według Perbal'a, nawozy typu CAN nie ulegają detonacji nawet jeżeli zawierają około 0,4% mas.  $C_{org.}$  [263].

**Tabela 35.** Wyniki analizy chemicznej wytworzonych kompozycji nawozowych w procesie granulacji mechanicznej - talerzowej (G) oraz poprzez nałożenie warstwy mikroelementowej na granule typu CAN w aparacie fontannowym (W).

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	C <sub>org.</sub>	N <sub>cał.</sub>	Ca <sub>cał.</sub>	Ca <sub>rozp.</sub>	Mg <sub>cał.</sub>	Mg <sub>rozp.</sub>	M <sub>cał.</sub>	Ca <sub>rozp.</sub>	Mg <sub>rozp.</sub>
								Ca <sub>cał.</sub>	Mg <sub>cał.</sub>
% mas.									
CAN	-	26,3 ± 0,4	4,73 ± 0,08	1,94 ± 0,02	2,40 ± 0,04	0,92 ± 0,01	-	0,409	0,381
G-CAN- Zn-EDTA	0,43 ± 0,02	26,4 ± 0,7	4,39 ± 0,15	1,99 ± 0,04	2,35 ± 0,04	1,02 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,453	0,455
W-CAN- Zn-EDTA	0,36 ± 0,02	26,2 ± 0,3	4,73 ± 0,12	1,85 ± 0,03	2,34 ± 0,06	0,79 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,392	0,336
G-CAN- Zn-IDHA	0,40 ± 0,01	26,6 ± 0,9	4,27 ± 0,06	0,89 ± 0,01	2,37 ± 0,04	0,40 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,208	0,169
W-CAN- Zn-IDHA	0,41 ± 0,01	25,9 ± 0,4	4,70 ± 0,11	1,72 ± 0,02	2,37 ± 0,06	0,87 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,366	0,367
G-CAN- Mn-EDTA	0,49 ± 0,03	26,4 ± 0,9	4,21 ± 0,07	1,30 ± 0,02	2,17 ± 0,03	0,61 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,309	0,281
W-CAN- Mn-EDTA	0,40 ± 0,02	26,1 ± 0,2	4,66 ± 0,17	1,82 ± 0,06	2,35 ± 0,06	0,88 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,390	0,372
G-CAN- Mn-IDHA	0,40 ± 0,02	26,2 ± 0,3	4,36 ± 0,08	0,89 ± 0,01	2,34 ± 0,03	0,37 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,204	0,158
W-CAN- Mn-IDHA	0,35 ± 0,02	25,9 ± 0,5	4,65 ± 0,10	1,66 ± 0,02	2,32 ± 0,06	0,92 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,357	0,397
G-CAN- Cu-EDTA	0,54 ± 0,04	27,0 ± 0,4	4,42 ± 0,09	1,73 ± 0,02	2,29 ± 0,04	0,82 ± 0,01	0,26 ± 0,04	0,391	0,358
W-CAN- Cu-EDTA	0,37 ± 0,02	26,0 ± 0,7	4,71 ± 0,14	1,99 ± 0,03	2,34 ± 0,05	0,90 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,424	0,382
G-CAN- Cu-IDHA	0,43 ± 0,02	27,3 ± 0,1	4,23 ± 0,05	1,66 ± 0,01	2,18 ± 0,03	0,71 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,394	0,326
W-CAN- Cu-IDHA	0,36 ± 0,02	25,8 ± 0,4	4,62 ± 0,08	1,55 ± 0,03	2,43 ± 0,07	0,82 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,335	0,336
G-CAN- Fe-EDTA	0,38 ± 0,01	27,0 ± 1,0	4,65 ± 0,10	2,68 ± 0,03	2,47 ± 0,05	1,21 ± 0,02	0,20 ± 0,03	0,576	0,490
W-CAN- Fe-EDTA	0,36 ± 0,02	26,1 ± 0,6	4,60 ± 0,17	1,65 ± 0,03	2,41 ± 0,06	1,0 ± 10,01	0,19 ± 0,02	0,358	0,417
G-CAN- Fe-IDHA	0,44 ± 0,03	26,9 ± 0,8	4,05 ± 0,10	1,35 ± 0,01	2,31 ± 0,04	0,74 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,333	0,320
W-CAN- Fe-IDHA	0,40 ± 0,02	25,9 ± 0,5	4,55 ± 0,11	1,79 ± 0,09	2,31 ± 0,82	0,82 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,393	0,353

- brak oznaczenia

Zawartość azotu całkowitego w próbkach wytworzonych kompozycji nawozowych była zróżnicowana, w szczególności w przypadku nawozów typu „G” otrzymanych metodą granulacji mechanicznej – talerzowej. W przypadku nawozów typu „W” (otrzymanych metodą powlekania w aparacie fontannowym), zawartość N<sub>cał.</sub> była porówny-



walna z zawartością w kompozycji referencyjnej (CAN), czyli nawozie przed powlekaniem. Różnice w uzyskanych wynikach nawozów typu „G” obserwowano również względem zawartości jonów wapnia i magnezu (zarówno całkowitego jak i rozpuszczalnego w wodzie). Badane kompozycje różniły się reaktywnością w trakcie przygotowywania stopów tychże kompozycji. Najlepiej odzwierciedlał to stosunek stężenia jonów wapnia lub magnezu rozpuszczalnych w wodzie do całkowitego stężenia wapnia lub magnezu w kompozycji. Im większa wartość tego stosunku tym w większym stopniu zachodziła reakcja z dolomitem, prowadząca do powstawania rozpuszczalnych związków wapnia i magnezu. Sama obecność chelatu M-EDTA lub M-IDHA nie powinna drastycznie wpływać na przebieg reakcji (29) oraz (47). Niemniej jednak, w przypadku nawozu typu „G” z chelatami IDHA oraz próbki G-CAN-Mn-EDTA stosunki te były wyraźnie mniejsze. Można wnioskować, że na etapie homogenizacji, poza reakcjami pomiędzy AN a dolomitem, zachodziły również reakcje pomiędzy AN – chelat mikroelementowy. Reakcje te najpewniej zachodziły jednocześnie, a ścieżka reakcji AN – chelat mikroelementowy była preferowana.

#### 4.8.2.1. Bilans składników wytwarzania wybranych kompozycji nawozowych

W oparciu o dane dotyczące udziału masowego poszczególnych składników wytworzonych kompozycji nawozowych oraz wyników analizy chemicznej, które przedstawiono w **tabeli 35**, obliczono różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi, a rzeczywistymi. W **tabeli A1**, zawartej w aneksie – załącznik 2, zestawiono wartości naważek wykorzystanych do przygotowania kompozycji nawozowych kierowanych do procesu granulacji mechanicznej – talerzowej. W **tabeli A2**, zawartej w aneksie – załącznik 2, zamieszczono dane masowe dotyczące procesu nakładania warstw chelatów na powierzchnię granuli CAN.

W **tabelach 36** i **37** przedstawiono zestawienie zawartości teoretycznych poszczególnych składników przygotowywanych kompozycji nawozowych. Obliczenia wykonywano zgodnie ogólnym wzorem (48), który można przedstawić następująco ( $X_i = N_{cat.}, C_{org.}, Zn, Mn, Cu, Fe, Ca_{cat.}$  lub  $Mg_{cat.}$ ):

$$X_i^{teo.} = \frac{\sum C_i m_i}{\sum m_i} \quad (48)$$

, gdzie

$C_i$  – zawartość procentowa składnika  $i$  [% mas.],

$m_i$  – masa surowca kompozycji nawozowej [g].

W przypadku kompozycji nawozowych typu „G”, podczas przygotowywania stopu zachodziły reakcje AN ze składnikami formulacji oraz powolny etap endotermicznego rozkładu AN powodujące powstawania fazy gazowej. Zjawiska te były powiązane ze stratami całkowitej zawartości azotu. Dla naważek AN wynoszących około 400 g, bazując na danych zawartych w **tabeli 36**, strata AN szacowana jest na około 5 g, czyli około 1,25% mas. AN., natomiast względem sumarycznej masy próbki jest to około 1% ubytek masy. Wielkość tego ubytku masowego nie jest stosunkowo tak duża, by powodowała znaczące różnice w zawartości pozostałych składników.

**Tabela 36.** Różnice pomiędzy zawartościami teoretycznymi, a rzeczywistymi oznaczanych składników, w kompozycjach nawozowych „G”.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	$C_{org}^{teo.}$	$\Delta C_{org.}$	$N_{cał.}^{teo.}$	$\Delta N_{cał.}$	$M^{teo.}$	$\Delta M$	$Ca_{cał.}^{teo.}$	$\Delta Ca_{cał.}$	$Mg_{cał.}^{teo.}$	$\Delta Mg_{cał.}$
	% mas.									
CAN	-	-	27,96	-1,56	-	-	4,81	-0,08	2,53	-0,13
G-CAN-Zn-EDTA	0,42	0,01	28,06	-1,66	0,21	0,00	4,42	-0,03	2,33	0,02
G-CAN-Zn-IDHA	0,41	-0,01	28,07	-1,47	0,18	0,00	4,30	-0,03	2,27	0,10
G-CAN-Mn-EDTA	0,43	0,07	28,06	-1,66	0,20	0,03	4,38	-0,17	2,31	-0,14
G-CAN-Mn-IDHA	0,40	0,00	28,09	-1,89	0,20	0,00	4,25	0,11	2,24	0,10
G-CAN-Cu-EDTA	0,42	0,12	28,07	-1,07	0,20	0,06	4,38	0,04	2,31	-0,02
G-CAN-Cu-IDHA	0,36	0,07	28,09	-0,79	0,18	0,04	4,30	-0,07	2,27	-0,09
G-CAN-Fe-EDTA	0,38	0,00	28,06	-1,06	0,20	0,00	4,45	0,20	2,34	0,13
G-CAN-Fe-IDHA	0,42	0,02	28,10	-1,20	0,20	0,01	4,24	-0,19	2,24	0,07

- brak oznaczenia

W przypadku nawozów typu „W” nie obserwowano zmniejszenia zawartości azotu całkowitego w badanych kompozycjach nawozowych. Stężenia  $N_{cał.}$  były zbliżone do wartości teoretycznych, a także bliskie wynikowi uzyskanemu dla kompozycji referencyjnej CAN. Natomiast, zmianie ulegały zawartość  $C_{org.}$  oraz stężenie jonu mikroelementowego (M) w wytworzonej kompozycji. Składniki te korelowały z masą chelatu osadzonego na powierzchni granuli CAN. Ich zmniejszenie spowodowane było stratami rozpylania roztworu chelatu w przestrzeni reaktora fontannowego i osadzeniem się części roztworu na elementach reaktora. Skalę strat przedstawiono w **tabeli 37**. Średnia wartość mikroelementu (M) w próbkach była o 0,02% mas. mniejsza, niż obliczona teoretycznie. Podczas procesu fontannowego oszacowano, że straty procesowe względem podawanego roztworu mikroelementowego wynosiły około 0,4 g, co przekłada się na około 10% mas. stosowanego roztworu mikroelementowego.

**Tabela 37.** Różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi, a rzeczywistymi oznaczanych składników w kompozycjach nawozowych „W”.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	$C_{org}^{teo.}$	$\Delta C_{org.}$	$N_{cał.}^{teo.}$	$\Delta N_{cał.}$	$M^{teo.}$	$\Delta M$	$Ca_{cał.}^{teo.}$	$\Delta Ca_{cał.}$	$Mg_{cał.}^{teo.}$	$\Delta Mg_{cał.}$
	% mas.									
W-CAN-Zn- EDTA 1	0,41	-0,06	25,97	0,25	0,20	-0,03	4,66	-0,23	2,36	0,02
W-CAN-Zn- EDTA 2	0,41	-0,04	25,97	0,25	0,20	-0,02	4,66	0,36	2,36	-0,07
W-CAN-Zn- IDHA 1	0,45	-0,05	25,79	0,07	0,20	-0,02	4,62	-0,01	2,35	-0,03
W-CAN-Zn- IDHA 2	0,45	-0,03	25,79	0,07	0,20	-0,01	4,62	0,16	2,35	0,07
W-CAN-Mn- EDTA 1	0,43	-0,05	25,92	0,21	0,20	-0,02	4,65	0,12	2,36	0,03
W-CAN-Mn- EDTA 2	0,43	-0,02	25,92	0,21	0,20	-0,01	4,65	-0,09	2,36	-0,05
W-CAN-Mn- IDHA 1	0,39	-0,05	25,81	0,09	0,20	-0,03	4,63	-0,09	2,35	0,02
W-CAN-Mn- IDHA 2	0,39	-0,03	25,80	0,09	0,20	-0,02	4,63	0,14	2,35	-0,09
W-CAN-Cu- EDTA 1	0,41	-0,06	25,93	0,07	0,20	-0,03	4,65	0,08	2,36	0,03
W-CAN-Cu- EDTA 2	0,42	-0,04	25,93	0,07	0,20	-0,02	4,65	0,04	2,36	-0,06
W-CAN-Cu- IDHA 1	0,40	-0,07	25,81	-0,05	0,20	-0,03	4,62	-0,17	2,35	0,16
W-CAN-Cu- IDHA 2	0,40	-0,03	25,81	-0,05	0,20	-0,01	4,63	0,15	2,35	-0,01
W-CAN-Fe- EDTA 1	0,42	-0,09	25,96	0,11	0,20	-0,05	4,66	-0,11	2,36	0,03
W-CAN-Fe- EDTA 2	0,41	-0,01	25,96	0,11	0,20	-0,01	4,66	-0,018	2,36	0,07
W-CAN-Fe- IDHA 1	0,42	-0,01	25,82	-0,04	0,20	-0,01	4,63	-0,29	2,35	-0,09
W-CAN-Fe- IDHA 2	0,41	-0,01	25,82	-0,03	0,20	-0,01	4,63	0,12	2,35	0,01

#### 4.8.3. Analiza składu granulometrycznego otrzymanych kompozycji nawozowych

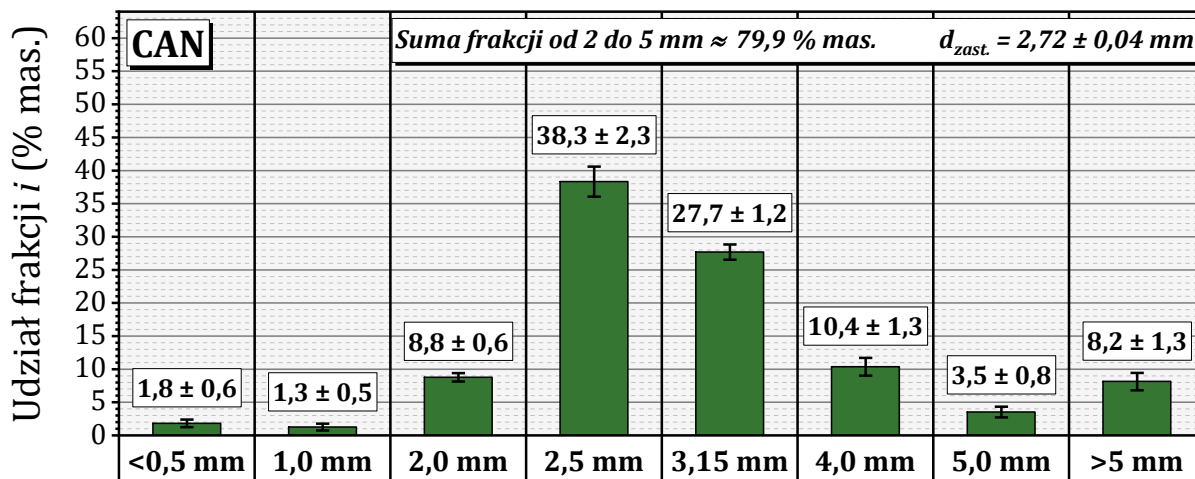
Analizę składu ziarnowego wykonano dla kompozycji nawozowych wytworzonych w procesie granulacji mechanicznej – talerzowej (typ nawozu „G”). Wyniki tego oznaczenia przedstawiono graficznie na **rysunkach 86 – 94**. W **tabeli 38** zestawiono otrzymane dane parametrów klasyfikacji dla różnych kompozycji nawozowych „G”.

**Tabela 38.** Wyniki analizy granulometrycznej oraz wartość gęstości nasypowej kompozycji nawozowych otrzymanych metodą granulacji mechanicznej - talerzowej (G).

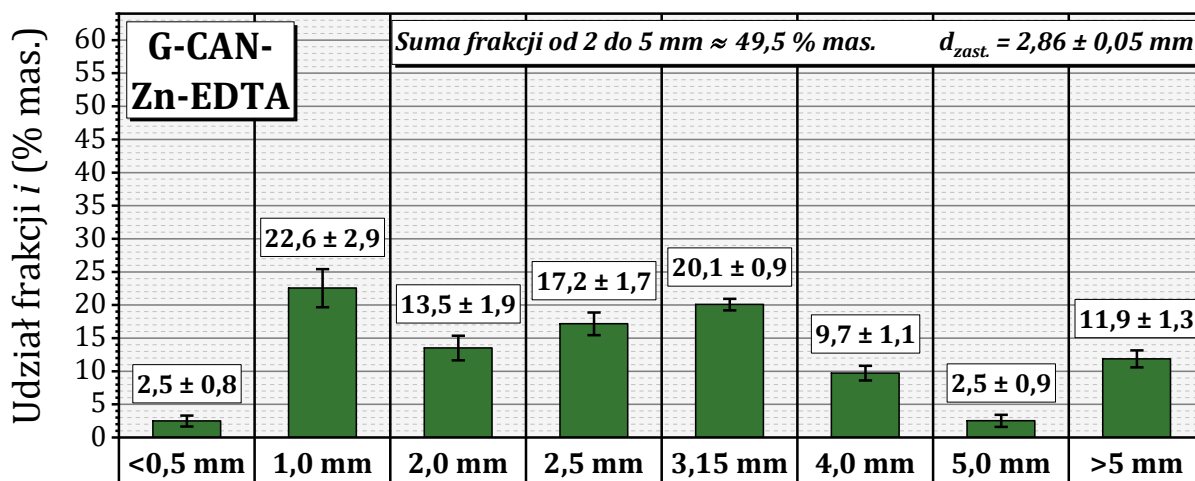
NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	SUMA FRAKCJI OD 2 DO 5 mm	$d_{zast.}$	$\rho_{nasyp.}$
	% mas.	mm	$g/cm^3$
CAN	79,9 ± 5,6	2,72 ± 0,04	0,974 ± 0,022
G-CAN-Zn-EDTA	49,5 ± 4,6	2,86 ± 0,05	0,947 ± 0,024
G-CAN-Zn-IDHA	19,9 ± 1,8	2,93 ± 0,04	0,941 ± 0,015
G-CAN-Mn-EDTA	24,5 ± 1,7	2,90 ± 0,04	0,890 ± 0,015
G-CAN-Mn-IDHA	55,1 ± 2,8	2,63 ± 0,01	0,854 ± 0,015
G-CAN-Cu-EDTA	58,4 ± 6,6	3,25 ± 0,07	0,939 ± 0,012
G-CAN-Cu-IDHA	44,0 ± 5,1	3,55 ± 0,02	1,003 ± 0,002
G-CAN-Fe-EDTA	24,6 ± 1,8	3,01 ± 0,05	0,928 ± 0,016
G-CAN-Fe-IDHA	47,2 ± 2,1	2,51 ± 0,02	0,986 ± 0,004

Proces wytwarzania granulacji kompozycji referencyjnej CAN (mieszanka AN – dolomit) był istotny ze względu na ich wykorzystanie, jako surowiec w procesie nakładania warstw mikroelementowych w aparacie fontannowym. Skuteczność uzyskiwania frakcji właściwej, założonej dla średnicy od 2,0 do 5,0 mm, determinowała krotność granulacji, które konieczne były do uzyskania wystarczającej ilości granul niezbędnych do wykonania zaplanowanych badań. Bardzo wysoka wydajność pojedynczej operacji, wynosząca około 80% mas., umożliwiła sprawną realizację eksperymentu. Oprócz zmniejszenia nakładu czasu na wykonanie etapu granulacji mechanicznej – talerzowej, należy uwzględnić zmniejszenie ryzyka uzyskania produktu o zróżnicowanych parametrach jakościowych (użytkowych). Operacje granulacji stopu prowadzono w warunkach laboratoryjnych. Doświadczenia pomimo wykonywania ich w sposób okresowy wykazały, że skład granulometryczny, a także ilość praktycznie otrzymywanej frakcji umożliwiły sprawne wykonanie procesu otrzymywania nawozu CAN.

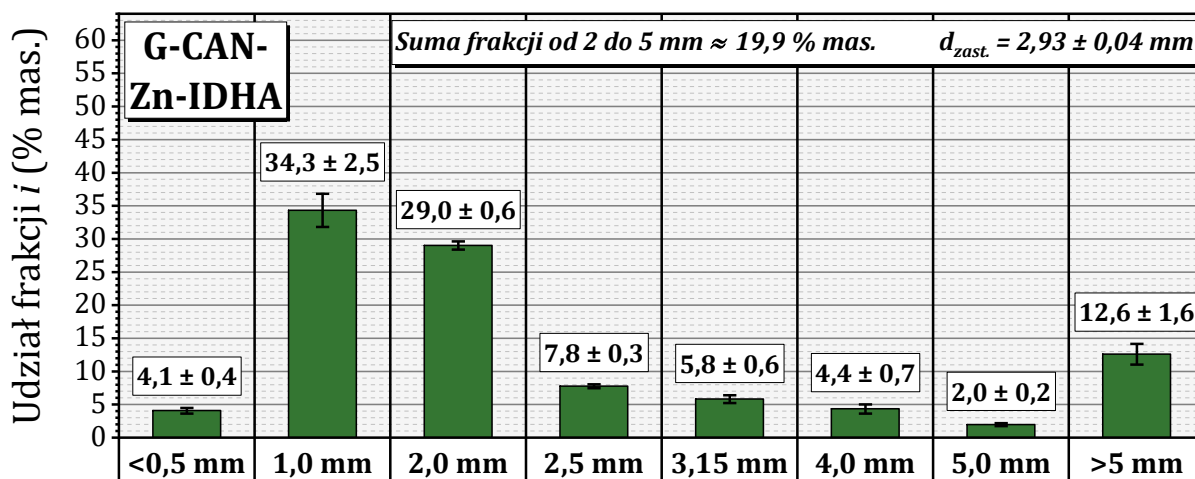
Układy trójskładnikowe (AN – dolomit – chelat mikroelementowy) wykazywały znaczne obniżenie zdolności do formowania agregatów o pożądanych średnicach. Udział frakcji właściwej kształtował się na poziomie od ~19,9% mas. w przypadku G-CAN-Zn-IDHA, do ~58,4% mas. w przypadku G-CAN-Cu-EDTA. Przedstawione w **tabeli 38** wyniki wskazują, że rodzaj chelatu, którego użyto do przygotowania kompozycji nawozowej, nie ma wyłącznego wpływu na zdolność do tworzenia aglomeratów. Analizując natomiast załączone rysunki, można wnioskować, że w obecności związków żelaza, podczas granulacji, uzyskiwano granulaty, w których główny udział stanowiły ziarna o średnicach od 2,0 do 2,5 mm. Granule te tworzyły się bardzo szybko, po czym nie obserwowano ich dalszego nawarstwiania się. Podobne uwarunkowania występowały w kompozycji G-CAN-Zn-IDHA. W nawozie G-CAN-Fe-EDTA, wysoki udział w nadziarnie, o średnicy pow. 5 mm, stanowiły ziarna, które uległy zlepianiu się. Kompozycje zawierające chelaty



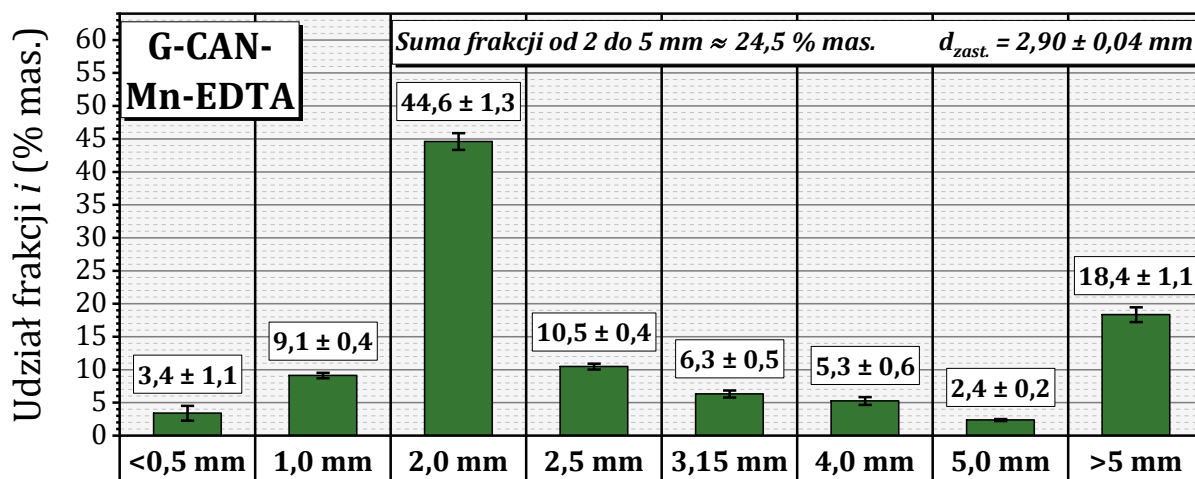
Rysunek 86. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej CAN.



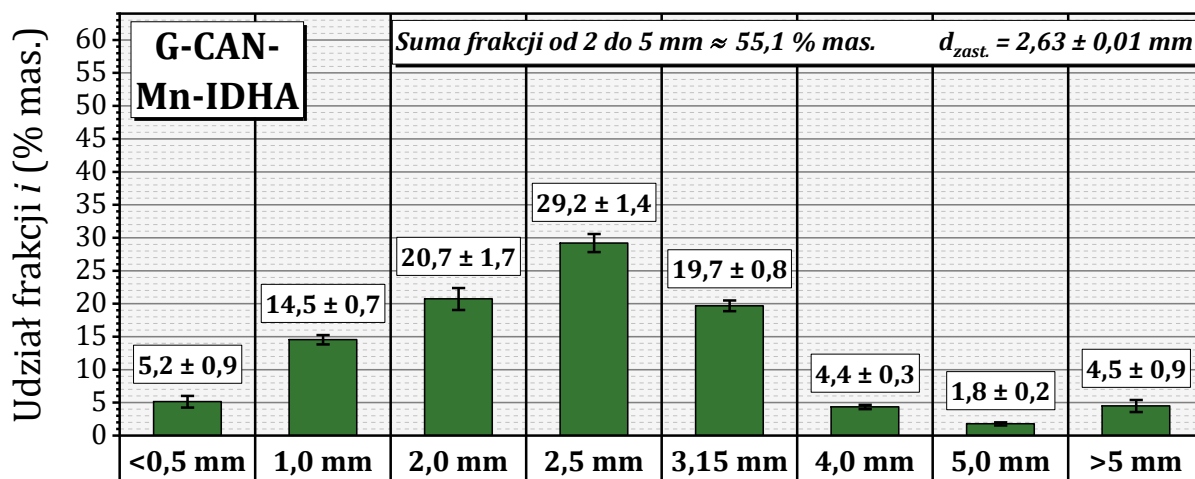
Rysunek 87. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Zn-EDTA.



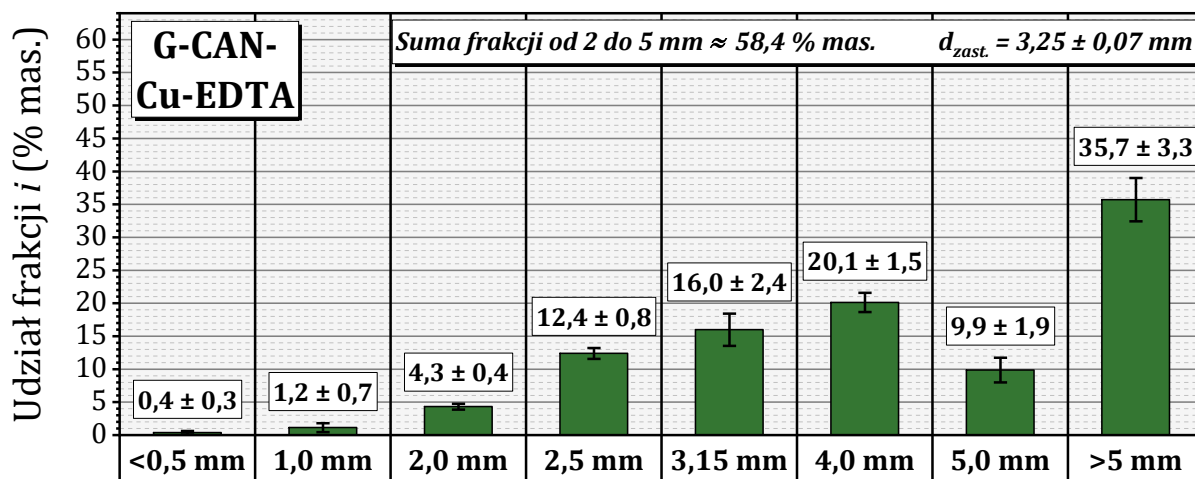
Rysunek 88. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Zn-IDHA.



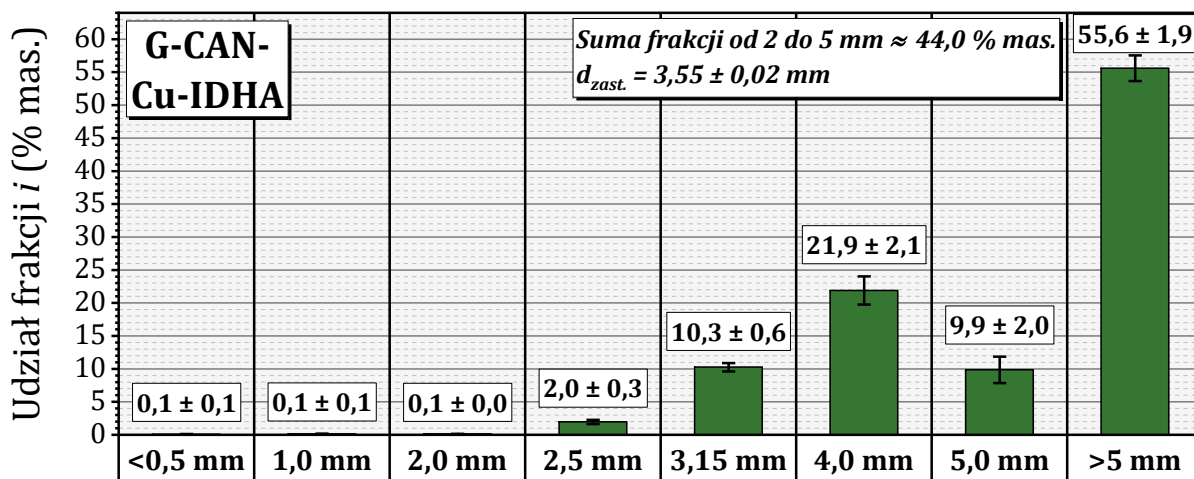
Rysunek 89. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Mn-EDTA.



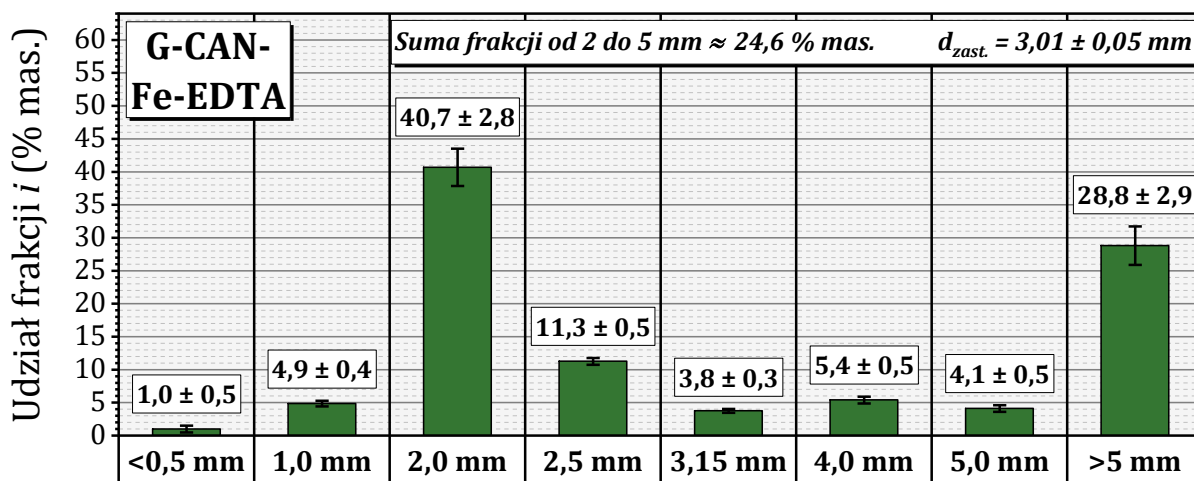
Rysunek 90. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Mn-IDHA.



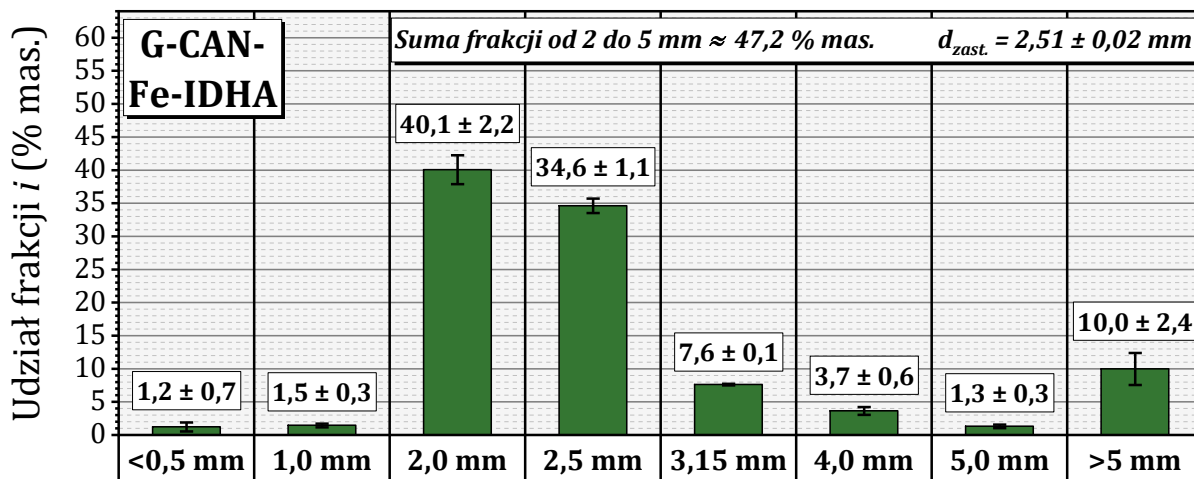
Rysunek 91. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Cu-EDTA.



Rysunek 92. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Cu-IDHA.



Rysunek 93. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Fe-EDTA.



Rysunek 94. Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Fe-IDHA.

miedzi bardzo łatwo tworzyły aglomeraty, o bardzo niskim udziale granu, o średnicy do 2,0 mm. Zarodki ziaren w trakcie procesu szybko zwiększyły swoją średnicę. Prowadziło to do powstawania dużej ilości frakcji nadziarna o średnicy >5 mm. W przypadku nawozów z chelatami manganu, zadawalającą charakterystykę uzyskano dla układu G-CAN-Mn-IDHA. W trakcie granulacji powstawały granule o całym zakresie analizowanego składu granulometrycznego. Obserwowano wyraźne zwiększenie udziału frakcji od 1,0 do 3,15 mm. Na podstawie otrzymanych wyników, można sądzić, że w przypadku prowadzenia procesu w sposób ciągły, ilość frakcji właściwej (podobnej jak w przypadku CAN) uległaby zwiększeniu. Podczas doświadczeń z próbką G-CAN-Mn-EDTA, wysokiemu udziałowi frakcji o średnicach 2,0 mm, towarzyszył duży, niekorzystny udział masy nadziarna. Problem ten obserwowano również w pozostałych przypadkach, w tym w trakcie granulacji kompozycji CAN. Najmniejszą różnorodnością frakcyjną charakteryzowała się kompozycja G-CAN-Zn-EDTA, w której niewielkie odchylenia w udziałach masowych obserwowano we frakcjach od 1,0 mm do 3,15 mm.

#### 4.8.4. Wpływ metody wytwarzania na zmiany właściwości użytkowych uzyskanych kompozycji nawozowych

##### 4.8.4.1. Badania odczynu pH

Wyniki oznaczenia wartości pH w ~10% mas. roztworach wytworzonych kompozycji nawozowych zamieszczono w **tabeli 39**. Wartość odniesienia stanowi rezultat uzyskany dla kompozycji CAN i wyniósł  $7,28 \pm 0,04$ . W przypadku kompozycji nawozowych zawierających chelaty EDTA uzyskiwano wartości pH porównywalne z próbką odniesienia. Kompozycje nawozowe zawierające chelaty IDHA charakteryzowały się wartością pH w zakresie od 6,56 do 7,05. Uzyskane wartości pH, dla wszystkich badanych kompozycji nawozowych (AN – dolomit – chelat mikroelementowy), są zbliżone do siebie i oscylują na poziomie odczynu obojętnego.

**Tabela 39.** Wyniki analizy pH-metrycznej wytworzonych kompozycji nawozowych.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	ODCZYN pH
CAN	$7,28 \pm 0,04$
G-CAN-Zn-EDTA	$7,30 \pm 0,02$
W-CAN-Zn-EDTA	$7,28 \pm 0,08$
G-CAN-Zn-IDHA	$7,02 \pm 0,03$
W-CAN-Zn-IDHA	$6,91 \pm 0,09$
G-CAN-Mn-EDTA	$7,08 \pm 0,03$
W-CAN-Mn-EDTA	$7,29 \pm 0,05$
G-CAN-Mn-IDHA	$6,73 \pm 0,02$
W-CAN-Mn-IDHA	$6,56 \pm 0,08$



**Tabela 39.** Wyniki analizy pH-metrycznej wytworzonych kompozycji nawozowych.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	ODCZYNNIK pH
	–
G-CAN-Cu-EDTA	7,27 ± 0,05
W-CAN-Cu-EDTA	7,31 ± 0,07
G-CAN-Cu-IDHA	6,90 ± 0,02
W-CAN-Cu-IDHA	6,97 ± 0,05
G-CAN-Fe-EDTA	7,41 ± 0,04
W-CAN-Fe-EDTA	7,28 ± 0,09
G-CAN-Fe-IDHA	7,05 ± 0,05
W-CAN-Fe-IDHA	6,84 ± 0,07

#### 4.8.4.2. Wytrzymałość mechaniczna granulatów z uwzględnieniem czasu przechowywania

Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej wytworzonych kompozycji nawozowych przedstawiono w **tabeli 40**. Badania powtórzono po około 3 miesiącach od dnia wykonania pierwszego pomiaru. Rezultaty uzyskane dla próbki CAN stanowiły wartość referencyjną dla pozostałych badanych próbek. Wynik na poziomie 38 N/granulę jest zadawalający, w dotychczas publikowanych pracach, handlowe próbki CAN osiągały wartość wytrzymałości na zgniatania około 50 N/granulę [131, 155]. Po 3 miesiącach wytrzymałość mechaniczna wytworzonych granul CAN ulegała nieznacznemu pogorszeniu, o czym świadczył rosnący współczynnik CV.

Zastosowanie dodatków mikroelementowych w produkcji kompozycji nawozowych typu CAN powodowało uzyskiwanie granulatów o zwiększonych właściwościach mechanicznych. Skala oddziaływania była różna i zależała od metody wytwarzania oraz rodzaju dodatku mikroelementowego. W nawozach granulowanych typu „G” obserwowano znaczne zwiększenie parametrów wytrzymałościowych względem kompozycji referencyjnej. Szczególnie wyróżniała się kompozycja G-CAN-Fe-EDTA, w której wytrzymałość na zgniatanie ( $F_z$ ) była ponad 3 razy większa niż  $F_z$  kompozycji referencyjnej CAN. Po 3 miesiącach wartość ta ulegała zmniejszeniu do około 70 N/granulę. W literaturze efekt zwiększenia twardości granul CAN w obecności jonów  $Mg^{2+}$  oraz  $Fe^{3+}$  jest znany i szacuje się, że powoduje on około 1,5 – 2,0-krotny wzrost wytrzymałości mechanicznej granul CAN. W trakcie przechowywania granule nawozów typu „G” obniżały swoje właściwości mechaniczne. Obniżeniu ulegała również stabilność i powtarzalność, na co wskazywał rosnący współczynnik CV. W przypadku granul kompozycji nawozowych typu „W”, otrzymanych w procesie powlekania granul, ich wytrzymałość na zgniatanie była nieznacznie większa lub porównywalna z wynikami dla kompozycji referencyjnej CAN. Wyjątek stanowił nawóz W-CAN-Mn-IDHA, dla którego  $F_z$  wynosiła powyżej 70 N/granulę. Nawozy typu „W” wraz z czasem przechowywania podwyższały i stabilizowały swoje właściwości mechaniczne, wzrastała wytrzymałość na zgniatanie ( $F_z$ ) i obniżał się współczynnik CV.

Tabela 40. Wyniki badań wytrzymałościowych wytworzonych kompozycji nawozowych.

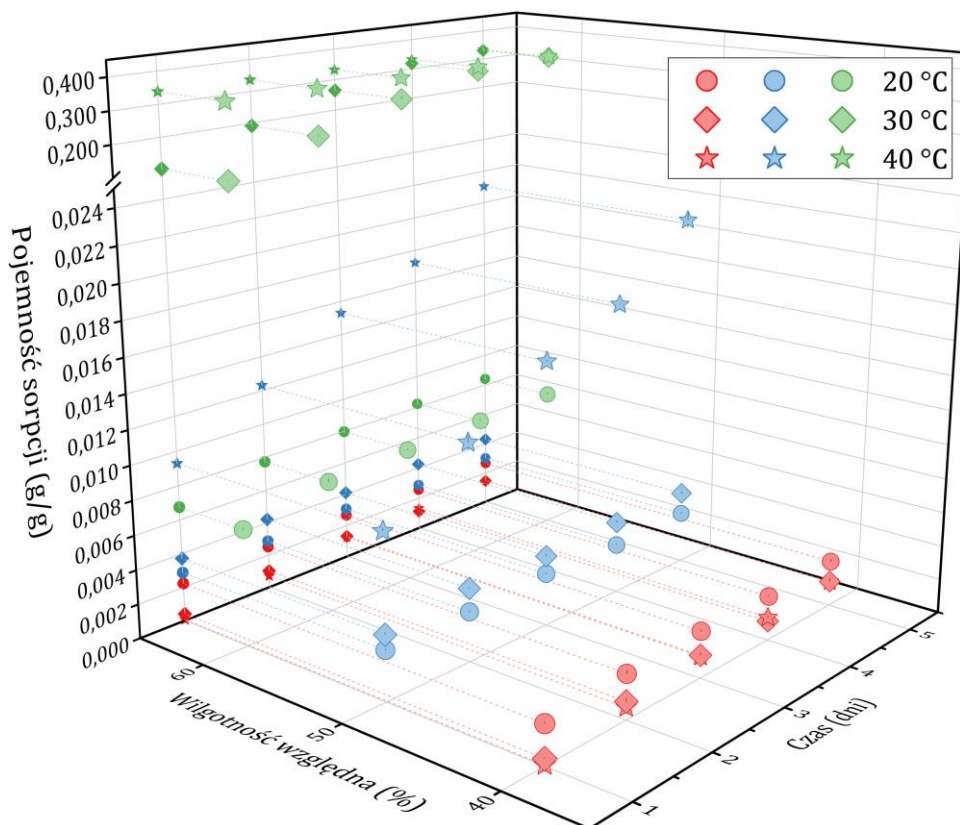
NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	t = 0 mies.			t = 3 mies.		
	F <sub>z</sub>	ROZ.	CV	F <sub>z</sub>	ROZ.	CV
	N/GRANULĘ		%	N/GRANULĘ		%
CAN	38,0 ± 10,8	39	28,57	37,2 ± 12,6	46	33,76
G-CAN-Zn-EDTA	79,4 ± 17,1	50	21,52	59,9 ± 13,3	45	22,26
W-CAN-Zn-EDTA	52,8 ± 11,8	41	22,37	54,2 ± 12,2	49	22,31
G-CAN-Zn-IDHA	81,8 ± 19,2	57	23,53	31,3 ± 8,6	27	27,46
W-CAN-Zn-IDHA	49,7 ± 15,2	54	30,57	47,0 ± 11,8	48	25,06
G-CAN-Mn-EDTA	50,9 ± 12,2	35	23,98	35,9 ± 11,6	26	32,29
W-CAN-Mn-EDTA	46,1 ± 11,8	40	25,63	50,7 ± 11,6	44	22,87
G-CAN-Mn-IDHA	42,1 ± 7,4	27	17,63	59,4 ± 11,9	37	20,06
W-CAN-Mn-IDHA	74,1 ± 18,0	74	24,31	77,6 ± 16,7	53	21,51
G-CAN-Cu-EDTA	81,6 ± 13,1	45	16,10	41,9 ± 12,4	41	29,64
W-CAN-Cu-EDTA	46,6 ± 11,1	46	23,83	63,4 ± 12,9	60	20,40
G-CAN-Cu-IDHA	63,2 ± 9,4	34	14,90	70,0 ± 14,8	51	21,11
W-CAN-Cu-IDHA	37,7 ± 12,2	49	32,42	38,0 ± 11,4	43	30,10
G-CAN-Fe-EDTA	120,8 ± 18,5	62	15,30	69,9 ± 12,5	48	17,91
W-CAN-Fe-EDTA	55,2 ± 14,7	78	26,61	55,0 ± 13,6	51	24,78
G-CAN-Fe-IDHA	70,7 ± 16,8	50	23,80	69,8 ± 17,9	41	25,63
W-CAN-Fe-IDHA	37,3 ± 10,6	35	28,36	40,5 ± 10,7	41	26,46

Wzrost wytrzymałości mechanicznej kompozycji nawozowych typu „G” prawdopodobnie związany był z możliwością tworzenia trwalszych i silniejszych połączeń pomiędzy składnikami kompozycji. Łańcuch organiczny chelatora prawdopodobnie miał udział w tworzeniu spójnego połączenia składników obecnych w formulacji. W przypadku kompozycji nawozowych typu „W” sam proces naniesienia warstwy mikroelementowej na powierzchnię granul nie powinien wpływać na znaczne zmiany we właściwościach mechanicznych wytworzonych tą metodą kompozycji nawozowych. W przypadku pomiarów wykonanych po procesie suszenia, wytrzymałości na zgniatanie były na zbliżonych lub nieznacznie wyższych poziomach co F<sub>z</sub> kompozycji referencyjnej CAN. Po czasie 3 miesięcy F<sub>z</sub> rosła. W kompozycjach typu „W” dochodziło do procesów, które poprawiły właściwości mechaniczne. Brak „bariery rozgraniczającej” pomiędzy powierzchnią CAN, a warstwą mikroelementową umożliwia migrację osadzonego chelatu mikroelementu do wnętrza granul CAN. Migracja ta spowodowana była np. możliwością pochłaniania przez granule wody ze środowiska. Dobrze rozpuszczający się w wodzie chelat przedostawał się stopniowo do rdzenia granul CAN. Zgodnie z tym procesem, zwiększyła się grubość warstwy, w której rozmieszczony był dodatek mikroelementowy. Powstała otoczka, która stanowiła w pewnym sensie spoiwo CAN – chelat mikroelementu, determinowała wzrost parametrów wytrzymałościowych. W efekcie poprawiała się ogólna charakterystyka mechaniczna kompozycji nawozowych typu „W” w czasie przechowywania.

#### 4.8.4.3. Sorpcja wody – ocena właściwości higroskopowych

Wytworzone formułacje nawozowe charakteryzują się właściwościami higroskopijnymi, z uwagi na znaczną zawartość azotan(V) amonu. Charakterystykę sorpcji wody dla wytworzonych kompozycji nawozowych przedstawiono na **rysunku 95** oraz na **rysunekach A114 – A129**, zamieszczonych w aneksie – załącznik 1. Szczegółowa analityka i metodyka badawcza została opisana w rozdziale 4.3.1.5. Eksperymenty były prowadzone w komorze klimatycznej umożliwiającej sterowanie temperaturą i wilgotnością względną. Zakładane parametry w komorze klimatycznej symulowały warunki długotrwałego magazynowania. Założono czas przechowywania 5 dni, temperatury: 20, 30, 40 °C, a wilgotność względną: 40, 50, 60%. Wyniki obliczano korzystając z bilans masowego próbki przed rozpoczęciem badania i w każdym kolejnym dniu. W **tabeli 41** zestawiono dane liczbowe odpowiadające średniemu procentowemu przyrostowi masy próbki po 5 dniach przechowywania, w ustalonych warunkach klimatycznych.

Analizując wyłącznie wyniki zawarte w **tabeli 41** dostrzeżono pewne tendencje. Kompozycje typu „G” (granulacja mechaniczna – talerzowa) charakteryzowały się większą sorpcją wody niż ich odpowiedniki kompozycji typu „W” (powlekanie w aparacie fontannowym). Różnice wystąpiły również w zależności od zastosowanego rodzaju chelatora – EDTA lub IDHA. Wyraźne zwiększenie właściwości sorpcyjnych dostrzeżono dla kompozycji zawierających chelaty IDHA z AN i dolomitem. W temperaturze 20 °C, masy pochłoniętej wody w warunkach zakładanej wilgotności względnej (RH) równej 40%, były wyższe, niż te w temperaturach 30 bądź 40 °C. W warunkach RH = 60%, w temperaturach 30 oraz 40 °C, masy sorbowanej wody przez próbki przekraczały 30% mas. Zbyt duża ilość pochłoniętej wody prowadziła do pełnego rozpuszczenia składników, a w naczyniach obserwowano powstawanie roztworów. Przyrost masy kompozycji referencyjnej CAN (AN – dolomit) po 5 dniach wynosił około 33% mas. Na podobnym poziomie były również  $\Delta m$  kompozycji nawozowych typu „W”. Natomiast, w przypadku kompozycji typu „G” przyrost masy po 5 dniach był zdecydowanie wyższy. Obserwacje te mogły być spowodowane przygotowaniem i rodzajem stopów kompozycji typu „G” i towarzyszącym im reakcjom pomiędzy składnikami kompozycji. W przypadku próbek typu „W” matrycę stanowiła kompozycja CAN, a warstwa mikroelementowa natryskiwana była w taki sposób, by ograniczyć możliwość zachodzenia tych niepożądanych reakcji chemicznych. Bazując na parametrach produktów typu CAN, dostępnych na rynku nawozów azotowych, akceptowalny poziom wody w granulatach nie powinien przekraczać 0,8% mas. Warunek ten spełniły prawie wszystkie badane kompozycje przechowywane w wilgotności względnej równej 40% i temperaturze 20, 30 oraz 40 °C (z wyjątkiem G-CAN-Fe-IDHA). W RH równej 50%, warunku tego nie spełniały, w 20 °C głównie kompozycje typu „G” z chelatami IDHA, a w 30 °C także kompozycje typu „W” z chelatami IDHA.



**Rysunek 95.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji referencyjnej CAN w kolejnych dniach doświadczenia.

Otrzymana charakterystyka sorpcji wody wskazuje, że  $\Delta m$  próbki (w większości układów) stabilizował się po około 2 – 3 dniach od rozpoczęcia badania. W nielicznych przypadkach występował stosunkowo jednostajny przyrost masy, w każdym kolejnym dniu analizy. Dla warunków ekstremalnych badanych kompozycji (tj. 60% RH w 30 oraz 40 °C), równowaga ustalała się już po 24 h. Charakterystyki sorpcji, których krzywe dążyły do równowagowych wartości wody pochłoniętej przez próbkę wskazywały, że wartość krytycznej wilgotności danej próbki nie została przekroczona. W przypadku, gdy pojemność sorpcji rosła systematycznie, uznano, że granica wilgotności krytycznej została przekroczona, podobnie gdy badana kompozycja nawozowa ulegała pełnemu rozpuszczeniu. Bazując na charakterystyce krzywych sorpcji oraz powyższych założeniach można wnioskować, że wilgotność krytyczna wytworzonych kompozycji zawierała się pomiędzy 50 – 60%, przy czym wraz ze wzrostem temperatury ulegała zmniejszeniu do około 50%.

**Tabela 41.** Procentowy przyrost masy próbek ( $\Delta m$ ) kompozycji nawozowych po 5 dniach przechowywania w ustalonych warunkach klimatycznych.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	T	20 °C			30 °C			40 °C		
	RH	40%	50%	60%	40%	50%	60%	40%	50%	60%
CAN		0,27	0,30	0,84	0,14	0,43	33,05	0,14	2,10	33,37
G-CAN-Zn-EDTA		0,25	0,33	3,83	0,04	0,90	38,54	0,29	4,84	38,53
W-CAN-Zn-EDTA		0,16	0,16	1,60	0,02	0,50	33,16	0,07	1,94	33,87
G-CAN-Zn-IDHA		0,33	0,88	5,93	0,13	1,55	37,78	0,36	4,69	37,77
W-CAN-Zn-IDHA		0,34	0,66	3,25	0,06	1,03	33,59	0,06	2,48	33,77
G-CAN-Mn-EDTA		0,28	0,34	2,74	0,02	0,72	36,22	0,12	3,22	38,64
W-CAN-Mn-EDTA		0,19	0,20	1,55	0,02	0,40	32,48	0,16	1,65	32,91
G-CAN-Mn-IDHA		0,39	1,32	8,13	0,18	1,92	37,73	0,78	7,60	38,23
W-CAN-Mn-IDHA		0,33	0,36	2,99	0,06	0,85	33,13	0,10	2,23	33,57
G-CAN-Cu-EDTA		0,37	0,46	4,46	0,07	1,13	39,24	0,13	8,11	41,60
W-CAN-Cu-EDTA		0,23	0,24	1,64	0,03	0,51	32,72	0,05	1,74	32,87
G-CAN-Cu-IDHA		0,52	1,30	5,14	0,06	1,87	37,83	0,70	6,10	41,50
W-CAN-Cu-IDHA		0,36	0,69	3,64	0,13	1,13	33,12	0,09	2,98	33,28
G-CAN-Fe-EDTA		0,26	0,44	2,56	0,12	0,68	34,23	0,28	2,79	36,00
W-CAN-Fe-EDTA		0,35	0,35	1,34	0,08	0,41	33,20	0,05	1,44	33,04
G-CAN-Fe-IDHA		0,26	1,49	5,02	0,16	1,93	34,68	0,89	4,51	35,61
W-CAN-Fe-IDHA		0,33	1,22	3,86	0,11	1,54	33,67	0,61	3,69	33,60

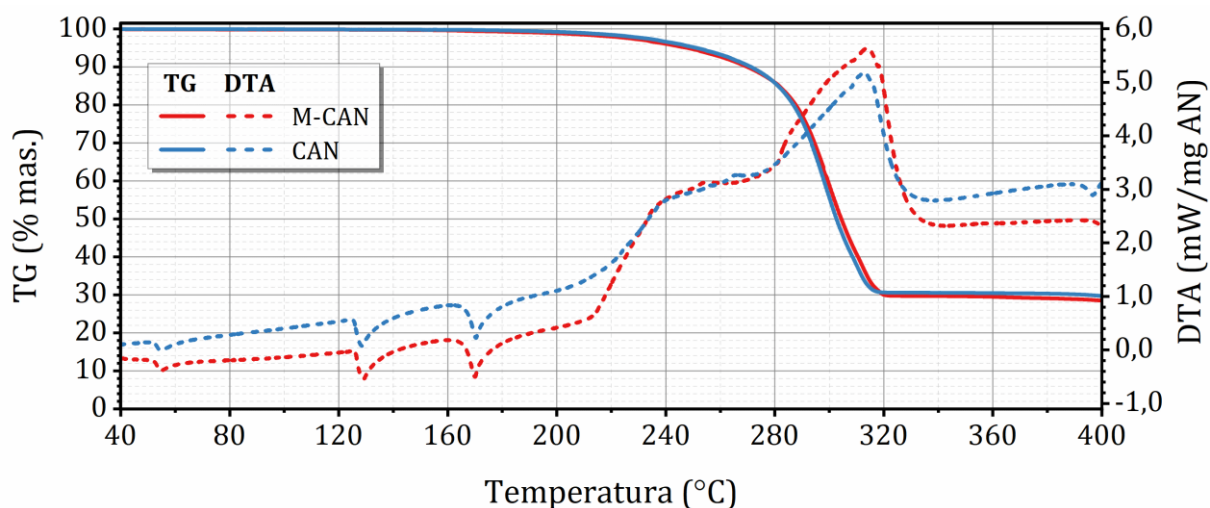
#### 4.8.5. Badania stabilności termicznej i bezpieczeństwa wytworzonych kompozycji nawozowych

Ocenę bezpieczeństwa i stabilności termicznej wykonano dla kompozycji AN – dolo- mit – chelat Zn, Mn(II), Cu(II), Fe(III). Jako chelatory zastosowano EDTA lub IDHA. Badaniom poddano nawozy wytworzone w procesie granulacji mechanicznej – talerzowej (typ „G”) oraz powlekania warstwą mikroelementową granuli CAN w aparacie fontannowym (typ „W”). Ocenę bezpieczeństwa procesowego szacowano na podstawie wyników analiz termicznych prowadzonych w warunkach:

- Dynamicznych – ogrzewanie ze stałą szybkością 5 °C/min do 450 °C.
- Izotermicznych – rozkład termicznych w założonej temperaturze 200, 220 i 240 °C.
- Adiabatycznych – bez wymiany masy i ciepła z otoczeniem.

##### 4.8.5.1. Badania w warunkach dynamicznych

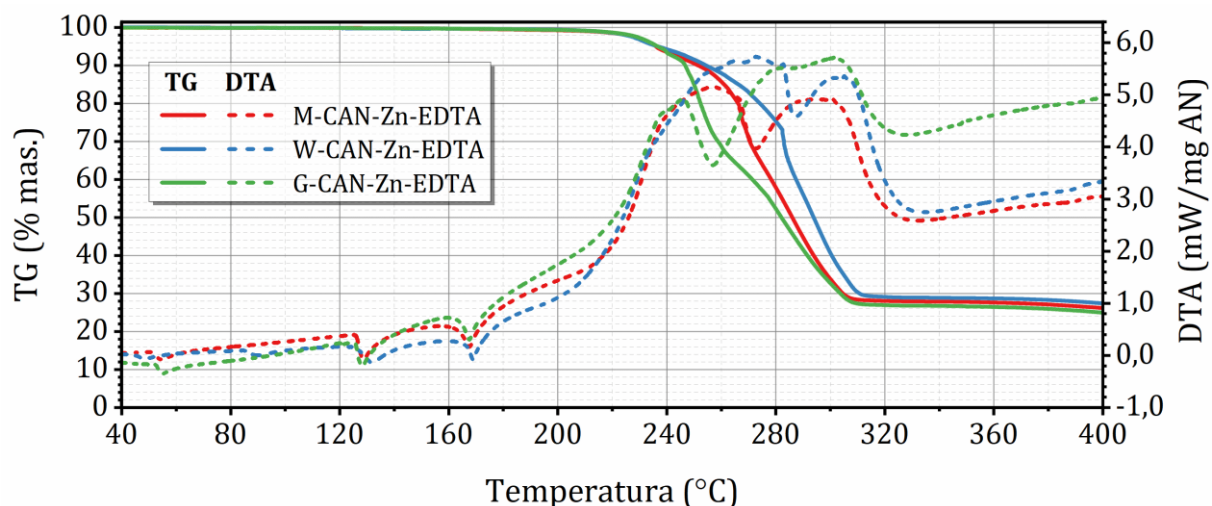
Wyniki analiz TG-DTA, uwzględniających charakterystyczne punkty procesów rozkładu próbek wytworzonych kompozycji nawozowych, przedstawiono zbiorczo w **tabeli 42**. Różnice pomiędzy charakterystyką rozkładów termicznych wytworzonych formułacji przedstawiono na **rysunkach 96 – 104**. W celach porównawczych, rysunki uzupełniono o dane z przebiegu dekompozycji próbek opisywanych w rozdziale 4.6.



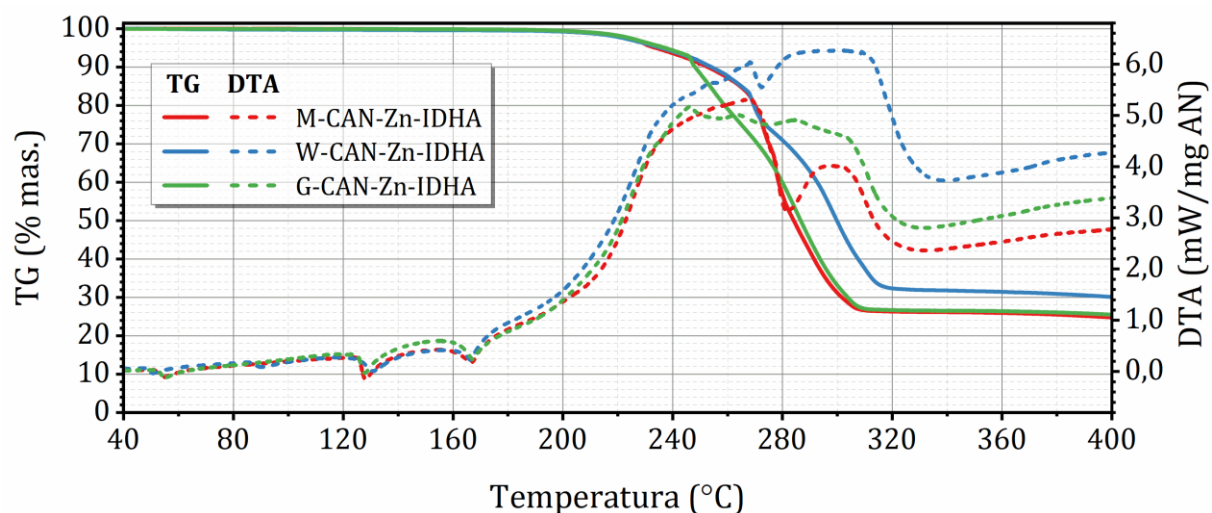
**Rysunek 96.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN z wytworzoną kompozycją nawozową CAN.

Średnia początkowa temperatura rozkładu ( $T_{sd}$ ) dla CAN, kompozycji wytworzonej metodą granulacji mechanicznej – talerzowej, była nieznacznie niższa niż próbki M-CAN, otrzymanej przez bezpośrednie roztrzcenie składników kompozycji. Podobne zależności, w tym wartości temperatur przemian fazowych, obserwowano dla pozostałych termicznych i energetycznych parametrów dekompozycji. Brak przemiany fazowej III  $\leftrightarrow$  II wskazywał, że wilgotność w wytworzonych granulach była niska. Wyraźnemu obniżeniu (o około 175 J/g AN) uległa natomiast wartość ciepła rozkładu ( $\Delta H$ ). Na **rysunku 96** różnice pomiędzy krzywymi TG obserwuje się w około 150 °C, w której stopniowo zmniejszeniu ulegała masa próbki M-CAN, natomiast w referencyjnej próbce CAN efekt ten występował w wyższej temperaturze. Występujący efekt masowy związany był z przebiegiem reakcji pomiędzy AN a dolomitem. W przypadku próbki CAN, ciąg procesów prowadzących do wytworzenia kompozycji (typu „G”) obejmował, wcześniejszy etap homogenizacji komponentów w temperaturze 150 – 160 °C, dlatego też etap ten nie występował na krzywej TG. Dodatkowym potwierdzeniem był brak wzbudzenia sygnału  $m/z$  44, który wskazywałby na wydzielanie się  $CO_2$ . W przypadku pozostałych sygnałów  $m/z$  ich charakterystyki były jakościowo porównywalne.

Z analizy danych zawartych w **tabeli 42** wynika, że formułacje nawozowe zawierające dodatek mikroelementowy w postaci Zn-EDTA ulegały dekompozycji, z zachowaniem podobnych, charakterystycznych punktów rozkładu. Wyjątek stanowiły temperatury przemian fazowych. W kompozycji typu „W”, z chelatem Zn-EDTA, obserwowano pojawienie się przemiany fazowej III  $\leftrightarrow$  II, a temperatura przemiany IV  $\leftrightarrow$  II ulegała przesunięciu. Charakterystyka przebiegu rozkładu termicznego próbki typu „M”, otrzymanej przez roztrzcenie składników mieszaniny, była zbliżona do analizy układu typu „W”, ale właściwy rozkład rozpoczął się w niższej temperaturze. Znaczne różnice dotyczyły kompozycji typu „G”, gdzie proces rozkładu można podzielić na trzy zasadnicze etapy przemian masowych. Jednak, jednoznaczne wyróżnienie kolejnych etapów, zarówno dla formułacji „M” oraz „W”, było bardziej skomplikowane. Charakterystyka wydzielonej fazy gazowej, w każdym z przypadków, była porównywalna.

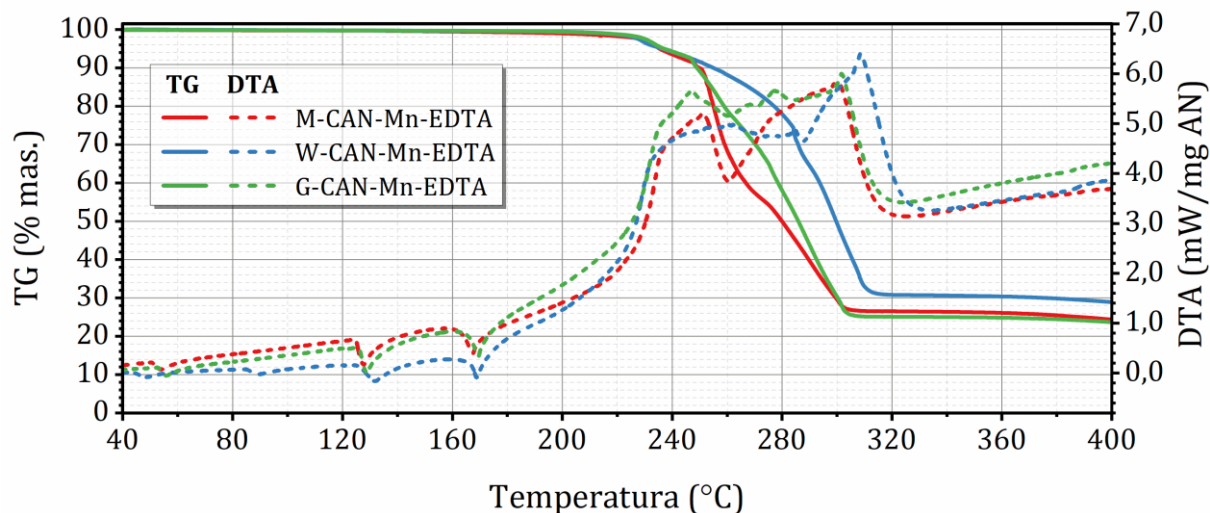


**Rysunek 97.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Zn-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.

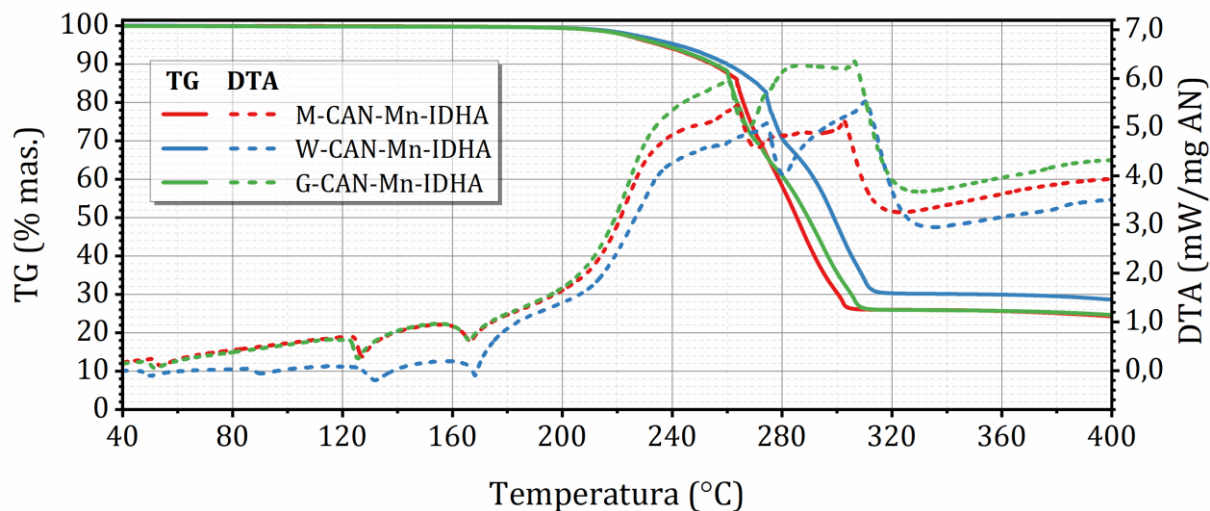


**Rysunek 98.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Zn-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.

Kompozycje typu „G” oraz „W” zawierające Zn-IDHA charakteryzowały się zwiększoną wartością  $T_{SD}$  o około 4 °C, względem próbki typu „M” opisywanej w rozdziale 4.6.2. Dekompozycja próbki występowała, średnio, do około 305 – 311 °C. Formułacja typu „W” charakteryzowała się wyższą temperaturą zakończenia rozkładu ( $T_{ED}$ ). Ze względu na szerszy zakres temperatury rozkładu ( $\Delta T$ ), zmierzona ilość wydzielonego ciepła kompozycji „W” była wyraźnie wyższa. Niemniej jednak, dynamika procesu opisana stosunkiem  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$  została zachowana na porównywalnym poziomie. Przebieg rozkładu termicznego preparatów z Zn-IDHA był zależny od zastosowanej metody wytwarzania nawozu i przygotowania próbki analitycznej (**rysunek 98**). Ponownie jak poprzednio obserwowano gwałtowniejszy rozkład formułacji typu „G” i stabilniejszy przebieg w przypadku nawozu typu „W”. Krzywe TG-DTA mieszaniny „M” oraz kompozycji „W” wykazywały zbliżoną charakterystykę kształtu krzywych TG-DTA. Charakterystyka wydzielanej fazy gazowej była w rozpatrywanych próbkach identyczna, pomimo różnic w przebiegach krzywych TG-DTA.



**Rysunek 99.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Mn-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.



**Rysunek 100.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Mn-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.

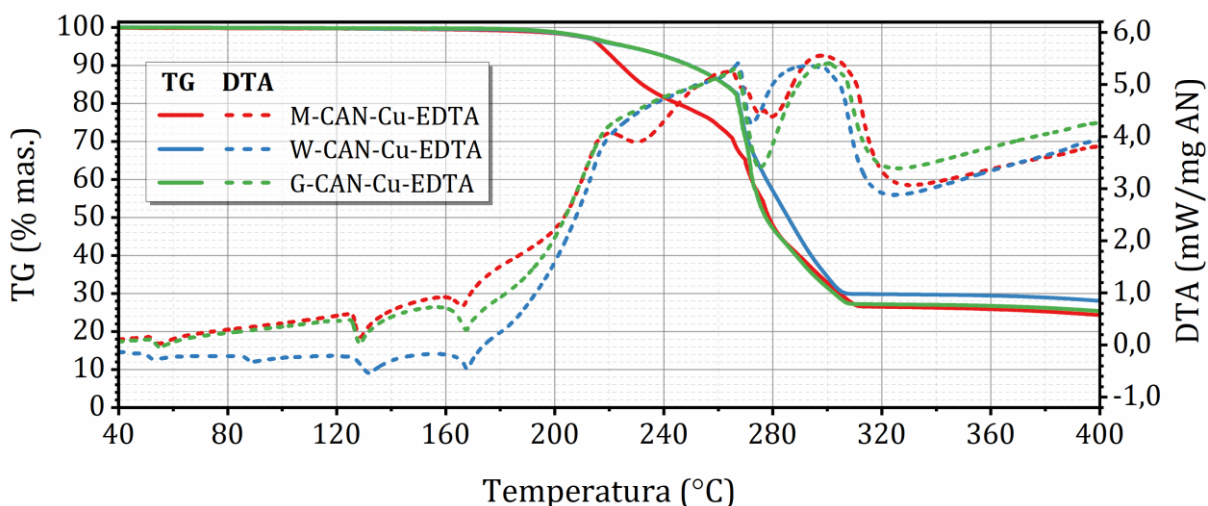
**Rysunek 99** prezentuje zestawienia wyników analizy TG-DTA dla preparatów zawierających Mn-EDTA. Podobnie jak w układach zawierających Zn, rozpoczęcia procesu rozkładu, zachodziły w zbliżonym przedziale temperaturowym (wartości  $T_{SD}$  w tabeli 42). W ocenie stabilności termicznej należy uwzględnić przebieg procesu dekompozycji powiązany z typem badanych preparatów. Formułacja typu „M” charakteryzowała się znacznie przyspieszonym rozkładem termicznym, w którym w przedziale 250 – 275 °C dekompozycji uległo ponad 35% mas. próbki. W pozostałych analizowanych układach tempo rozkładu było stosunkowo jednostajne, ale dla próbki typu „W”, w 285 °C, obserwowano gwałtowny ubytek. Kompozycja typu „W” rozkładała się w wyraźnie wyższym zakresie temperaturowym, niż pozostałe badane próbki zawierające Mn-EDTA. Sumaryczne ilości wydzielonego w trakcie rozkładu ciepła oscylowały w zbliżonych granicach 2000 – 2200 J/g AN. Wyraźną zmianę obserwowano również w charakterystyce przemian fazowych. Pojawiająca się przemiana III ↔ II w formułacji typu „W” miała wpływ na wartość temperatury występowania przemiany IV ↔ II. Ponadto, w kompozycji typu „G” obserwowano



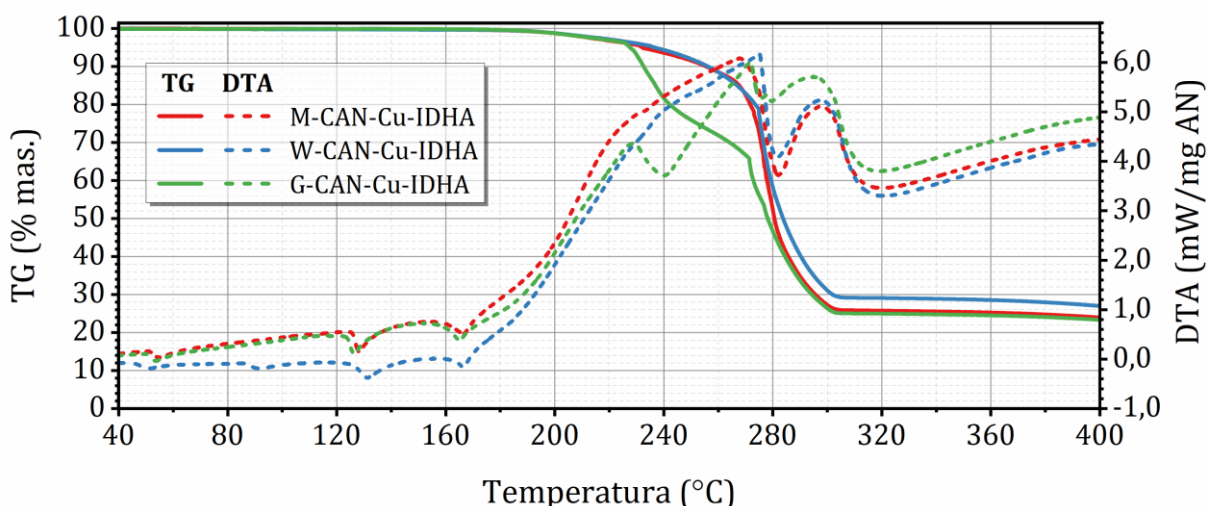
obniżenie krzywej DTA w około 119 °C. Skład fazy gazowej, odmiennie niż miało to miejsce w układach z chelatami cynku, wykazywał pewne różnice. Zaobserwowano wyraźniejsze rozdzielanie na dwa zasadnicze etapy dekompozycji w przypadku mieszaniny typu „M”. Dotyczy to głównie sygnałów  $m/z$  30 oraz 46. W preparatach typu „G” oraz „W”, maksima rejestrowanych sygnałów  $m/z$  skupione były w granicach 290 – 310 °C, a w zakresie niższych temperatur obserwowano głównie stopniowy wzrost ich intensywności. Sygnały  $m/z$  prezentowały, w każdym z przypadków, zupełnie odmiennie charakterystyki intensywności. Sygnały te związane były zarówno z procesem rozkładu AN jak i rozkładu organicznej struktury chelatu.

Przebieg termicznego rozkładu kompozycji zawierających chelaty Mn-IDHA przedstawiono na **rysunku 100**. Podczas ogrzewania próbki typu „W” pojawił się endotermiczny sygnał w około 86 °C. Podobnie jak w poprzednich układach, pojawienie się przemiany fazowej III  $\leftrightarrow$  II wiązało się przesunięciem temperatury w jakiej zachodziła przemiana IV  $\leftrightarrow$  II. Ponadto, w około 117 °C, dla kompozycji typu „G” obserwowano odchylenie na krzywej DTA. Z danych zawartych w **tabeli 42** wynika, że dla obu wytworzonych układów wartość  $T_{SD}$  była wyższa o około 3 °C, niż analogicznej mieszaniny typu „M”. Zależności TG-DTA przedstawione na rysunku sugerują, że różnice w obserwowanych ścieżkach dekompozycji termicznych były marginalne, a jedyną różnicę stanowił właściwy rozkład termiczny kompozycji typu „W” w zakresie wyższych temperatur. Przedstawione na **rysunku 100** charakterystyki cieplne oraz składy wydzielonej fazy gazowej były zbliżone.

**Rysunek 101** obrazuje procesy termicznych dekompozycji formułacji nawozowych zawierających Cu-EDTA. Krzywe TG-DTA kompozycji typu „G” oraz „W” były do siebie zbliżone. Po przekroczeniu 270 °C przebieg rozkładu próbki „W” zachodził w sposób stosunkowo jednostajny. Inną charakterystykę przebiegu rozkładu termicznego prezentowała próbka typu „M”. Od temperatury około 214 °C znacznie przyspieszyła tempo rozkładu i do 270 °C utraciła około 30% początkowej masy. Pozostałe kompozycje („G” oraz „W”) z Cu-EDTA traciły w tym zakresie około 15% mas. Charakterystyki faz gazowych badanych kompozycji były do siebie zbliżone. Główną różnicą było pojawienie się wyraźnych dwóch maksimów  $m/z$  sygnałów 30, 44 oraz 46 w przypadku próbek typu „G” oraz „W”. W mieszaninie „M” obserwowano nakładające się piki, głównie w temperaturze ostatniego maksimum energetycznego (w około 295 – 300 °C). Nie zarejestrowano wyraźnych zmian w charakterystyce sygnałów identyfikowanych z produktami rozkładu AN w początkowej temperatury rozkładu ( $T_{SD}$ ) próbki „M”. Wartości  $\Delta H$  oraz stosunku  $\Delta H/\Delta H_{FWHM}$  prezentowane w **tabeli 42** wykazały, że niezależnie od sposobu przygotowania preparatu, ilość wygenerowanego ciepła, a także tempo właściwego rozkładu były zbliżone. W granicach temperatur występowania przemian fazowych AN, obserwowano pojawienie się przemiany III  $\leftrightarrow$  II w przypadku kompozycji typu „W”. Dodatkowo podczas



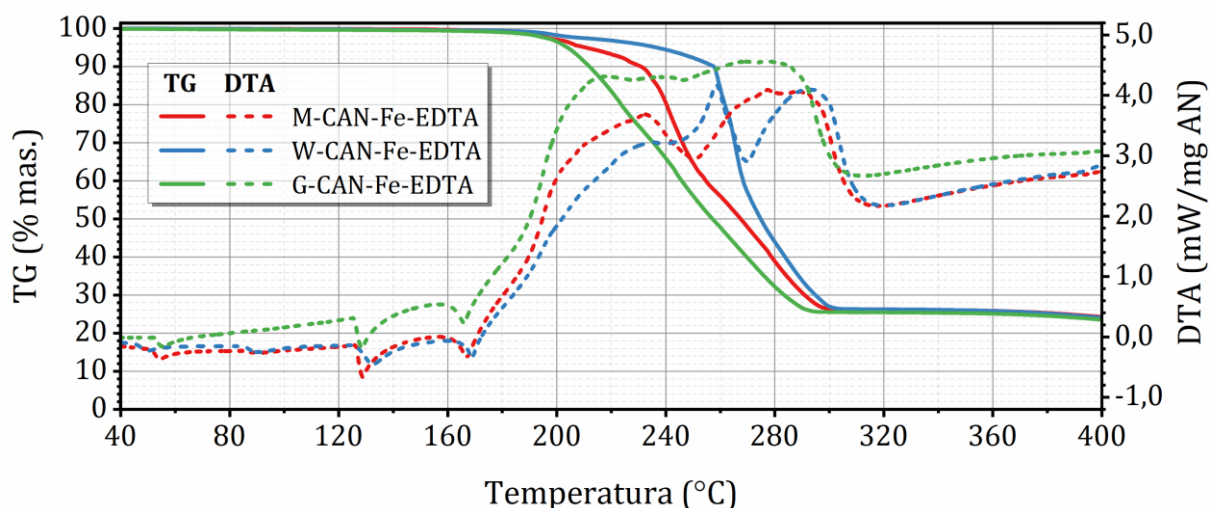
**Rysunek 101.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Cu-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.



**Rysunek 102.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Cu-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.

analizy kompozycji „G” w temperaturze około 119 °C wystąpiło odchylenie krzywej DTA w kierunku procesu endotermicznego.

Wyniki rozkładu wytworzonych kompozycji nawozowych zawierających Cu-IDHA wykazywały wyższą stabilność termiczną, niż analogiczne z Cu-EDTA, czyli wyższą o około 3 °C wartość  $T_{SD}$  oraz niższe  $\Delta H$ . Niemniej jednak, przebieg termicznego rozkładu formulacji z Cu-IDHA (**rysunek 102**) był zbliżony do TG-DTA kompozycji zawierających Cu-EDTA. Mieszanina „M” praktycznie odwzorowywała kształt TG-DTA kompozycji „W”. Dla typu „G” nawozu z Cu-IDHA rozkład zachodził od niższej temperatury w sposób gwałtowny. Podobnie jak w przypadku kompozycji z Cu-EDTA, nie obserwowano wzrostu intensywności sygnałów związanych z dekompozycją AN w granicach 225 – 265 °C. Sygnały te, swoje maksima osiągały w końcowych fazach dekompozycji próbek. Formułacja typu „W” wyróżniała się odchyleniem krzywej DTA w około 86 °C, co sugerowało pojawienie się przemiany fazowej AN III  $\leftrightarrow$  II, a w kompozycji „G” obserwowano nieznaczne obniżenie tej krzywej w około 117 – 120 °C.

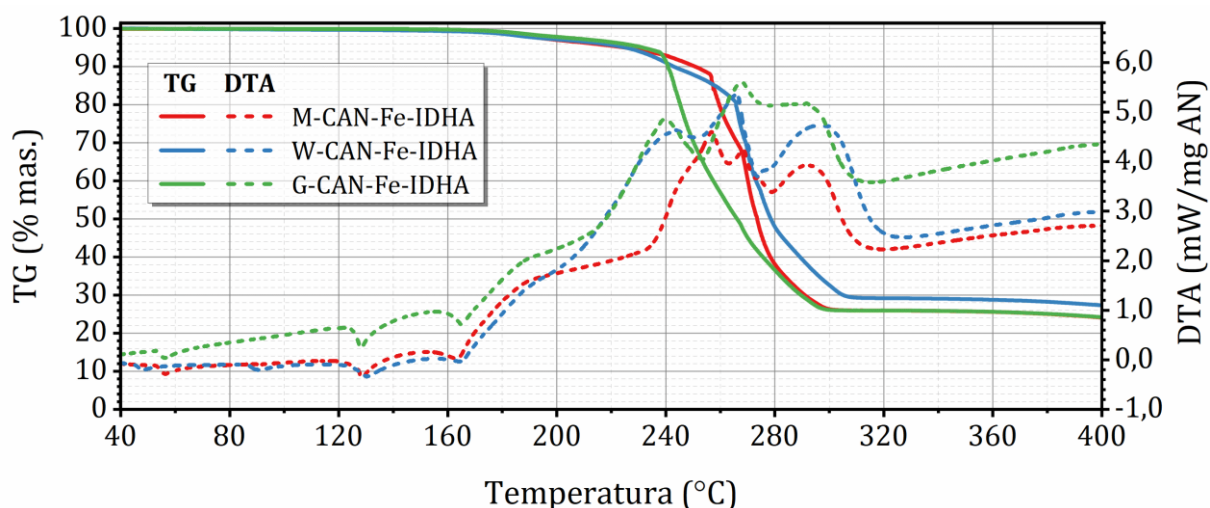


**Rysunek 103.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Fe-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.

Rozkład termiczny kompozycji typu „G”, zawierającej dodatek Fe-EDTA, rozpoczynał się poniżej 200 °C i zachodził jednostajnie. W przypadku mieszaniny „M” obserwowano zahamowanie rozkładu w 209 °C, a następnie wznowienie rozkładu w zakresie około 240 – 250 °C. Początkowa temperatura rozkładu ( $T_{SD}$ ) kompozycji typu „W” wynosiła około 240 °C. Właściwy jej rozkład termiczny obserwowano w granicach 260 – 300 °C, podczas którego próbka traciła około 63% masy początkowej. Ilość generowanego ciepła w trakcie rozkładu kompozycji typu „G” oraz „W” była wyższa o około 100 J/g AN niż w trakcie dekompozycji mieszaniny „M”. W fazie gazowej pojawiły się sygnały tożsame z rozkładem AN. W przypadku formułacji „G” intensywności  $m/z$  były stosunkowo niezmiennie przez cały proces rozkładu. Dla układów typu „W” lub „M” pojawiały się maksima dla  $m/z$  sygnałów 30, 46 w obszarach występowania maksimów egzotermicznych. Endotermiczna przemiana fazowa III ↔ II dla kompozycji „W” wpływała na obniżenie temperatury przemiany IV ↔ II. W odróżnieniu od wcześniej opisywanych formułacji mikroelementowych, na krzywej DTA mieszaniny „M” widoczne było, w około 85 – 90 °C, obniżenie krzywej wskazujące na przemianę III ↔ II.

Kompozycje nawozowe zawierające Fe-IDHA wykazywały stosunkowo wysokie początkowe temperatury rozkładu ( $T_{SD}$ ). Najniższą wartość  $T_{SD}$  wykazywał układ typu „W”, ale jego właściwy rozkład termiczny rozpoczynał się wyższych temperaturach. Po osiągnięciu początkowej temperatury rozkładu ( $T_{SD}$ ), kompozycja typu „G”, w odróżnieniu od pozostałych, ulegała natychmiastowemu rozkładowi. Preparaty typu „W” i „M” prezentowały zbliżoną charakterystykę krzywych TG-DTA. Podobnie, jak we wszystkich innych mikroelementowych kompozycjach typu „W”, występowała przemiana fazowa III ↔ II oraz w zakresie niższych temperatury przemiana IV ↔ II. Endotermiczny pik przemiany II ↔ I, w próbce typu „G”, był szeroki i rozpoczynał się obniżeniem krzywej DTA już w 117 °C. Skład fazy gazowej wskazywał na dekompozycję AN. Maksima sygnałów  $m/z$  występowały w temperaturach w obszarze ekstremów egzotermicznych.

Na podstawie wyników liczbowych opisujących przebieg termicznych rozkładów wytworzonych kompozycji, z udziałem AN, dolomitu i chelatów mikroelementowych EDTA



**Rysunek 104.** Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Fe-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”.

i IDHA, nie można jednoznacznie sformułować zależności pomiędzy stabilnością termiczną układów, a zastosowanymi technikami wytwarzania. Liczbowe wyniki, opisujące poszczególne procesy, łącznie z analizą wykresów TG-DTA dają dopiero pełny obraz zależności występujących podczas dekompozycji.

Pojawiająca się przemiana fazowa III  $\leftrightarrow$  II, w badaniach wszystkich kompozycji „W”, nie wynikała z wysokiej zawartości wody. Badania opisane w rozdziale 4.8.4.3 wskazały, że kompozycje typu „W” zawierały niższe zawartości wody niż kompozycje typu „G”, a pomimo wyższej wilgotności granulatów „G” nie zaobserwowano pojawienia się przemiany fazowej III  $\leftrightarrow$  II. Wystąpienie tego zjawiska można wytłumaczyć zastosowaną w wytwarzaniu nawozu operacją technologiczną. Kompozycje typu „W”, przed procesem nakładania warstwy mikroelementowej, były wstępnie ogrzewane do około 50 – 60 °C. Skutkowało to zachodzeniem przemiany fazowej IV  $\leftrightarrow$  II, a następnie ścieżką przemian IV  $\leftrightarrow$  III  $\leftrightarrow$  II w trakcie chłodzenia granul po procesie. W wyniku etapu chłodzenia, pojawiły się zarodki kryształów o strukturze fazy krystalicznej III. Wpływ historii termicznej próbki na występowanie faz krystalicznych AN opisano w części literaturowej (2.3.4).

W przypadku kompozycji typu „G” obserwowano powtarzające się odchylenie krzywej DTA w kierunku endotermicznym w granicach 117 – 120 °C. Zjawisko to było, powiązane z przygotowywaniem, w temperaturze 150 – 160 °C, ujednocionej kompozycji składników. W tych temperaturach zachodzi reakcja pomiędzy AN oraz dolomitem. Przebieg innych reakcji, w tym trójskładnikowym układzie, nie jest wykluczony, niemniej jednak, występujący w 117 – 120 °C, efekt endotermiczny powtarzał się niezależnie od rodzaju dodatku mikroelementowego. Prawdopodobnie, związany był z topnieniem hydratu azotanu(V) magnezu. Wartość temperatury topnienia tej soli jest uzależniona od stopnia uwodnienia i waha się w granicach 89 – 129 °C.

Z badań wynika, że operacja homogenizacji komponentów AN – chelat mikroelementowy – dolomit w temperaturze 150 – 160 °C wpływała niekorzystnie na stabilności termiczne nawozów „G”. Formułacje typu „W” charakteryzowały się porównywalną lub

zwiększoną stabilnością termiczną, w stosunku układów „M” przygotowywanych przez roztarcie składników.

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że zmniejszenie powierzchni styku granul CAN z warstwą mikroelementową skutecznie stabilizowało kompozycję nawozową i hamowało właściwy rozkład termiczny próbki. W przypadku kompozycji „G” efekt przyspieszenia rozkładu prawdopodobnie związany był z reakcjami jakie mogły zachodzić w trakcie przygotowywania stopu. Powstałe wówczas związki oddziaływały katalitycznie na początkowe temperatury rozkładu AN.

Pomimo różnic w ścieżkach rozkładu termicznego badanych próbek, wartości liczbowe charakterystycznych punktów dekompozycji były na porównywalnych poziomach. Aby wstępnie ocenić stabilność termiczną i towarzyszące jej niebezpieczeństwo gwałtownego rozkładu, a tym samym bezpieczeństwa procesowe i magazynowania produktów możliwe jest uproszczenie badań i wykorzystanie w pracach mieszanin typu „M”.

**Tabela 42.** Wyniki analizy TG-DTA wytworzonych kompozycji nawozowych - badania w warunkach dynamicznego ogrzewania.

DODATEK MIKROELEMENTOWY	TYP KOMPOZYCJI	TEMPERATURA PRZEMIAN FAZOWYCH				$T_{SD}$	$T_{ED}$	$\Delta T$	$\Delta H$	$\Delta H_{FWHM}$	$\frac{\Delta H}{\Delta H_{FWHM}}$
		IV $\leftrightarrow$ II	III $\leftrightarrow$ II	II $\leftrightarrow$ I	TOPNIENIE						
		°C				°C		J/g AN		-	
-	CAN	52,3 ± 0,3	-	126,0 ± 0,3	165,9 ± 0,7	253,6 ± 0,6	315,5 ± 2,6	61,9 ± 2,0	872 ± 24	335 ± 21	2,6 ± 0,1
Zn-EDTA	G-CAN	52,6 ± 0,1	-	125,8 ± 0,2	163,9 ± 0,4	227,0 ± 0,6	306,8 ± 2,8	79,8 ± 3,2	2196 ± 211	922 ± 29	2,4 ± 0,2
	W-CAN	50,1 ± 4,1	85,4 ± 0,2	125,5 ± 0,1	166,0 ± 0,2	226,6 ± 1,2	309,0 ± 2,7	82,4 ± 2,4	2096 ± 205	962 ± 51	2,2 ± 0,1
Zn-IDHA	G-CAN	52,8 ± 0,3	-	125,4 ± 0,6	161,0 ± 1,0	230,5 ± 0,2	306,9 ± 2,8	76,4 ± 2,6	1426 ± 188	879 ± 10	1,6 ± 0,2
	W-CAN	47,1 ± 1,4	86,3 ± 0,4	125,0 ± 0,3	163,1 ± 1,0	230,1 ± 1,7	308,9 ± 3,2	78,8 ± 4,5	1967 ± 217	980 ± 69	2,0 ± 0,1
Mn-EDTA	G-CAN	52,7 ± 0,4	-	125,8 ± 0,5	164,9 ± 0,4	225,7 ± 0,7	310,9 ± 0,2	85,2 ± 0,9	2222 ± 299	931 ± 39	2,4 ± 0,2
	W-CAN	47,7 ± 3,8	85,5 ± 0,2	125,7 ± 0,2	165,8 ± 0,5	226,4 ± 0,6	309,3 ± 1,2	82,9 ± 0,6	2146 ± 146	952 ± 13	2,3 ± 0,1
Mn-IDHA	G-CAN	52,4 ± 0,2	-	125,4 ± 0,5	162,2 ± 0,2	234,4 ± 1,8	307,6 ± 1,9	73,2 ± 3,2	2098 ± 275	931 ± 35	2,2 ± 0,2
	W-CAN	48,2 ± 1,6	86,2 ± 0,1	125,2 ± 0,2	164,6 ± 0,5	233,8 ± 1,3	308,4 ± 0,8	74,6 ± 0,4	2084 ± 288	915 ± 92	2,3 ± 0,1
Cu-EDTA	G-CAN	52,4 ± 0,2	-	125,5 ± 0,2	161,6 ± 0,3	232,6 ± 0,6	304,3 ± 3,7	71,7 ± 3,1	2315 ± 58	1146 ± 38	2,0 ± 0,1
	W-CAN	49,3 ± 2,5	85,4 ± 0,5	125,9 ± 0,0	164,8 ± 0,5	235,2 ± 0,9	305,9 ± 3,3	70,7 ± 3,7	2391 ± 130	1102 ± 25	2,2 ± 0,1
Cu-IDHA	G-CAN	52,5 ± 0,1	-	125,2 ± 0,3	159,5 ± 0,1	239,1 ± 1,1	304,7 ± 0,8	65,6 ± 0,3	1809 ± 275	919 ± 87	2,0 ± 0,1
	W-CAN	47,8 ± 3,0	86,2 ± 0,7	125,4 ± 0,2	162,3 ± 0,8	238,2 ± 1,1	301,5 ± 3,1	63,3 ± 3,5	1773 ± 166	919 ± 58	1,9 ± 0,1
Fe-EDTA	G-CAN	52,5 ± 0,1	-	125,8 ± 0,1	161,0 ± 0,3	194,5 ± 1,4	294,3 ± 4,0	99,8 ± 3,0	2245 ± 82	1174 ± 27	1,9 ± 0,1
	W-CAN	48,5 ± 1,8	85,4 ± 0,1	126,3 ± 0,3	165,9 ± 0,4	240,1 ± 2,1	310,7 ± 0,3	70,6 ± 1,8	2370 ± 337	968 ± 79	2,4 ± 0,1
Fe-IDHA	G-CAN	52,5 ± 0,3	-	124,3 ± 0,3	157,2 ± 1,1	234,2 ± 6,7	300,1 ± 7,0	65,9 ± 5,5	1737 ± 94	790 ± 52	2,2 ± 0,1
	W-CAN	46,8 ± 2,1	86,3 ± 0,1	124,6 ± 0,5	154,8 ± 1,6	226,3 ± 1,3	303,5 ± 0,3	77,2 ± 1,3	2269 ± 96	948 ± 16	2,4 ± 0,1

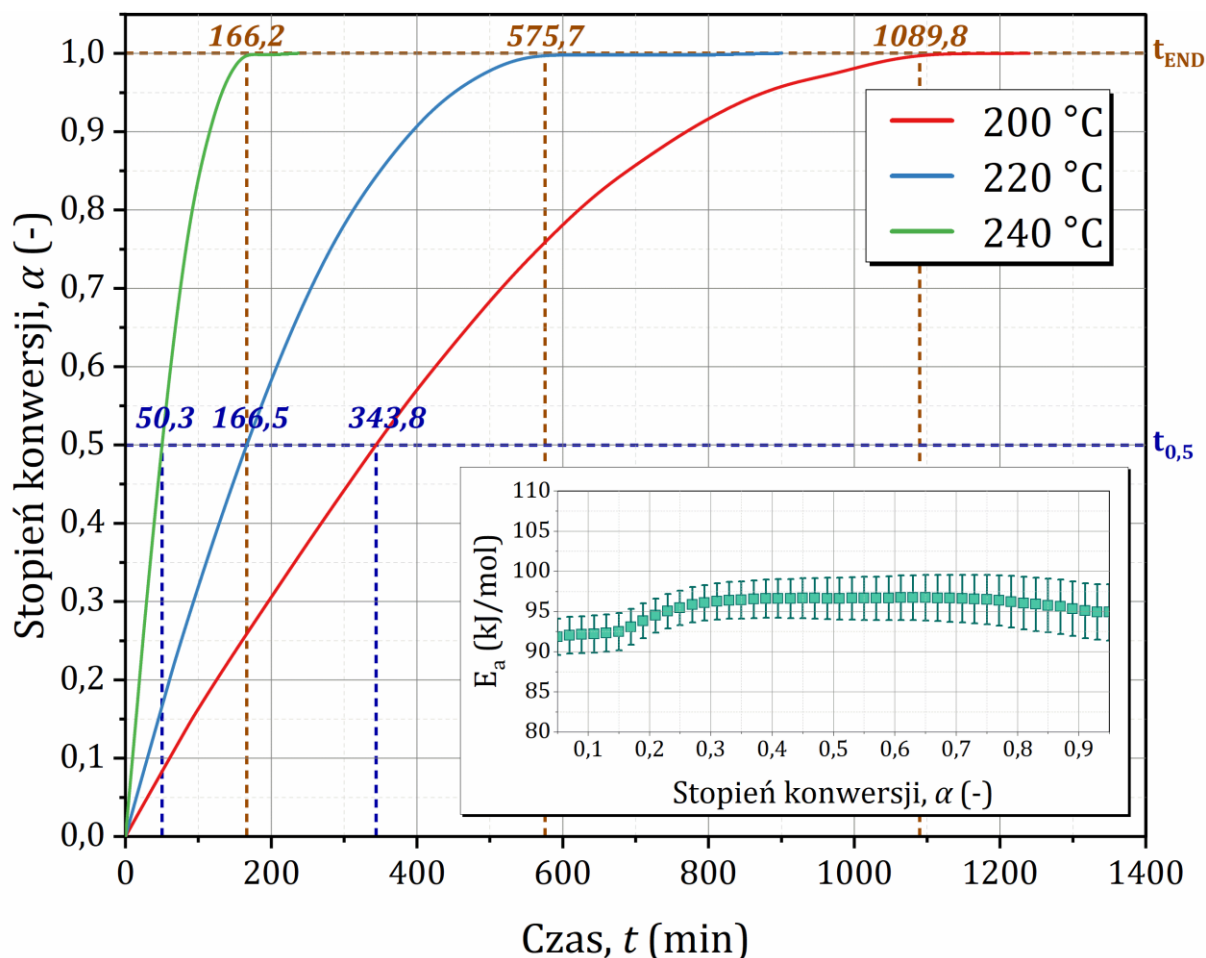
- nie występuje

## 4.8.5.2. Badania w warunkach izotermicznych

Wyniki badań izotermicznych trójskładnikowych kompozycji CAN wzbogaconych w składnik mikroelementowy przedstawiono zbiorczo w **tabeli 43**. Każdy z rozważanych układów zaprezentowano również w formie graficznej na **rysunku 105** (kompozycja podstawowa CAN) oraz na **rysunkach A130 – A137**, zamieszczonych w aneksie – załącznik 1, (dla kompozycji z dodatkami mikroelementowymi). Wyniki badań w warunkach dynamicznych, zaprezentowane w rozdziale 4.8.5.1, wskazały, że prawie wszystkie próbki uległy właściwej dekompozycji znacznie powyżej 240 °C, a charakterystyki termiczne próbek do 240 °C były do siebie zbliżone. Badania izotermiczne prowadzone były w temperaturach przewyższających wartość temperatur topnienia kompozycji. Na tą serię wykonanych badań nie miała wpływu technika przygotowania nawozu. Próbki typu „W” w trakcie dogrzewania do założonej temperatury, ulegały homogenizacji, a etap ten trwał około 20 minut. W trakcie ogrzewania, w tyglu pomiarowym, powstawał stop, o składzie zbliżonym do kompozycji typu „G”.

Wyniki z badań izotermicznych kompozycji podstawowej CAN stanowiły wartości porównawcze względem, formulacji CAN z chelatami mikroelementowymi. W przypadku nawozów CAN z Mn-IDHA, Mn-EDTA lub Zn-IDHA całkowity czas rozkładu próbki, w 200 °C, trwał około 1075 – 1080 minut, i był tylko około 10 minut krótszy, niż w przypadku dekompozycji układu referencyjnego CAN. Podobne zależności od czasu, dla powyższych próbek, nie wystąpiły przy rozpatrywaniu stopnia rozkładu próbek równego 50% ( $\alpha = 0,5$ ). Czas osiągnięcia  $\alpha = 0,5$  był krótszy o około 20 – 25%. Najkrótszy czas izotermicznego, całkowitego rozkładu w 200 °C obserwowano w przypadku kompozycji CAN z Fe-IDHA lub Fe-EDTA. Formułom tym towarzyszyły również najkrótsze czasy osiągnięcia stopnia rozkładu równego 50%. W temperaturze 220 °C największą stabilnością charakteryzowały się kompozycje z chelatami cynku. Natomiast, układy z chelatami manganu(II), a w szczególności Mn-EDTA, w tym przypadku rozkładały się najszybciej. Jeszcze szybszym rozkładem charakteryzował się jedynie układ z Fe-IDHA, którego 50% masy początkowej ulegało dekompozycji w ciągu mniej niż 60 minut. W badaniach prowadzonych w 240 °C tempo rozkładu kompozycji z Zn-EDTA lub Zn-IDHA było porównywalne do tempa rozkładu próbki referencyjnej CAN. Natomiast, formuła zawierająca Fe-IDHA ulegała połowicznej dekompozycji ( $\alpha = 0,5$ ) po około 25 minutach, a dalsze tempo jej rozkładu ulegało wyraźnemu spowolnieniu. Ostatecznie, stałą wartość masy próbki uzyskano po 222 minutach.

Wartości średniej, pozornej energii aktywacji ( $E_a$ ) próbek kompozycji z Zn-EDTA, Cu-IDHA oraz Fe-EDTA były zbliżone do wartości  $E_a$  próbki referencyjnej CAN. Obliczona wartość  $E_a$  w granicach 95 – 100 kJ/mol sugerowała, że zasadniczy proces związany był z dysocjacją termiczną AN ( $E_a$  dysocjacji AN ~86 kJ/mol), która była inhibitowana obecnym w próbce dolomitem. W przypadku wymienionych wyżej kompozycji CAN uznano, że dodatek chelatów mikroelementowych nie miał wyraźnego efektu na te procesy. W przypadku układów CAN z Mn-EDTA, Mn-IDHA, Zn-IDHA oraz Cu-EDTA wartość pozornej energii aktywacji przekraczała 100 kJ/mol. Niemniej, wartość tej energii nie świadczy o inhibitującym wpływie tych dodatków na proces endotermicznego rozkładu AN lub



**Rysunek 105.** Charakterystyka izotermicznej dekompozycji kompozycji referencyjnej CAN.

CAN. Wyznaczona, wartość  $E_a$  jest wartością skumulowaną zarówno reakcji dysocjacji endotermicznej oraz reakcji dekompozycji egzotermicznej AN. Wzrost tej wartości należy powiązać z konkurencyjnymi i jednoczesnymi, z dysocjacją, reakcjami egzotermicznymi, w których wartości  $E_a$  znacznie przekraczają 100 kJ/mol. Analizując zależności  $E_a$  od stopnia postępu procesu ( $E_a(\alpha)$ ), obserwowano, że oprócz kompozycji z Fe-IDHA, dla każdej z pozostałych, wartość  $E_a$  do czasu osiągnięcia  $\alpha = 0,2$  była stała. Powyżej  $\alpha = 0,2$  obserwowano łagodny wzrost i ustabilizowanie wartości  $E_a$  aż do  $\alpha = 0,7 - 0,8$ . W końcowej fazie rozkładu wystąpiło obniżanie wartości  $E_a$ , nawet poniżej typowej wartości  $E_a$  dysocjacji AN. Analizując wyniki badań zamieszczone w **tabeli 43** oraz charakterystykę  $E_a(\alpha)$ , można badane kompozycje nawozowe z mikroelementami, z uwagi na stabilność termiczną, uszeregować następująco: CAN – Zn-IDHA > CAN – Zn-EDTA > CAN – Cu-IDHA > CAN – Mn-IDHA > CAN – Cu-EDTA > CAN – Fe-EDTA > CAN – Mn-EDTA > CAN – Fe-IDHA.



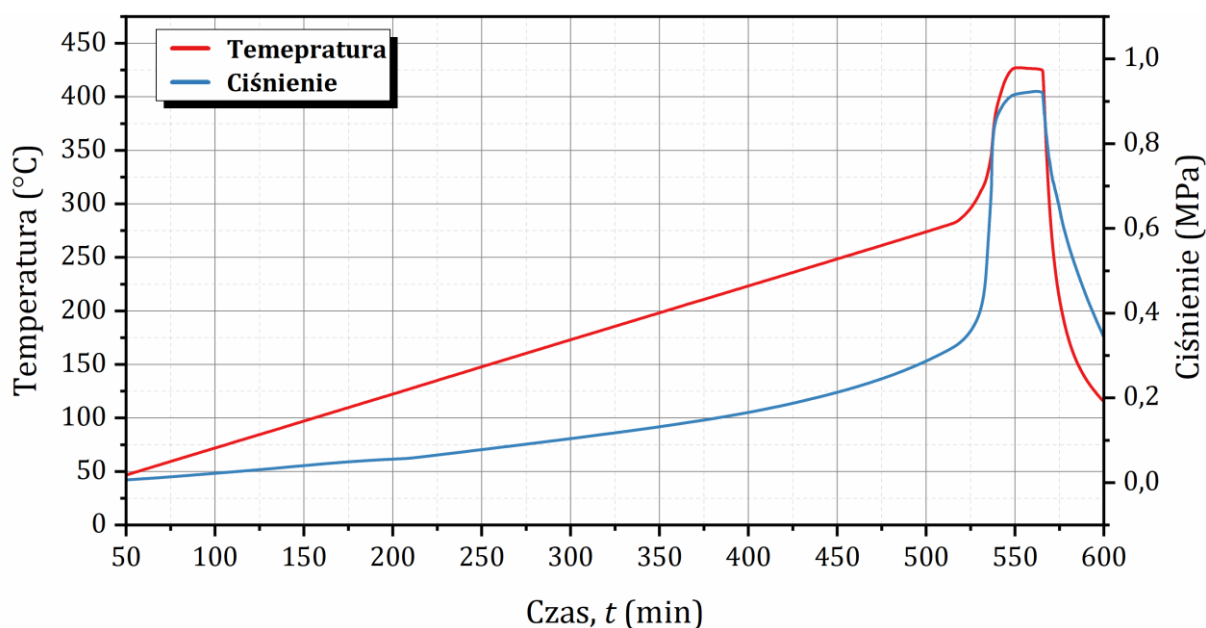
**Tabela 43.** Zestawienie wyników analizy izotermicznego rozkładu wytworzonych kompozycji nawozowych.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	T	t <sub>0,5</sub>	t <sub>END</sub>	ŚREDNIA E <sub>a</sub> DLA $\alpha \in \{0, 1; 0, 9\}$ kJ/mol
	°C	min	min	
CAN	200	343,8	1089,8	95,8 ± 1,3
	220	166,5	575,7	
	240	50,3	166,2	
CAN-Zn-EDTA	200	255,6	980,6	98,1 ± 3,4
	220	110,9	455,5	
	240	34,5	160,2	
CAN-Zn-IDHA	200	317,1	1076,9	100,8 ± 2,4
	220	106,6	453,0	
	240	41,6	176,3	
CAN-Mn-EDTA	200	298,4	1075,4	107,8 ± 3,1
	220	91,7	322,7	
	240	33,4	127,6	
CAN-Mn-IDHA	200	272,6	1080,2	101,5 ± 2,0
	220	103,7	372,4	
	240	34,9	130,9	
CAN-Cu-EDTA	200	268,7	908,9	102,0 ± 2,2
	220	104,4	391,2	
	240	34,1	143,3	
CAN-Cu-IDHA	200	283,7	950,4	98,6 ± 1,6
	220	103,8	420,7	
	240	38,9	154,5	
CAN-Fe-EDTA	200	232,6	876,9	96,1 ± 1,5
	220	96,2	403,1	
	240	33,5	137,9	
CAN-Fe-IDHA	200	163,0	735,7	85,4 ± 10,4
	220	57,9	337,3	
	240	26,4	222,0	

#### 4.8.5.3. Badania w warunkach adiabatycznych

Wyniki analizy rozkładu adiabatycznego próbek kompozycji nawozowych CAN z chelatami mikroelementowymi przedstawiono w **tabeli 44** oraz na **rysunku 106** (kompozycja podstawowa CAN) i **rysunkach A138 – A145**, zamieszczonych w *aneksie – załącznik 1*, (dla formulacji z dodatkami mikroelementowymi). Analogicznie jak w przypadku badań w warunkach izotermicznych założono, że ze względu na wysoką temperaturę właściwej, egzotermicznej reakcji rozkładu, mieszanina ulega stopieniu i homogenizacji. Różnice pomiędzy sposobem rozmieszczenia dodatku mikroelementowego w/na granuli nie miały znaczenie w kontekście tej metody analitycznej.

Wyniki uzyskane dla kompozycji referencyjnej CAN wskazały, że początek rozkładu adiabatycznego, i wyraźnie samonapędzającego się, występował w stosunkowo wysokiej



**Rysunek 106.** Charakterystyka termicznego rozkładu kompozycji referencyjnej CAN w warunkach adiabatycznych.

temperaturze, w około  $288,6 \pm 2,9$  °C. Temperatura ta odpowiada wartościom  $T_{EXO}$  osiągniętych w trakcie badań ze stałą szybkością nagrzewania próbki. Zachodząca reakcja egzotermiczna podnosiła temperaturę próbki do około  $460 \pm 50$  °C. Duże odchylenie standardowe wskazuje na wysoką konkurencyjność i złożoność procesów zachodzących w naczyniu z próbką. Niemniej jednak, pewne parametry wyróżniały się szczególną powtarzalnością i dokładnością. Maksimum adiabatycznej reakcji egzotermicznej wynosiło około 350 °C. Bardzo wysoka wartość  $HR_{max}$  wskazuje, że właściwa egzoterma nie narastała stopniowo, wraz ze wzrostem temperatury, a przeciwnie w stosunkowo krótkim czasie (około 20 minut) doszło do nagłego, samonapędzającego się rozkładu próbki. Wynik ten, można tłumaczyć obecnością w układzie dolomitu, który do pewnego momentu skutecznie inhibitował egzotermiczną dekompozycję AN. Po przekroczeniu pewnej, granicznej temperatury (powyżej 290 °C) lub wyczerpaniu zasobów dolomitu, AN uległ silnemu rodnikowemu rozkładowi.

Kompozycje CAN zawierające chelaty mikroelementowe nie wskazywały jednoznacznie na znaczne pogorszenie stabilności termicznej badanych formułacji nawozowych. Wpływ badanych chelatów mikroelementowych na autokatalityczny rozkład AN był niejednoznaczny. Dla wybranych parametrów można znaleźć wyniki, które sugerują stabilniejszy rozkład, niż próbki referencyjnej CAN. Wyniki uzyskane dla kompozycji z chelatami cynku charakteryzowały się najłagodniejszym przebiegiem procesu adiabatycznego. Wskazują na to, w szczególności, najniższe wartości  $HR_{max}$  oraz najniższe wartości parametrów ciśnieniowych ( $p_{MAX}$ ,  $\Delta p$ ,  $PR_{MAX}$ ). Długi czas dojścia do maksimum

**Tabela 44.** Wyniki analizy APTAC wytworzonych kompozycji nawozowych - badania w warunkach adiabatywnych.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	$T_{ONSET}$	$\Delta T_{AD}$	$T_{MAX}$	$T_{HRmax}$	$HR_{MAX}$	$p_{MAX}$	$\Delta p$	$PR_{MAX}$	$TMR$
	°C			°C/min		MPa		MPa /min	min
CAN	288,6 ± 2,9	174,3 ± 39,9	463,1 ± 50,6	349,7 ± 0,7	31,9 ± 1,1	1,02 ± 0,14	0,83 ± 0,13	0,31 ± 0,01	19,5 ± 5,1
CAN- Zn-EDTA	287,2 ± 3,7	140,4 ± 17,9	357,8 ± 16,6	331,9 ± 14,6	3,7 ± 1,7	0,79 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,04 ± 0,02	181,4 ± 28,8
CAN- Zn-IDHA	286,3 ± 4,8	91,42 ± 2,9	355,8 ± 2,4	338,7 ± 0,3	3,5 ± 0,2	0,77 ± 0,02	0,53 ± 0,08	0,03 ± 0,01	59,3 ± 38,8
CAN- Mn-EDTA	285,9 ± 2,1	77,6 ± 5,8	352,4 ± 4,1	329,9 ± 5,7	6,2 ± 3,5	0,78 ± 0,03	0,65 ± 0,01	0,08 ± 0,05	37,1 ± 9,7
CAN- Mn-IDHA	289,6 ± 1,6	92,2 ± 12,9	365,7 ± 8,4	326,8 ± 1,6	7,8 ± 2,7	0,82 ± 0,05	0,66 ± 0,05	0,11 ± 0,06	30,8 ± 5,2
CAN- Cu-EDTA	293,3 ± 1,9	61,2 ± 1,5	354,9 ± 11,6	332,5 ± 0,5	8,7 ± 4,8	0,79 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,11 ± 0,09	20,8 ± 5,6
CAN- Cu-IDHA	290,4 ± 2,1	106,0 ± 33,9	374,5 ± 9,4	334,2 ± 0,8	15,4 ± 2,9	0,86 ± 0,04	0,68 ± 0,02	0,21 ± 0,04	53,8 ± 47,4
CAN- Fe-EDTA	291,1 ± 0,2	102,8 ± 11,2	366,9 ± 5,4	341,3 ± 1,4	7,4 ± 0,3	0,78 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,11 ± 0,01	53,5 ± 15,8
CAN- Fe-IDHA	284,5 ± 4,3	87,5 ± 39,8	369,2 ± 38,9	299,1 ± 0,2	47,8 ± 21,9	0,87 ± 0,07	0,66 ± 0,09	0,57 ± 0,22	11,6 ± 3,6

rozkładu adiabatywnego (TMR) wskazywał, że dynamika narastania ekstremum egzotermicznego była szczególnie powolna. Wyjątkowo wysoki współczynnik TMR dla kompozycji z Zn-EDTA, prawdopodobnie, wynikał z przedwczesnego uruchomienia trybu adiabatywnego, który w sposób automatyczny inicjowało urządzenie po przekroczeniu warunków progowych. W około 240 °C, w trakcie badań dynamicznych, kompozycje CAN z Zn-EDTA ulegały nieznacznemu rozkładowi, który następnie zwalniał. W przypadku tego procesu wygenerowane produkty gazowe powodowały niewielki skok ciśnienia, wraz z którym obserwowano wzrost temperatury. Podobne zjawisko, ale o mniejszym efekcie, dostrzeżono również wśród pozostałych formułacji CAN z chelatami EDTA. Jednak w trakcie analizy kompozycji CAN z Zn-EDTA chwilowy wzrost szybkości nagrzewania próbki powodował przekroczenie wartości progowej i uruchomienie procedury adiabatywnego. Pośrednie dane uzyskano w trakcie analiz formułacji z chelatami manganu(II). Wyniki  $T_{ONSET}$  były zbliżone do wartości referencyjnej, ale maksimum procesu występowało w 325 – 330 °C. Mimo niższych rezultatów  $T_{HRmax}$ , maksimum to osiągnęto około 10 minut później niż miało to miejsce w przypadku CAN. Zebrane dane pomiarowe wskazują, że warunki progowe procesu adiabatywnego były osiągnęte w niższych temperaturach tym samym w niższych temperaturach następował początek egzotermicznego rozkładu. Przebieg procesów w warunkach adiabatywnych był mniej gwałtowny, niż ten rejestrowany w przypadku kompozycji CAN. Prawdopodobnie, ze względu na niższą wartość temperatur w jakich zachodził, obserwowano niepełny rodnikowy rozkład AN. W obecności

chelatów miedzi(II) kompozycja CAN ulegała samonapędzającej się dekompozycji w najwyższych temperaturach ( $T_{\text{ONSET}}$ ), natomiast wartości  $T_{\text{HRmax}}$  wskazywały, że maksimum reakcji było osiągnięte stosunkowo szybko. Wysokie wartości TMR oraz  $\text{HR}_{\text{max}}$  kompozycji z Cu-IDHA wskazywały, że reakcja prowadząca do nagłej dekompozycji była bardzo intensywna. Dodatkowo, duża wartość odchylenia standardowego parametru TMR wskazuje, że czas dojścia do maksimum rozkładu jest trudny do przewidzenia. Biorąc pod uwagę wyniki można mieć wątpliwości związane z jej stabilnością termiczną. Najniższą stabilnością termiczną charakteryzowała się kompozycja zawierająca Fe-IDHA, dla której występowała najniższa wartość  $T_{\text{HRmax}}$  oraz  $T_{\text{ONSET}}$ , a efekt autokatalizacyjnej dekompozycji był, na wykresach, najbardziej widoczny. Najniższa wartość  $T_{\text{HRmax}}$ , a także około 2-krotnie niższy czas TMR, w stosunku do próbki CAN, opisują proces przemian adiabatycznego rozkładu AN wyraźnie katalizowany przez składniki badanej kompozycji nawozowej.

Bazując na wynikach badanych formulacji nawozowych w warunkach adiabatycznych można uszeregować je pod względem rosnącej stabilności termicznej następująco: CAN – Zn-IDHA  $\approx$  CAN – Zn-EDTA > CAN – Mn-EDTA > CAN – Mn-IDHA > CAN – Cu-EDTA  $\approx$  CAN – Fe-EDTA > CAN – Cu-IDHA > CAN – Fe-IDHA.

#### 4.8.6. Wnioski

Dodatek mikroelementów do granulowanych nawozów azotowych ma na celu zapewnienie roślinom niezbędnych składników odżywczych. Ma to istotny wpływ na wydajność i jakość uzyskiwanych plonów. Korzystając z wcześniejszych wyników badań, opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej oraz doniesień badawczych i naukowych, w celu oceny właściwości użytkowych, bezpieczeństwa procesowego oraz opracowania założeń technologicznych, wykonano eksperymenty stosując kompozycje nawozowe CAN. Formułacje wytworzono metodą granulacji mechanicznej – talerzowej (typ „G”) oraz powlekania granul warstwą mikroelementową w aparacie fontannowym (typ „W”). W badaniach wykorzystano formułacje AN – dolomit z chelatorami mikroelementowymi EDTA i IDHA.

W ocenie właściwości preparatów uwzględniono skład chemiczny, skład granulometryczny, pH, wytrzymałość mechaniczną granul, sorpcję wody, stabilność termiczną w warunkach dynamicznych, izotermicznych i adiabatycznych.

W przypadku kompozycji nawozowych typu „G”, podczas przygotowywania stopu, zachodziły reakcje AN ze składnikami formułacji oraz powolny etap endotermicznego rozkładu AN powodujące powstawanie fazy gazowej – straty azotu. Strata azotu wynosiła około 1,25% mas. AN., natomiast względem sumarycznej masy próbki jest to około 1% ubytek masy. Przykładowy skład chemiczny kompozycji G-CAN-Zn-EDTA to:  $N_{\text{cał.}} = 26,4\%$  mas.,  $C_{\text{org.}} = 0,43\%$  mas.,  $Ca_{\text{cał.}} = 4,39\%$  mas.,  $Mg_{\text{cał.}} = 2,35\%$  mas.,  $Zn = 0,21\%$  mas.

W przypadku nawozów typu „W” wartości  $N_{\text{cał.}}$  były zbliżone do wartości teoretycznych. Zmianie ulegały zawartość  $C_{\text{org.}}$  oraz stężenie jonu metalu mikroelementowego (M) w wytworzonej kompozycji. Ich zmniejszenie spowodowane było stratami rozpylania roztworu chelatu w przestrzeni reaktora fontannowego i osadzeniem się części roztworu

na elementach reaktora. Średnia zawartość mikroelementu (M) w próbkach była o 0,02% mas. mniejsza, niż obliczona teoretycznie. Przykładowy skład chemiczny kompozycji W-CAN-Zn-EDTA to:  $N_{\text{cał.}} = 26,2\%$  mas.,  $C_{\text{org.}} = 0,36\%$  mas.,  $Ca_{\text{cał.}} = 4,73\%$  mas.,  $Mg_{\text{cał.}} = 2,34\%$  mas.,  $Zn = 0,18\%$  mas.

Podczas granulacji mechanicznej – talerzowej kompozycji, bez dodatku mikroelementowego, udział frakcja od 2 do 5 mm wynosił ponad 80% mas. Udział frakcji właściwej układów trójskładnikowych wynosił od  $\sim 19,9\%$  mas. w przypadku G-CAN-Zn-IDHA, do  $\sim 58,4\%$  mas. w przypadku G-CAN-Cu-EDTA.

Wytworzone kompozycje nawozowe charakteryzowały się pH w zakresie około 6,5 – 7,5, czyli dodatek chelatów mikroelementowych nie powodował większych zmian w odczynie kompozycji CAN, dla której pH wynosiło 7,28.

Kompozycja nawozowa typu „G” zawierająca dodatek Fe-EDTA wyróżniała się, aż ponad 3-krotnym zwiększeniem wytrzymałości mechanicznej względem kompozycji referencyjnej i wynosiła około 120 N/granulę. Kompozycje „W” wykazywały podwyższone właściwości mechaniczne. Powstała warstwa mikroelementowa stabilizowała strukturę granuli CAN, prowadząc do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej granul typu „W”. Kompozycje typu „W” utrzymywały stabilne wartości wytrzymałości mechanicznej podczas przechowywania przez 3 miesiące. Natomiast, kompozycje „G” zmniejszyły wytrzymałość mechaniczną po 3 miesiącach przechowywania. Dla kompozycji G-CAN-Fe-EDTA wynosiła wówczas 70 N/granulę.

Kompozycje nawozowe otrzymane w procesie nanoszenia warstwy mikroelementowej (typu „W”) na powierzchnię granuli CAN wyróżniały się mniejszymi współczynnikami wilgotności krytycznej, niż analogiczne kompozycje typu „G”. Wytworzone kompozycje nawozowe charakteryzowały się niższą (lub zbliżoną) wartością wilgotności krytycznej niż próbka referencyjna CAN. Pod względem właściwości higroskopijnych kompozycje te można uszeregować w sposób malejący następująco: W-CAN – Mn-EDTA  $\approx$  W-CAN – Cu-EDTA > W-CAN – Zn-EDTA > W-CAN – Fe-EDTA > CAN > W-CAN – Mn-IDHA > G-CAN – Mn-EDTA  $\approx$  W-CAN – Zn-IDHA > G-CAN – Fe-EDTA > W-CAN – Cu-IDHA > G-CAN – Zn-EDTA > W-CAN – Fe-IDHA > G-CAN – Zn-IDHA  $\approx$  G-CAN – Cu-EDTA  $\approx$  G-CAN – Fe-IDHA > G-CAN-Cu-IDHA > G-CAN – Mn-IDHA.

Kontrolowane osadzenie warstwy mikroelementowej na powierzchnię granuli CAN zminimalizowało ryzyko zachodzenia reakcje chemicznych prowadzących do uzyskania kompozycji bogatych w związki o właściwościach silnie higroskopijnych (np. azotany(V) wapnia oraz magnezu). Wnioskuje się, że kompozycje nawozowe otrzymane w aparacie fontannowym posiadają wyższą stabilność fizyczną granul i mniejszą skłonność do zlepienia się w czasie, w tym podczas magazynowania i stosowania.

Metoda wytwarzania kompozycji nawozowych nie miała większego znaczenia dla początkowej i końcowej temperatury rozkładu termicznego. Sposób wytwarzania istotnie wpływał na przebieg przemian masowych i energetycznych, w tym na charakterystykę krzywych TG oraz DTA. Próbkę typu „G”, poddane wcześniej, przy ich przygotowaniu, obróbce termicznej, charakteryzowały się gwałtowniejszym przebiegiem rozkładu.

Kompozycje nawozowe CAN z chelatami mikroelementowymi podczas badań izotermicznych ulegały szybszej dekompozycji, niż próbka referencyjna CAN. Natomiast, w temperaturze 200 °C, kompozycja z Mn-IDHA, Mn-EDTA lub Zn-IDHA ulegała całkowitemu rozkładowi po około 1075 – 1080 minutach, czyli podobnie jak próbka referencyjna CAN.

Początek rozkładu adiabatycznego, i autokatalitycznego kompozycji referencyjnej CAN, występował w około 288 °C, a temperatura maksimum egzotermicznego wynosiła około 349 °C. Początek rozkładu adiabatycznego kompozycji zawierających chelaty mikroelementowe, podobnie jak w przypadku próbki referencyjnej, występował w około 288 °C. Natomiast, w niższej temperaturze występowało maksimum przemiany egzotermicznej, które zawierało się w przedziale od około 299 °C (dla CAN-Fe-IDHA) do około 341 °C (dla CAN-Fe-EDTA).

---

## 5. ZAŁOŻENIA KONCEPCJI TECHNOLOGICZNEJ

---

Korzystając z wyników i rezultatów przeprowadzonych doświadczeń oraz uwzględniając informacje zawarte w literaturze i patentach, opracowano wstępne założenia technologii nowych nawozów mikroelementowych na bazie azotanu amonu. W przemyśle, bardzo ważnym aspektem, oprócz ceny i jakości wytworzonego produktu, jest spełnienie koniecznych wymagań gwarantujących bezpieczeństwo procesowe podczas otrzymywania, magazynowania i stosowania. Szczęólnego znaczenia wymagania te nabierają w technologiach powiązanych z azotanu(V) amonu, który charakteryzuje się silnymi właściwościami wybuchowymi. Nowoopracowywana technologia powinna być „czysta patentowo”, ale również uwzględniać potrzeby rynkowe, dostępność surowcową, a także efektywność i oddziaływanie produkty i technologii na środowisko. W przypadku produktów nawozowych, powiązanych z rolnictwem, należy uwzględnić ich wpływ na fizjologię roślin, zasobność gleb i warunki klimatyczne.

Kierując się powyższymi zaleceniami dokonano wyboru istotnych założeń technologii. Proponowana koncepcja technologiczna dotyczy otrzymywania nawozu specjalistycznego, typu CAN (AN – dolomit), zawierającego dodatek mikroelementowy, w postaci chelatu mikroelementowego EDTA i IDHA. Proces zakłada realizację produkcji poprzez nanoszenie warstwy dodatku chelatu mikroelementowego na granulę, wcześniej wyprodukowanego, nawozu typu CAN niepokrytego środkiem kondycjonującym (np. antyzbrylaczem), w aparacie fontannowym. Zakładana zdolność produkcyjna wynosi około 2000 kg/h produktu, a proces produkcji będzie przebiegał w sposób ciągły.

Przewiduje się, że opracowana technologia będzie uzupełnieniem już istniejących instalacji wytwarzających nawozy saletrzane.

### 5.1.1. Charakterystyka i opis surowców stosowanych w technologii

Proces produkcji stałych nawozów azotowych z warstwą mikroelementową zakłada wykorzystanie:

- wodnego roztworu chelatu mikroelementowego M-EDTA lub M-IDHA, gdzie *M* oznacza jon mikroelementowy: cynk(II), mangan(II), miedź(II), żelazo(III).
- surowe, nie kondycjonowane, granule nawozu azotowego typu CAN.

W **tabeli 45** przedstawiono podstawowe informacje dotyczące najistotniejszych parametrów surowców stosowanych w procesie produkcyjnym.

Zakłada się kontrolowanie stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  w stosowanej wodzie technologicznej. Zawartość  $\text{Cl}^-$  negatywnie oddziałuje na proces dekompozycji AN. Dodatkowo, w Rozporządzeniu Nawozowym EU, w nawozie o wysokiej zawartości azotu wynikającej z wyłącznej obecności AN, jest ściśle uregulowana dopuszczalna zawartość  $\text{Cl}^-$ .

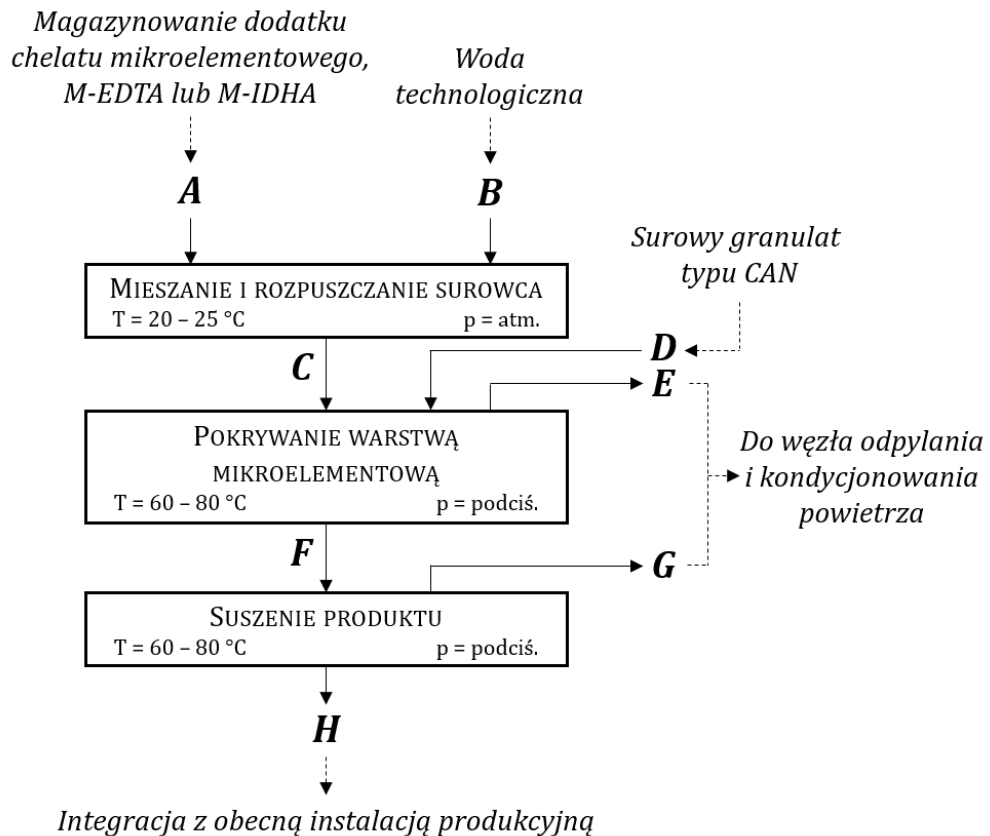
Uziarnienie stosowanego surowego granulatu CAN jest ważne z uwagi na, zaproponowany sposób pokrywania granul w aparacie fontannowym. Aby zapewnić jednorodność i równomierność pokrycia wszystkich granul warstwą mikroelementową, w procesie należy zastosować granule o jak najmniejszej różnorodności rozmiarów ziaren. Założona wielkość ziaren od 2,0 do 5,0 mm wynika z przyjętego normatywu dla produkcji nawozów typu CAN.

Ilość roztworu jaki należy rozpylić wewnątrz aparatu fontannowego uzależniona jest od zawartości metalu mikroelementowego w stosowanym chelacie. Ważnym jest by zawartość pierwiastka mikroelementowego w chelatach EDTA i IDHA była jak najwyższa. W przypadku konieczności stosowania surowca o niskiej zawartości mikroelementu należy: wydłużyć czasu przebywania granul CAN w aparacie fontannowym oraz zwiększyć intensywność suszenia produktu po procesie nanoszenia warstwy mikroelementowej. Wymienione procesy mogą wpłynąć na pogorszenie jakości uzyskiwanego produktu. Zastosowany, w procesie produkcyjnym, chelat mikroelementowy powinien być całkowicie rozpuszczalny w wodze technologicznej. W przypadku wystąpienia fazy stałej należy uwzględnić separację nierozpuszczalnych cząstek stałych. Obecny w roztworze osad może prowadzić do zablokowania dysz rozpylających i zmniejszyć efektywność nanoszenia warstwy mikroelementowej na granule nawozu typu CAN.

**Tabela 45.** Zakładane parametry surowców stosowanych w proponowanej koncepcji technologicznej.

SUROWIEC	SKŁAD	STAN FIZYCZNY
NAWÓZ TYPU CAN	N cał. – 27,0% mas. CaO cał. – 6,0% mas. MgO cał. – 4,0% mas.	Ciało stałe – <i>Granulat o wielkości ziaren od 2 – 5 mm, o jednorodnym kulistym kształcie.</i>
CHELAT M-EDTA	Średnia zawartość całkowita jonu mikroelementowego (M = Zn(II) lub Mn(II) lub Cu(II) lub Fe(III)) w chelacie – 13% mas., w zależności od realizowanego procesu.	Ciało stałe – <i>Pył, granulat lub mikrogranulat całkowicie rozpuszczalny w wodzie.</i>
CHELAT M-IDHA	Średnia zawartość całkowita jonu mikroelementowego (M = Zn(II) lub Mn(II) lub Cu(II) lub Fe(III)) w chelacie – 9% mas., w zależności od realizowanego procesu.	Ciało stałe – <i>Pył, granulat lub mikrogranulat całkowicie rozpuszczalny w wodzie.</i>
WODA TECHNOLOGICZNA	Woda technologiczna, nie zawierająca zanieczyszczeń organicznych i jonów Cl <sup>-</sup> .	Ciecz





**Rysunek 107.** Schemat ideowy procesu fontannowego pokrywania granul CAN warstwą mikroelementową.

### 5.1.2. Opis założonego procesu technologicznego

Zaproponowany proces może stanowić uzupełnienie aktualnie działających instalacji produkujących granulowane nawozy saletrzone. Może on być wykorzystany także w instalacjach wytwarzających inne typy granulowanych nawozów stałych. Schemat ideowy proponowanego węzła technologicznego przedstawiono na **rysunku 107**.

Proces technologiczny wymaga przygotowanie wodnego roztworu chelatu mikroelementowego (C). Strumień wchodzący do mieszalnika stanowią: stały chelat mikroelementowy (A) oraz woda technologiczna (B). Mieszalnik pracujący okresowo może być wyposażony w płaszcz grzewczy. Może on zostać zastosowany w przypadku konieczności rozpuszczania chelatu mikroelementowego w podwyższonej temperaturze. Ze względu na wysoką rozpuszczalność chelatów EDTA oraz IDHA etap ten można prowadzić w temperaturze 20 – 25 °C. Przygotowany roztwór magazynuje się w tymczasowym zbiorniku, z którego pobierany strumień (C) zasila kolejne urządzenie – aparat fontanny.

Główne urządzenie proponowanego procesu technologicznego to aparat fontanny zapewniający działanie ciągłe instalacji z wydajnością około 2000 kg/h gotowego nawozu z warstwą mikroelementową. Strumień wodnego roztworu chelatu mikroelementowego (C) transportowany jest / przepływa się do dysz rozpylających umieszczonych w aparacie fontannym.

Jako medium rozpraszające wykorzystuje się sprężone powietrze, o ustalonym ciśnieniu. Dla stosowanego w doświadczeniach aparatu fontannowego ciśnienie to było stałe i wynosiło około 0,5 MPa. Z uwagi na wielkość i konstrukcję dysz rozpylających, parametr ten wymaga empirycznego ustalenia. Do aparatu fontannowego doprowadzony jest strumień surowych granul nawozu typu CAN (*D*). Granule te dostarczane są bezpośrednio z procesu wytwarzania granulowanych nawozów saletrzanych, po procesie sortowania oraz przed procesem chłodzenia. Założenie to ograniczy konieczność ponownego ogrzewania nawozu CAN do optymalnej temperatury (w granicach 60 – 80 °C), a także zmniejszy niekorzystny efekt związany z wielokrotnymi przemianami fazowymi, które mogą prowadzić do pogorszenia właściwości fizykochemicznych gotowego produktu. Założone granice temperatury optymalnej są uwarunkowane temperaturą granul nawozów typu CAN, jaką charakteryzuje się produkt po procesie klasyfikacji. Dopuszcza się wprowadzenie do aparatu granul CAN o wyższej temperaturze, z zastrzeżeniem, że niekorzystnym jest ich ponowne ogrzewanie powyżej temperatury przemiany fazowej AN III ↔ II, występującej w około 86 °C. Medium nośne i transportujące złożę granul CAN to strumień kondycjonowanego powietrza o temperaturze w granicach 60 – 80 °C. Zakłada się, możliwie zredukowaną wilgotność względna powietrza, by proces wstępnego suszenia w aparacie fontannowym był jak najskuteczniejszy. Istnieje możliwość ponownego wykorzystywania strumienia powietrza. W tym celu należy zawrócić go do węzła kondycjonowania powietrza, gdzie wraz z ogrzewaniem do odpowiedniej temperatury, skrapla się woda (*E*). Pył zawarty w medium nośnym i transportującym powinien być odseparowany w cyklonach. Z uwagi na możliwość zanieczyszczeń pyłu, surowcem mikroelementowym, nie powinien być on zawracany do procesu granulacji. Odpad ten można wykorzystać: łącząc go z produktami niezgodnym, które powstają w trakcie zmian parametrów pracy instalacji lub jako dodatek w produkcji płynnych nawozów zawieszinowych.

Nawóz typu CAN z warstwą mikroelementową (*F*), po opuszczeniu aparatu fontannowego, transportowany jest do etapu właściwego suszenia. Podczas suszenia należy utrzymywać temperaturę granul powyżej temperatury przemian fazowych IV ↔ II. Strumień wilgotnego powietrza z suszarki (*G*), powinien być kierowany, łącznie ze strumieniem (*E*), do węzła kondycjonowania powietrza, a następnie zawracany ponownie do procesu. Strumień wysuszonego nawozu CAN z warstwą mikroelementową (*H*) kieruje się ostatecznie do etapu chłodzenia i kondycjonowania. Proces ten jest końcowym etapem proponowanej technologii, a jednocześnie występuje w typowych instalacjach nawozów saletrzanych.

### 5.1.3. Bilans materiałowy wytwarzania nawozów typu CAN z warstwą mikroelementową

Obliczenia bilansowe przeprowadzono przy założeniu zasilania aparatu fontannowego strumieniem surowych granul typu CAN (*D*) w ilości 2000 kg/h. Zawartość Zn lub Mn lub Cu lub Fe w chelacie EDTA założono, że wynosi 13% mas., a w chelacie IDHA 9% mas. Stężenie całkowite metalu mikroelementowego w strumieniu roztworu chelatu (*C*)

dostarczonym do aparatu fontannowego założono, że wynosi 2,5% mas. Całkowite stężenie mikroelementu w strumieniu produktu (H) powinno wynosić 0,2% mas. Dla celów obliczeniowych założono, że masy odprowadzanej wody na etapie suszenia wstępnego w aparacie fontannowym oraz w suszarce są sobie równe. Założono również brak strat wynikających z ewentualnego osadzania się dodatku mikroelementowego na elementach aparatury.

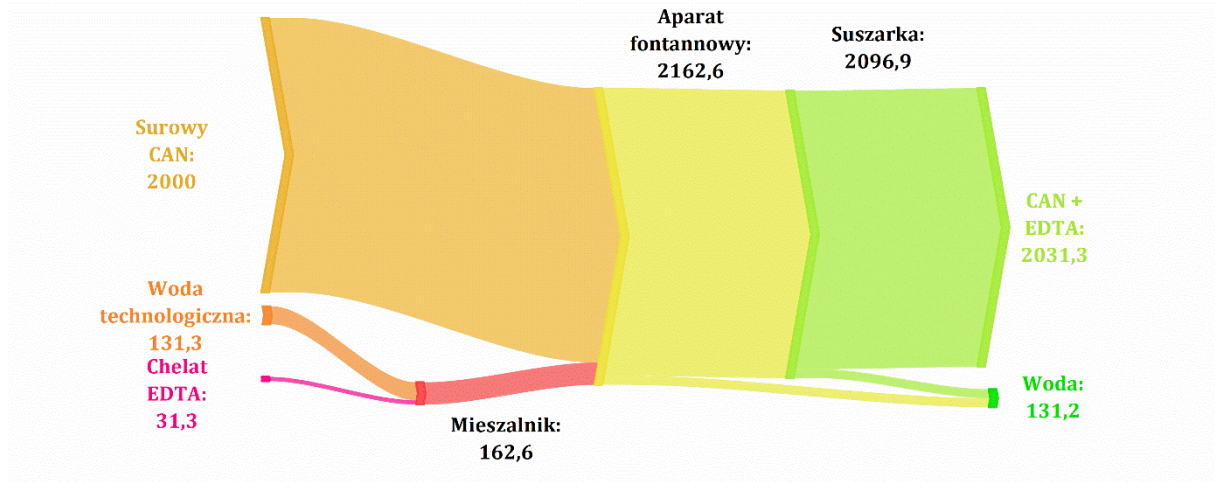
W tabelach 46 i 47 zamieszczono wyniki wykonanych obliczeń bilansowych, kolejno dla wariantu z wykorzystaniem chelatu M-EDTA oraz M-IDHA, gdzie M oznacza Zn(II) lub Mn(II) lub Cu(II) lub Fe(III). Wielkości poszczególnych strumieni zilustrowano za pomocą wykresów Sankey'a na rysunku 108 dla wariantu z wykorzystaniem chelatu M-EDTA, a także na rysunku 109 dla wariantu z wykorzystaniem chelatu M-IDHA.

**Tabela 46.** Bilans materiałowy węzła technologicznego do pokrywania nawozów typu CAN warstwą mikroelementową – wariant z wykorzystaniem chelatu M-EDTA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe.

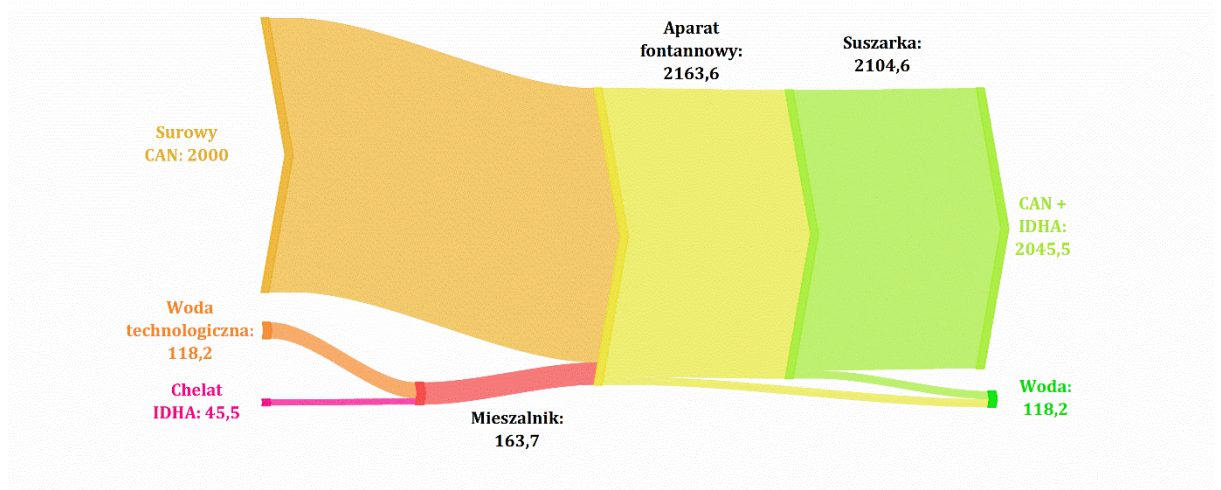
OZNACZENIE STRUMIENIA	SUMA SKŁADNIKÓW STRUMIENIA (w kg/h)	SKŁADNIK STRUMIENIA (w kg/h)		
		DODATEK CHELATU MIKROELEMENTOWEGO,	WODA TECHNOLOGICZNA / PARA WODNA	SUROWY GRANULAT CAN
		M-EDTA		
A	31,3	31,3	0	0
B	131,3	0	131,3	0
C	162,6	31,3	131,3	0
D	2000	0	65,6	0
E	65,6	0	65,6	0
F	2097	31,3	65,7	2000
G	65,7	0	65,7	0
H	2031,3	31,3	0	2000,0

**Tabela 47.** Bilans materiałowy węzła technologicznego do pokrywania nawozów typu CAN warstwą mikroelementową – wariant z wykorzystaniem chelatu M-IDHA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe.

OZNACZENIE STRUMIENIA	SUMA SKŁADNIKÓW STRUMIENIA (w kg/h)	SKŁADNIK STRUMIENIA (w kg/h)		
		DODATEK CHELATU MIKROELEMENTOWEGO,	WODA TECHNOLOGICZNA / PARA WODNA	SUROWY GRANULAT CAN
		M-IDHA		
A	45,5	45,5	0	0
B	118,2	0	118,2	0
C	163,7	45,5	118,2	0
D	2000,0	0	0	2000,0
E	59,1	0	59,1	0
F	2104,6	45,5	59,1	2000,0
G	59,1	0	59,1	0
H	2045,5	45,5	0	2000,0



**Rysunek 108.** Wykres Sankey`a przepływu strumieni (w kg/h) w proponowanej technologii otrzymywania warstwowych nawozów typu CAN z chelatami M-EDTA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe.

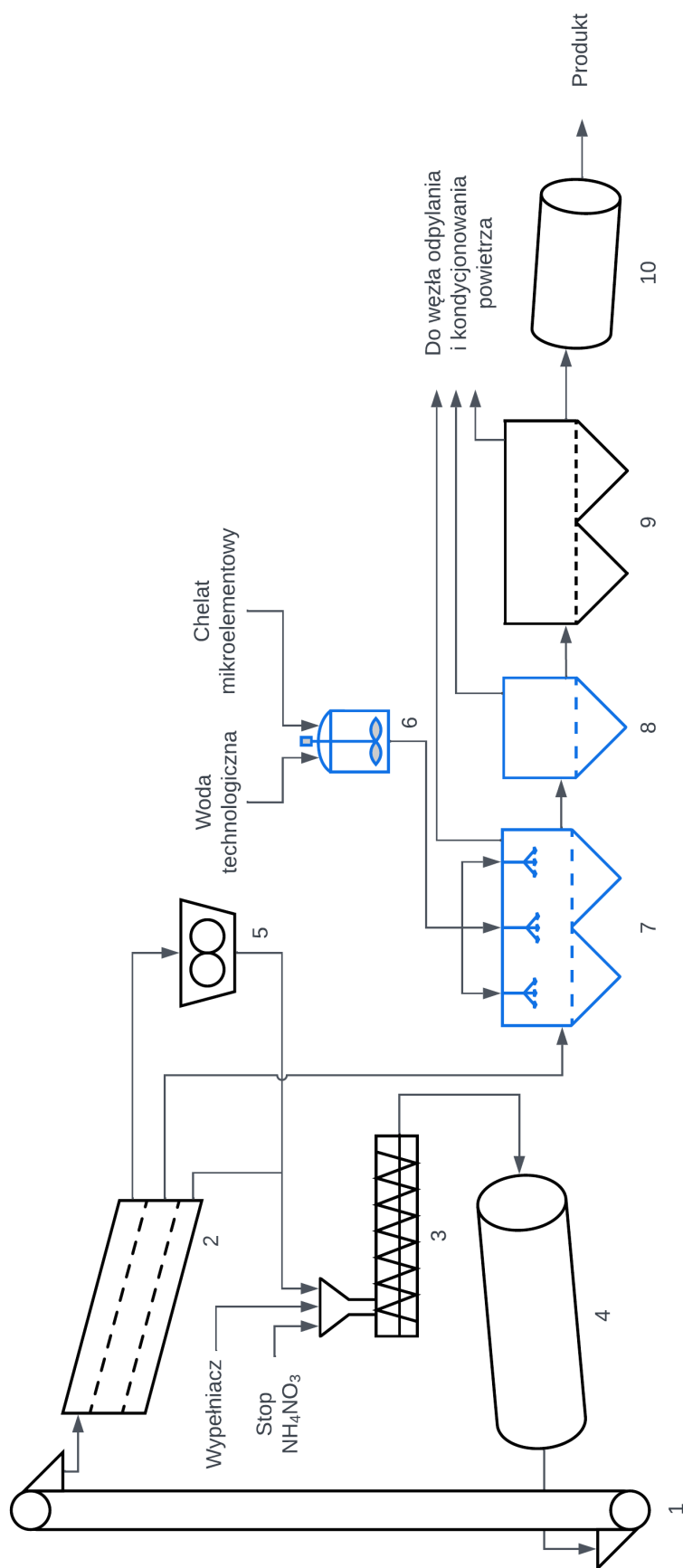


**Rysunek 109.** Wykres Sankey`a przepływu strumieni (w kg/h) w proponowanej technologii otrzymywania warstwowych nawozów typu CAN z chelatami M-IDHA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe.

Zaproponowano koncepcję technologiczną produkcji nawozów typu CAN z warstwą mikroelementową, opartą na modernizacji istniejących, typowych instalacji wytwarzania saletrzaku, w których uwzględniono dodatkowy węzeł technologiczny. Strumień wodnego roztworu chelatu mikroelementowego (*C*) jest dużo mniejszy w porównaniu do strumienia surowych granul CAN (*D*). W czasie procesu przewidziano usunięcie nadmiaru wody, która stanowi około 6% mas. całkowitej masy surowców w aparacie fontannowym. Jest to stosunkowo duża ilość i przy jednorazowym podaniu, mogłaby znacznie pogorszyć jakości produktu. Bazując na rezultatach wcześniejszych badań nad sorpcją wody przez granulaty G-CAN oraz W-CAN, można sądzić, że granule CAN w aparacie fontannowym ulegałyby całkowitemu zniszczeniu. Jednakże, jego zastosowanie w trybie pracy ciągłej sprawia, że wodny roztwór dodatku mikroelementowego jest dostarczany stopniowo, co umożliwia jednoczesne suszenie. Intensyfikacja suszenia w aparacie fontannowym może wyeliminować konieczności dosuszenia produktu w odrębnym aparacie.

#### 5.1.4. Schemat technologiczno – aparaturowy

Propozycję włączenia etapu proponowanej technologii, powlekania nawozów saletrzanych chelatową warstwą mikroelementową, do przykładowego węzła granulacji nawozów saletrzanych przedstawiono na **rysunku 110**. Prezentowany schemat technologiczno-aparaturowy uwzględniający najbardziej istotne urządzenia istniejącego węzła granulacji nawozów saletrzanych oznaczono kolorem czarnym. Na niebiesko zaznaczono aparaty stanowiące rozszerzenie ciągu technologicznego. Poszerzenie istniejącej technologii o proponowany węzeł wymaga zakupu: mieszalnika, aparatu fontannowego, suszarki fluidalnej, wraz z niezbędnym oprzyrządowaniem. Proponowana dodatkowa instalacja jest stosunkowo prosta i łatwa w obsłudze.



**Rysunek 110.** Propozycja schematu technologiczno-aparaturowego rozbudowanego wężła granulacji nawozów saletrzanych z warstwą chelatu mikroelementowego.

**1** – elewator; **2** – sита klasyfikacyjne; **3** – granulator dwuwalowy; **4** – bęben osuszający i kształtujący; **5** – kruszarka; **6** – mieszalnik; **7** – aparat fontannowy do powlekania granул roztworem chelatu mikroelementowego; **8** – suszarka fluidalna; **9** – chłodziarka fluidalna; **10** – bęben kondycjonujący

---

## 6. WNIOSKI

---

Przedstawione poniżej wnioski dotyczą badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej, której celem było opracowanie nowych formułacji nawozowych opartych na azotanie(V) amonu, dolomicie i mikroelementach: Zn, Mn, Cu i Fe. Zaprezentowane wyniki stanowią efekt realizacji pięciu etapów badawczych obejmujących: sposób wytwarzania, wpływ rodzaju dodatku mikroelementowego (sól nieorganiczna, chelat), wpływ dolomitu, wpływ warunków pH, składu chemicznego surowców, temperatury, wilgotności, czasu przechowywania na właściwości użytkowe i stabilność termiczną otrzymanych preparatów. Szczegółowe wnioski zamieszczono poniżej każdego rozdziału niniejszej rozprawy.

1. Kompozycje azotanu(V) amonu z badanymi dodatkami mikroelementowymi wykazywały zbliżoną charakterystykę termiczną przemian fazowych. W obecności związków  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  lub  $Fe^{3+}$  nie stwierdzono zmian w przemianach fazowych  $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II$ , które są charakterystyczne dla azotanu(V) amonu.
2. Preferowaną ścieżką przemian fazowych azotanu(V) amonu, w układach z badanymi dodatkami mikroelementowymi, była przemiana  $IV \leftrightarrow II$ . Przemiana z udziałem fazy krystalicznej III występowała tylko dla preparatów zawierających mikroelementowe hydraty soli nieorganicznych.
3. Dodatki mikroelementowe, w formie soli nieorganicznych, jak i chelatów, powodowały zmniejszenie temperatury topnienia ich mieszanin z azotanem(V) amonu. Efekt ten ulegał intensyfikacji wraz ze zwiększeniem udziału dodatku mikroelementowego w badanej formułacji.
4. Dodatki mikroelementowe wpływały negatywnie na stabilność termiczną azotanu(V) amonu. Efekt ten był zależny od jonu metalu mikroelementowego. Wpływ zastosowanego metalu na przebieg rozkładu termicznego azotanu(V) amonu można przedstawić w postaci szeregu:  $Zn < Cu < Mn < Fe$ .
5. Mieszaniny azotanu(V) amonu z dodatkami mikroelementowymi w postaci soli nieorganicznych charakteryzowały się, wyższymi, początkowymi temperaturami rozkładu termicznego ( $T_{SD}$ ), niż analogiczne mieszaniny z chelatami mikroelementowymi. Niemniej jednak, ekstremum dekompozycji termicznej formułacji, w obrębie danego pierwiastka mikroelementowego, obserwowano w zbliżonych przedziałach temperaturowych.
6. Zmiany w mechanizmie dekompozycji termicznej azotanu(V) amonu obserwowano w mieszaninach, w których stężenie jonu mikroelementowego przekraczało 0,5% mas. Dla większości badanych kompozycji zawartość mikroelementu poniżej 0,5% mas. nie powodowała widocznych zmian w przemianach termicznych.

7. Rodzaj chelatora, w badanych preparatach, wpływał na przyspieszanie procesu termicznego rozkładu azotan(V) amonu. Mieszaniny zawierające chelaty z pierścieniami aromatycznymi (chelaty Fe-HBED, Fe-EDDHA, Fe-EDDHSA), wykazywały silny, egzotermiczny przebieg rozkładu oraz charakteryzowały układy najbardziej niestabilne termicznie.
8. Łączenie AN z dodatkami mikroelementowymi niesie ze sobą zwiększone ryzyko katalizowanego rozkładu układu AN – mikroelement. Uwzględnienie w składzie kompozycji dodatkowego składnika – dolomitu, może ograniczać gwałtowność rozkładu. Zastosowanie dolomitu w układzie z azotanem(V) amonu, spowodowało podwyższenie początkowej temperatury rozkładu ( $T_{SD}$ ) o ponad 10 °C.
9. Zastosowanie dolomitu w mieszaninach z azotanem(V) amonu oraz 0,2% mas. dodatkiem mikroelementu implikowało wydłużenie procesu dekompozycji oraz rozproszenie wydzielanej energii w trakcie dekompozycji termicznej. Formułacje zawierające 1,0% mas. pierwiastka mikroelementowego oraz wysoką zawartości azotu (32% mas. N lub 28% mas. N) nie wykazywały, z uwagi na zbyt niską zawartość dolomitu, efektu inhibującego.
10. Pozostałość mineralna, powstająca w wyniku termicznego rozkładu dodatku mikroelementowego, w układach zawierających 1,0% mas. kationu metalu oraz dolomit i azotan(V) amonu, powoduje podwyższenie efektu katalitycznego.
11. Nawozowe roztwory modelowe typu AN oraz CAN z badanymi chelatami mikroelementowymi charakteryzowały się dużą stabilnością i w czasie 90 dni trwania eksperymentu nie obserwowano wytrącania się osadów. Zastosowanie mikroelementowych soli nieorganicznych prowadziło do stopniowego wytrącania się nierozpuszczalnych osadów mikroelementowych.
12. Zastosowaniem jako źródła mikroelementu nawozowego chelatu M-EDTA lub M-IDHA, w kompozycjach typ AN lub CAN, zapewnia zachowanie stabilności rozpuszczalnych i przyswajalnych form mikroelementowych w utleniającym środowisku o pH od 5,0 – 6,5.
13. Stopnie skompleksowania jonów mikroelementowych w chelatach M-EDTA były wyższe, niż dla chelatów M-IDHA. W chelatach M-IDHA, o niższych wartościach stałych trwałości (z  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), może następować wymiana jonu mikroelementowego na obecne w roztworze modelowym jony  $Ca^{2+}$  lub  $Mg^{2+}$ .
14. Granulaty kompozycji nawozowych z chelatami mikroelementowymi, wytworzone zgodnie z odwzorowaniem procesu granulacji mechanicznej, wykazywały zwiększone właściwości mechaniczne. Kompozycja nawozowa zawierająca dodatek Fe-EDTA wyróżniała się aż ponad 3-krotnym zwiększeniem wytrzymałości mechanicznej. W przypadku kompozycji typu „W” powstała warstwa mikroelementowa stabilizowała strukturę granuli CAN, prowadząc do zwiększenia jej wytrzymałości mechanicznej.



15. Kompozycje nawozowe otrzymane w procesie nanoszenia warstwy mikroelementowej (typu „W”) na powierzchnię granuli CAN wyróżniały się mniejszymi współczynnikami wilgotności krytycznej, niż analogiczne kompozycje typu „G”.
16. Próbkki poddane wcześniej obróbce termicznej (typu „G”) charakteryzowały się gwałtowniejszym przebiegiem rozkładu niż analogiczne kompozycje typu „W”. W warunkach przygotowywania stopu, poza oddziaływaniem pomiędzy azotanem(V) amonu i dolomitem, miejsce miały reakcje ze związkami mikroelementowym, w wyniku których powstałe nowe struktury katalizowały proces dekompozycji azotanu(V) amonu.
17. Wartości pozornej energii aktywacji ( $E_a$ ) oraz czasu niezbędnego do całkowitego lub połowicznego ( $\alpha = 0,5$ ) rozkładu kompozycji nawozowych z chelatami Zn-EDTA i Zn-IDHA wykazywały zbliżoną stabilność termiczną do kompozycji CAN.
18. Gwałtowność termicznej dekompozycji próbek CAN z chelatami mikroelementowymi jest obniżona, a sam proces jest rozproszony w porównaniu do rezultatów rozkładu próbki referencyjnej CAN. Na skutek rozszerzenia zakresu temperatur dekompozycji termicznej, część masy próbki ulegała stopniowo dekompozycji według mechanizmu jonowego. Rozkład ten przebiegał bez wyraźnych, nagłych efektów egzotermicznych, które to mogłyby spowodować rodnikowy, autokatalizacyjny rozkład AN.
19. Zastosowanie alternatywnego procesu wytwarzania nawozów o wysokiej zawartości azotu i zawierających dodatki mikroelementowe, umożliwia uzyskanie kompozycji o stabilniejszym procesie degradacji termicznej. Proces nanoszenia warstwy mikroelementowej w aparacie fontannowym, ze względu na obniżenie temperatury procesu, stanowi bezpieczniejszą alternatywę w produkcji nawozów specjalistycznych typu CAN.
20. Wysoką stabilnością termiczną charakteryzowały się układy typu CAN z chelatami Zn-EDTA lub Zn-IDHA zawierające do 0,2% mas. Zn (tj. równoważne z zawartością około 0,4% mas.  $C_{org}$ ). W przypadku chelatów EDTA lub IDHA z Mn(II) bądź Cu(II), ze względu na bezpieczeństwo procesowe, rekomendowane jest znaczne ograniczenie udziału masowego chelatu w kompozycji typu CAN. Dla kompozycji zawierających związki Fe-EDTA lub Fe-IDHA, pomimo poprawy właściwości mechanicznych, istnieje ryzyko gwałtownej dekompozycji.
21. Prezentowane w rozprawie doktorskiej wyniki badań wskazują na możliwość otrzymywania bezpiecznych w produkcji, magazynowaniu oraz obrocie kompozycji nawozów mikroelementowych na bazie azotanu(V) amonu. Korzystne układy powinny zawierać do 28% mas. N, od azotanu(V) amonu, do 0,2% mas. Zn w postaci chelatu EDTA lub IDHA oraz dolomit, jako uzupełnienie. Z uwagi na walory jakościowe i prosty sposób wprowadzania chelatu mikroelementowego korzystne jest zastosowanie aparatu fontannowego.

---

## 7. PODSUMOWANIE

---

Obszar badawczo – naukowy objęty tematem rozprawy doktorskiej „Nowe nawozy mikroelementowe na bazie azotanu amonu” związany jest z technologią i inżynierią chemiczną, a także chemią rolną, ochroną środowiska i obowiązującymi regulacjami prawnymi. Celem nadrzędnym rozprawy doktorskiej było opracowanie nowatorskich kompozycji uwzględniających potrzeby żywieniowe roślin na poszczególnych etapach rozwoju, zasobność gleb, przyswajalność składników pokarmowych, ale także możliwości produkcyjne i zasady Zrównoważonego Rozwoju.

Wybór azotanu(V) amonu, jako składnika bazowego w formulacjach nawozowych został podyktowany jego wyjątkowym znaczeniem w nawożeniu, z uwagi na łatwo przyswajalne formy azotu amonowego i azotanowego. Niestety, produkcja, magazynowanie i stosowanie preparatów na bazie azotanu(V) amonu związane są z ryzykiem egzotermicznego rozkładu, który może skutkować wybuchem.

Innowacyjnym podejściem, z uwagi na jakość roślin i ich plonowanie, jest zastosowanie w składzie nawozów składników mikroelementowych. Do powszechnie stosowanych preparatów mikroelementowych należą nawozy płynne, klarowne i zawiesinowe. Znane są metody otrzymywania takich nawozów. Opierają się one głównie na zastosowaniu w formulacji nawozu soli nieorganicznych lub chelatów. Zastosowanie chelatów, z uwagi na przyswajanie mikroelementów i fizjologię roślin, jest korzystniejsze.

Wprowadzenie do składu nawozu azotowego chelatu mikroelementowego wiąże się podwyższeniem ryzyka dekompozycji azotanu(V) amonu. W celu jego zmniejszenia, w eksperymentach badawczych, zastosowano stabilizator w postaci dodatku dolomitu.

Realizację pracy doktorskiej oparto o szereg etapów badawczych, których rezultaty pozwoliły na opracowanie założeń umożliwiających wytwarzanie stałych azotowych nawozów mikroelementowych. Wstępne prace, polegające na ocenie wpływu związków cynku, manganu, miedzi i żelaza, w formie soli nieorganicznych (azotanów(V), siarczanów(VI), węglanów) oraz chelatów (EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA, EDDHSA), wskazały, że ze względu na obniżenie stabilności termicznej azotanu(V) amonu celowe jest zastosowanie substancji inhibitującej rozkład – dolomit. Jego wpływ zbadano dla układów zawierających 80 lub 92% mas. AN oraz 0,2 lub 1,0% mas. mikroelementu. Korzystny wpływ dolomitu stwierdzono dla założonych układów zawierających 80% mas. AN i 0,2% mas. mikroskładnika. Równolegle przeprowadzono badania oddziaływania środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na stabilność rozpuszczalnej frakcji mikroelementowej w nawozowych roztworach modelowych o ustalonej wartości pH. Ważną cechą chelatów jest ocena stopnia skompleksowania mikroelementów. Z uwagi na możliwość wystąpienia różnic w stopniu skompleksowania mikroelementów, w zależności od środowiska, wykonano badania w układach nawozowych, azotowych i azotowo-wapniowo-magnezowych.

Korzystając z badań wstępnych, doniesień literaturowych i patentowych otrzymano, w warunkach laboratoryjnych, kompozycje nawozowe zawierające do 80% mas. AN, do 0,2% mas. jonu mikroelementowego w postaci chelatu z EDTA lub IDHA oraz dolomit. Eksperymenty wykonano stosując granulację mechaniczną – talerzową oraz proces nanoszenia warstwy mikroelementowej na granulę nawozu CAN w aparacie fontannowym. Tak otrzymane produkty oceniono pod względem właściwości fizykochemicznych, użytkowych i termicznych. Z rezultatów badań wynika, że otrzymane preparaty zawierały założone ilości składników nawozowych – azotu, jonów wapnia, magnezu i mikroelementu, a pH zawiera się w granicach 6,5 – 7,3. W zależności od metody wytwarzania obserwowano różnice w wytrzymałości mechanicznej granul i ich higroskopijności. Granulaty uzyskane metodą mechaniczną – talerzową charakteryzowały się korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi, ale wykazywały większą higroskopijność w stosunku do nawozów otrzymanych w aparacie fontannowym. Wprowadzenie chelatu mikroelementowego w procesie z wykorzystaniem aparatu fontannowego nie powodowało istotnego obniżenia stabilności termicznej kompozycji w porównaniu do analogicznych preparatów uzyskanych podczas granulacji mechanicznej – talerzowej. Porównując właściwości termiczne, użytkowe i fizykochemiczne otrzymanych formułacji można stwierdzić, że zastosowanie nanoszenia warstwy chelatu mikroelementowego na granule CAN w aparacie fontannowym pozwala na otrzymanie produktu o akceptowalnych, zbliżonych parametrach jak kompozycja referencyjna CAN, a także nie zwiększa ryzyka związanego z bezpieczeństwem procesu.

Podsumowaniem rozważań nad rezultatami wykonanych prac badawczych i naukowych było zaproponowanie założeń do koncepcji technologicznej otrzymywania nawozu typu CAN zawierającego chelat mikroelementowy (Zn, Mn Cu lub Fe) EDTA lub IDHA, a jako sposób wprowadzania mikroelementu, nanoszenie jego warstwy na granule CAN w aparacie fontannowym. Wybór składu i procesu otrzymywania dobrano tak, aby zapewnić bezpieczeństwo procesowe, a jednocześnie proponowana technologia była nowatorska pod względem stanu techniki, jak i oferowanego produktu. Zaprezentowane rozwiązanie zakłada rozbudowę instalacji wytwarzania nawozów saletranych o dodatkowy węzeł technologiczny – nanoszenia powłok mikroelementowych na granule nawozu. Przedstawiono propozycję schematu technologiczno-aparaturowego, schemat ideowego oraz bilanse materiałowe dla wybranych wariantów.

Wymiernym efektem prac związanych z zaprezentowaną tematyką badawczą jest współpraca oraz opracowanie wspólnego z Grupą Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn, i Politechniką Wrocławską zgłoszenia patentowego „Sposób otrzymywania warstwowego nawozu saletrzanego” P.439971. W dniu 5 grudnia 2023 r. patent o numerze PL.244723 został przyznany.

---

**8. BIBLIOGRAFIA**

---

- [1] World Population Prospects 2022 Summary of Results New York. **2022**.
- [2] Eggersdorfer M, Akobundu U, Bailey RL, Shlisky J, Beaudreault AR, Bergeron G, Blancato RB, Blumberg JB, Bourassa MW, Gomes F, Jensen G, Johnson MA, Mackay D, Marshall K, Meydani SN, Tucker KL. *Hidden hunger: Solutions for America's aging populations*. *Nutrients*, **2018**, 10(9), 1–15.
- [3] World fertilizer trends and outlook to 2022. **2022**.
- [4] Public Summary Medium-Term Fertilizer Outlook 2023 – 2027. **2023**.
- [5] Rengel Z, Cakmak I, White PJ. *Marschner's Mineral Nutrition of Plants*. Elsevier, **2023**.
- [6] Gowariker VR, Krishnamurthy VN. *The fertilizer encyclopedia*. John Wiley & Sons, **2009**.
- [7] 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*, **2013**, 92(12), 2217–9.
- [8] Grzebisz W. *Nawożenie roślin uprawnych. Podstawy nawożenia*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, **2008**.
- [9] Rietra RPJJ, Heinen M, Dimkpa CO, Bindraban PS. *Effects of Nutrient Antagonism and Synergism on Yield and Fertilizer Use Efficiency*. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **2017**, 48(16), 1895–920.
- [10] Stepien A, Wojtkowiak K, Pietrzak-Fiecko R, Zalewska M, Grzywinska-Rapca M. *Effect of manganese and nitrogen fertilization on the content of some essential micro-nutrients and composition of fatty acids in winter wheat grain*. *Chilean journal of agricultural research*, **2019**, 79(4), 616–27.
- [11] Souri MK. *Amino-chelate fertilizers: The new approach to the old problem; a review*. *Open Agriculture*, **2016**, 1(1), 118–23.
- [12] Klem-Marciniak E, Hoffmann J, Huculak-Mączka M, Marecka K, Hoffmann K. *Chemical stability of the fertilizer chelates Fe-EDDHA and Fe-EDDHA over time*. *Molecules* 2021, Vol 26, Page 1933, **2021**, 26(7), 1933.
- [13] Brayek AH, Čabilovski RR, Petković KM, Magazin NP, Čakmak DB, Manojlović MS. *Efficiency of different methods and forms of microelements application in function of N fertilizer in apple trees*. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, **2019**, 18(5), 201–11.
- [14] Speight JG. *Environmental inorganic chemistry for engineers*. Elsevier, **2017**.
- [15] Popławski D, Hoffmann J, Hoffmann K. *Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2016**, 124(3), 1561–74.
- [16] Recous S, Machet JM, Mary B. *The partitioning of fertilizer-N between soil and crop: Comparison of ammonium and nitrate applications*. *Plant and Soil*, **1992**, 144(1), 101–11.

- [17] Babrauskas V, Leggett D. *Thermal decomposition of ammonium nitrate*. Fire and Materials, **2020**, 44(2), 250–68.
- [18] Han Z, Sachdeva S, Papadaki MI, Mannan S. *Effects of inhibitor and promoter mixtures on ammonium nitrate fertilizer explosion hazards*. Thermochimica Acta, **2016**, 624(3), 69–75.
- [19] Menicacci E, Rotureau P, Fayet G, Adamo C. *Toward the mechanistic understanding of the additives' role on ammonium nitrate decomposition: calcium carbonate and calcium sulfate as case studies*. ACS Omega, **2020**, 5(10), 5034–40.
- [20] Alloway B. *Micronutrient deficiencies in global crop production*. New York, Springer, **2008**.
- [21] Fageria NK, Filho MPB, Moreira A, Guimarães CM. *Foliar fertilization of crop plants*. Journal of Plant Nutrition, **2009**, 32(6), 1044–64.
- [22] Jones JB. *Plant nutrition and soil fertility manual*, **2012**, 282.
- [23] Wang ZH, Li SX, Malhi S. *Effects of fertilization and other agronomic measures on nutritional quality of crops*. Journal of the Science of Food and Agriculture, **2008**, 88(1), 7–23.
- [24] Fotyma M, Mercik S. *Chemia rolna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, **1995**.
- [25] Epstein E, Bloom AJ. *Mineral nutrition of plants: Principles and Perspectives*. Sinauer Associates, Sunderland, **2005**.
- [26] He ZL, Yang XE, Stoffella PJ. *Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, **2005**, 19(2–3), 125–40.
- [27] Naeem M, Ansari AA, Gill SS. *Contaminants in agriculture*. Cham, Springer International Publishing, **2020**.
- [28] Barker A V., Pilbeam DJ. *Handbook of plant nutrition*. CRC Press, **2015**.
- [29] Erofeeva EA. *Plant hormesis and Shelford's tolerance law curve*. Journal of Forestry Research, **2021**, 32(5), 1789–802.
- [30] Wach D. *Metody oceny stanu odżywienia roślin*. Studia i Raporty IUNG-PIB, **2015**, 42(16), 53–68.
- [31] Brant AN, Chen HYH. *Patterns and mechanisms of nutrient resorption in plants*. Critical Reviews in Plant Sciences, **2015**, 34(5), 471–86.
- [32] Szweykowska A. *Fizjologia roślin*. Wydawnictwo Naukowe UAM, **1999**.
- [33] McLaughlin MJ, Parker DR, Clarke JM. *Metals and micronutrients - Food safety issues*. Field Crops Research, **1999**, 60(1–2), 143–63.
- [34] Tei F, Nicola S. *Advances in research on fertilization management of vegetable crops*. Cham, Springer International Publishing, **2017**.
- [35] Fernández V, Río V Del, Abadía J, Abadía A. *Foliar iron fertilization of peach (Prunus persica (L) Batsch): Effects of iron compounds, surfactants and other adjuvants*. Plant and Soil, **2006**, 289(1–2), 239–52.
- [36] Li C, Wang P, Ent A Van Der, Cheng M, Jiang H, Read TL, Lombi E, Tang C, Jonge MD De, Menzies NW, Kopittke PM. *Absorption of foliar-applied Zn in sunflower (Helianthus annuus): importance of the cuticle, stomata and trichomes*. Annals of Botany, **2019**, 123, 57–68.

- [37] Burkhardt J, Basi S, Pariyar S, Hunsche M. *Stomatal penetration by aqueous solutions – an update involving leaf surface particles*. *New Phytologist*, **2012**, 196(3), 774–87.
- [38] Schreiber L, Schönherr J. *Water and solute permeability of plant cuticles*. Heidelberg, Springer, **2009**.
- [39] Eichert T, Kurtz A, Steiner U, Goldbach HE. *Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles*. *Physiologia Plantarum*, **2008**, 134(1), 151–60.
- [40] Schönherr J. *Characterization of aqueous pores in plant cuticles and permeation of ionic solutes*. *Journal of Experimental Botany*, **2006**, 57(11), 2471–91.
- [41] Baratella V, Renzaglia M, Trinchera A. *Effect of surfactant as adjuvant for irrigation/fertigation in vegetables production: preliminary results on lettuce*. *Acta Horticulturae*, **2016**(1123), 157–64.
- [42] Fageria VD. *Nutrient interactions in crop plants*. *Journal of Plant Nutrition*, **2001**, 24(8), 1269–90.
- [43] Latawiec A, Peake L, Baxter H, Cornelissen G, Grotkiewicz K, Hale S, Królczyk J, Kubon M, Łopatka A, Medynska-Juraszek A, Reid B, Siebielec G, Sohi S, Spiak Z, Strassburg B. *A reconnaissance-scale gis-based multicriteria decision analysis to support sustainable biochar use: Poland as a case study*. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **2017**, 25(2), 208–22.
- [44] Fernández V, Eichert T. *Uptake of hydrophilic solutes through plant leaves: Current state of knowledge and perspectives of foliar fertilization*. *Critical Reviews in Plant Sciences*, **2009**, 28(1–2), 36–68.
- [45] Fernández V, Ebert G. *Foliar iron fertilization: A critical review*. *Journal of Plant Nutrition*, **2005**, 28(12), 2113–24.
- [46] Ma JF, Ling H-Q. *Iron for plants and humans*. *Plant and Soil*, **2009**, 325(1–2), 1–3.
- [47] McHargue J. *The association of copper with substances containing the fat-soluble a vitamin*. *American Journal of Physiology-Legacy Content*, **1925**, 72(3), 583–94.
- [48] McHargue JS. *The role of manganese in plants*. *Journal of the American Chemical Society*, **1922**, 44(7), 1592–8.
- [49] Sommer AL, Lipman CB. *Evidence on the indispensable nature of zinc and boron for higher green plants*. *Plant Physiology*, **1926**, 1(3), 231–49.
- [50] Arnon DI, Stout PR. *Molybdenum as an essential element for higher plants*. *Plant Physiology*, **1939**, 14(3), 599–602.
- [51] Broyer TC, Carlton AB, Johnson CM, Stout PR. *Chlorine - A micronutrient element for higher plants*. *Plant Physiology*, **1954**, 29(6), 526–32.
- [52] Tills AR. *Chelates in horticulture*. *Professional Horticulture*, **1987**, 1(4), 120–5.
- [53] Brown JC. *Agricultural use of synthetic metal chelates*. *Soil Science Society of America Journal*, **1969**, 33(1), 59–61.
- [54] Sourì MK, Hatamian M. *Aminochelates in plant nutrition: a review*. *Journal of Plant Nutrition*, **2019**, 42(1), 67–78.
- [55] Oviedo C, Rodríguez J. *EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny*. *Quimica Nova*, **2003**, 26(6), 901–5.

- [56] Bloem E, Haneklaus S, Haensch R, Schnug E. *EDTA application on agricultural soils affects microelement uptake of plants*. *Science of the Total Environment*, **2017**, 577, 166–73.
- [57] López-Rayó S, Hernández D, Lucena JJ, Escudero R, Gómez-Gallego M, Sierra MA. *Synthesis and Chemical Characterization of the Novel Agronomically Relevant Pentadentate Chelate 2-(2-((2-Hydroxybenzyl)amino)ethylamino)-2-(2-hydroxyphenyl)acetic Acid (DCHA)*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2010**, 58(13), 7908–14.
- [58] Fuentes M, Ortuño MF, Pérez-Sarmiento F, Bacaicoa E, Baigorri R, Conejero W, Torrecillas A, García-Mina JM. *Efficiency of a new strategy involving a new class of natural hetero-ligand iron(III) chelates (Fe(III)-NHL) to improve fruit tree growth in alkaline/calcareous soils*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2012**, 92(15), 3065–71.
- [59] Ghasemi S, Khoshgoftarmanesh AH, Afyuni M, Hadadzadeh H. *The effectiveness of foliar applications of synthesized zinc-amino acid chelates in comparison with zinc sulfate to increase yield and grain nutritional quality of wheat*. *European Journal of Agronomy*, **2013**, 45, 68–74.
- [60] El-Gioushy SF, Ding Z, Bahloul AME, Gawish MS, Abou El Ghit HM, Abdelaziz AMRA, El-Desouky HS, Sami R, Khojah E, Hashim TA, Kheir AMS, Zewail RMY. *Foliar application of nano, chelated, and conventional iron forms enhanced growth, nutritional status, fruiting aspects, and fruit quality of washington navel orange trees (Citrus sinensis L Osbeck)*. *Plants* 2021, Vol 10, Page 2577, **2021**, 10(12), 2577.
- [61] Thiyagarajan C. *Organo Zinc Chelates for improving the yield and zinc nutrition of hybrid tomato on calcareous soil under drip fertigation*. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **2022**, 22(1), 140–9.
- [62] López-Rayó S, Nadal P, Lucena JJ. *Reactivity and effectiveness of traditional and novel ligands for multi-micronutrient fertilization in a calcareous soil*. *Frontiers in Plant Science*, **2015**, 6, 1–12.
- [63] Alsafran M, Saleem MH, Rizwan M, Jabri H Al, Usman K, Fahad S. *An overview of heavy metals toxicity in plants, tolerance mechanism, and alleviation through lysine-chelation with micro-nutrients—A novel approach*. *Plant Growth Regulation*, **2022**, 1–18.
- [64] Pinto ISS, Neto IFF, Soares HMVM. *Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications—a review*. *Environmental Science and Pollution Research*, **2014**, 21(20), 11893–906.
- [65] Hyvönen H, Orama M, Saarinen H, Aksela R. *Studies on biodegradable chelating ligands: complexation of iminodisuccinic acid (ISA) with Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions in aqueous solution*. *Green Chemistry*, **2003**, 5(4), 410–4.
- [66] Borowiec M, Polańska P, Hoffmann J. *Biodegradability of the compounds introduced with microelement fertilizers into the environment*. *Polish Journal of Chemical Technology*, **2007**, 9(3), 38–41.
- [67] Chugh G, Siddique KHM, Solaiman ZM. *Iron fortification of food crops through nanofertilisation*. *Crop and Pasture Science*, **2022**, 73(8), 736–48.

- [68] Vishekaii ZR, Soleimani A, Fallahi E, Ghasemnezhad M, Hasani A. *The impact of foliar application of boron nano-chelated fertilizer and boric acid on fruit yield, oil content, and quality attributes in olive (Olea europaea L)*. Scientia Horticulturae, **2019**, 257.
- [69] Muñoz-Márquez E, Soto-Parra JM, Noperi-Mosqueda LC, Sánchez E. *Application of molybdenum nanofertilizer on the nitrogen use efficiency, growth and yield in green beans*. Agronomy 2022, Vol 12, Page 3163, **2022**, 12(12), 3163.
- [70] Raliya R, Saharan V, Dimkpa C, Biswas P. *Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: current state and future perspectives*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2018**, 66(26), 6487–503.
- [71] Szerement J, Szatanik-Kloc A, Mokrzycki J, Mierzwa-Hersztek M. *Agronomic biofortification with se, zn, and fe: an effective strategy to enhance crop nutritional quality and stress defense—A review*. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, **2022**, 22(1), 1129–59.
- [72] Lawrencja D, Wong SK, Low DYS, Goh BH, Goh JK, Ruktanonchai UR, Soottitantawat A, Lee LH, Tang SY. *Controlled Release Fertilizers: A review on coating materials and mechanism of release*. Plants 2021, Vol 10, Page 238, **2021**, 10(2), 238.
- [73] Martins NCT, Avellan A, Rodrigues S, Salvador D, Rodrigues SM, Trindade T. *Composites of biopolymers and ZnO NPs for controlled release of zinc in agricultural soils and timed delivery for maize*. ACS Applied Nano Materials, **2020**, 3(3), 2134–48.
- [74] Beig B, Niazi MBK, Jahan Z, Hussain A, Zia MH, Mehran MT. *Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review*. **2020**, 43(10), 1510–33.
- [75] Li Y, Jia C, Zhang X, Jiang Y, Zhang M, Lu P, Chen H. *Synthesis and performance of bio-based epoxy coated urea as controlled release fertilizer*. Progress in Organic Coatings, **2018**, 119, 50–6.
- [76] Teunou E, Poncelet D. *Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art*. Journal of Food Engineering, **2002**, 53(4), 325–40.
- [77] Wang Y, Guo H, Wang X, Ma Z, Li X, Li R, Li Q, Wang R, Jia X. *Spout Fluidized Bed Assisted Preparation of Poly(tannic acid)-Coated Urea Fertilizer*. ACS Omega, **2020**, 5(2), 1127–33.
- [78] Lubkowski K, Smorowska A, Grzmil B, Kozłowska A. *Controlled-release fertilizer prepared using a biodegradable aliphatic copolyester of poly(butylene succinate) and dimerized fatty acid*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2015**, 63(10), 2597–605.
- [79] International Fertilizer Association. *Fertilizer Outlook 2019 – 2023*. **2019**.
- [80] Rozporządzenie parlamentu europejskiego i rady (UE) 2021/2115 z dnia 2 grudnia 2021 r., **2021**.
- [81] Gutiérrez-Ruelas N, Palacio-Márquez A, Sánchez E, Muñoz-Márquez E, Chávez-Mendoza C, Ojeda-Barrios D, Flores-Córdova M. *Impact of the foliar application of nanoparticles, sulfate and iron chelate on the growth, yield and nitrogen assimilation in green beans*. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca, **2021**, 49(3), 12437.



- [82] Davarpanah S, Tehranifar A, Davarynejad G, Abadía J, Khorasani R. *Effects of foliar applications of zinc and boron nano-fertilizers on pomegranate (Punica granatum cv Ardestani) fruit yield and quality*. Scientia Horticulturae, **2016**, 210, 57–64.
- [83] Fakharzadeh S, Hafizi M, Baghaei MA, Etesami M, Khayamzadeh M, Kalanaky S, Akbari ME, Nazaran MH. *Using nanochelating technology for biofortification and yield increase in rice*. Scientific Reports 2020 10:1, **2020**, 10(1), 1–9.
- [84] Cieślak-Golonka M, Starosta J, Wasielewski M. *Wstęp do chemii koordynacyjnej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, **2010**.
- [85] Almendros P, Obrador A, Alvarez JM, Gonzalez D. *Zn-DTPA-HEDTA-EDTA application: a strategy to improve the yield and plant quality of a barley crop while reducing the N application rate*. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, **2019**, 19(4), 920–34.
- [86] Dass A, Rajanna GA, Babu S, Lal SK, Choudhary AK, Singh R, Rathore SS, Kaur R, Dhar S, Singh T, Raj R, Shekhawat K, Singh C, Kumar B. *Foliar Application of macro- and micronutrients improves the productivity, economic returns, and resource-use efficiency of soybean in a semiarid climate*. Sustainability 2022, Vol 14, Page 5825, **2022**, 14(10), 5825.
- [87] Assunção AGL, Cakmak I, Clemens S, González-Guerrero M, Nawrocki A, Thomine S. *Micronutrient homeostasis in plants for more sustainable agriculture and healthier human nutrition*. Journal of Experimental Botany, **2022**, 73(6), 1789–99.
- [88] Rozporządzenie (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r., **2019**.
- [89] Nowack B, VanBriesen JM: *Chelating agents in the environment*. UTC, **2005**, s. 1–18.
- [90] Zuluaga MYA, Cardarelli M, Rouphael Y, Cesco S, Pii Y, Colla G. *Iron nutrition in agriculture: From synthetic chelates to biochelates*. Scientia Horticulturae, **2023**, 312, 111833.
- [91] Aftab T, Hakeem KR. *Plant Micronutrients*. Cham, Springer International Publishing, **2020**.
- [92] Starodub W, Starodub T, Oszczudłowski J. *Chemia związków koordynacyjnych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, **2017**.
- [93] Kratzer HF, Vohra P. *Chelates nutrition*. CRC Press, **1986**.
- [94] Puzanowska-Tarasiewicz H, Tarasiewicz M. *Chemia związków koordynacyjnych*. Białystok, **1993**.
- [95] Sekhon BS. *Chelates for micronutrient nutrition among crops*. Resonance, **2003**, 8(7), 46–53.
- [96] Ayyanar A, Thatikonda S. *enhanced electrokinetic removal of heavy metals from a contaminated lake sediment for ecological risk reduction, soil and sediment contamination*. An International Journal, **2021**, 30(1), 12–34.
- [97] Weger HG, Lam J, Wirtz NL, Walker CN, Treble RG. *High stability ferric chelates result in decreased iron uptake by the green alga Chlorella kessleri owing to decreased ferric reductase activity and chelation of ferrous iron*. Botany, **2009**, 87(10), 922–31.

- [98] Lopez S, Lopez-Rayó L, Herná Ndez D, Lucena JJ. *Chemical evaluation of HBED/Fe(3+) and the novel HJB/Fe(3+) chelates as fertilizers to alleviate iron chlorosis*. J Agric Food Chem, **2009**, 57, 8504–13.
- [99] Yunta F, García-Marco S, Lucena JJ, Gó Mez-Gallego M, Alcázar R, Sierra MA. *Chelating Agents Related to Ethylenediamine Bis(2-hydroxyphenyl)acetic Acid (EDDHA): Synthesis, Characterization, and Equilibrium Studies of the Free Ligands and Their Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> Chelates*, **2003**.
- [100] Islas-Valdez S, López-Rayó S, Arcos J, Menéndez N, Lucena JJ. *Effect of Fe:ligand ratios on hydroponic conditions and calcareous soil in Solanum lycopersicum L and Glycine max L fertilized with heptagluconate and gluconate*. Journal of the Science of Food and Agriculture, **2020**, 100(3), 1106–17.
- [101] Kołota E, Komosa A, Chohura P. *Efficiency of chelate forms of micronutrients in nutrition of greenhouse tomato grown in rockwool*. Journal of Elementology, **2014**, 18(4/2013), 635–47.
- [102] Gonzalez D, Obrador A, Alvarez JM. *Behavior of zinc from six organic fertilizers applied to a navy bean crop grown in a calcareous soil*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2007**, 55(17), 7084–92.
- [103] Zhao A, Yang S, Wang B, Tian X. *Effects of ZnSO<sub>4</sub> and Zn-EDTA applied by broadcasting or by banding on soil Zn fractions and Zn uptake by wheat (Triticum aestivum L) under greenhouse conditions*. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, **2019**, 182(2), 307–17.
- [104] Filipek-Mazur B, Tabak M, Koncewicz-Baran M, Bobowiec A. *Mineral fertilizers with iron influence spring rape, maize and soil properties*. Archives of Agronomy and Soil Science, **2019**, 65(11), 1575–85.
- [105] Ibrahim HAK, Khater RMR, Hegab RH. *Evaluate the effect of compost tea and some chelated micronutrients forms on black cumin productivity*. SN Applied Sciences, **2019**, 1(1), 1–11.
- [106] Rai S, Singh PK, Mankotia S, Swain J, Satbhai SB. *Iron homeostasis in plants and its crosstalk with copper, zinc, and manganese*. Plant Stress, **2021**, 1.
- [107] Stanisławska-Głubiak E, Korzeniowska J. *Analiza rynku nawozów mikroelementowych na tle potrzeb nawożenia mikroelementami w Polsce*. Studia I Raporty Iung-Pib, **2020**, 63(17), 145–61.
- [108] Han Z, Sachdeva S, Papadaki M, Mannan MS. *Calorimetry studies of ammonium nitrate - Effect of inhibitors, confinement, and heating rate*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2015**, 38, 234–42.
- [109] Tyc A, Nieweś D, Penkala S, Grzesik R, Hoffmann K, Hoffmann J. *Influence of Anti-Caking Agents on the Highly Effective Organic Coatings for Preventing the Caking of Ammonium Nitrate Fertilizers*. Coatings, **2020**, 10(11), 1093.
- [110] IFASTAT, <https://www.ifastat.org/>.
- [111] FAOSTAT, <https://www.fao.org/faostat/en/#home>.
- [112] Wolny P, Tuśnio N, Mikołajczyk F. *Explosion risks during firefighting operations in storage rooms and the transport of ammonium nitrate-based fertilizers*. Sustainability (Switzerland), **2022**, 14(14).

- [113] Babrauskas V. *Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents*. Journal of Hazardous Materials, **2016**, 304, 134–49.
- [114] Cao HQ, Duan QL, Chai H, Li XX, Sun JH. *Experimental study of the effect of typical halides on pyrolysis of ammonium nitrate using model reconstruction*. Journal of Hazardous Materials, **2020**, 384, 121297.
- [115] Izato Y, Shiota K, Miyake A. *Condensed-phase pyrolysis mechanism of ammonium nitrate based on detailed kinetic model*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2019**, 143, 104671.
- [116] Marlair G, Kordek MA. *Safety and security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers*. Journal of Hazardous Materials, **2005**, 123(1–3), 13–28.
- [117] Rudjak I, Kaljuvee T, Trikkel A, Mikli V. *Thermal behaviour of ammonium nitrate prills coated with limestone and dolomite powder*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2010**, 99(3), 749–54.
- [118] Agricultural Industries Confederation. *AIC Guide - The storage, handling and transportation of ammonium nitrate-based fertilisers*. **2015**.
- [119] Pittman W, Han Z, Harding B, Rosas C, Jiang J, Pineda A, Mannan MS. *Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years*. Journal of Hazardous Materials, **2014**, 280, 472–7.
- [120] Dechy N, Bourdeaux T, Ayrault N, Kordek MA, Coze JC Le. *First lessons of the Toulouse ammonium nitrate disaster, 21st September 2001, AZF plant, France*. Journal of Hazardous Materials, **2004**, 111(1–3), 131–8.
- [121] Laboureur DM, Han Z, Harding BZ, Pineda A, Pittman WC, Rosas C, Jiang J, Mannan MS. *Case study and lessons learned from the ammonium nitrate explosion at the West Fertilizer facility*. Journal of Hazardous Materials, **2016**, 308, 164–72.
- [122] Yu G, Duh YS, Yang X, Li Y, Chen Y, Li Y, Li J, Chen R, Gong L, Yang B, Huang J. *Holistic case study on the explosion of ammonium nitrate in tianjin port*. Sustainability (Switzerland), **2022**, 14(6), 1–20.
- [123] Sivaraman S, Varadharajan S. *Investigative consequence analysis: A case study research of beirut explosion accident*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2021**, 69(November 2020), 104387.
- [124] Yu G, Wang Y, Zheng L, Huang J, Li J, Gong L, Chen R, Li W, Huang J, Duh YS. *Comprehensive study on the catastrophic explosion of ammonium nitrate stored in the warehouse of Beirut port*. Process Safety and Environmental Protection, **2021**, 152, 201–19.
- [125] Marlair G, Kordek MA. *Safety and security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers*. Journal of Hazardous Materials, **2005**, 123(1–3), 13–28.
- [126] Oommen C, Jain SR. *Ammonium nitrate: A promising rocket propellant oxidizer*. Journal of Hazardous Materials, **1999**, 67(3), 253–81.
- [127] Myka A. *Metody analizy termicznej i ich zastosowanie w badaniach wpływu dodatków na rozkład termiczny azotanu(V) amonu*. PRZEMYSŁ CHEMICZNY, **2022**, 1(7), 46–52.

- [128] Biskupski A, Ochał A, Malinowski P. *Wpływ rozwiązań technologicznych i parametrów procesowych na jakość granulatów nawozów zawierających azotan amonu*. Przemysł Chemiczny, **2006**, 85(3), 193–200.
- [129] Biskupski A, Kołaczkowski A, Sas J. *Zagrożenie bezpieczeństwa i straty produkcyjne w procesach wytwarzania stopu azotanu(V) amonu. Cz I Wpływ produktów rozkładu i wybranych dodatków*. Przemysł Chemiczny, **2013**, 92(12), 2178–85.
- [130] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, **2005**.
- [131] Grochowski L, Biskupski A, Kozioł K, Malinowski P. *Kędzierzyńska technologia granulowanych nawozów saletrzanych*. Przemysł Chemiczny, **2015**, 94(9), 1615–8.
- [132] Biskupski A, Borowik M, Malinowski P, Kopeć A. *Saletra amonowa jako ważny składnik plonotwórczy, bezpieczny w produkcji i stosowaniu*. Przemysł Chemiczny, **2021**, 1(6), 35–50.
- [133] Rozporządzenie (WE) NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów, **2003**.
- [134] Biskupski A, Myka A, Borowik M, Malinowski P. *Ocena reaktywności wypełniaczy węglanowych stosowanych w technologii nawozów saletrzanych*. Przemysł Chemiczny, **2013**, 92(7), 1341–5.
- [135] Kozioł K, Żak K, Sterkowicz H, Biskupski A. *Wpływ mineralnych wypełniaczy węglanowych na jakość nawozów saletrzanych*. Przemysł Chemiczny, **2015**, 94(12), 2162–6.
- [136] Borowik M, Biskupski A, Dawidowicz M, Buczkowski D. *Zasady bezpiecznego magazynowania nawozowej saletry amonowej*. Przemysł Chemiczny, **2013**, 92(12), 2148–52.
- [137] Kaljuvee T, Rudjak I, Edro E, Trikkel A. *Heating rate effect on the thermal behavior of ammonium nitrate and its blends with limestone and dolomite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2009**, 97(1), 215–21.
- [138] Ryshchenko IM, Kulatskii NS, Savenkov AS, Protiven IN, Ratushnaya LN. *Enhancing the strength of granules and thermal stability of ammonium nitrate*. Russian Journal of Applied Chemistry, **2008**, 81(5), 743–7.
- [139] Higgins S, Morrison S, Watson CJ. *Effect of annual applications of pelletized dolomitic lime on soil chemical properties and grass productivity*. Soil Use and Management, **2012**, 28(1), 62–9.
- [140] Chien SH, Singh U, Gearhart MM, Austin ER. *Evaluation of fused ammonium sulfate nitrate fertilizer for crop production*. Soil Science, **2013**, 178(2), 79–86.
- [141] Highsmith RE, Kweeder JA, Correale ST. *Ammonium sulfate nitrate*, **2004**.
- [142] Kweeder J, Wissinger R. *Method for producing ammonium sulfate nitrate*, **2018**.
- [143] Bugárová Z, Polák A, Batyka D, Papp J. *Process of preparation of granulated ammonium nitrate-sulphate fertilizer*, **2018**.
- [144] Bothe JR, Beyer KD. *Experimental determination of the  $NH_4NO_3/(NH_4)_2SO_4/H_2O$  phase diagram*. Journal of Physical Chemistry A, **2007**, 111(48), 12106–17.

- [145] Ling TY, Chan CK. *Formation and transformation of metastable double salts from the crystallization of mixed ammonium nitrate and ammonium sulfate particles*. Environmental Science & Technology, **2007**, 41(23), 8077–83.
- [146] Zečević N, Ljubičić M, Bjelić J, Lisac H, Valkov S. *Proizvodnja jednostavnog mineralnog dušičnog gnojiva u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata*. Kemija u industriji/Journal of Chemists and Chemical Engineers, **2017**, 66(9–10), 457–66.
- [147] Baltrusaitis J, Sviklas AM. *Phase composition of aqueous urea-ammonium nitrate (uan)-zinc nitrate solutions for sustainable reuse of zinc containing industrial pigment waste*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, **2015**, 3(5), 950–8.
- [148] Baltrusaitis J, Sviklas AM. *Urea-Ammonium Nitrate aqueous solutions containing copper micronutrient obtained from cable manufacturing solid waste*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, **2015**, 3(7), 1544–50.
- [149] Borowik M, Biskupski A, Schab S. *Możliwości i efekty stosowania mocznika w technologii nawozów saletrzanych*. Przemysł Chemiczny, **2013**, 92(12), 2198–202.
- [150] Menard J, Producers E. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim, Wiley, **2003**.
- [151] Kozioł K, Sterkowicz H, Biskupski A, Żak K. *Nowa instalacja neutralizacji kwasu azotowego amoniakiem w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA Doświadczenia eksploatacyjne*. Przemysł Chemiczny, **2013**, 92(12), 2211–6.
- [152] Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers, **2007**.
- [153] Ryczkowski J, Sobieszek P. *Produkcja azotanu(V) amonu*. Adsorbery i Katalizatory Wybrane technologie a środowisko, **2012**(V), 343–95.
- [154] Gezerman AO. *A new chemical approach for preventing the anti-social use of ammonium nitrate*. European Journal of Chemistry, **2017**, 8(3), 211–7.
- [155] Grochowski L, Biskupski A, Malinowski P, Kozioł K. *Postęp w technologii nawozów saletrzanych granulowanych mechanicznie w ZAK SA*. Przemysł Chemiczny, **2013**, 92(12), 2168–72.
- [156] Kiiski H. *Properties of Ammonium Nitrate based fertilisers*. Helsinki, **2009**.
- [157] Tyc A, Nieweś D, Pankalla E, Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. *Anti-Caking coatings for improving the useful properties of ammonium nitrate fertilizers with composition modeling using Box-Behnken design*. Materials, **2021**, 14(19), 5761.
- [158] Oluwoye I, Altarawneh M, Gore J, Długogorski B. *Burning properties of redox crystals of ammonium nitrate and saccharides*. Combustion and Flame, **2020**, 213, 132–9.
- [159] Kaljuvee T, Edro E, Kuusik R. *Influence of lime-containing additives on the thermal behaviour of ammonium nitrate*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2008**, 92(1), 215–21.
- [160] Tyc A, Penkala S, Biegun M, Nieweś D, Huculak-Mączka M, Hoffmann K. *The effectiveness of commercial anticaking agents for ammonium nitrate fertilizers*. Ecological Chemistry and Engineering A, **2020**, 26(1–2).
- [161] Gorbovskiy K, Kazakov A, Norov A, Malyavin A, Mikhaylichenko A. *Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers depending on the degree of phosphoric acid ammoniation*. International Journal of Industrial Chemistry, **2017**, 8(3), 315–27.

- [162] Oommen C, Jain SR. *Ammonium nitrate: A promising rocket propellant oxidizer*. Journal of Hazardous Materials, **1999**, 67(3), 253–81.
- [163] Kaniewski M, Huculak-Mączka M, Zieliński J, Biegun M, Hoffmann K, Hoffmann J. *Crystalline phase transitions and reactivity of ammonium nitrate in systems containing selected carbonate salts*. Crystals, **2021**, 11(10), 1250.
- [164] Han Z, Sachdeva S, Papadaki M, Mannan MS. *Calorimetry studies of ammonium nitrate - Effect of inhibitors, confinement, and heating rate*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2015**, 38, 234–42.
- [165] Han Z, Sachdeva S, Papadaki MI, Mannan MS. *Ammonium nitrate thermal decomposition with additives*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2015**, 35, 307–15.
- [166] Sinditskii VP, Egorshv VY, Levshenkov AI, Serushkin V V. *Ammonium nitrate: Combustion mechanism and the role of additives*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **2005**, 30(4), 269–80.
- [167] Chaturvedi S, Dave PN. *Review on thermal decomposition of ammonium nitrate*. Journal of Energetic Materials, **2013**, 31(1), 1–26.
- [168] Kaniewski M, Hoffmann K, Hoffmann J. *Influence of selected potassium salts on thermal stability of ammonium nitrate*. Thermochimica Acta, **2019**, 678(June), 178313.
- [169] Herrmann M, Engel W. *Phase transitions and lattice dynamics of ammonium nitrate*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **1997**, 22(3), 143–7.
- [170] Dunuwille M, Yoo CS. *Phase diagram of ammonium nitrate*. The Journal of chemical physics, **2013**, 139(21).
- [171] Oommen C, Jain S. *Phase modification of ammonium nitrate by potassium salts*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **1999**, 55, 903–18.
- [172] Sudhakar AOR, Mathew S. *Thermal behaviour of CuO doped phase-stabilised ammonium nitrate*. Thermochimica Acta, **2006**, 451(1–2), 5–9.
- [173] Hasue K, Yoshitake K, Matsukawa M. *Mixtures of phase-stabilized ammonium nitrate and tetrazoles as new gas-generating agent compositions*. Central European Journal of Energetic Materials, **2016**, 13(1), 247–60.
- [174] Brower KR, Oxley JC, Tewari M. *Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature*. The Journal of Physical Chemistry, **1989**, 93(10), 4029–33.
- [175] Izato YI, Miyake A. *Thermal decomposition of molten ammonium nitrate (AN): Chemical equilibrium in molten AN*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2015**, 122(2), 595–600.
- [176] Oxley JC, Kaushik SM, Gilson NS. *Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites*. Thermochimica Acta, **1989**, 153, 269–86.
- [177] Oxley JC, Smith JL, Rogers E, Yu M. *Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers*. Thermochimica Acta, **2002**, 384(1–2), 23–45.
- [178] Jos J, Mathew S. *Ammonium nitrate as an eco-friendly oxidizer for composite solid propellants: Promises and Challenges*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **2017**, 42(6), 470–98.

- [179] Rubtsov YI, Kazakov AI, Lempert DB, Manelis GB. *Kinetic regularities of the heat release for the interaction of some organic compounds with ammonium nitrate*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **2006**, 31(6), 421–34.
- [180] Izato YI, Miyake A. *Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate and potassium chloride mixtures*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2015**, 121(1), 287–94.
- [181] Sun J, Sun Z, Wang Q, Ding H, Wang T, Jiang C. *Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate*. Journal of Hazardous Materials, **2005**, 127(1–3), 204–10.
- [182] Gunawan R, Zhang D. *Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite*. Journal of Hazardous Materials, **2009**, 165(1–3), 751–8.
- [183] Li XR, Koseki H. *Study on the contamination of chlorides in ammonium nitrate*. Process Safety and Environmental Protection, **2005**, 83(1), 31–7.
- [184] Petrakis DE, Sdoukos AT, Pomonis PJ. *Effect of the first row transition metal cations on the mode of decomposition of ammonium nitrate supported on alumina-aluminum phosphate and the final products obtained*. Thermochimica Acta, **1992**, 196(2), 447–57.
- [185] Yang M, Chen X, Yuan B, Wang Y, Rangwala AS, Cao H, Niu Y, Zhang Y, Fan A, Yin S. *Inhibition effect of ammonium dihydrogen phosphate on the thermal decomposition characteristics and thermal sensitivity of ammonium nitrate*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2018**, 134, 195–201.
- [186] Tan L, Xia LH, Wu QJ, Xu S, Liu D Bin. *Effect of urea on detonation characteristics and thermal stability of ammonium nitrate*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2015**, 38, 169–75.
- [187] Kazakov AI, Ivanova OG, Kurochkina LS, Plishkin NA. *Kinetics and mechanism of thermal decomposition of ammonium nitrate and sulfate mixtures*. Russian Journal of Applied Chemistry, **2011**, 84(9), 1516–23.
- [188] Rubtsov YI, Kazakov AI, Lempert DB, Manelis GB. *Kinetics and mechanism of thermal decomposition of guanidinium nitrate and its mixtures with ammonium nitrate*. Russian Journal of Applied Chemistry, **2004**, 77(7), 1083–91.
- [189] Xue YF, Yue SC, Liu DY, Zhang W, Chen XP, Zou CQ. *Dynamic zinc accumulation and contributions of pre- and/or post-silking zinc uptake to grain zinc of maize as affected by nitrogen supply*. Frontiers in Plant Science, **2019**, 10(October), 1–12.
- [190] Ji C, Li J, Jiang C, Zhang L, Shi L, Xu F, Cai H. *Zinc and nitrogen synergistic act on root-to-shoot translocation and preferential distribution in rice*. Journal of Advanced Research, **2022**, 35, 187–98.
- [191] Xue Y, Yue S, Zhang W, Liu D, Cui Z, Chen X, Ye Y, Zou C. *Zinc, iron, manganese and copper uptake requirement in response to nitrogen supply and the increased grain yield of summer maize*. PLoS ONE, **2014**, 9(4).
- [192] Singh BR, Timsina YN, Lind OC, Cagno S, Janssens K. *Zinc and iron concentration as affected by nitrogen fertilization and their localization in wheat grain*. Frontiers in Plant Science, **2018**, 9.

- [193] Xue YF, Zhang W, Liu DY, Yue SC, Cui ZL, Chen XP, Zou CQ. *Effects of nitrogen management on root morphology and zinc translocation from root to shoot of winter wheat in the field*. Field Crops Research, **2014**, 161, 38–45.
- [194] Xue Y, Yan W, Gao Y, Zhang H, Jiang L, Qian X, Cui Z, Zhang C, Liu S, Wang H, Li Z, Liu K. *Interaction effects of nitrogen rates and forms combined with and without zinc supply on plant growth and nutrient uptake in maize seedlings*. Frontiers in Plant Science, **2021**, 12.
- [195] Losak T, Hlusek J, Martinec J, Jandak J, Szostkova M, Filipcik R, Manasek J, Prokes K, Peterka J, Varga L, Ducsay L, Orosz F, Martensson A. *Nitrogen fertilization does not affect micronutrient uptake in grain maize (Zea mays L)*. Acta Agriculturae Scandinavica Section B: Soil and Plant Science, **2011**, 61(6), 543–50.
- [196] Kleiber T, Komosa A. *Influence of increasing nitrogen fertilization on content of microelements in grasses cultivated on ornamental lawns*. Journal of Elementology, **2011**, 16(2), 195–203.
- [197] Ai Z, Wang G, Liang C, Liu H, Zhang J, Xue S, Liu G. *The effects of nitrogen addition on the uptake and allocation of macroand micronutrients in Bothriochloa ischaemum on loess plateau in China*. Frontiers in Plant Science, **2017**, 8.
- [198] Kuziemska B, Trębicka J, Wysokinski A. *uptake and utilization of nitrogen from organic fertilizers influenced by different doses of copper*. Agronomy, **2021**, 11(6), 1219.
- [199] Dreyer M, Wichmann M, Rischen M, Görlach BM, Ehmke A, Pitann B, Mühling KH. *Ammonium-driven nitrification plays a key role in increasing Mn availability in calcareous soils*. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, **2020**, 183(3), 389–96.
- [200] Hellal F, Abou Seeda M, Mahmoud A. *Impact of nitrogen fertilization on iron uptake by maize grown in calcareous soil*. Journal of Applied Science Research, **2006**, 2(10), 799–804.
- [201] Aref F. *Zinc and boron fertilization on concentration and uptake of copper and nitrogen in corn grain in a calcareous Soil*. Life Science Journal, **2011**, 8(1), 1097–8135.
- [202] Xue YF, Yue SC, Zhang YQ, Cui ZL, Chen XP, Yang FC, Cakmak I, McGrath SP, Zhang FS, Zou CQ. *Grain and shoot zinc accumulation in winter wheat affected by nitrogen management*. Plant and Soil, **2012**, 361(1–2), 153–63.
- [203] Poonia T, Bhunia SR, Choudhary R. *Effect of iron fertilization on nitrogen and iron content, uptake and quality parameters of groundnut (Arachis hypogaea L)*. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, **2018**, 7(03), 2297–303.
- [204] Nasar J, Wang GY, Ahmad S, Muhammad I, Zeeshan M, Gitari H, Adnan M, Fahad S, Khalid MH Bin, Zhou XB, Abdelsalam NR, Ahmed GA, Hasan ME. *Nitrogen fertilization coupled with iron foliar application improves the photosynthetic characteristics, photosynthetic nitrogen use efficiency, and the related enzymes of maize crops under different planting patterns*. Frontiers in Plant Science, **2022**, 13.
- [205] Gadallah FM, El-Sawah NA, Belal HEE, Majrashi A, El-Tahan AM, El-Saadony MT, El-ryy AS, El-Saadony FMA. *Nitrogen-molybdenum-manganese co-fertilization reduces*



- nitrate accumulation and enhances spinach (Spinacia oleracea L) yield and its quality*. Saudi Journal of Biological Sciences, **2022**, 29(4), 2238–46.
- [206] Cui X, He H, Hu S, Zhang B, Cai H. *Synergistic interaction between copper and nitrogen-uptake, translocation, and distribution in rice plant*. Plants, **2022**, 11(19).
- [207] Polska Norma - PN-C-87085:1993 - Nawozy sztuczne - Oznaczanie zawartości azotu całkowitego metodą destylacyjną, **1993**.
- [208] Polska Norma - PN-EN 1235:1999 - Nawozy stałe - Badanie uziarnienia metodą sitową, **1999**.
- [209] Polska Norma - PN-EN 1237:2000 - Nawozy - Oznaczanie gęstości nasypowej (utrąszonej), **2000**.
- [210] Polska Norma - PN-C-87075:1992 - Nawozy sztuczne - Proste nawozy azotowe o wysokiej zawartości azotu, zawierające azotan amonowy - Oznaczanie pH, **1992**.
- [211] Schab S, Biskupski A, Myka A, Dawidowicz M, Górecki H. *Ocena metod badań własności użytkowych nawozów*. Przemysł Chemiczny, **2013**, 92(12), 2162–6.
- [212] Polska Norma - PN-EN 16965:2018-03 - Nawozy - Oznaczanie kobaltu, miedzi, żelaza, manganu i cynku metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS), **2018**.
- [213] iCE 3000 Series AA Spectrometers - Methods Manual Bremen, Germany: Thermo Fisher Scientific, **2019**.
- [214] Henze G. *Introduction to polarography and voltammetry*. Herisau, Switzerland, Metrohm, **2003**.
- [215] Maneva M, Petrov N. *On the thermal decomposition of  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  and its deuterated analogue*. Journal of Thermal Analysis, **1989**, 35, 2297–303.
- [216] Rego ASC, Navarro RCS, Brocchi EA, Souza RFM. *Kinetic modeling of the thermal decomposition of zinc sulfate through a global optimization method*. Metallurgical and Materials Transactions B, **2022**, 53(6), 4105–13.
- [217] Kanari N, Mishra D, Gaballah I, Dupré B. *Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide*. Thermochemica Acta, **2004**, 410(1–2), 93–100.
- [218] Crespi MS, Ribeiro CA, Ionashiro M. *Preparation and thermal decomposition of solid state cobalt, nickel, copper and zinc chelates of ethylenediaminetetraacetic acid*. Thermochemica Acta, **1993**, 221(1), 63–72.
- [219] Motekaitis RJ, Cox III XB, Taylor P, Martell AE, Miles B, Tvedt Jr TJ. *Thermal degradation of EDTA chelates in aqueous solution*. Canadian Journal of Chemistry, **1982**, 60(10), 1207–13.
- [220] Li W, Xing Z. *Method for preparing iminodisuccinate chelating agent*, **2015**.
- [221] Koodynska D: *Chelating agents of a new generation as an alternative to conventional chelators for heavy metal ions removal from different waste waters*. Expanding Issues in Desalination. InTech; **2011**.
- [222] Weiss IM, Muth C, Drumm R, Kirchner HOK. *Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine*. BMC Biophysics, **2018**, 11(1), 1–15.
- [223] Ionashiro EY, Caires FJ, Siqueira AB, Lima LS, Carvalho CT. *Thermal behaviour of fumaric acid, sodium fumarate and its compounds with light trivalent lanthanides in*

- air atmosphere*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2012**, 108(3), 1183–8.
- [224] Nagano K, Mochida T, Takeda S, Domański R, Rebow M. *Thermal characteristics of manganese (II) nitrate hexahydrate as a phase change material for cooling systems*. Applied Thermal Engineering, **2003**, 23(2), 229–41.
- [225] Kaniewski M, Biegun M, Hoffmann J. *Thermal stability of ammonium nitrate systems containing d-metal nitrate salts under limited mass transfer conditions*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2023**, 148(12), 5309–23.
- [226] Małecka B, Łącz A, Drożdż E, Małecki A. *Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2015**, 119(2), 1053–61.
- [227] Cseri T, Békássy S, Kenessey G, Liptay G, Figueras F. *Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis*. Thermochemica Acta, **1996**, 288(1–2), 137–54.
- [228] Warner TE, Bancells MM, Lund PB, Lund FW, Ravnsbæk DB. *On the thermal stability of manganese(II) sulfate and its reaction with zeolite A to form the sodalite  $Na_6Mn_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_2$* . Journal of Solid State Chemistry, **2019**, 277, 434–40.
- [229] Biernacki L, Pokrzywnicki S. *The thermal decomposition of manganese carbonate: Thermogravimetry and exoemission of electrons*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **1999**, 55(1), 227–32.
- [230] Koga H. *Thermal decomposition of manganese(II) carbonate*. Nippon Kagaku Kaishi, **1981**(4), 590–6.
- [231] Pinc J, Jankovský O, Bartůněk V. *Preparation of manganese oxide nanoparticles by thermal decomposition of nanostructured manganese carbonate*. Chemical Papers, **2017**, 71(6), 1031–5.
- [232] Biegun M, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Hoffmann J. *Thermal decomposition characterization and kinetics of copper, iron, manganese and zinc chelates of ethylenediaminetetraacetic acid in air atmosphere*. Thermochemica Acta, **2022**, 716, 179307.
- [233] D. M. S. Valladão, D. E. Rasera, C. R. Andrighetti. *Preparation and thermal decomposition of solid state chelates of ethylenediaminetetraacetic acid with manganese*. Scientific Electronic Archives, **2016**, 9, 102–7.
- [234] Mansour SAA. *Thermoanalytical investigation of the decomposition course of copper oxysalts - Copper (II) nitrate trihydrate*. Journal of Thermal Analysis, **1995**, 45(6), 1381–92.
- [235] L'vov B V, Novichikhin A V. *Mechanism of thermal decomposition of hydrated copper nitrate in vacuo*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **1995**, 50(12), 1459–68.
- [236] Cheng L, Li W, Li Y, Yang Y, Li Y, Cheng Y, Song D. *Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2019**, 135(5), 2697–703.

- [237] El-Shobaky GA, Ahmad AS, Al-Noaimi AN, El-Shobaky HG. *Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates*. Journal of Thermal Analysis, **1996**, 46(6), 1801–8.
- [238] Wieczorek-Ciurowa K, Kozak AJ. *The thermal decomposition of  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1999 58:3, **1999**, 58(3), 647–51.
- [239] Melnikov P, Nascimento VA, Arkhangelsky I V., Zanoni Consolo LZ, Oliveira LCS De. *Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2014**, 115(1), 145–51.
- [240] Straszko J, Olszak-Humienik M, Mozejko J. *The kinetic parameters of thermal decomposition hydrated iron sulphate*. Journal of Thermal Analysis, **1997**, 48(6), 1415–22.
- [241] Kanari N, Menad N-E, Ostrosi E, Shallari S, Diot F, Allain E, Yvon J. *Thermal behavior of hydrated iron sulfate in various atmospheres*. Metals, **2018**, 8(12), 1084.
- [242] Szilágyi PÁ, Madarász J, Kuzmann E, Vértes A, Molnár G, Bousseksou A, Sharma VK, Homonnay Z. *Thermal stability of the  $FeIII$ EDTA complex in its monomeric form*. Thermochimica Acta, **2008**, 479(1–2), 53–8.
- [243] Rojo T, Insausti M, Arriortua MI, Hernandez E, Zubillaga J. *Thermal decomposition study of some complexes, precursors of mixed oxides, with formula  $MM'(L) \cdot nH_2O$  ( $M, M' = Bi, Pb, Sr, Ca$  and  $Cu$ ;  $L = EDTA$ -like ligands)*. Thermochimica Acta, **1992**, 195(C), 95–104.
- [244] Bénard P, Auffrédic JP, Louër D. *A study of the thermal decomposition of ammine zinc hydroxide nitrates*. Thermochimica Acta, **1994**, 232(1), 65–76.
- [245] Skordilis CS, Pomonis PJ. *The influence of Mn, Co and Cu cations on the thermal decomposition of  $NH_4NO_3$  in pure form and supported on alumina*. Thermochimica Acta, **1993**, 216(C), 137–46.
- [246] Kaniewski M, Biegun M, Hoffmann J. *Thermal stability of systems containing ammonium nitrate and sulfate salts: an experimental study*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2023**, 148(23), 13051–64.
- [247] Halstead WD. *Thermal decomposition of ammonium sulphate*. Journal of Applied Chemistry, **2007**, 20(4), 129–32.
- [248] Zelenková G, Slovák V. *Decomposition of ammonium salts by quantitative TG-MS*, **2022**, 147, 15059–68.
- [249] Naya T, Kohga M. *Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with  $MnO_2$* . Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **2013**, 38(1), 87–94.
- [250] Song W, Cheng Q, Han L, Ji J, Cai Y, Tan W, Sun J, Tang C, Dong L. *Exploration of the Mn-O coordination regulated reaction stability of manganese oxides in  $NH_3$ -SCR: Effect of deposited ammonium nitrates*. Applied Catalysis B: Environmental, **2024**, 344, 123607.
- [251] Xu Z, Xu G, Fu X, Wang Q. *Thermal decomposition characteristics of ammonium nitrate(V) in the presence of  $Mn_2O_3$ /graphene oxides*. Central European Journal of Energetic Materials, **2017**, 14(3), 636–59.

- [252] Morozov IV., Fedorova AA, Knotko AV., Valedinskaja OR, Kemnitz E. *Mixed 3d-metal oxides prepared using molten ammonium nitrate*. Mendeleev Communications, **2004**, 14(4), 138–9.
- [253] Kajiyama K, Izato YI, Miyake A. *Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper(II) oxide mixtures*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2013**, 113(3), 1475–80.
- [254] Southern TM, Wendlandt WW. *The thermal decomposition of metal complexes*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, **1970**, 32(12), 3783–92.
- [255] Klimova I, Kaljuvee T, Törn L, Bender V, Trikkel A, Kuusik R. *Interactions of ammonium nitrate with different additives: Thermodynamic analysis*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2011**, 105(1), 13–26.
- [256] Xu Z, Hu Y, Liu D, Ye Z, Wei Y. *Influence of iron ion on thermal behavior of ammonium nitrate*. Central European Journal of Energetic Materials, **2010**, 7(3), 77–93.
- [257] Naya T, Kohga M. *Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **2013**, 38(4), 547–54.
- [258] Oluwoye I, Mosallanejad S, Soubans G, Altarawneh M, Gore J, Dlugogorski B. *Thermal decomposition of ammonium nitrate on rust surface: Risk of low-temperature fire*. Fire Safety Journal, **2021**, 120, 103063.
- [259] Szymaszek A, Samojeden B, Motak M. *Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia (NH<sub>3</sub>-SCR) over transition metal-based catalysts - influence of the catalysts support*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, **2019**, 55(6), 1429–41.
- [260] Islas-Valdez S, López-Rayó S, Lucena JJ, Islas-Valdez S, López-Rayó S, Lucena JJ. *Implications of the Mn:ligand ratio for Mn uptake by Glycine max L plants fertilized with heptagluconate and gluconate complexes*. Journal of the Science of Food and Agriculture, **2021**, 101(11), 4662–71.
- [261] Rudnik E. *Effect of gluconate ions on electroreduction phenomena during manganese deposition on glassy carbon in acidic chloride and sulfate solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, **2015**, 741, 20–31.
- [262] Gutten O, Rulišek L. *Predicting the stability constants of metal-ion complexes from first principles*. Inorganic Chemistry, **2013**, 52(18), 10347–55.
- [263] Perbal G. *Thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate*, **1971**, 124.

## 9. SPIS RYSUNKÓW

<b>Rysunek 1.</b> Rozkład tolerancji ekologicznej organizmu na wybrany czynniki biotyczny lub abiotyczny w funkcji jego aktywności. <i>Opracowanie graficzne – własne.</i> .....	15
<b>Rysunek 2.</b> Graficzna interpretacja kryterium ilościowego zapotrzebowania roślin na składniki mineralne. <i>Opracowanie graficzne – własne.</i> .....	16
<b>Rysunek 3.</b> Zależność biodostępności Cu, Zn, Fe oraz Mn od pH i rodzaju gleby. <i>Opracowanie graficzne – własne.</i> .....	19
<b>Rysunek 4.</b> Struktura produkcji nawozów azotowych w Polsce względem sumarycznej światowej produkcji stałych nawozów azotowych. <i>Opracowanie graficzne – własne.</i> .....	31
<b>Rysunek 5.</b> Ogólny schemat głównych operacji jednostkowych związanych z produkcją nawozów na bazie azotanu(V) amonu. <i>Opracowanie graficzne – własne.</i> .....	36
<b>Rysunek 6.</b> Schemat możliwych ścieżek przemian fazowych azotanu(V) amonu. ....	39
<b>Rysunek 7.</b> Schemat ogólny powiązanych reakcji rozkładu azotanu(V) amonu uwzględniający jonowy oraz rodnikowy mechanizm dekompozycji.....	43
<b>Rysunek 8.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego AN. ....	74
<b>Rysunek 9.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Zn-EDTA. ....	76
<b>Rysunek 10.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Zn-IDHA. ....	77
<b>Rysunek 11.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Mn-EDTA. ....	79
<b>Rysunek 12.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Mn-IDHA. ....	80
<b>Rysunek 13.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Cu-EDTA. ....	82
<b>Rysunek 14.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Cu-IDHA. ....	83
<b>Rysunek 15.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Fe-EDTA. ....	85
<b>Rysunek 16.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki chelatu Fe-IDHA.....	86
<b>Rysunek 17.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Zn-EDTA. ....	91
<b>Rysunek 18.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Zn-EDTA. A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.....	91
<b>Rysunek 19.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Zn-IDHA. ....	92
<b>Rysunek 20.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Zn-IDHA. A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.....	92
<b>Rysunek 21.</b> Zestawienie wartości $T_{SD}$ mieszanin AN – związki Zn. ....	93
<b>Rysunek 22.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Mn-EDTA. ....	97
<b>Rysunek 23.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Mn-EDTA. A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn. ....	97
<b>Rysunek 24.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Mn-IDHA.....	98
<b>Rysunek 25.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Mn-IDHA. A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn. ....	98
<b>Rysunek 26.</b> Zestawienie wartości $T_{SD}$ mieszanin AN – związki Mn. ....	100
<b>Rysunek 27.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Cu-EDTA. ....	104
<b>Rysunek 28.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Cu-EDTA. A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.....	104
<b>Rysunek 29.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Cu-IDHA. ....	105

<b>Rysunek 30.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Cu-IDHA. A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.....	105
<b>Rysunek 31.</b> Zestawienie wartości $T_{SD}$ mieszanin AN – związki Cu. ....	106
<b>Rysunek 32.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDTA.....	110
<b>Rysunek 33.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Fe-EDTA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.....	110
<b>Rysunek 34.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-IDHA. ....	112
<b>Rysunek 35.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN - Fe-IDHA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.....	112
<b>Rysunek 36.</b> Zestawienie wartości $T_{SD}$ mieszanin AN – związki Fe.....	114
<b>Rysunek 37.</b> TG-DTA rozkładu termicznego AN, M-AN oraz M-CAN. ....	120
<b>Rysunek 38.</b> MS rozkładu termicznego AN oraz jego mieszanin z dolomitem. A: AN; B: M-AN; C: M-CAN.....	120
<b>Rysunek 39.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-EDTA. ....	122
<b>Rysunek 40.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-EDTA. A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.....	122
<b>Rysunek 41.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-IDHA. A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.....	123
<b>Rysunek 42.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn-IDHA. ....	123
<b>Rysunek 43.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-EDTA.....	124
<b>Rysunek 44.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-EDTA.....	124
<b>Rysunek 45.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-IDHA.....	124
<b>Rysunek 46.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn-IDHA.....	124
<b>Rysunek 47.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-EDTA.....	128
<b>Rysunek 48.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-EDTA. A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.....	128
<b>Rysunek 49.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-IDHA.....	129
<b>Rysunek 50.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn-IDHA. A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.....	129
<b>Rysunek 51.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-EDTA.....	130
<b>Rysunek 52.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-EDTA.....	130
<b>Rysunek 53.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-IDHA. ....	130
<b>Rysunek 54.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn-IDHA. ....	130
<b>Rysunek 55.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-EDTA. ....	133
<b>Rysunek 56.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-EDTA. A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu. ....	133
<b>Rysunek 57.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-IDHA.....	133
<b>Rysunek 58.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Cu-IDHA. A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu. ....	134
<b>Rysunek 59.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-EDTA.....	134
<b>Rysunek 60.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-EDTA. A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu. ....	134
<b>Rysunek 61.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-IDHA.....	135
<b>Rysunek 62.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Cu-IDHA.....	135
<b>Rysunek 63.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDTA.....	138

<b>Rysunek 64.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDTA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	138
<b>Rysunek 65.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-IDHA. ....	139
<b>Rysunek 66.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-IDHA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	139
<b>Rysunek 67.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-EDTA. ....	140
<b>Rysunek 68.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-EDTA. ....	140
<b>Rysunek 69.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-IDHA. ....	140
<b>Rysunek 70.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Fe-IDHA. ....	140
<b>Rysunek 72.</b> Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym manganu w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek. ....	146
<b>Rysunek 71.</b> Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym cynku w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek. ....	146
<b>Rysunek 73.</b> Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym miedzi w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek. ....	147
<b>Rysunek 74.</b> Procentowa utrata rozpuszczalnego w nawozowym roztworze modelowym żelaza w środowisku o pH równym 5,0 oraz 6,5 jednostek. ....	147
<b>Rysunek 75.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Zn^{2+}$ przez chelat Zn-EDTA. ....	148
<b>Rysunek 76.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Zn^{2+}$ przez chelat Zn-IDHA. ....	149
<b>Rysunek 77.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Mn^{2+}$ przez chelat Mn-EDTA. ....	149
<b>Rysunek 78.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Mn^{2+}$ przez chelat Mn-IDHA. ....	150
<b>Rysunek 79.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Cu^{2+}$ przez chelat Cu-EDTA. ....	150
<b>Rysunek 80.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Cu^{2+}$ przez chelat Cu-IDHA. ....	151
<b>Rysunek 81.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Fe^{3+}$ przez chelat Fe-EDTA. ....	151
<b>Rysunek 82.</b> Analiza wpływu symulowanego środowiska azotowego oraz azotowo-wapniowo-magnezowego na wartość stopnia skompleksowania jonów $Fe^{3+}$ przez chelat Fe-IDHA. ....	152
<b>Rysunek 83.</b> Szereg wartości stałych trwałości ( $\log\beta$ ) chelatów M-EDTA oraz M-IDHA z wybranymi metalami mikro- oraz makroelementowymi. ....	153
<b>Rysunek 84.</b> Schemat ideowy następczych etapów w trakcie prowadzenia procesu granulacji mechanicznej - talerzowej. ....	157
<b>Rysunek 85.</b> Schemat ideowo-aparaturowy działania aparatu fontannowego. ....	159

<b>Rysunek 86.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej CAN. ....	165
<b>Rysunek 87.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Zn-EDTA. ....	165
<b>Rysunek 88.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Zn-IDHA. ....	165
<b>Rysunek 89.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Mn-EDTA. ....	166
<b>Rysunek 90.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Mn-IDHA. ....	166
<b>Rysunek 91.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Cu-EDTA. ....	166
<b>Rysunek 92.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Cu-IDHA. ....	167
<b>Rysunek 93.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Fe-EDTA. ....	167
<b>Rysunek 94.</b> Graficzna interpretacja analizy granulometrycznej ( $P_{frakcja, i}$ ) kompozycji nawozowej G-CAN-Fe-IDHA. ....	167
<b>Rysunek 95.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji referencyjnej CAN w kolejnych dniach doświadczenia. ....	172
<b>Rysunek 96.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN z wytworzoną kompozycją nawozową CAN. ....	174
<b>Rysunek 97.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Zn-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	175
<b>Rysunek 98.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Zn-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	175
<b>Rysunek 99.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Mn-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	176
<b>Rysunek 100.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Mn-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	176
<b>Rysunek 101.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Cu-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	178
<b>Rysunek 102.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Cu-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	178
<b>Rysunek 103.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Fe-EDTA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	179
<b>Rysunek 104.</b> Porównanie charakterystyki termicznego rozkładu mieszaniny M-CAN-Fe-IDHA z tożsamymi wytworzonymi kompozycjami nawozowymi typu „G” oraz „W”. ....	180



---

<b>Rysunek 105.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji kompozycji referencyjnej CAN.....	184
<b>Rysunek 106.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu kompozycji referencyjnej CAN w warunkach adiabatycznych. ....	186
<b>Rysunek 107.</b> Schemat ideowy procesu fontannowego pokrywania granul CAN warstwą mikroelementową. ....	193
<b>Rysunek 108.</b> Wykres Sankey`a przepływu strumieni (w kg/h) w proponowanej technologii otrzymywania warstwowych nawozów typu CAN z chelatami M-EDTA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe. ....	196
<b>Rysunek 109.</b> Wykres Sankey`a przepływu strumieni (w kg/h) w proponowanej technologii otrzymywania warstwowych nawozów typu CAN z chelatami M-IDHA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe. ....	196
<b>Rysunek 110.</b> Propozycja schematu technologiczno-aparaturowego rozbudowanego węzła granulacji nawozów saletrzanych z warstwą chelatu mikroelementowego. ....	198

---

**10.SPIS TABEL**

---

<b>Tabela 1.</b> Klasyfikacja mineralnych składników pokarmowych w żywieniu roślin według ilościowego zapotrzebowania .....	13
<b>Tabela 2.</b> Klasyfikacja składników odżywczych w uwzględnieniu fundamentalnych funkcji pełniących w cyklu życia roślin.....	14
<b>Tabela 3.</b> Rola mineralnych makroskładników odżywczych w cyklu życia rośliny oraz oznaki ich niedoboru i nadmiaru. <i>Opracowanie własne.</i> .....	20
<b>Tabela 4.</b> Rola mineralnych mikroskładników odżywczych w cyklu życia rośliny oraz oznaki ich niedoboru i nadmiaru. <i>Opracowanie własne.</i> .....	22
<b>Tabela 5.</b> Wybrane, powszechnie stosowane, chelatory w sektorze agrochemicznym. .	26
<b>Tabela 6.</b> Wartości sumarycznej stałej trwałości ( $\log\beta$ ) wybranych chelatorów z jonami $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Mn^{2+}$ oraz $Fe^{3+}$ . <i>Opracowanie własne.</i> .....	28
<b>Tabela 7.</b> Zakres zawartości mikroskładników (w % mas.) w makroelementowych kompozycjach nawozowych dostępnych na krajowym rynku. ....	30
<b>Tabela 8.</b> Główne krajowe przedsiębiorstwa lub grupy kapitałowe oferujące nawozy mikroelementowe lub kompozycje nawozowe wzbogacane mikroskładnikami. <i>Opracowanie własne.</i> .....	30
<b>Tabela 9.</b> Wybrane wypadki i katastrofy związane z dekompozycją azotanu(V) amonu, bądź materiałów zawierających azotan(V) amonu. <i>Opracowanie własne.</i> .....	32
<b>Tabela 10.</b> Wymagania stawiane wobec nawozów azotowych o wysokiej zawartości azotu w postaci azotanu(V) amonu. <i>Opracowanie własne.</i> .....	34
<b>Tabela 11.</b> Właściwości fizykochemiczne oraz termiczne azotanu(V) amonu. <i>Opracowanie własne.</i> .....	39
<b>Tabela 12.</b> Niskociśnieniowe fazy krystalograficzne kryształów azotanu(V) amonu .....	40
<b>Tabela 13.</b> Efekt termiczny oraz objętościowy towarzyszący przemianę krystalograficznym azotanu(V) amonu. <i>Opracowanie własne.</i> .....	41
<b>Tabela 14.</b> Możliwe cząsteczkowe reakcje towarzyszące rozkładowi termicznemu azotanu(V) amonu.....	42
<b>Tabela 15.</b> Opis i charakterystyka wyników wybranych badań z zakresu oceny efektu synergistycznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin. <i>Opracowanie własne.</i> .....	47
<b>Tabela 16.</b> Lista wybranych, aktualnych patentów, uwzględniających problematykę produkcji stałych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu wraz z dodatkami. <i>Opracowanie własne.</i> .....	54
<b>Tabela 17.</b> Opis wybranych patentów związanych z produkcją stałych mikroelementowych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu. <i>Opracowanie własne.</i> .....	55
<b>Tabela 18.</b> Lista odczynników chemicznych stosowanych w przygotowywaniu próbek kompozycji nawozowych. ....	60
<b>Tabela 19.</b> Lista surowców oraz produktów handlowych stosowanych w przygotowywaniu próbek kompozycji nawozowych.....	61
<b>Tabela 20.</b> Lista odczynników chemicznych stosowanych w pracach analitycznych. ....	62
<b>Tabela 21.</b> Zestawienie aparatury stosowanej do realizacji prac badawczych.....	63

<b>Tabela 22.</b> Parametry ustawienia aparatu w trakcie oznaczeń poszczególnych pierwiastków. ....	69
<b>Tabela 23.</b> Lista obserwowanych sygnałów $m/z$ w trakcie analiz QMS wraz z prawdopodobną fragmentacją. ....	72
<b>Tabela 24.</b> Zawartość wybranych pierwiastków w surowcach i produktach handlowych stosowanych w trakcie prowadzonych badań. ....	88
<b>Tabela 25.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi cynk. ....	94
<b>Tabela 26.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi mangan. ....	101
<b>Tabela 27.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi miedź. ....	107
<b>Tabela 28.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu z solami nieorganicznymi i chelatami zawierającymi żelazo. ....	115
<b>Tabela 29.</b> Wyniki analizy TG-DTA azotanu(V) amonu oraz jego mieszanin z dolomit. ....	119
<b>Tabela 30.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związki cynku - dolomit. ....	126
<b>Tabela 31.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związki manganu(II) - dolomit. ....	131
<b>Tabela 32.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związki miedzi(II) - dolomit. ....	136
<b>Tabela 33.</b> Wyniki analizy TG-DTA układów azotanu(V) amonu - związki żelaza(II) lub (III) - dolomit. ....	142
<b>Tabela 34.</b> Obliczone wartości $\log\beta$ dla nieorganicznych kompleksów $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ z jonami metalami (M) mikroelementowych ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ). ....	155
<b>Tabela 35.</b> Wyniki analizy chemicznej wytworzonych kompozycji nawozowych w procesie granulacji mechanicznej - talerzowej (G) oraz poprzez nałożenie warstwy mikroelementowej na granule typu CAN w aparacie fontannowym (W). ....	160
<b>Tabela 36.</b> Różnice pomiędzy zawartościami teoretycznymi, a rzeczywistymi oznaczanych składników, w kompozycjach nawozowych „G” ....	162
<b>Tabela 37.</b> Różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi, a rzeczywistymi oznaczanych składników w kompozycjach nawozowych „W”. ....	163
<b>Tabela 38.</b> Wyniki analizy granulometrycznej oraz wartość gęstości nasypowej kompozycji nawozowych otrzymanych metodą granulacji mechanicznej - talerzowej (G). ....	164
<b>Tabela 39.</b> Wyniki analizy pH-metrycznej wytworzonych kompozycji nawozowych. ....	168
<b>Tabela 40.</b> Wyniki badań wytrzymałościowych wytworzonych kompozycji nawozowych. ....	170
<b>Tabela 41.</b> Procentowy przyrost masy próbek( $\Delta m$ ) kompozycji nawozowych po 5 dniach przechowywania w ustalonych warunkach klimatycznych. ....	173
<b>Tabela 42.</b> Wyniki analizy TG-DTA wytworzonych kompozycji nawozowych - badania w warunkach dynamicznego ogrzewania. ....	182
<b>Tabela 43.</b> Zestawienie wyników analizy izotermicznego rozkładu wytworzonych kompozycji nawozowych. ....	185

---

<b>Tabela 44.</b> Wyniki analizy APTAC wytworzonych kompozycji nawozowych - badania w warunkach adiabatycznych.....	187
<b>Tabela 45.</b> Zakładane parametry surowców stosowanych w proponowanej koncepcji technologicznej.....	192
<b>Tabela 46.</b> Bilans materiałowy węzła technologicznego do pokrywania nawozów typu CAN warstwą mikroelementową – wariant z wykorzystaniem chelatu M-EDTA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe.....	195
<b>Tabela 47.</b> Bilans materiałowy węzła technologicznego do pokrywania nawozów typu CAN warstwą mikroelementową – wariant z wykorzystaniem chelatu M-IDHA, M = Zn lub Mn lub Cu lub Fe.....	195

## 11.WYKAZ SKRÓTÓW

## SPIS OZNACZEŃ ZAWARTYCH W TREŚCI PRACY

<b>AIC</b>	Konfederacja Przemysłu Rolnego ( <i>ang. Agricultural Industries Confederation</i> )
<b>AN</b>	azotan(V) amonu, saletra amonowa ( <i>ang. ammonium nitrate</i> )
<b>AS</b>	siarczan(VI) amonu ( <i>ang. ammonium sulfate</i> )
<b>ASN</b>	saletrosiarczan amonu ( <i>ang. ammonium sulfate nitrate</i> )
<b>ATP</b>	adenozyno-5'-trifosforan ( <i>ang. adenosine triphosphate</i> )
<b>ATS</b>	tiosiarczan amonu ( <i>ang. ammonium thiosulfate</i> )
<b>CAN</b>	saletrzak, saletra amonowa z wypełniaczem ( <i>ang. calcium ammonium nitrate</i> )
<b>CRF</b>	Nawóz o Kontrolowanym Uwalnianiu ( <i>ang. controlled release fertilizer</i> )
<b>CV</b>	współczynnik zmienności ( <i>ang. coefficient of variation</i> )
<b><math>\Delta G</math></b>	energia swobodna Gibbsa ( <i>ang. Gibbs free energy</i> )
<b>DFT</b>	teoria funkcjonałów gęstości ( <i>ang. density functional theory</i> )
<b>d.j.</b>	dowolna jednostka ( <i>ang. arbitrary unit</i> )
<b>DNA</b>	kwask deoksyrybonukleinowy ( <i>ang. deoxyribonucleic acid</i> )
<b>DPV</b>	woltamperometria pulsowo-różnicowa ( <i>ang. pulse differential voltammetry</i> )
<b>DTA</b>	różnicowa analiza termiczna ( <i>ang. differential thermal analysis</i> )
<b>DTPA</b>	kwask dietylenotriaminopentaoctowy ( <i>ang. diethylenetriaminepentaacetic acid</i> )
<b>E<sub>a</sub></b>	pozorna energia aktywacji ( <i>ang. apparent activation energy</i> )
<b>EDDHA</b>	kwask [o, o]: etylenodiamino-di [(orto-hydroksyfenylo)octowy] oraz kwask [o, p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksyfenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksyfenylo)octowy] ( <i>ang. [o, o]: ethylenediamine-di [(ortho-hydroxyphenyl)acetic acid] and [o, p]: ethylenediamine-N-[(ortho-hydroxyphenyl)acetic]-N'-[(para-hydroxyphenyl) acetic]</i> )
<b>EDDHSА</b>	kwask etylenodiamino-N, N'-di [(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] ( <i>ang. ethylenediamine-N,N'-di [(2-hydroxy-5-sulfophenyl)acetic acid]</i> )
<b>EDDS</b>	kwask etylenodiamino-N, N'-dibursztynowy ( <i>ang. kwas etylenodiamino-N, N'-dibursztynowy</i> )
<b>EDTA</b>	kwask etylenodiaminotetraoctowy ( <i>ang. ethylenediaminetetraacetic acid</i> )

<b>EP</b>	elektrolit podstawowy ( <i>ang. basic electrolyte</i> )
<b>EU</b>	Unia Europejska ( <i>ang. European Union</i> )
<b>FAAS</b>	plamieniowa spektroskopia absorpcji atomowej ( <i>ang. flame atomic absorption spectroscopy</i> )
<b>FAO</b>	Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa ( <i>ang. Food and Agriculture Organization</i> )
<b>F<sub>z</sub></b>	siła zgniatania ( <i>ang. crushing force</i> )
<b>ΔH</b>	entalpia reakcji, ciepło reakcji ( <i>ang. enthalpy of reaction, heat of reaction</i> )
<b>ΔH/ΔH<sub>FWHM</sub></b>	stosunek ciepła reakcji do ciepła reakcji w szerokości połówkowej piku egzotermicznego ( <i>ang. ratio of heat of reaction to heat of reaction in the half-width of the exothermic peak</i> )
<b>HBED</b>	kwasy N, N'-di (2-hydroksybenzyl)-etylenodiamino-N, N'-diocetowy ( <i>ang. N,N'-di(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine-N,N'-diacetic acid</i> )
<b>HR<sub>max</sub></b>	maksymalna szybkość samonagrzewania reakcji ( <i>ang. maximum self-heating rate of the reaction</i> )
<b>IDHA (IDS)</b>	kwasy iminodibursztynowy ( <i>ang. iminodisuccinic acid</i> )
<b>IFA</b>	Międzynarodowe Stowarzyszenie Nawozowe ( <i>ang. International Fertilizer Association</i> )
<b>M</b>	metal mikroelementowy ( <i>ang. microelement metal</i> )
<b>MS</b>	spektrometria mas ( <i>ang. mass spectrometry</i> )
<b>NF</b>	nanonawóz ( <i>ang. nanofertiliser</i> )
<b>NP</b>	nanocząsteczka ( <i>ang. nanoparticle</i> )
<b>p</b>	ciśnienie ( <i>ang. pressure</i> )
<b>p<sub>max</sub></b>	ciśnienie maksymalne ( <i>ang. maximum pressure</i> )
<b>PR<sub>max</sub></b>	maksymalna szybkość wzrostu ciśnienia ( <i>ang. maximum rate of pressure increase</i> )
<b>R</b>	stała gazowa ( <i>ang. gas constant</i> )
<b>RH</b>	wilgotność względna ( <i>ang. relative humidity</i> )
<b>RNA</b>	kwasy rybonukleinowy ( <i>ang. ribonucleic acid</i> )
<b>Roz.</b>	rozrzut między wynikiem maksymalnym i minimalnym ( <i>ang. dispersion between maximum and minimum result</i> )
<b>SD</b>	odchylenie standardowe ( <i>ang. standard deviation</i> )
<b>SMDE</b>	Elektroda Statyczna z wiszącą Kroplą Rtęci ( <i>ang. Static Mercury Drop Electrode</i> )

<b>SRF</b>	Nawóz o Spowolnionym Uwalnianiu ( <i>ang. slow release fertilizer</i> )
<b>T</b>	temperatura ( <i>ang. temperature</i> )
<b>t</b>	czas ( <i>ang. time</i> )
<b>t<sub>0,5</sub></b>	czas połowicznego rozkładu termicznego próbki ( <i>ang. thermal half-life of the sample</i> )
<b>ΔT<sub>AD</sub></b>	zakres temperatury procesu adiabatycznego ( <i>ang. temperature range of the adiabatic proces</i> )
<b>T<sub>ED</sub></b>	temperatura końca termicznego rozkładu próbki ( <i>ang. temperature of the end of thermal decomposition of the sample</i> )
<b>t<sub>END</sub></b>	czas zakończenia termicznego rozkładu próbki ( <i>ang. time of completion of thermal decomposition of the sample</i> )
<b>T<sub>EXO</sub></b>	temperatura maksimum pikę egzotermicznego rozkładu próbki ( <i>ang. maximum temperature of the exothermic decomposition peak of the sample</i> )
<b>TG</b>	termograwimetria ( <i>ang. thermogravimetry</i> )
<b>T<sub>HRmax</sub></b>	temperatura w maksimum szybkości reakcji ( <i>ang. temperature at the maximum of the reaction rate</i> )
<b>T<sub>ONSET</sub></b>	temperatura początku adiabatycznego rozkładu próbki ( <i>ang. temperature of the beginning of adiabatic decomposition of the sample</i> )
<b>T<sub>SD</sub></b>	temperatura początku rozkładu termicznego próbki ( <i>ang. temperature of the beginning of thermal decomposition of the sample</i> )
<b>U</b>	mocznik ( <i>ang. urea</i> )
<b>UAN</b>	roztwór saletrzano-mocznikowy ( <i>ang. urea-ammonium nitrate solution</i> )
<b>α</b>	stopień konwersji ( <i>ang. conversion rate</i> )
<b>β</b>	stała trwałości wiązania metal-ligand ( <i>ang. metal-ligand bond stability constant</i> )
<b>ε</b>	stopień skompleksowania ( <i>ang. degree of complexation</i> )

## SPIS OZNACZEŃ PRÓBEK

<b>CAN-...</b>	próbka kompozycji nawozowej typu saletrzak (CAN), wraz z ewentualnym dodatkiem mikroelementowym (M-EDTA lub M-IDHA)
<b>Cu-EDTA</b>	próbka chelatu EDTA z miedzią(II)
<b>Cu-IDHA</b>	próbka chelatu IDHA z miedzią(II)
<b>Fe-DTPA</b>	próbka chelatu DTPA z żelazem(III)
<b>Fe-EDDHA</b>	próbka chelatu EDDHA z żelazem(III)

---

<b>Fe-EDDHS</b> A	próbka chelatu EDDHSA z żelazem(III)
<b>Fe-HBED</b>	próbka chelatu HBED z żelazem(III)
<b>G-CAN...</b>	kompozycja nawozowa otrzymana metodą granulacji mechanicznej telerzowej z dodatkiem mikroelementowym (M-EDTA lub M-IDHA)
<b>M-AN</b>	mieszanina azotanu(V) amonu z dolomit, zawierająca 92% mas. AN, wraz z ewentualnym dodatkiem mikroelementowym
<b>M-CAN</b>	mieszanina azotanu(V) amonu z dolomit, zawierająca 80% mas. AN, wraz z ewentualnym dodatkiem mikroelementowym
<b>Mn-EDTA</b>	próbka chelatu EDTA z manganem(II)
<b>Mn-IDHA</b>	próbka chelatu IDHA z manganem(II)
<b>W-CAN...</b>	kompozycja nawozowa otrzymana metodą nanoszenia warstwy mikroelementowej na powierzchnię granuli CAN (M-EDTA lub M-IDHA)
<b>Zn-EDTA</b>	próbka chelatu EDTA z cynkiem
<b>Zn-IDHA</b>	próbka chelatu IDHA z cynkiem

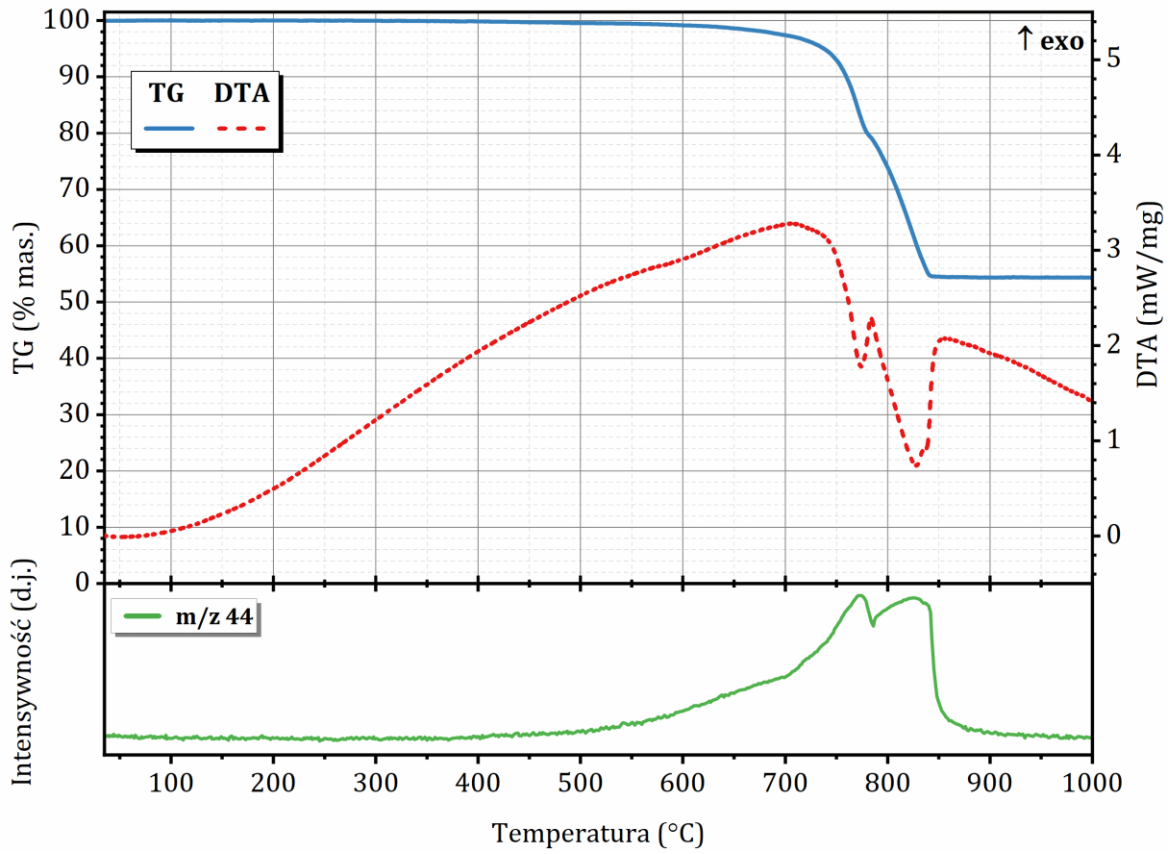


---

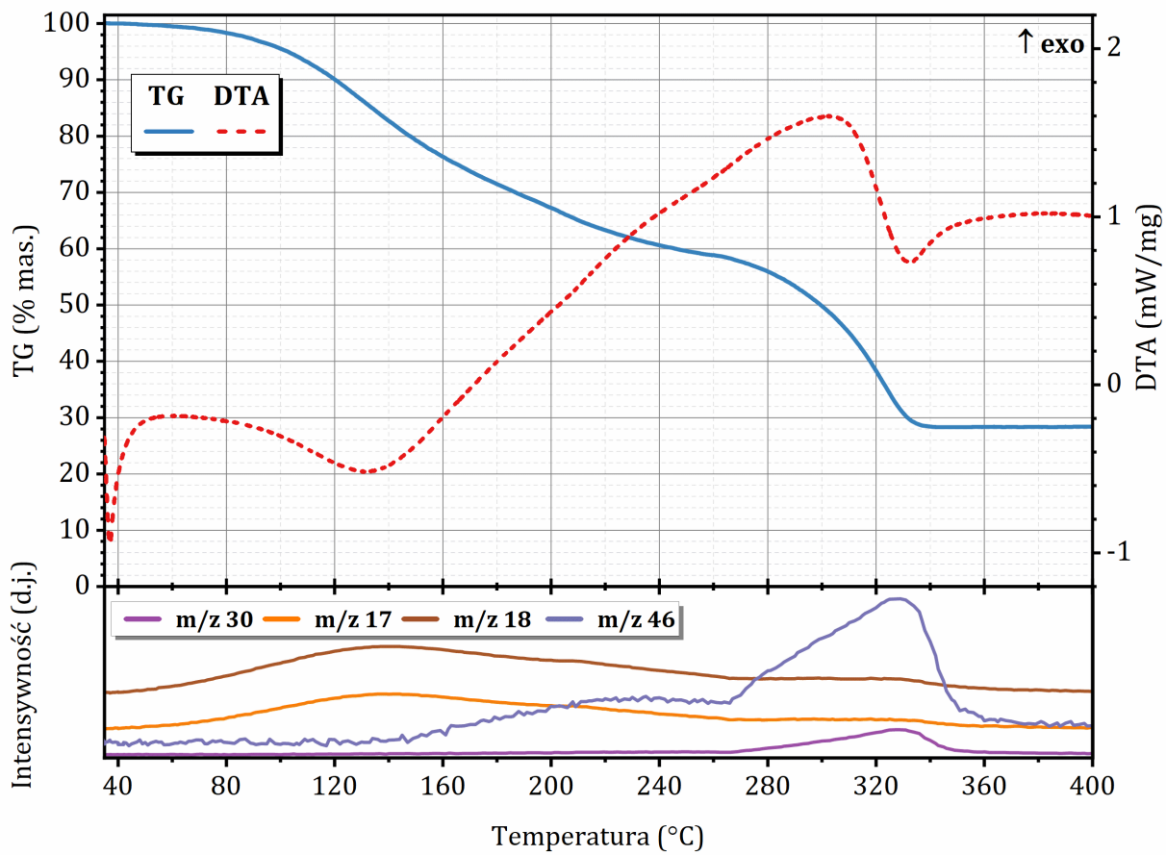
**12.ANEKS**

---

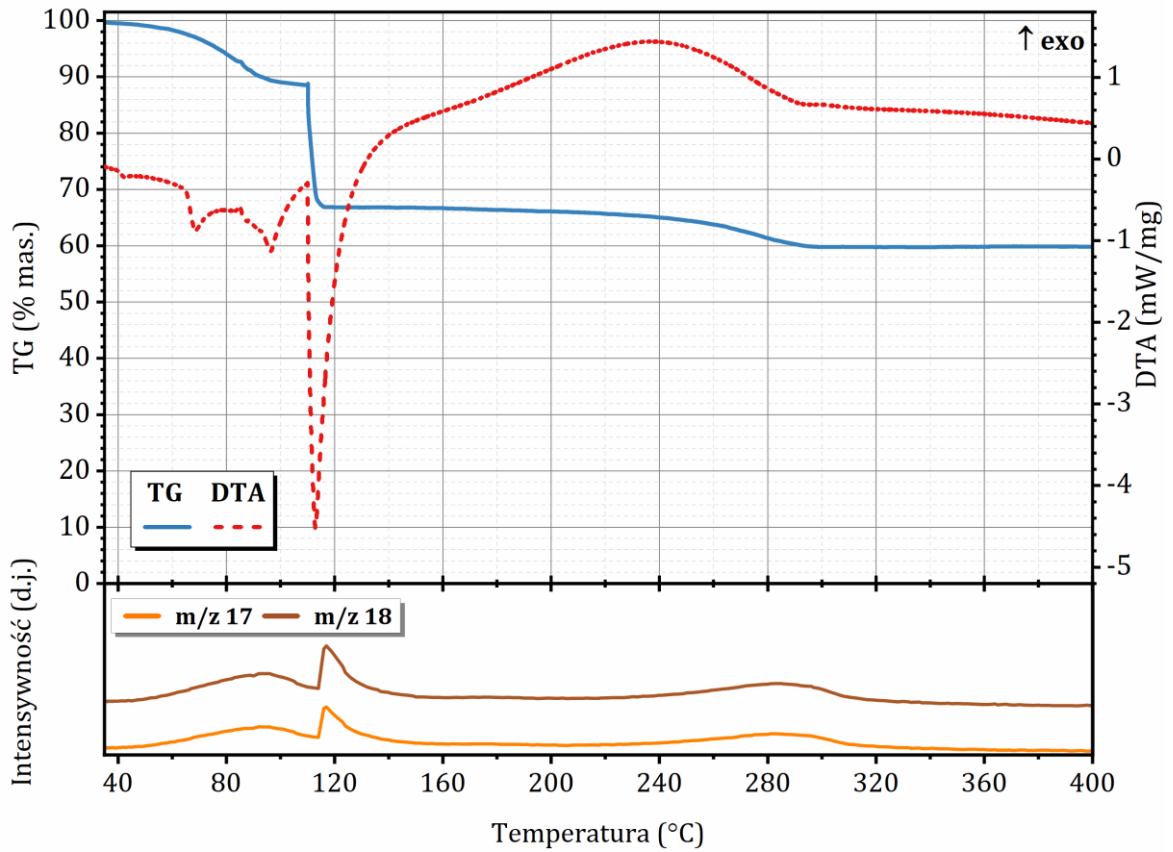
**ZAŁĄCZNIK 1 - WYNIKI ANALIZ TERMICZNYCH, CHARAKTERYSTYK  
FAZ GAZOWYCH I CHARAKTERYSTYK SOPRCJI WODY**



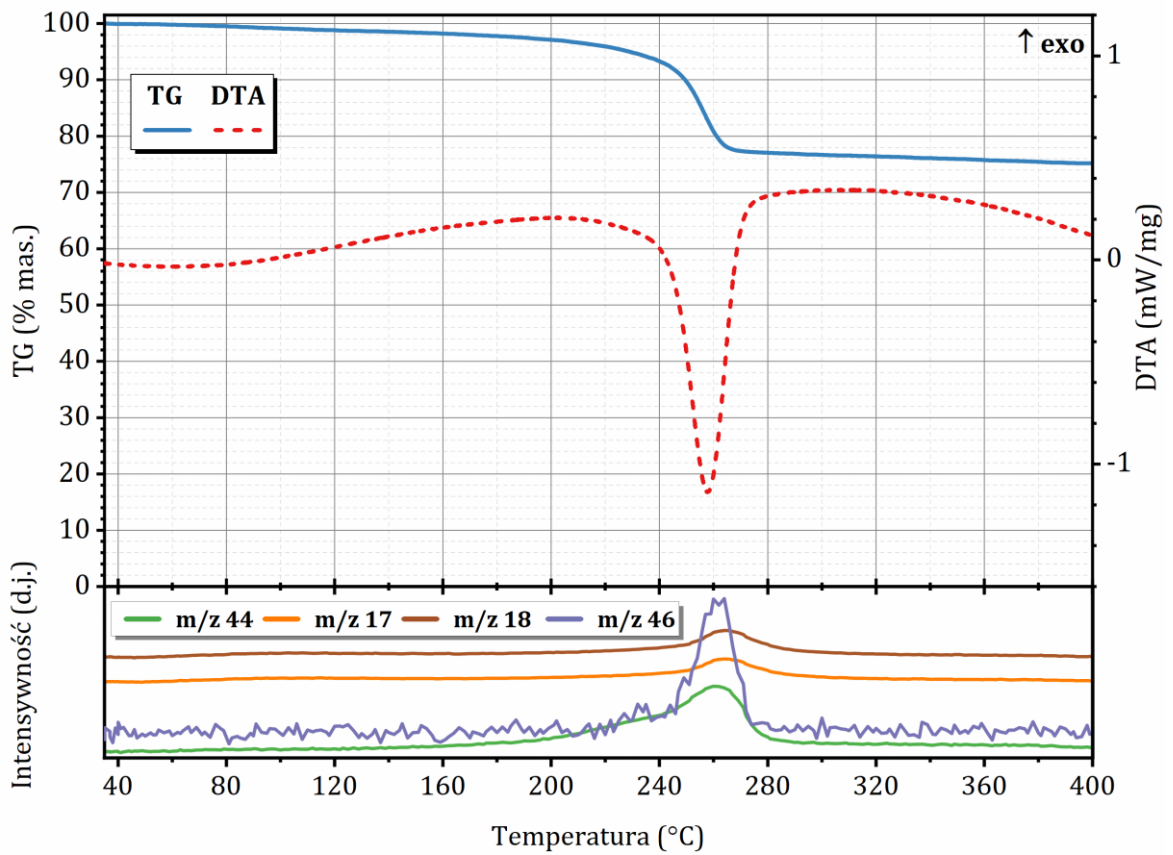
Rysunek A1. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki dolomitu.



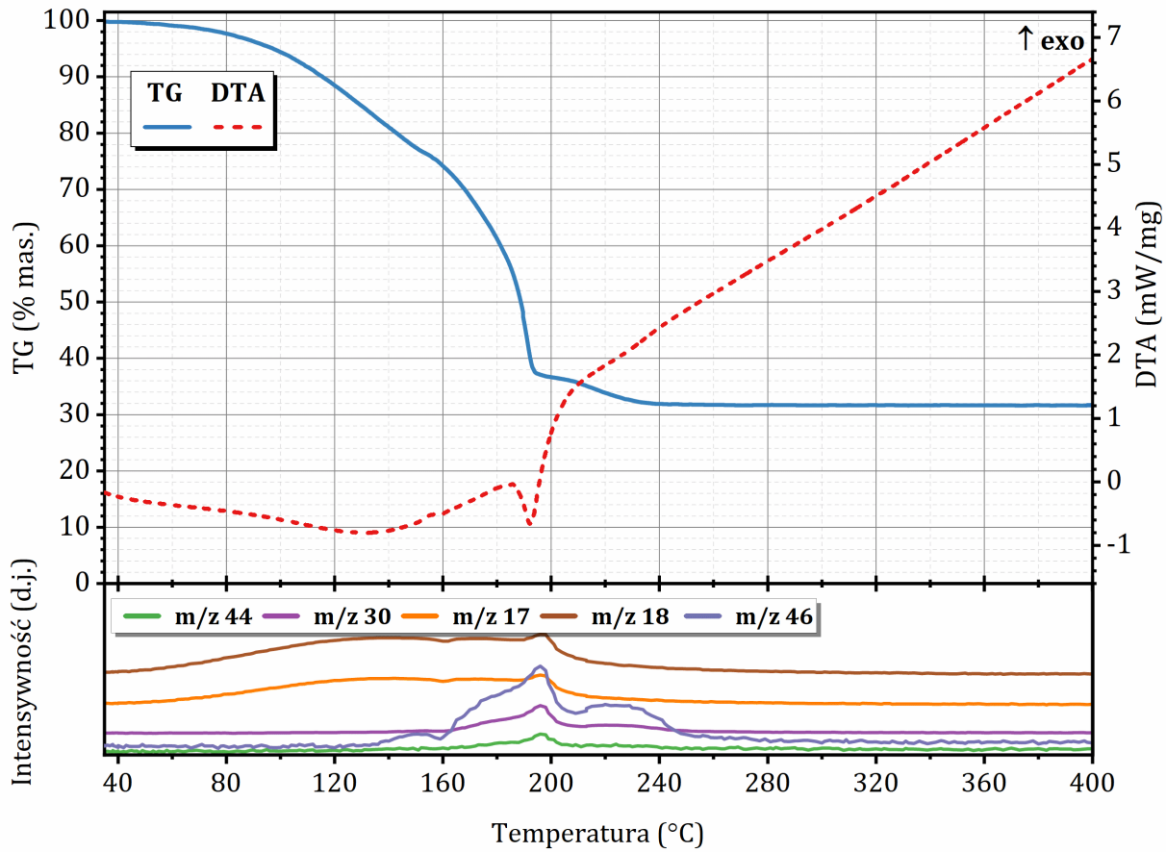
Rysunek A2. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu  $Zn(NO_3)_2$ .



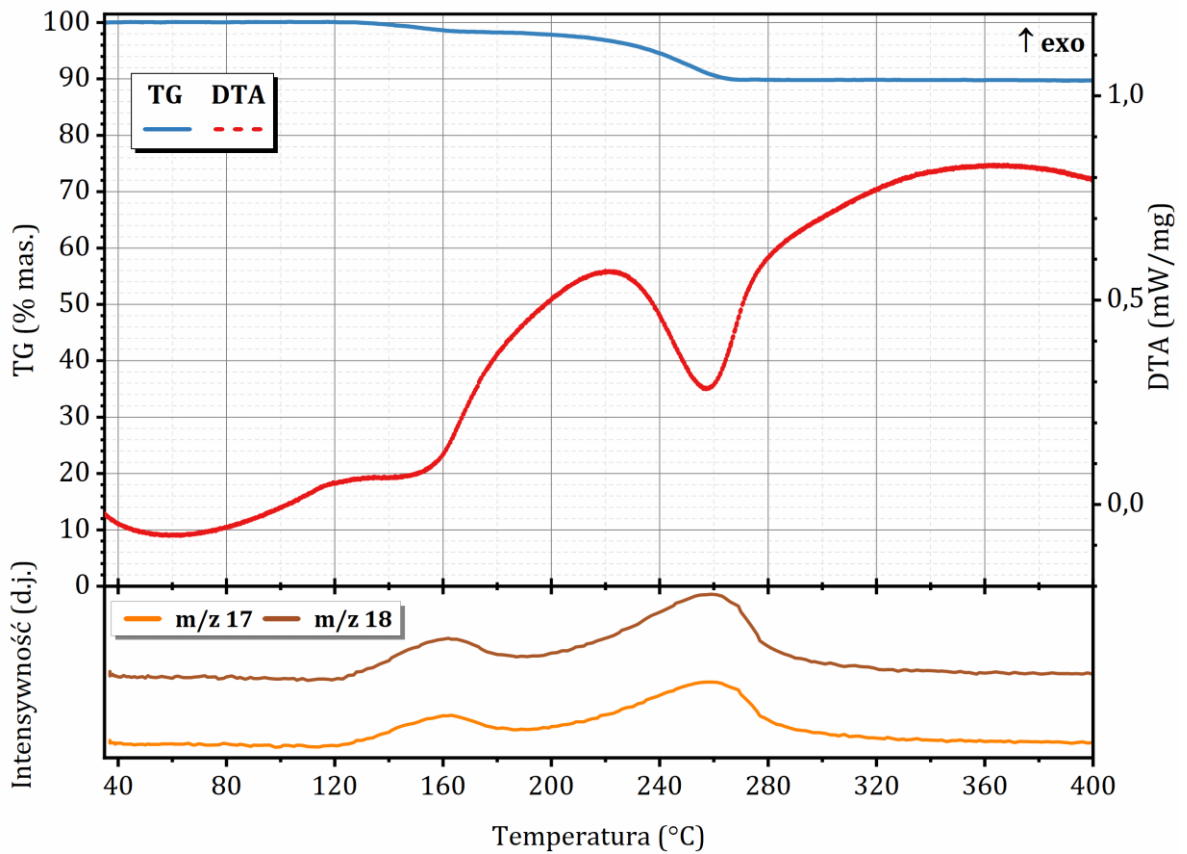
Rysunek A3. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu ZnSO<sub>4</sub>.



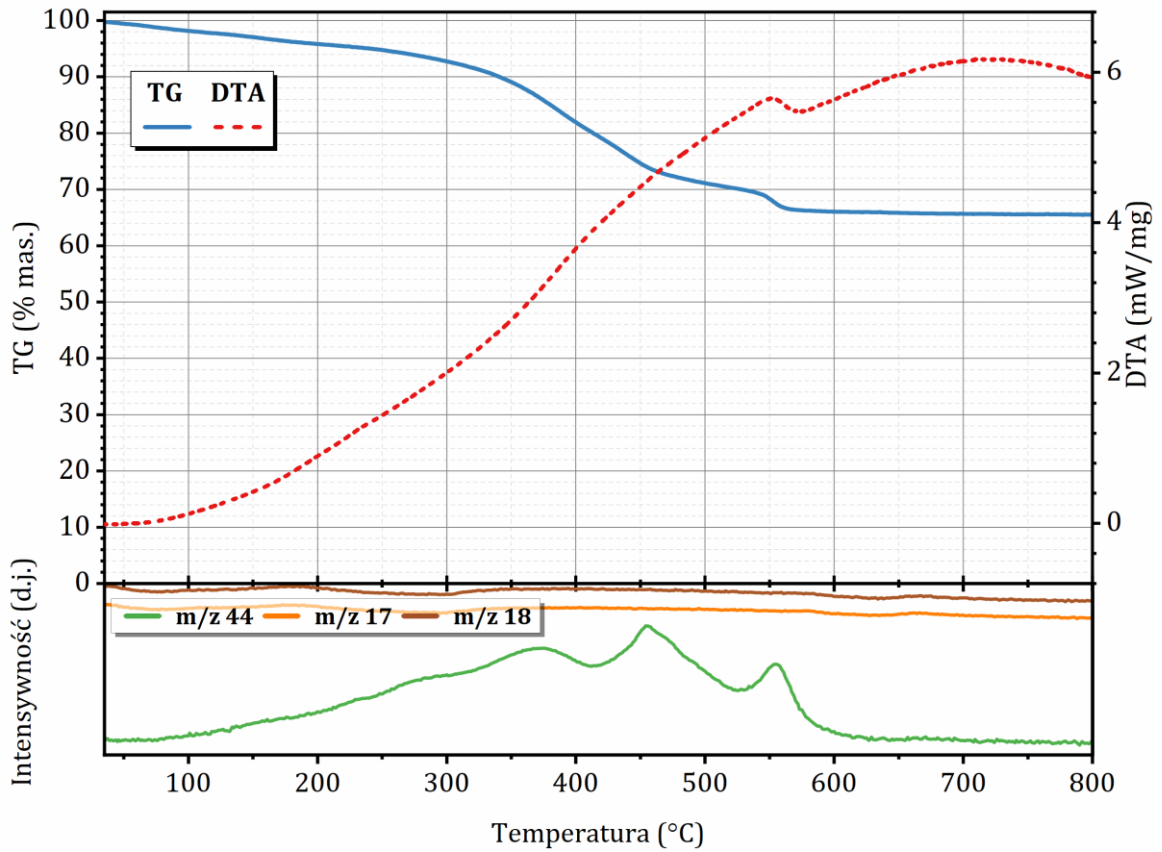
Rysunek A4. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki [ZnCO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · [Zn(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.



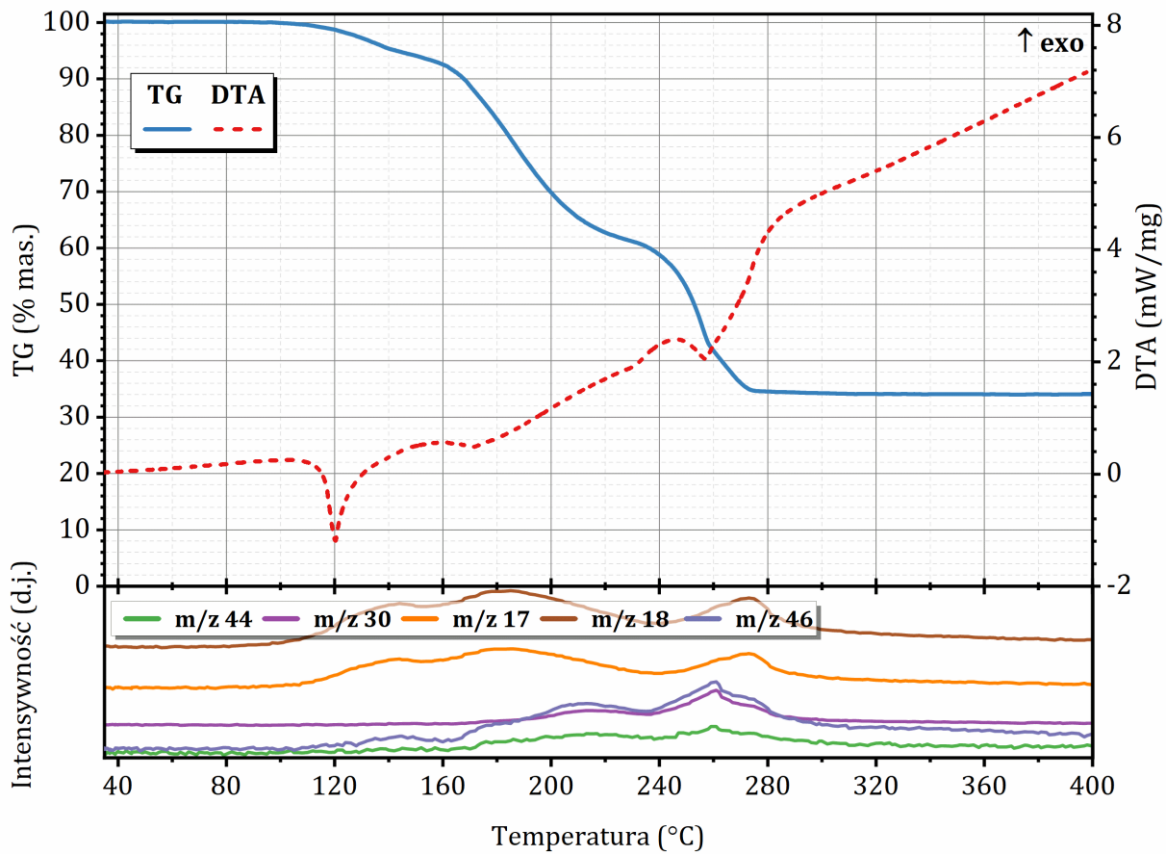
Rysunek A5. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



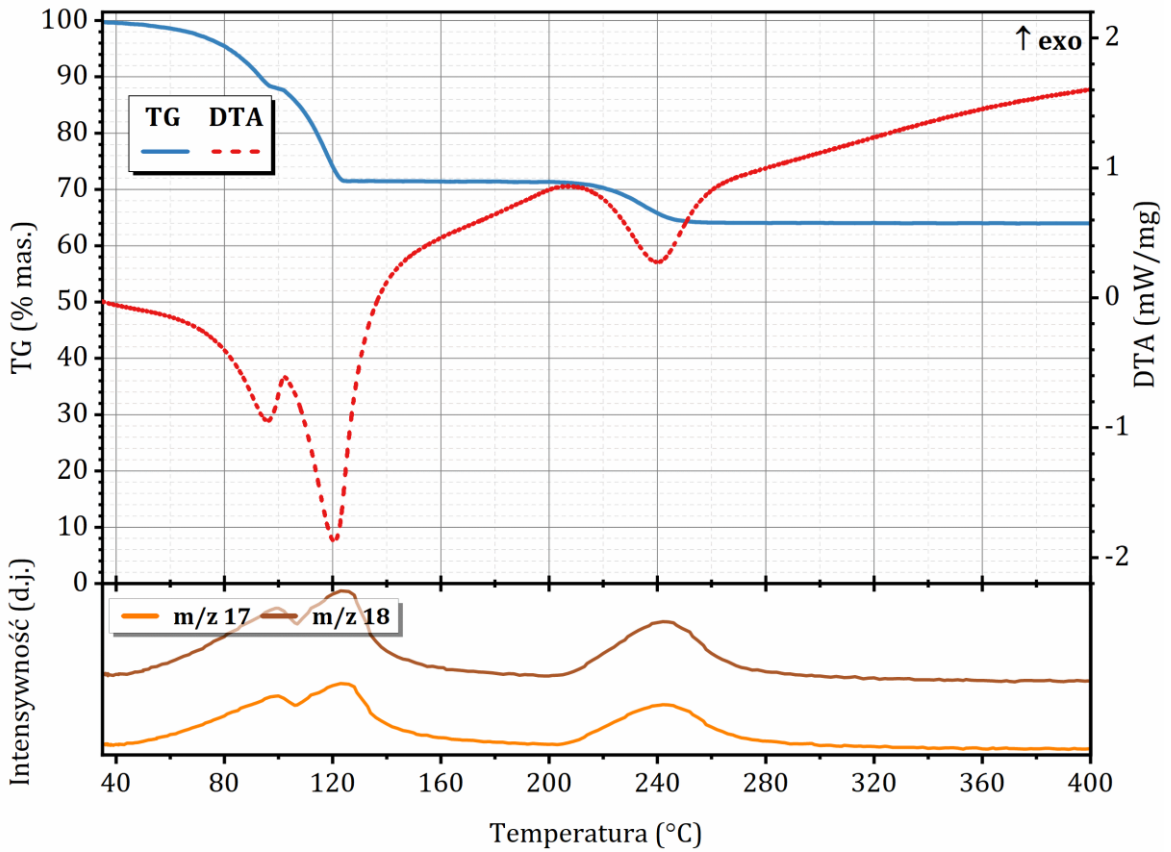
Rysunek A6. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu MnSO<sub>4</sub>.



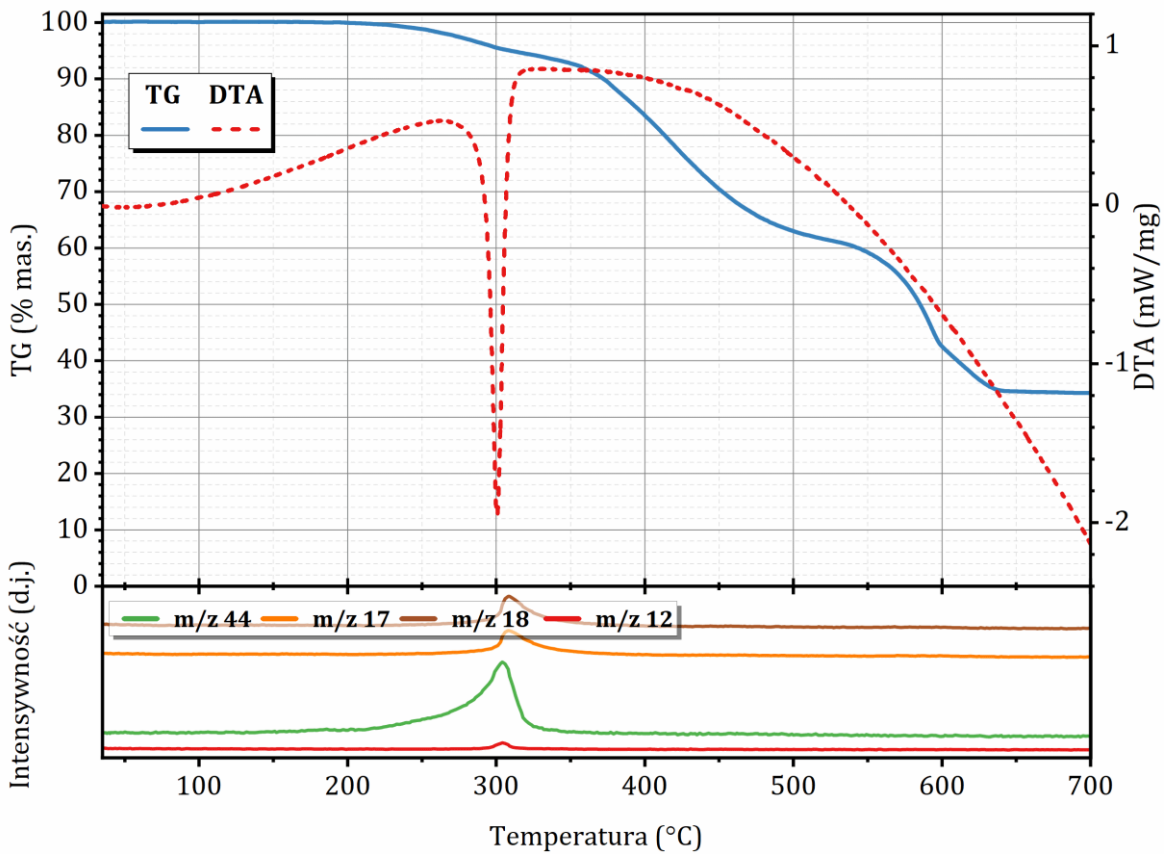
Rysunek A7. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki MnCO<sub>3</sub>.



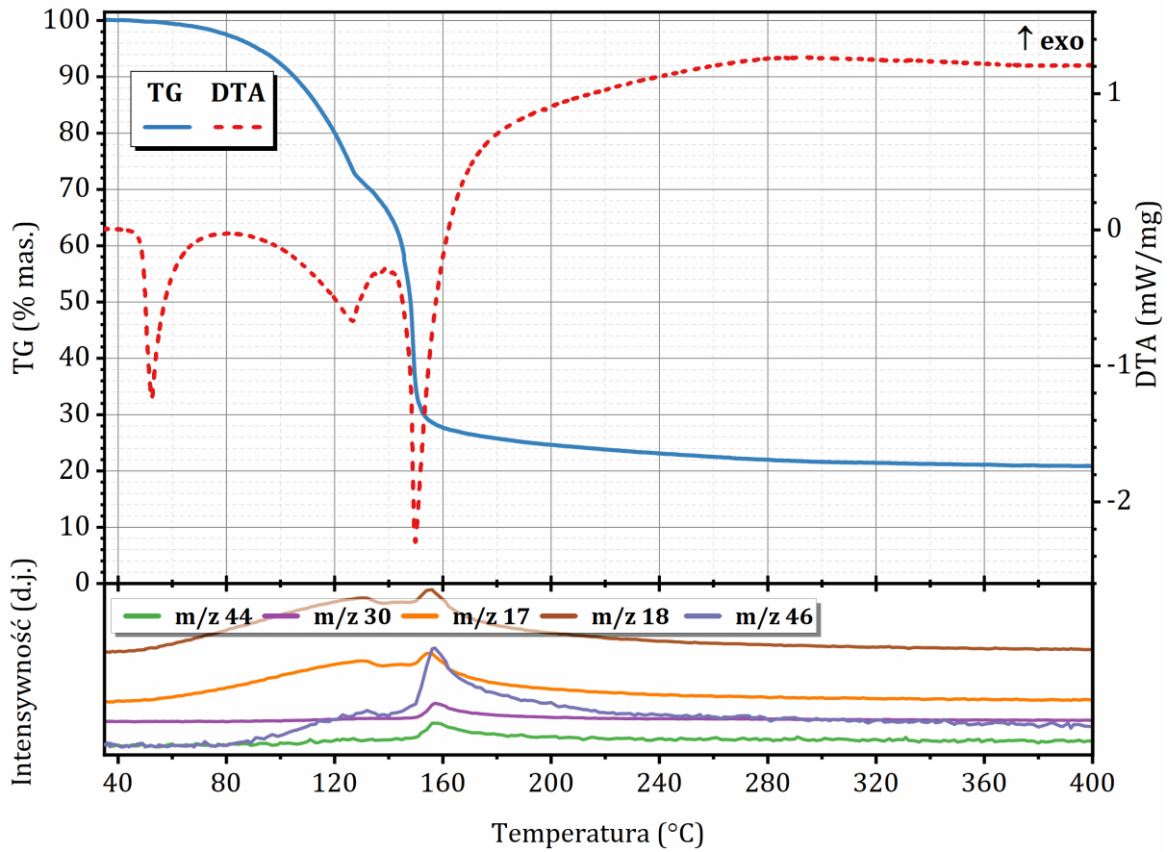
Rysunek A8. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



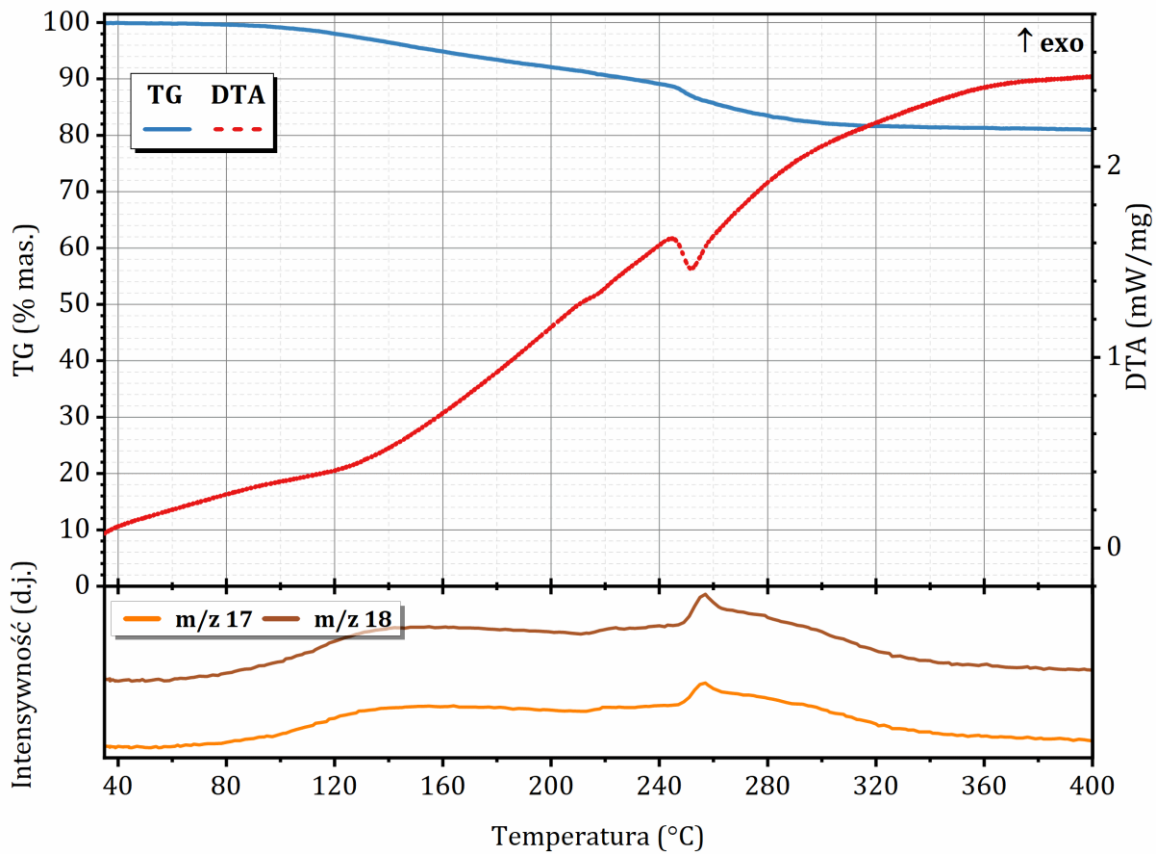
Rysunek A9. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu  $\text{CuSO}_4$ .



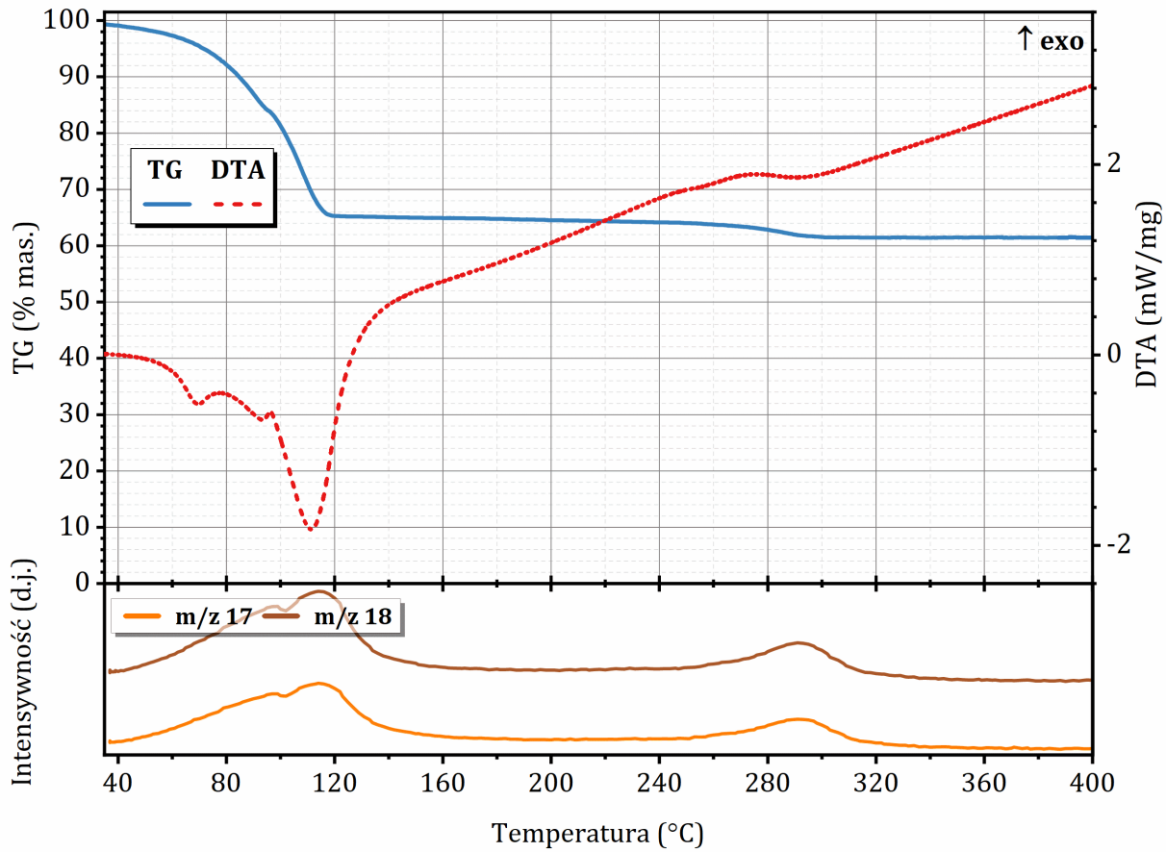
Rysunek A10. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ .



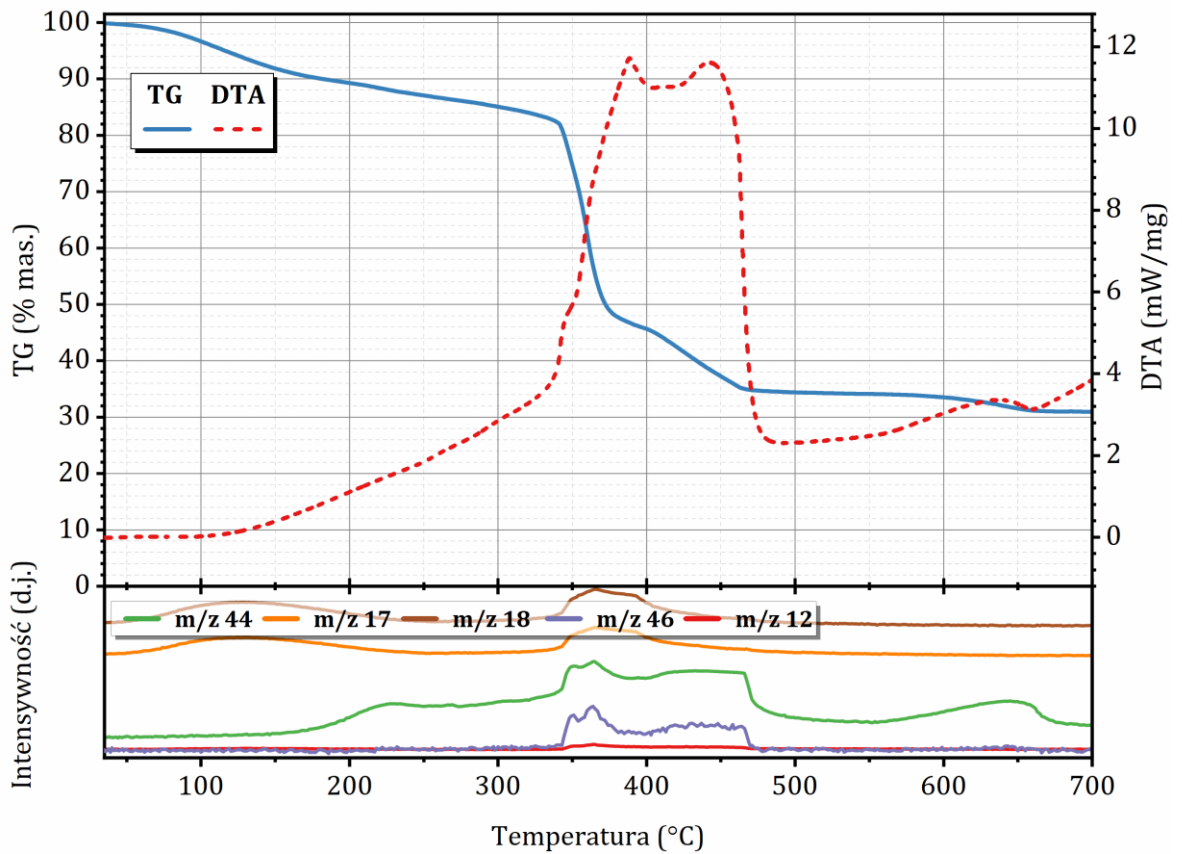
Rysunek A11. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.



Rysunek A12. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

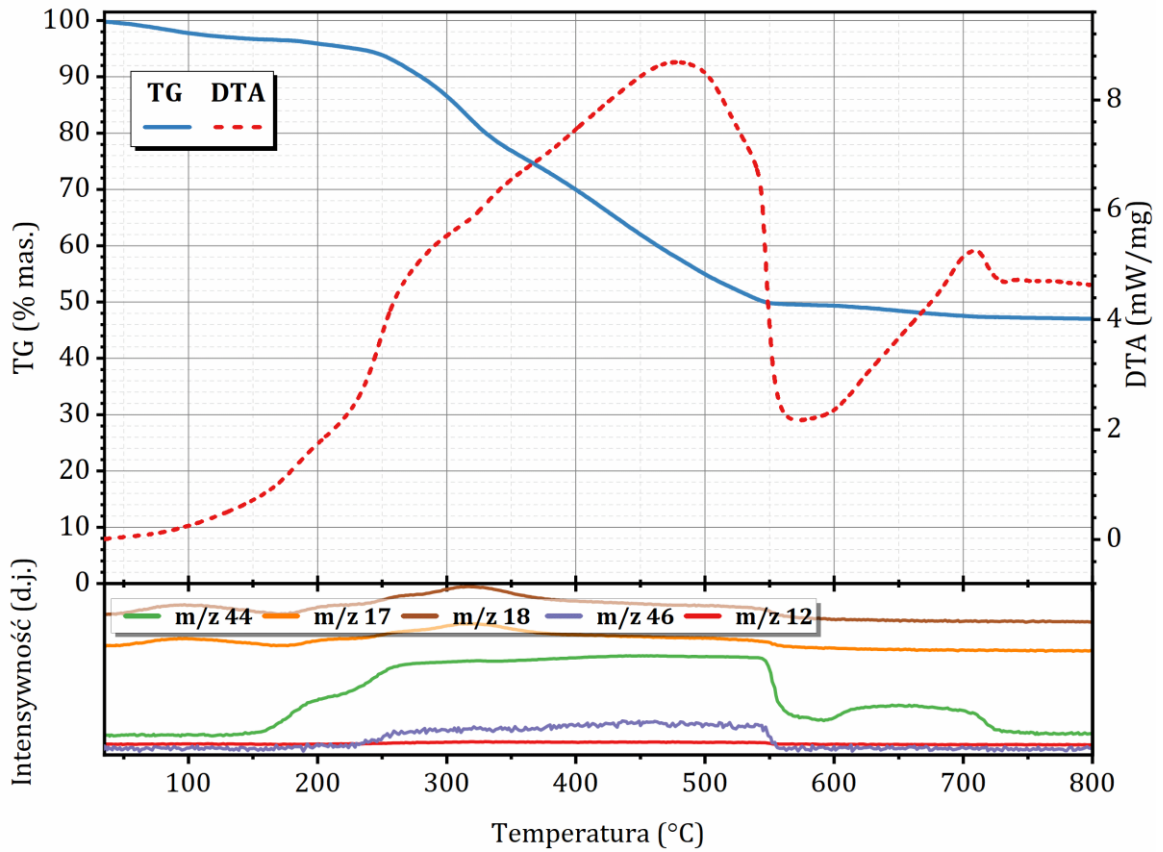


Rysunek A13. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu FeSO<sub>4</sub>.

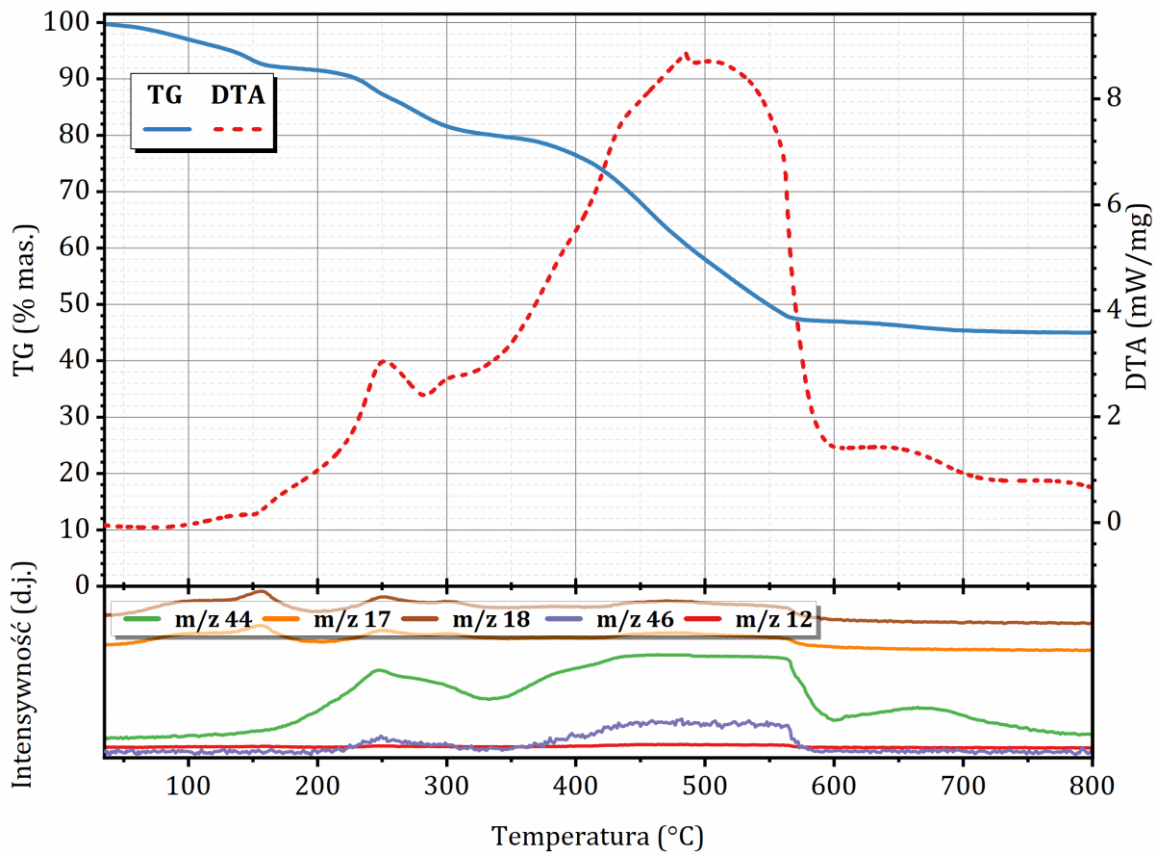


Rysunek A14. TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-DTPA.

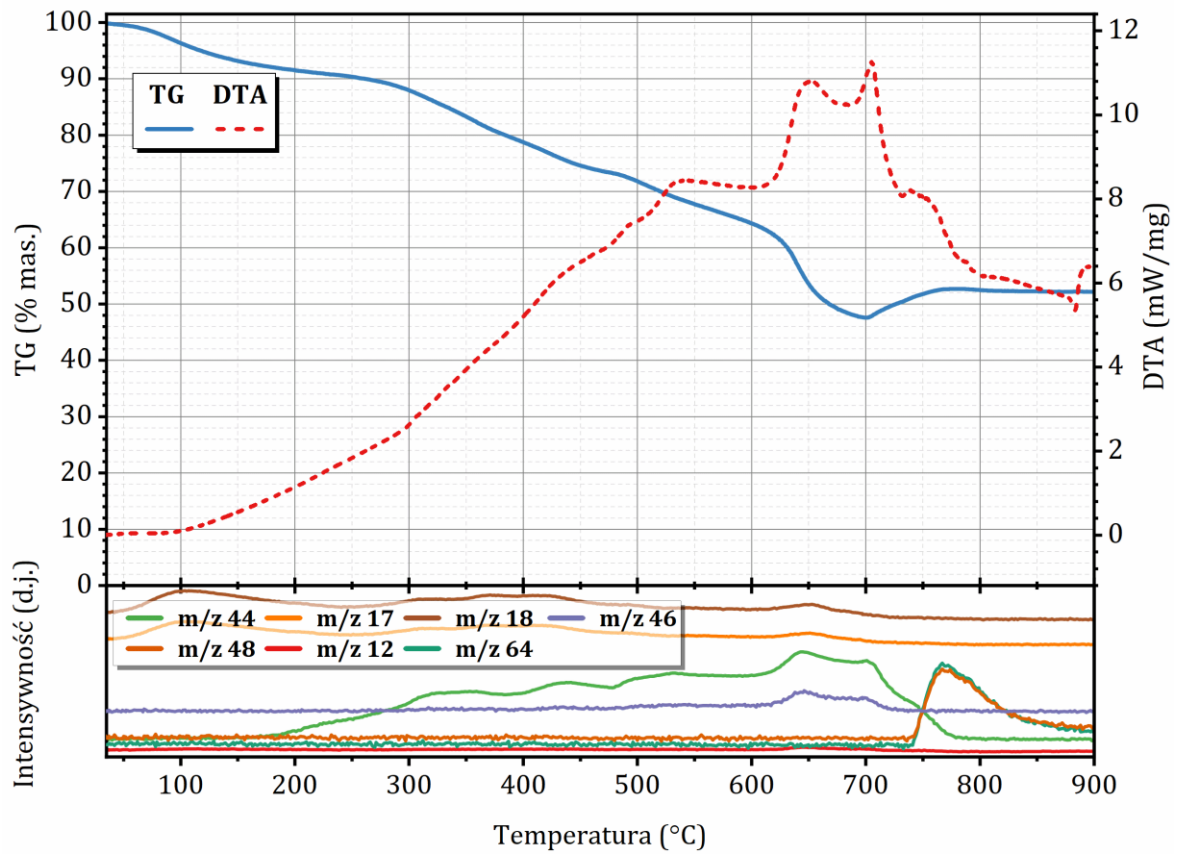




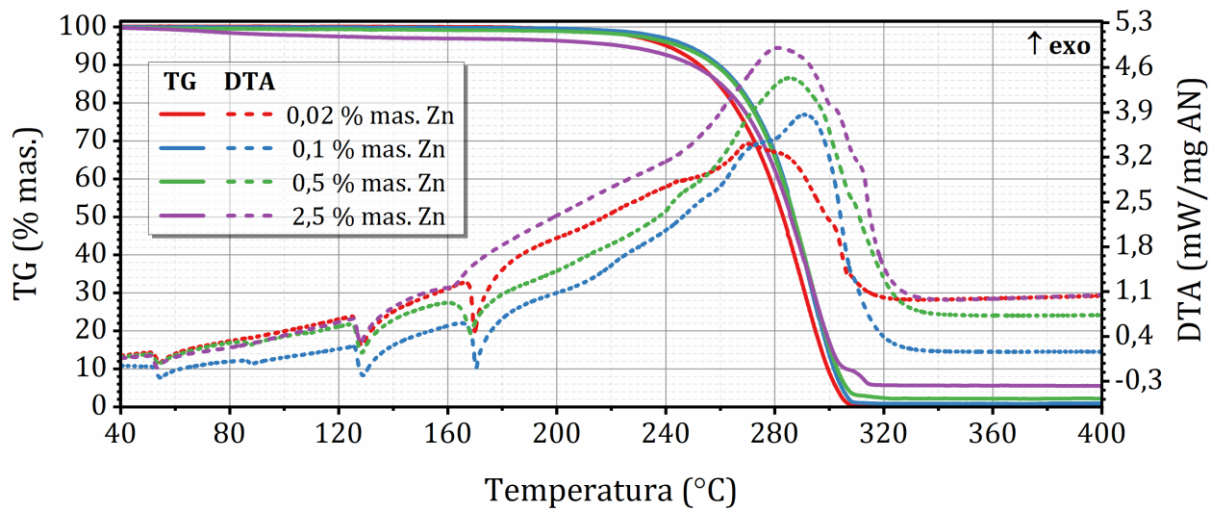
**Rysunek A15.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-HBED.



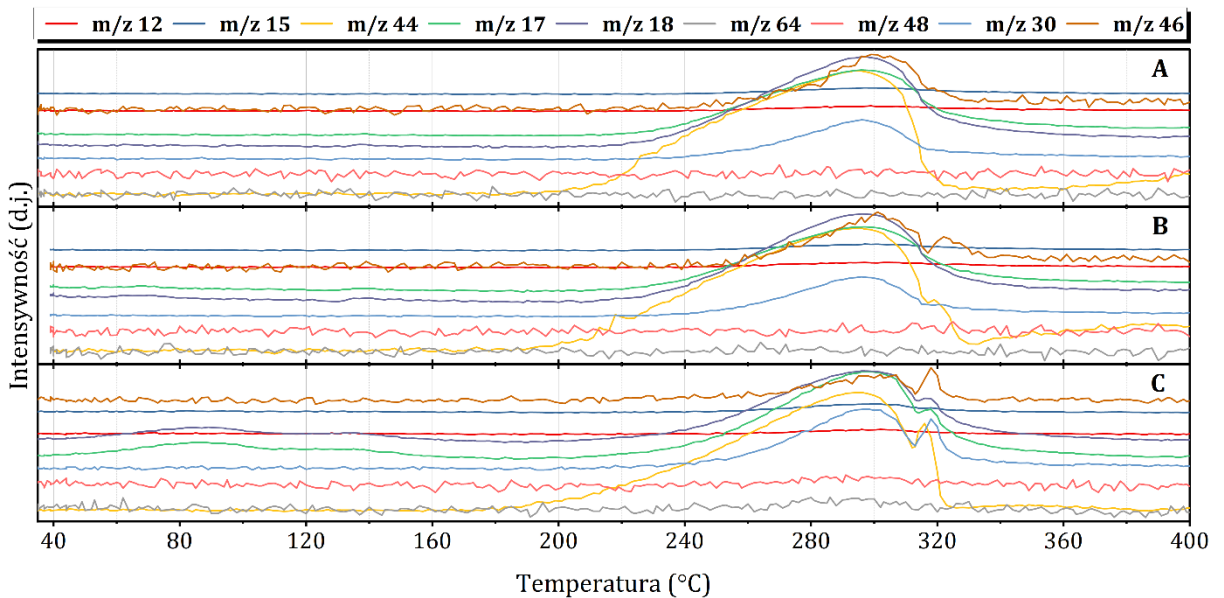
**Rysunek A16.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-EDDHA.



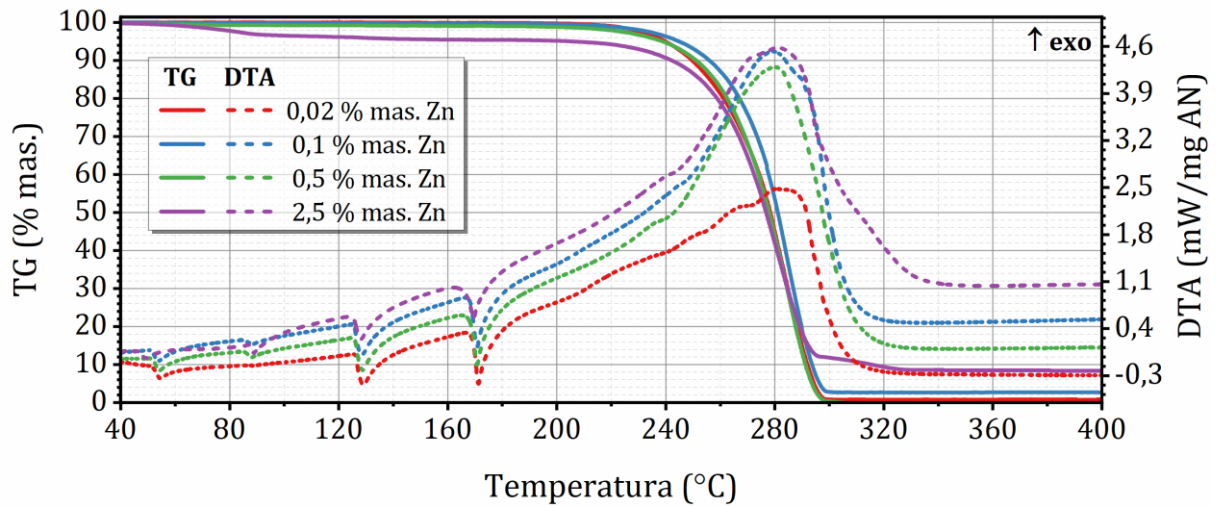
**Rysunek A17.** TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-EDDHA.



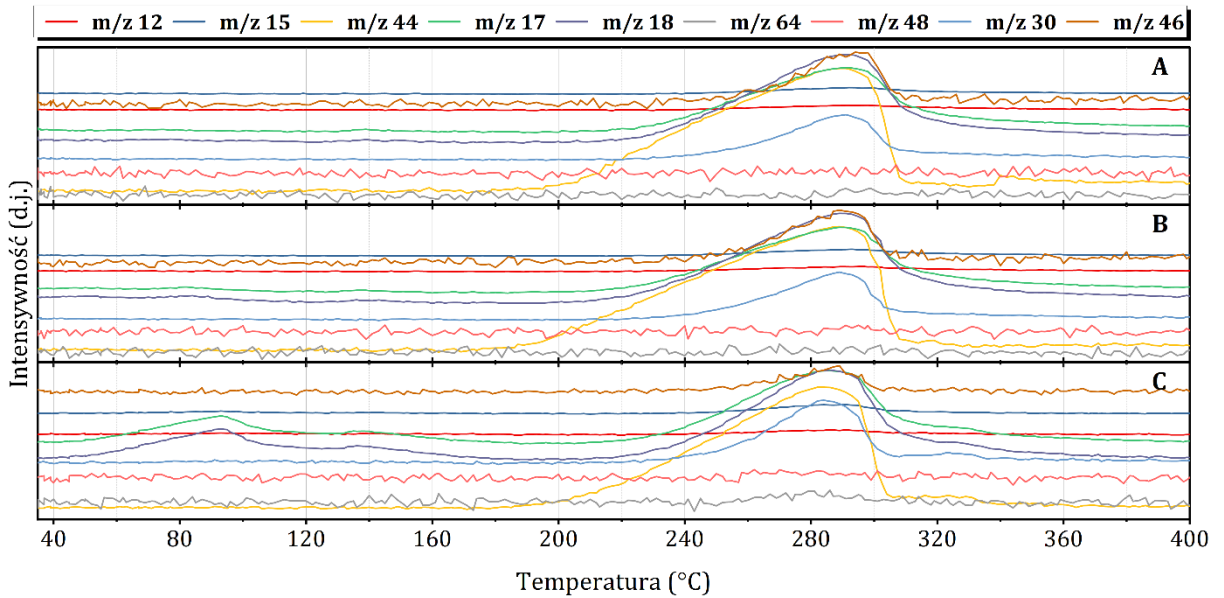
**Rysunek A18.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



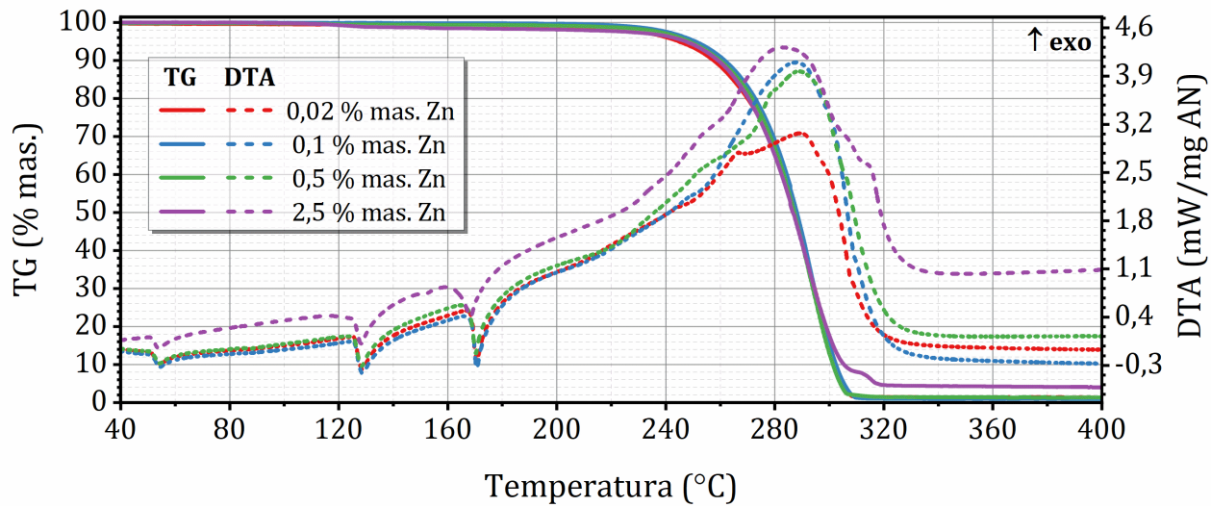
**Rysunek A19.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.



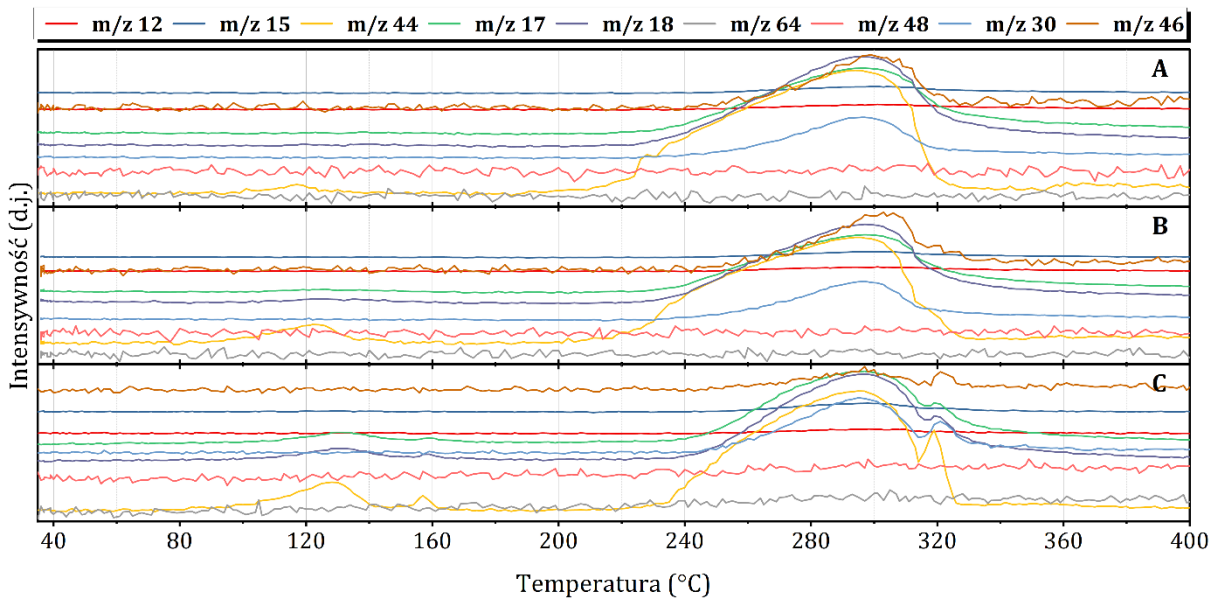
Rysunek A20. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-ZnSO<sub>4</sub>.



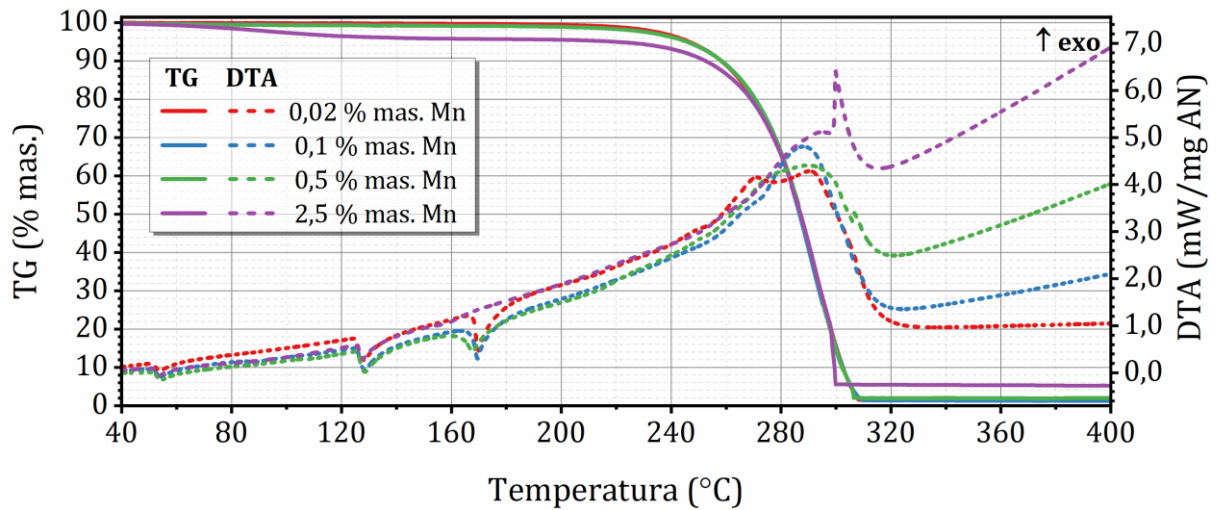
Rysunek A21. MS rozkładu termicznego mieszanin AN-ZnSO<sub>4</sub>. A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.



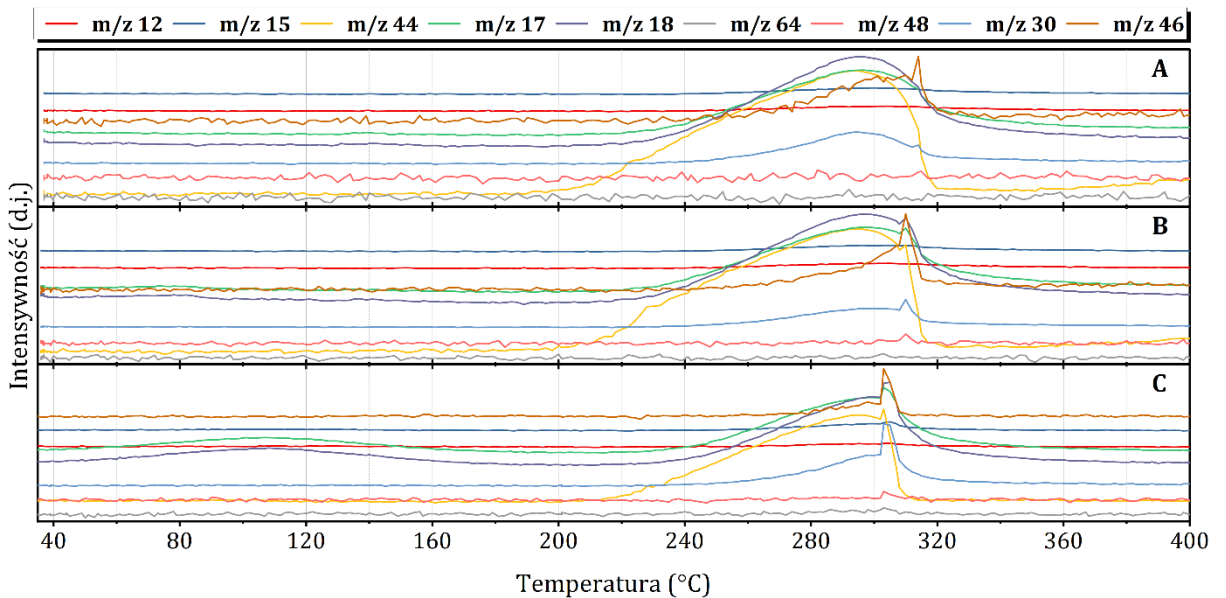
Rysunek A22. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ .



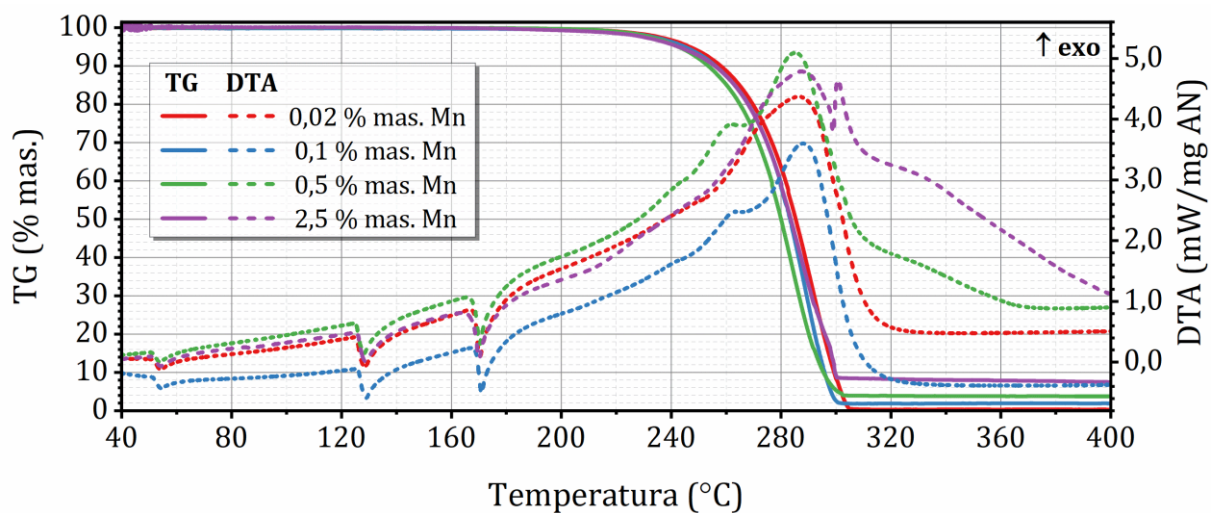
Rysunek A23. MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ . A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.



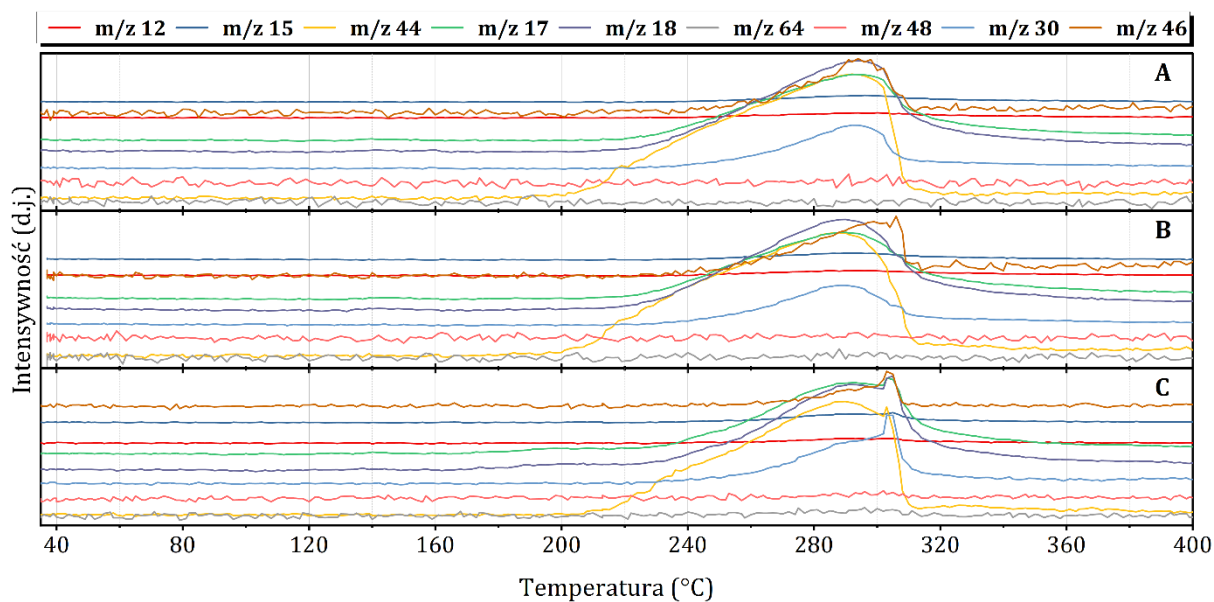
**Rysunek A24.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .



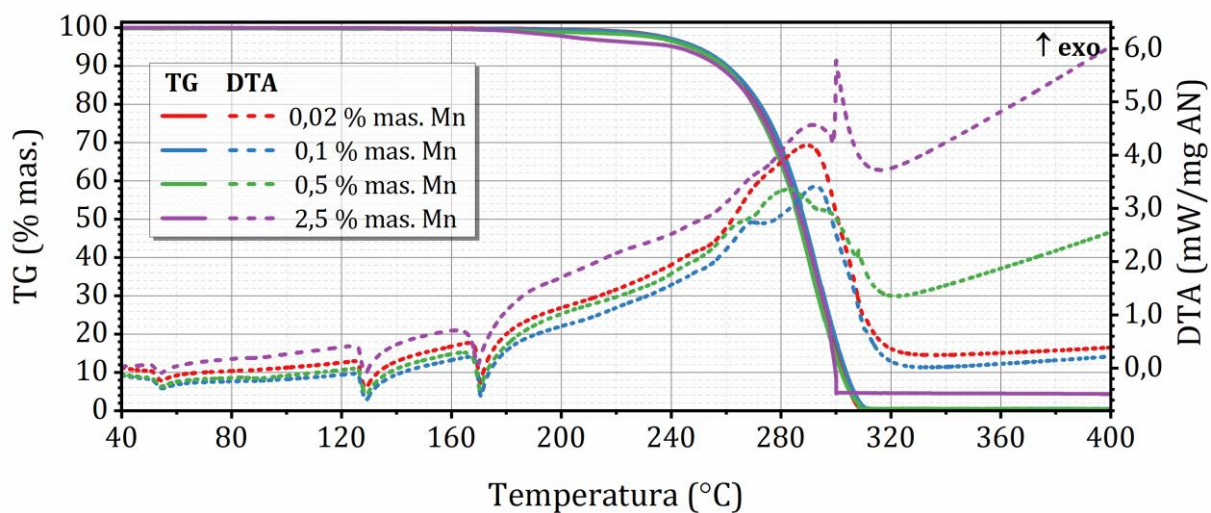
**Rysunek A25.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn.



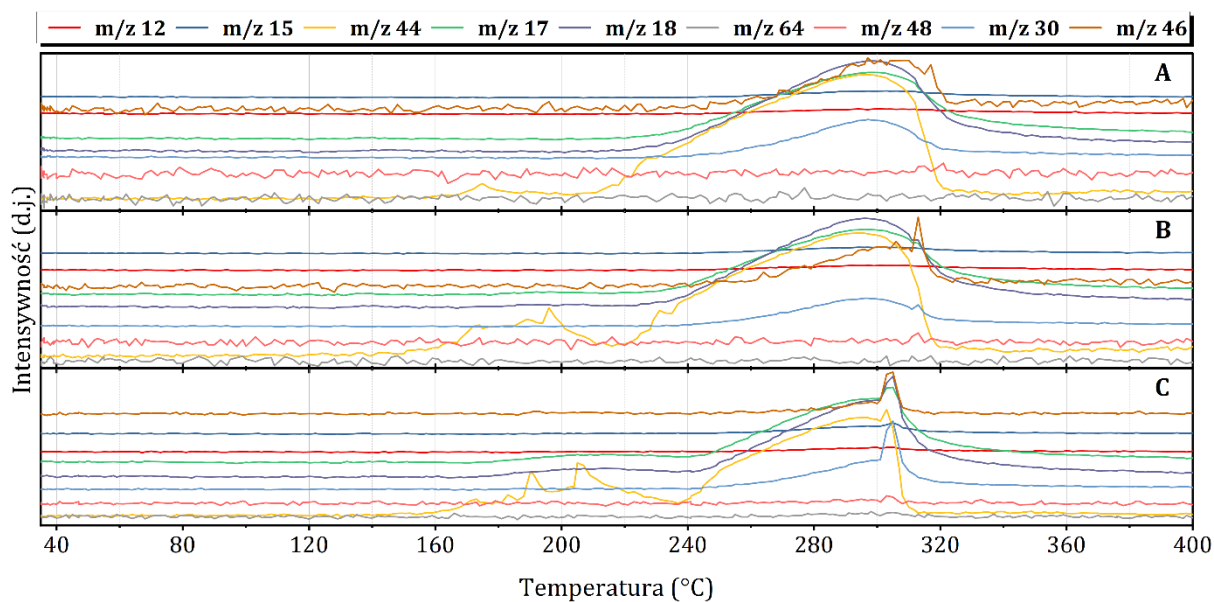
Rysunek A26. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-MnSO<sub>4</sub>.



Rysunek A27. MS rozkładu termicznego mieszanin AN-MnSO<sub>4</sub>. A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn.

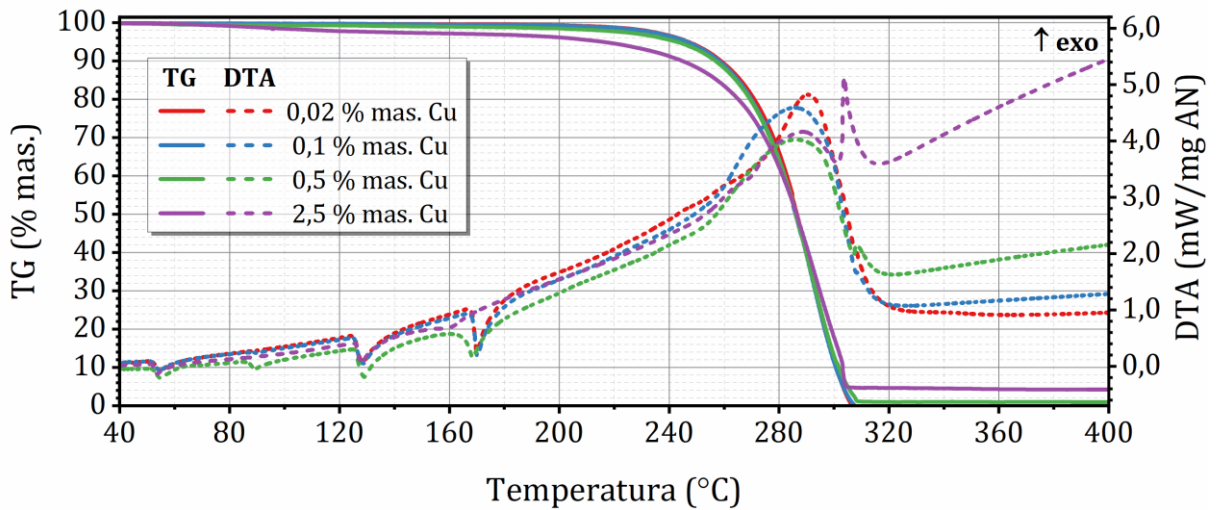


Rysunek A28. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-MnCO<sub>3</sub>.

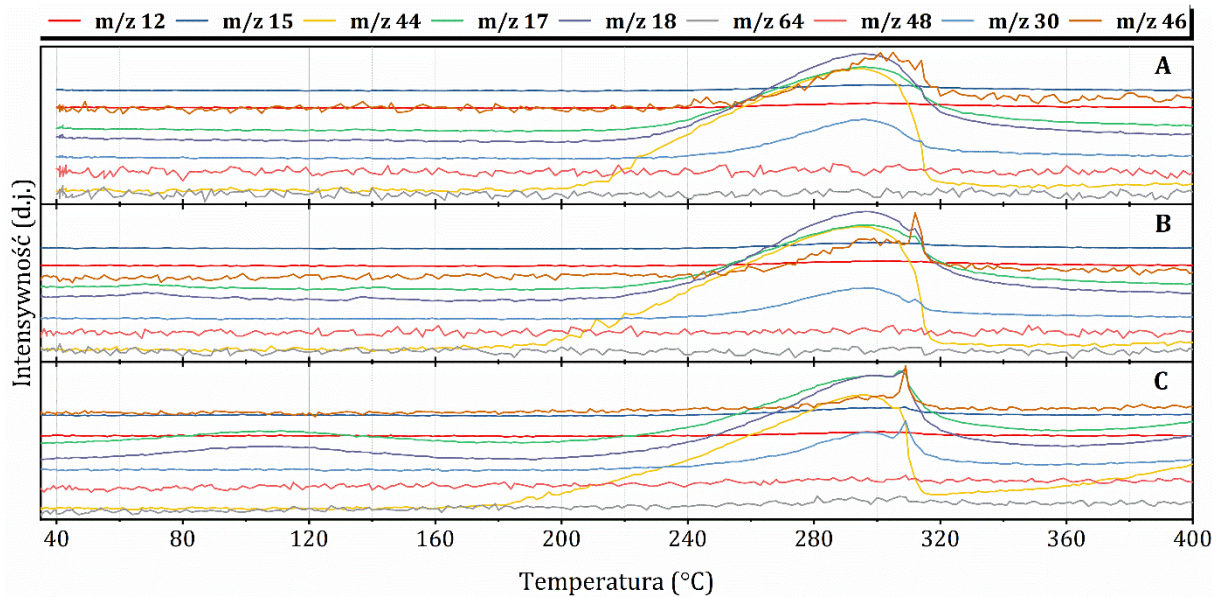


Rysunek A29. MS rozkładu termicznego mieszanin AN-MnCO<sub>3</sub>. A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn.

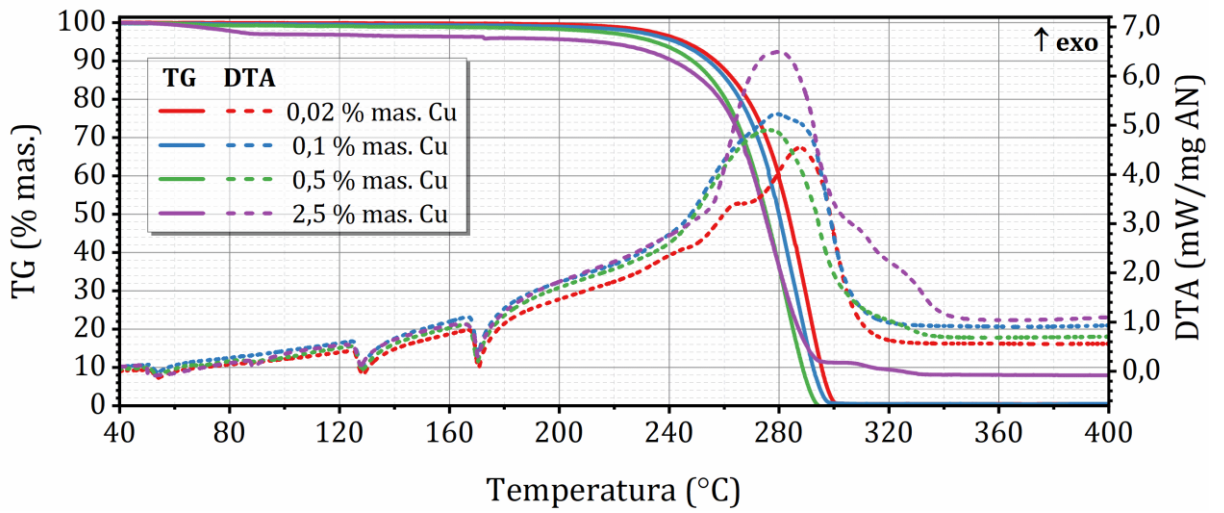




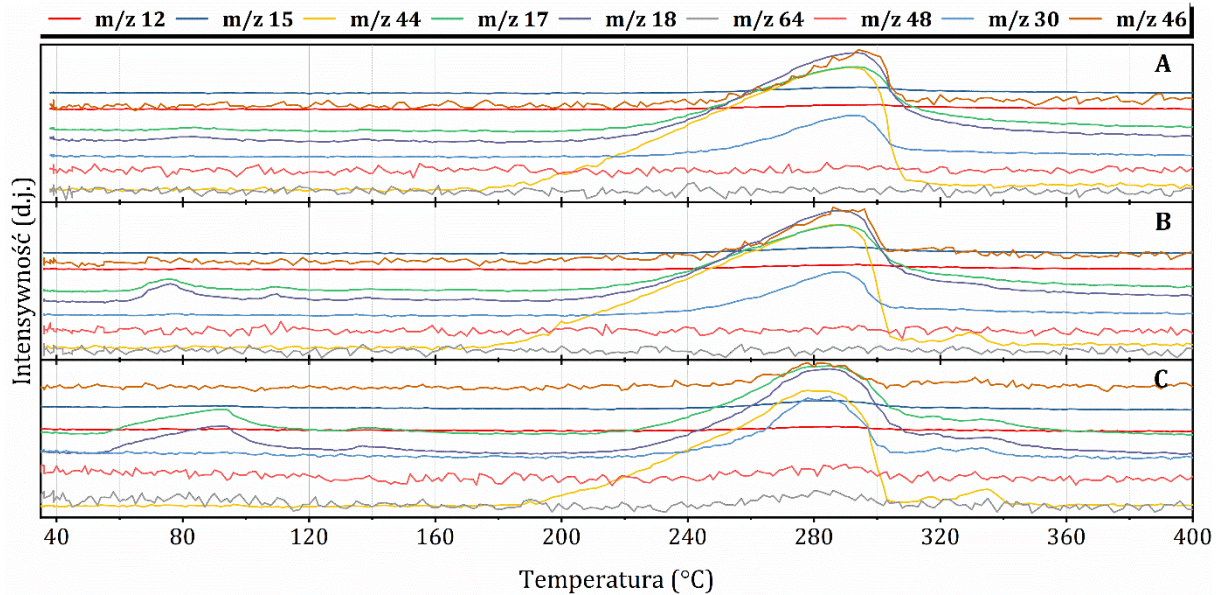
**Rysunek A30.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



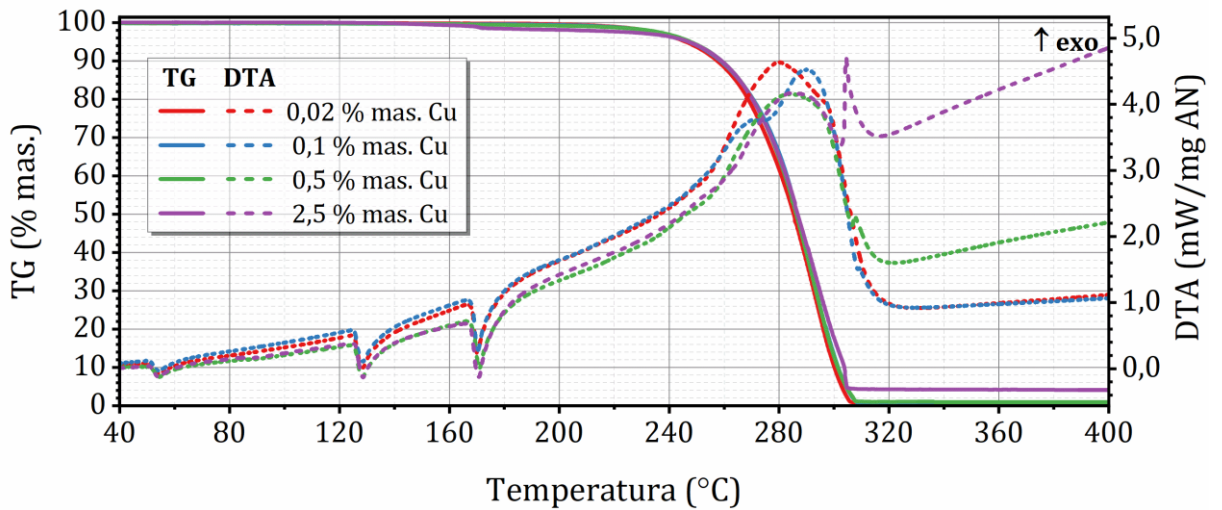
**Rysunek A31.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.



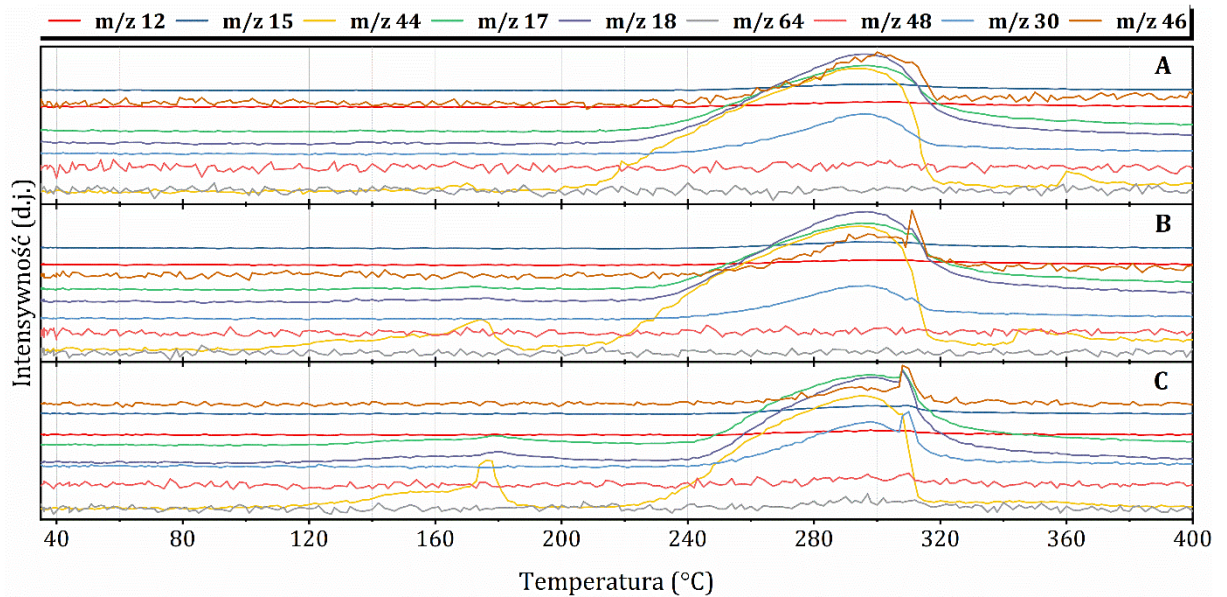
Rysunek A32. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-CuSO<sub>4</sub>.



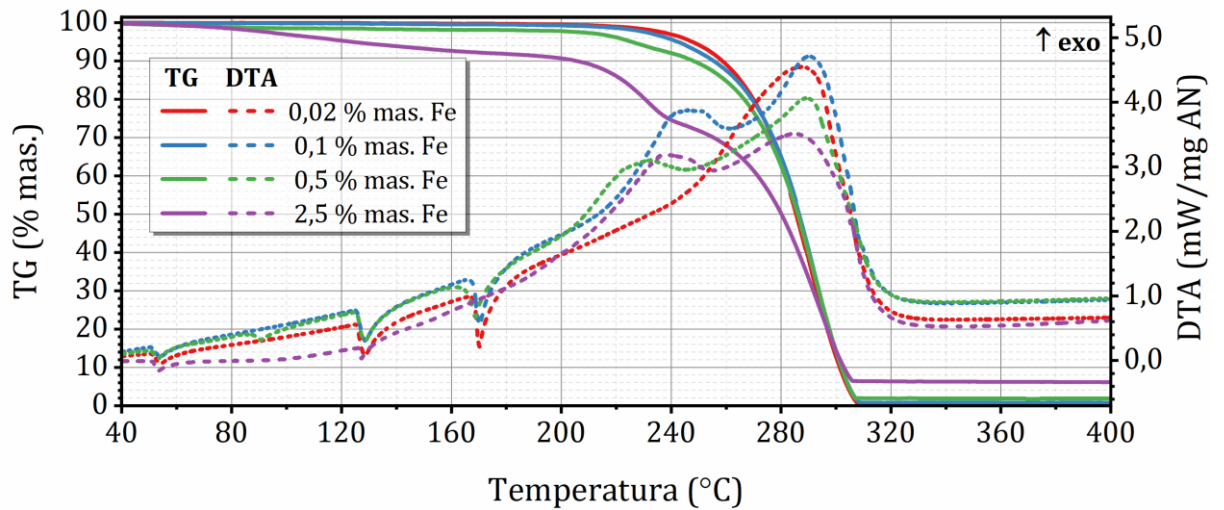
Rysunek A33. MS rozkładu termicznego mieszanin AN-CuSO<sub>4</sub>. A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.



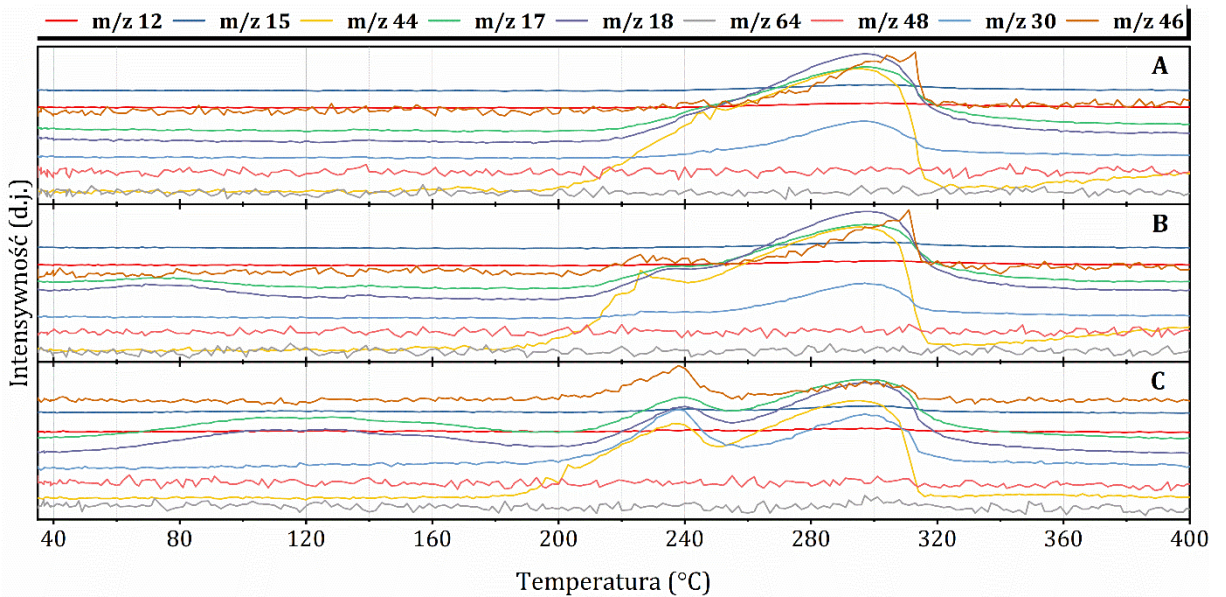
**Rysunek A34.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>.



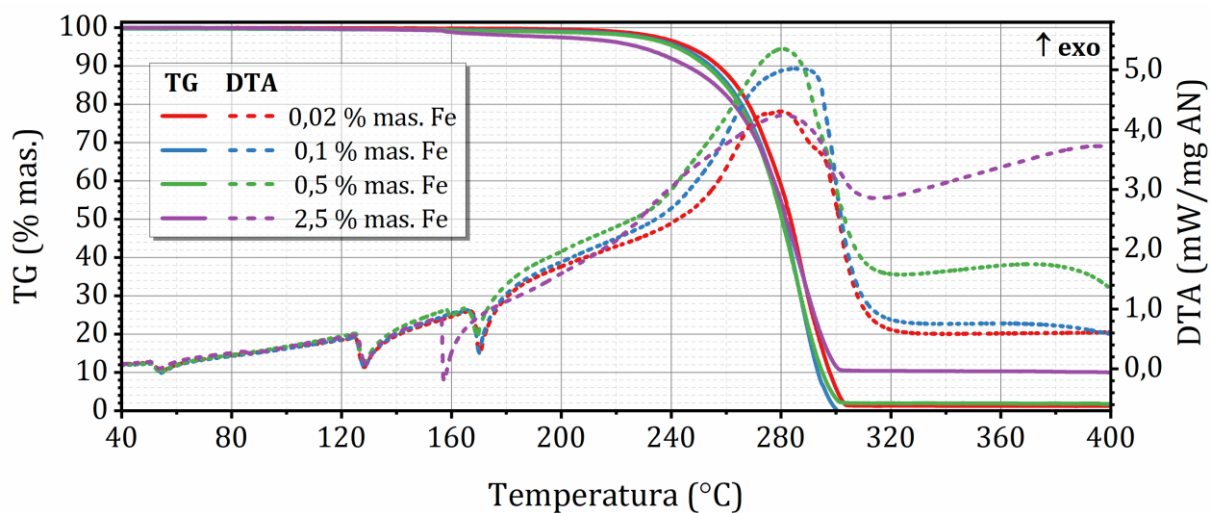
**Rysunek A35.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN-CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>. A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.



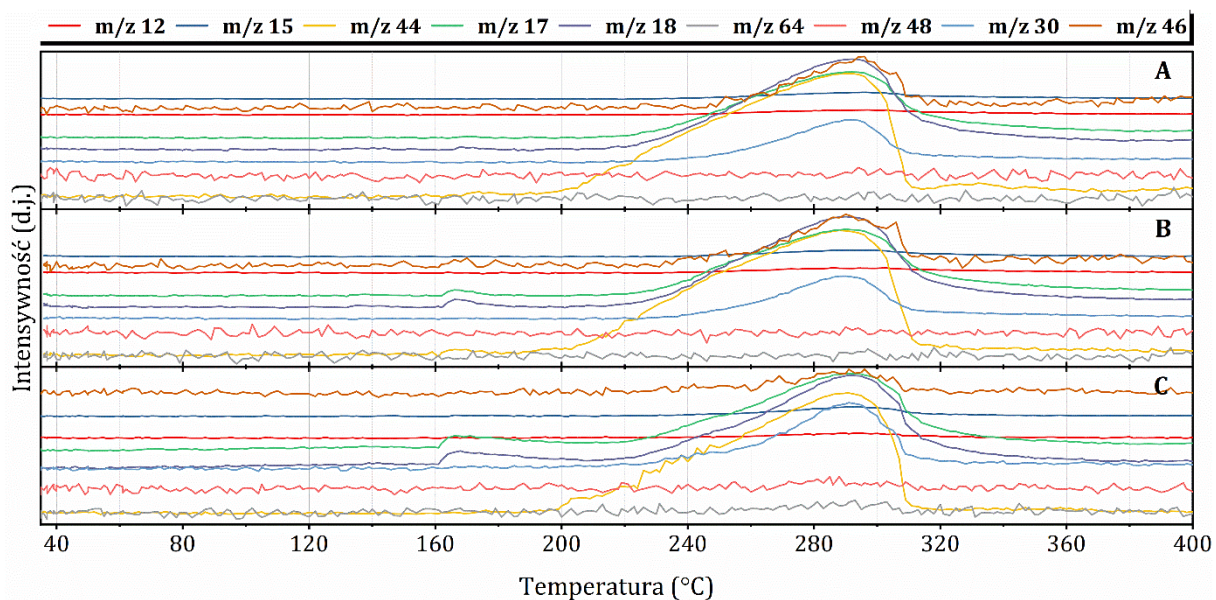
**Rysunek A36.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



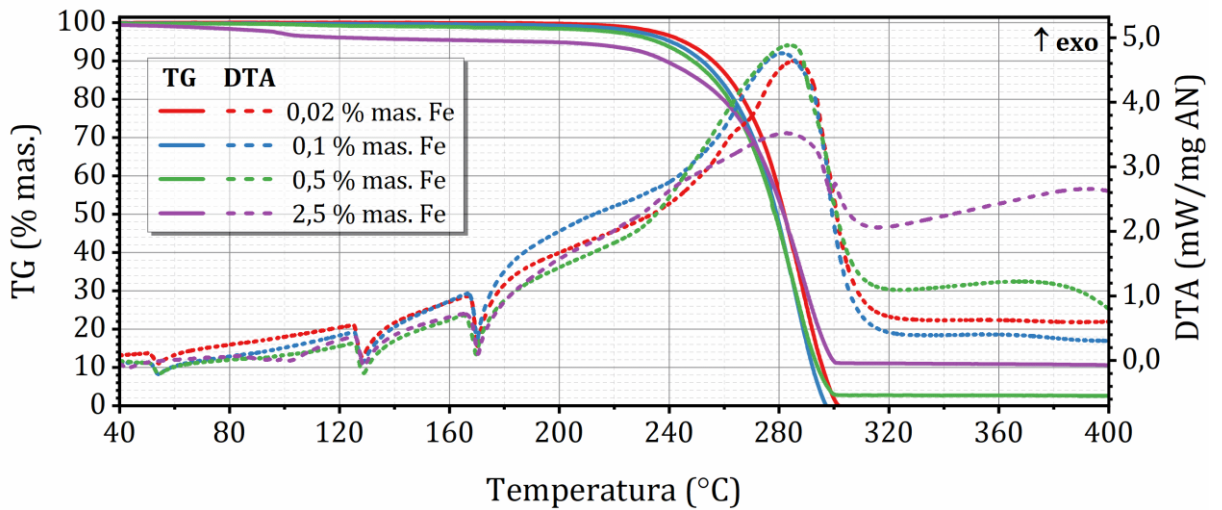
**Rysunek A37.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.



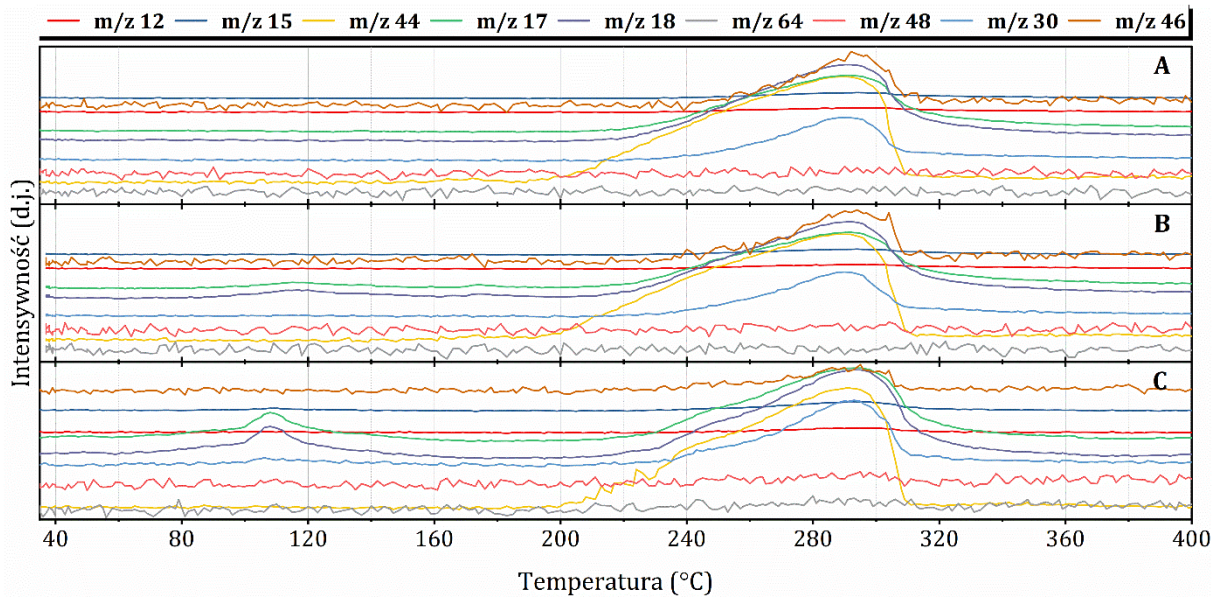
**Rysunek A38.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .



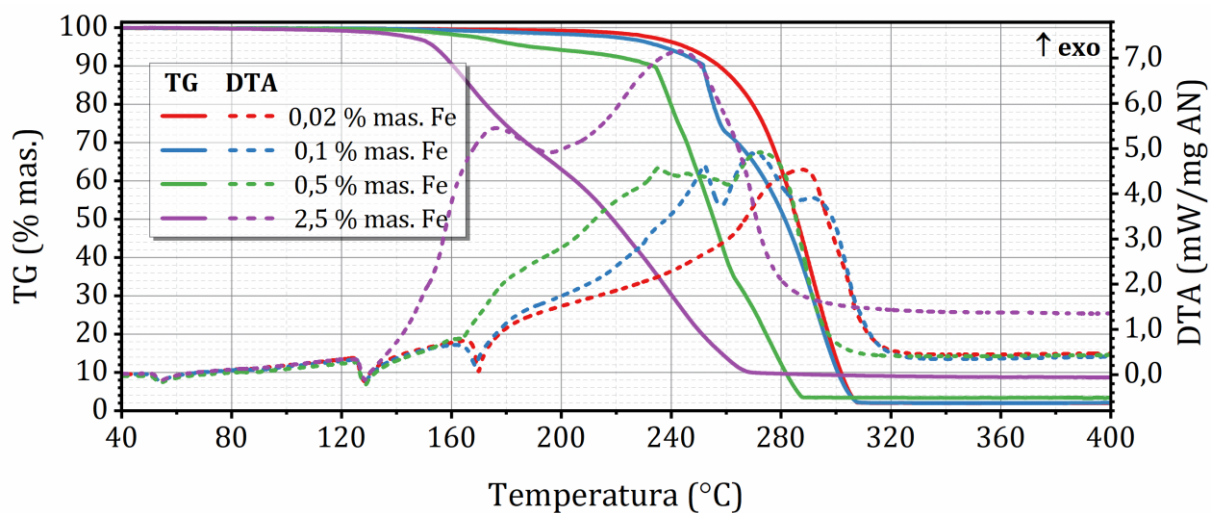
**Rysunek A39.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.



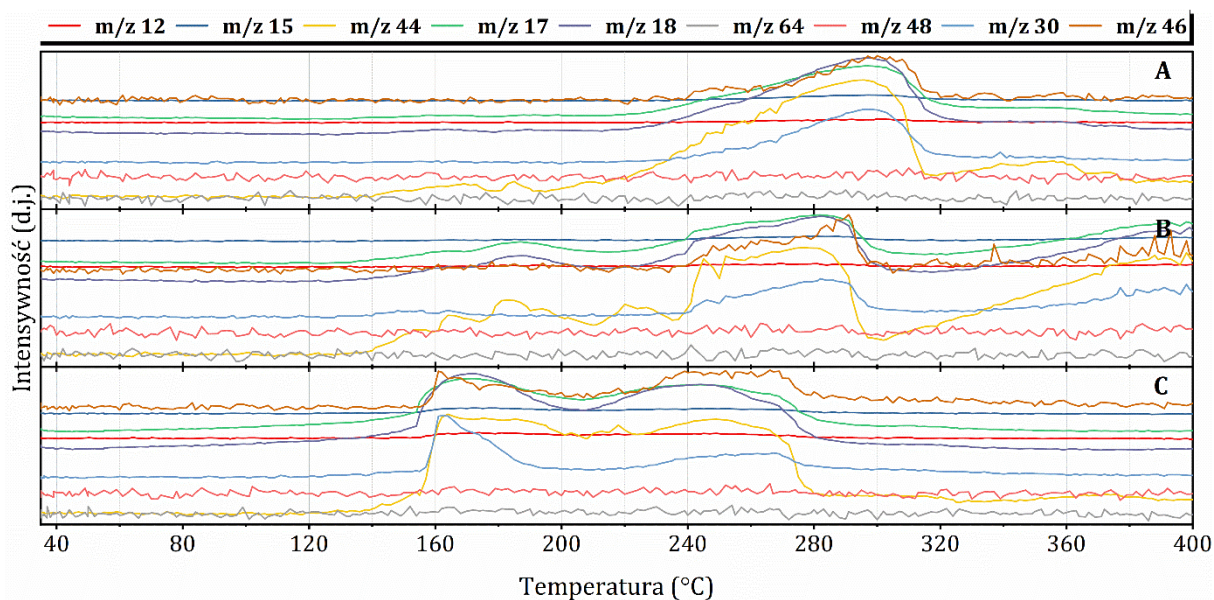
Rysunek A40. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-FeSO<sub>4</sub>.



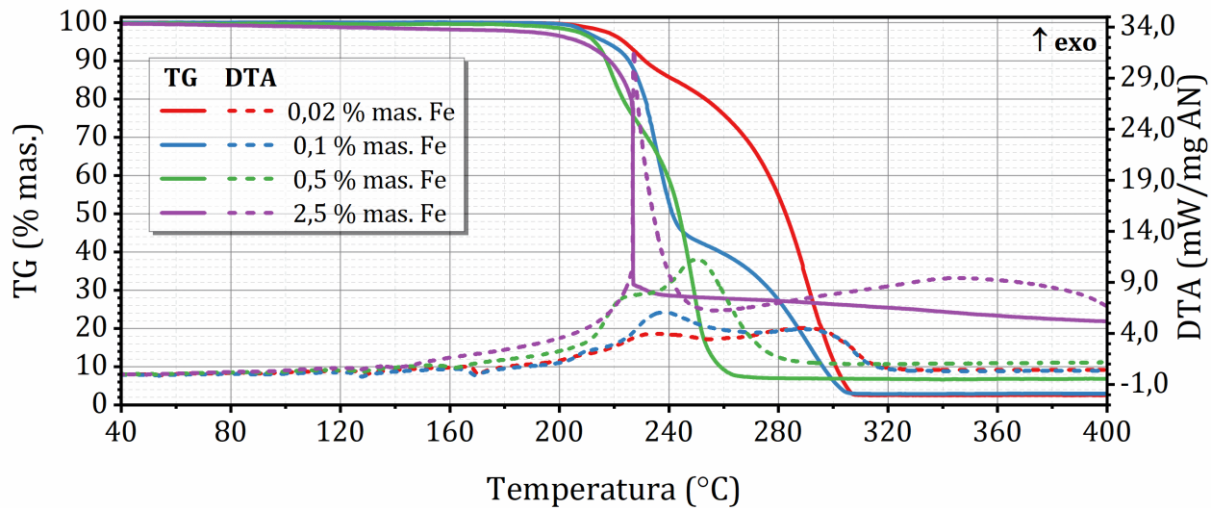
Rysunek A41. MS rozkładu termicznego mieszanin AN-FeSO<sub>4</sub>. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.



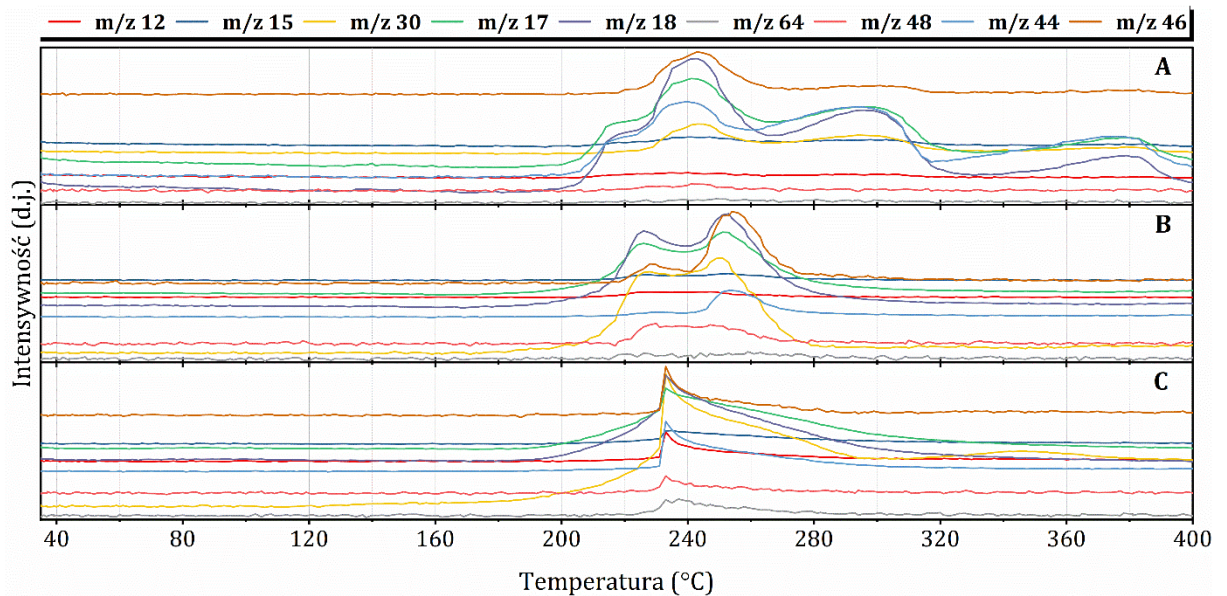
**Rysunek A42.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-DTPA.



**Rysunek A43.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-DTPA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.

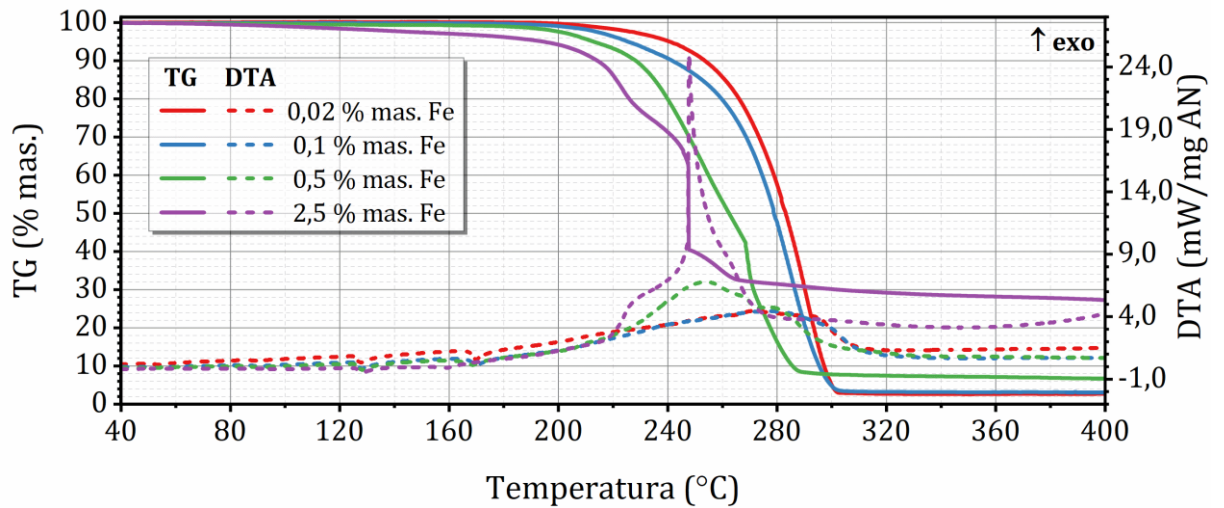


Rysunek A44. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-HBED.

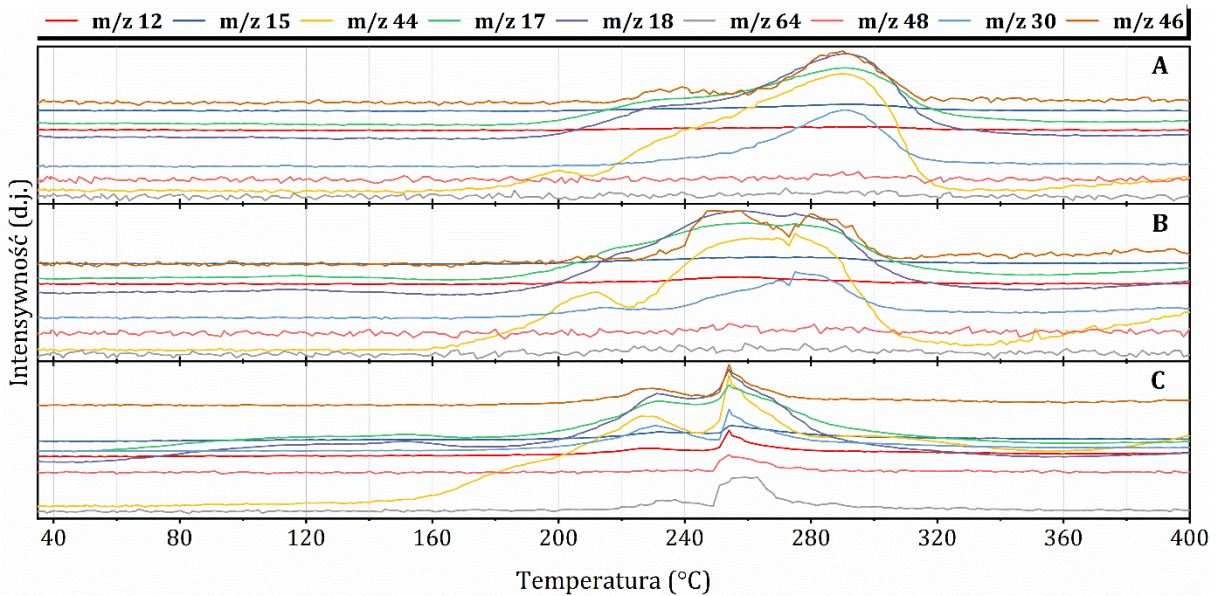


Rysunek A45. MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-HBED. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.

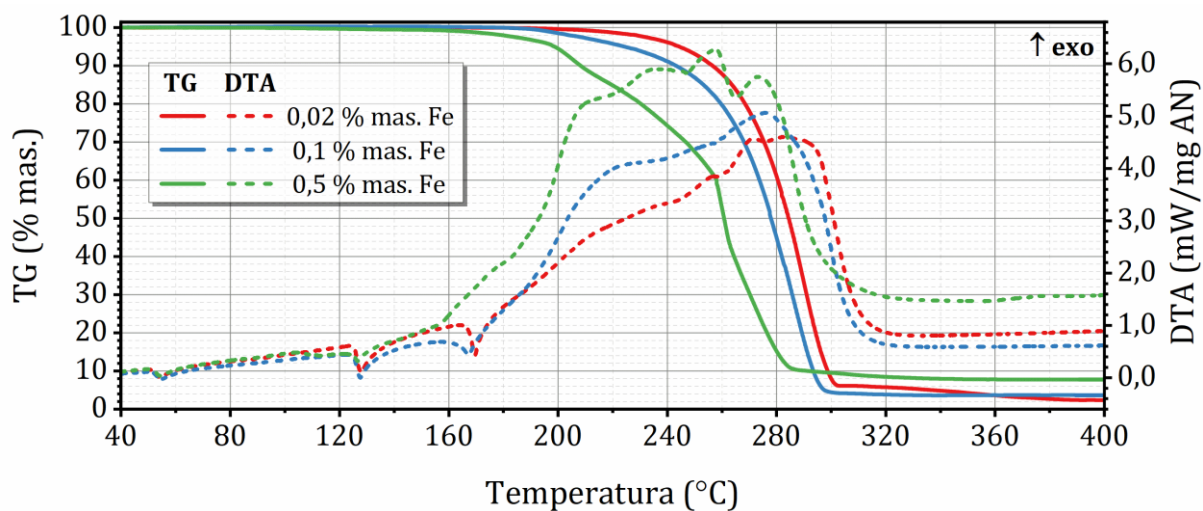




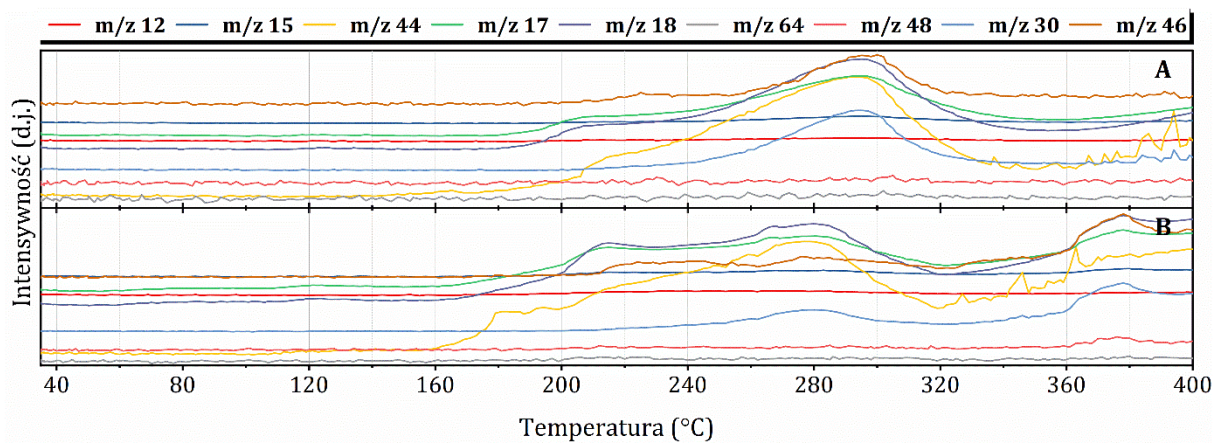
**Rysunek A46.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA.



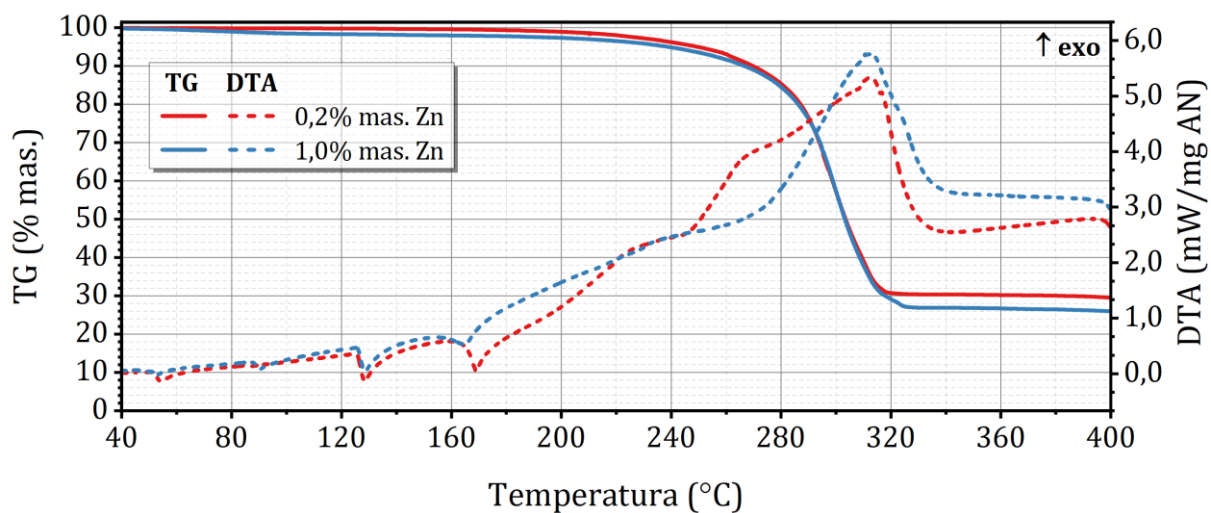
**Rysunek A47.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.



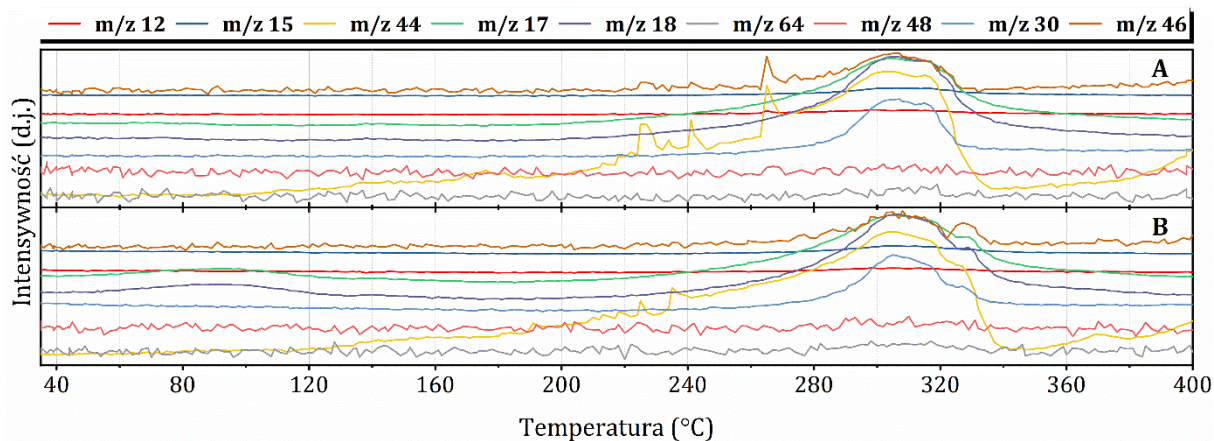
**Rysunek A48.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA.



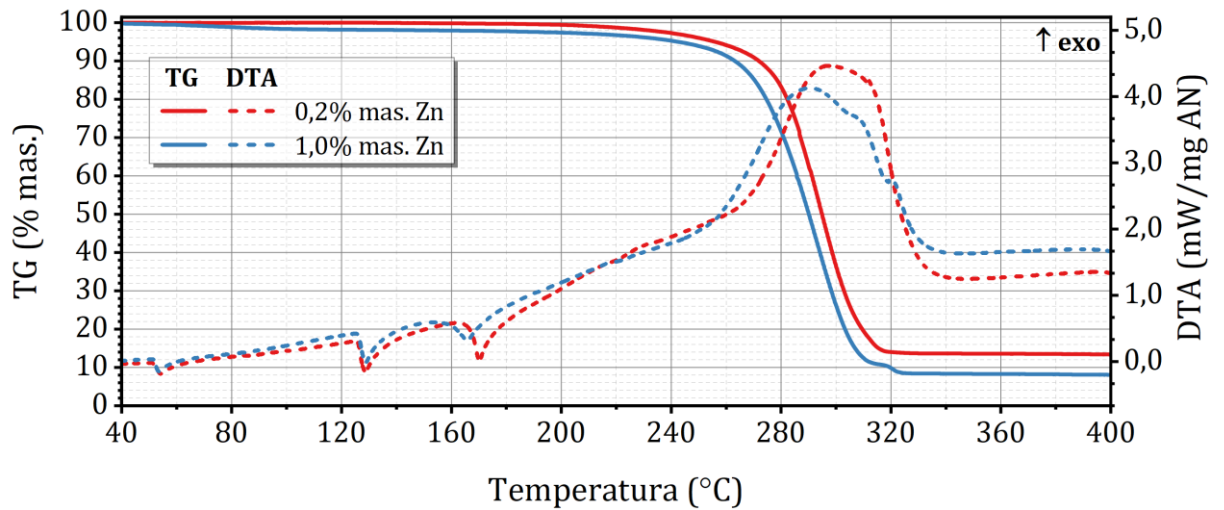
**Rysunek A49.** MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe.



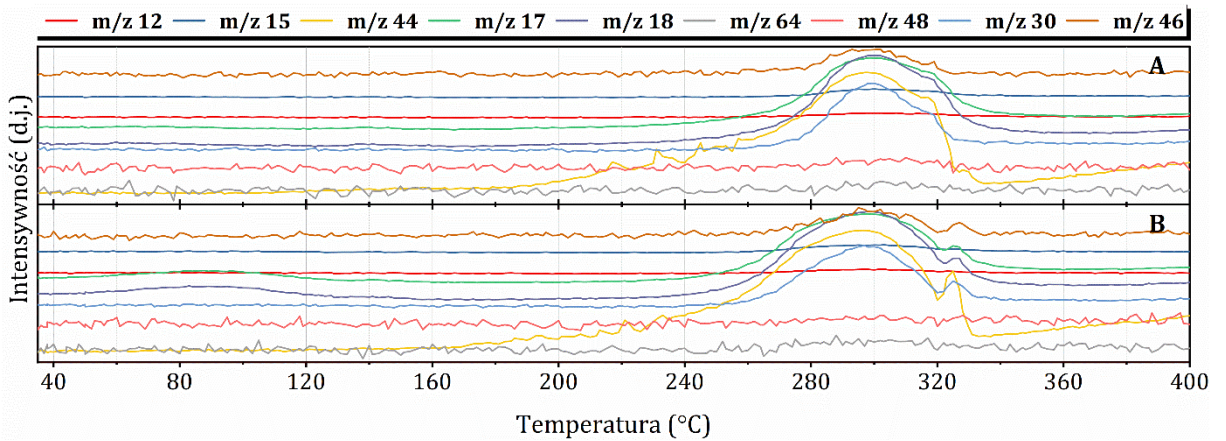
Rysunek A50. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



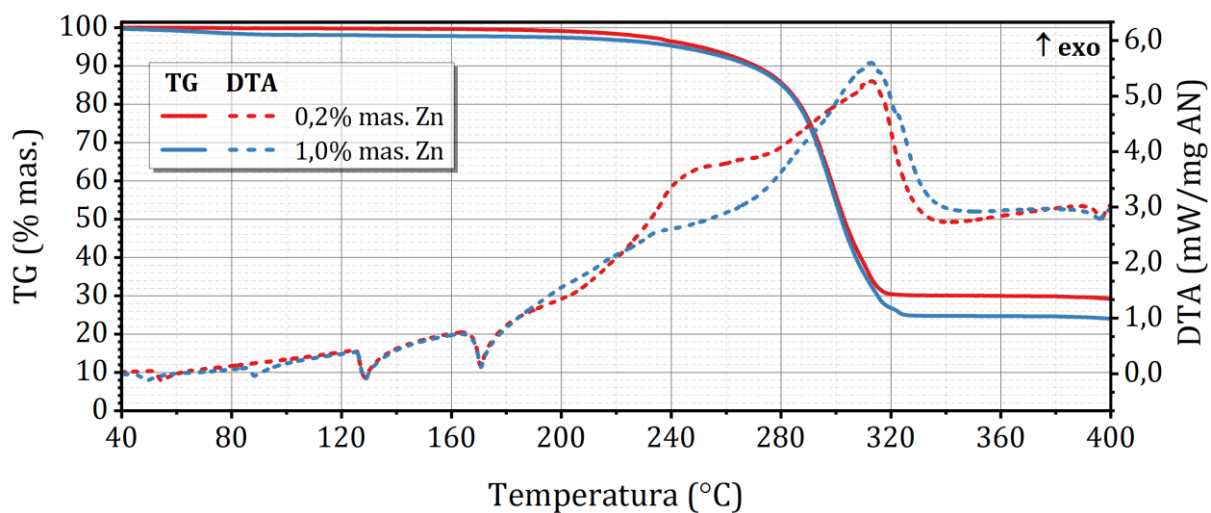
Rysunek A51. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.



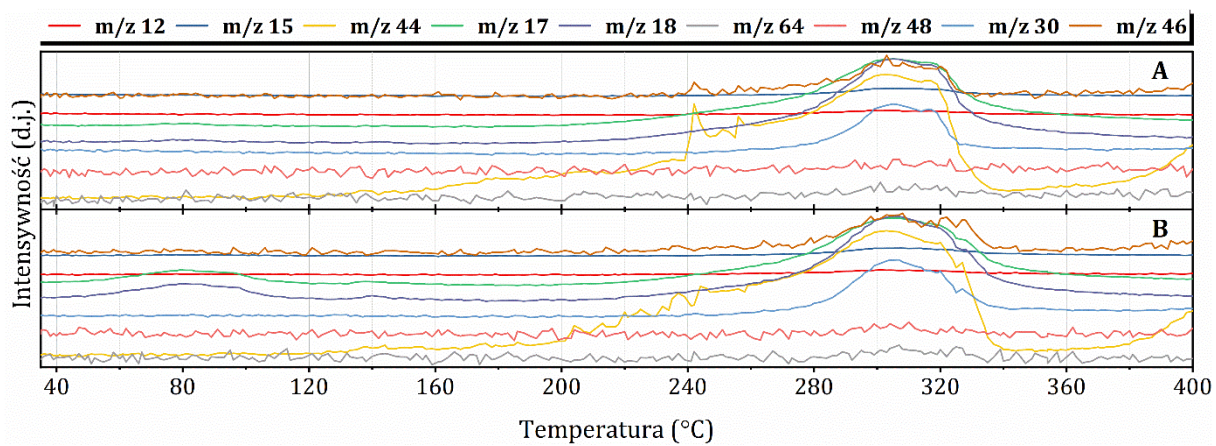
Rysunek A52. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $Zn(NO_3)_2$ .



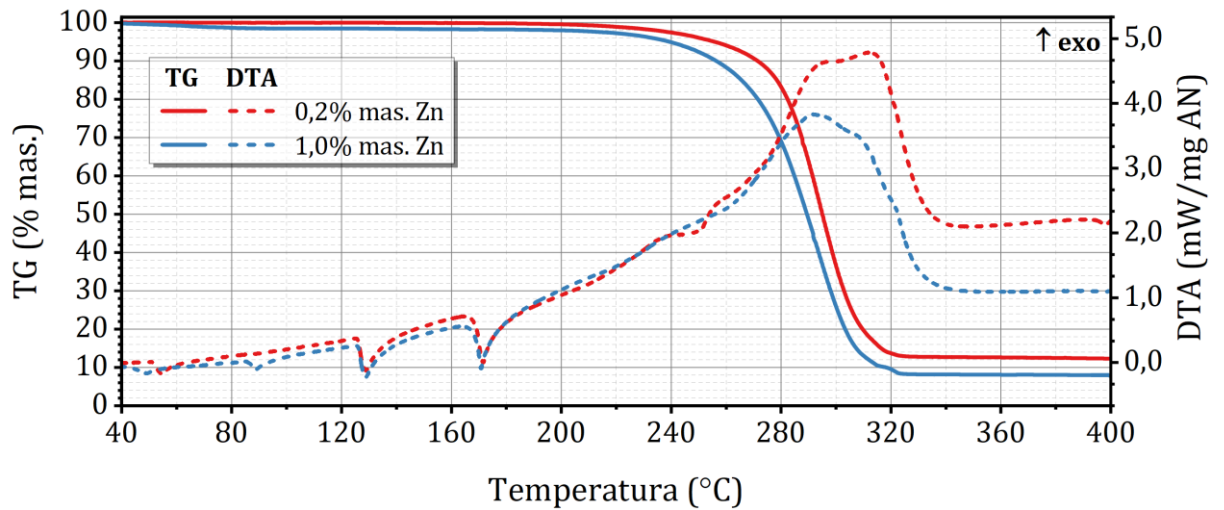
Rysunek A53. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $Zn(NO_3)_2$ . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.



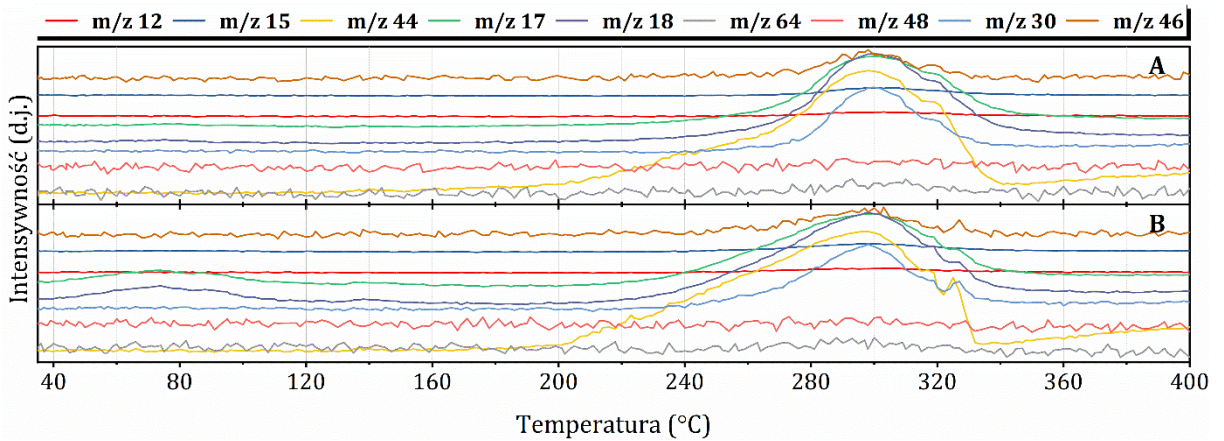
Rysunek A54. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $ZnSO_4$ .



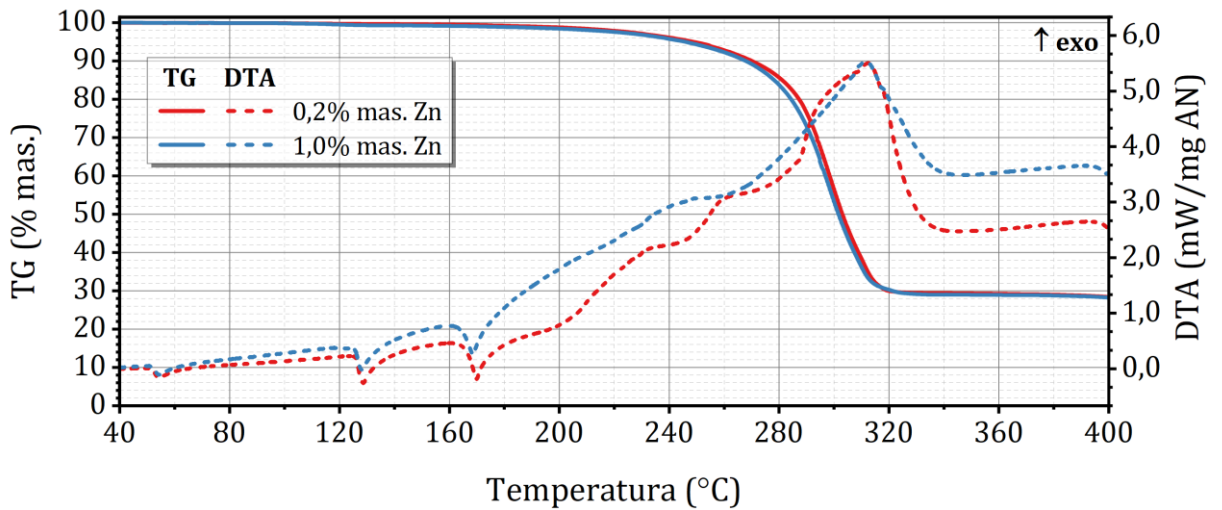
Rysunek A55. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $ZnSO_4$ . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.



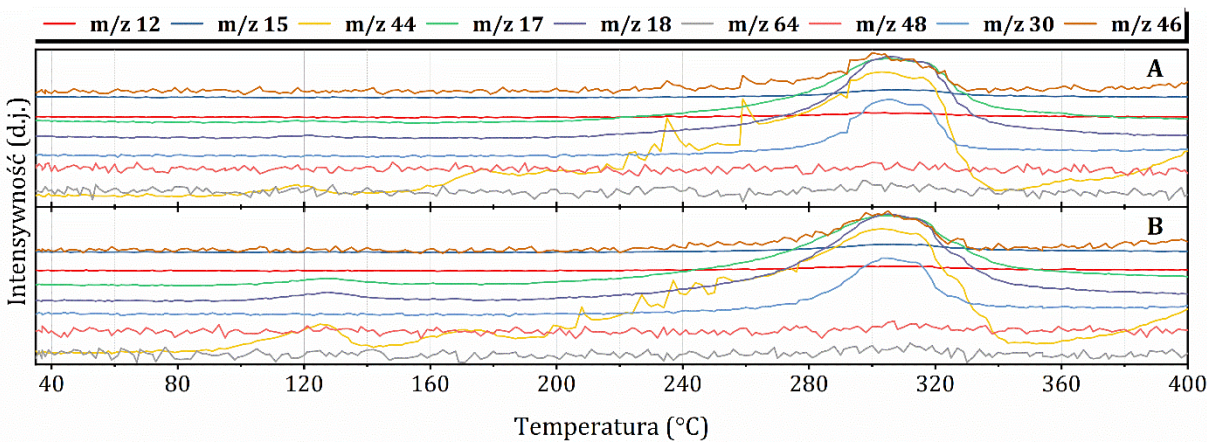
Rysunek A56. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{ZnSO}_4$ .



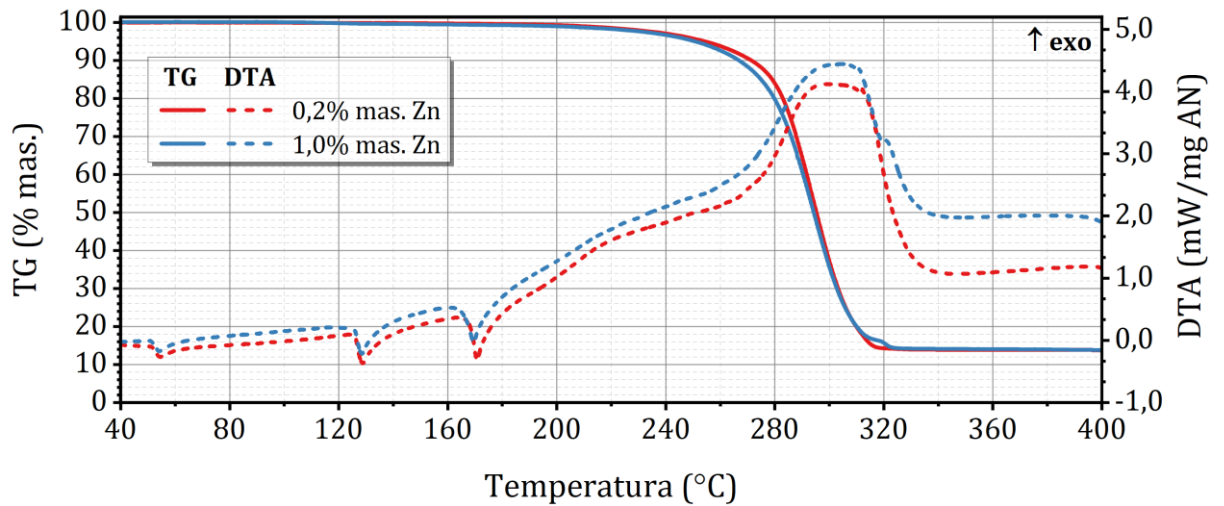
Rysunek A57. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{ZnSO}_4$ . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.



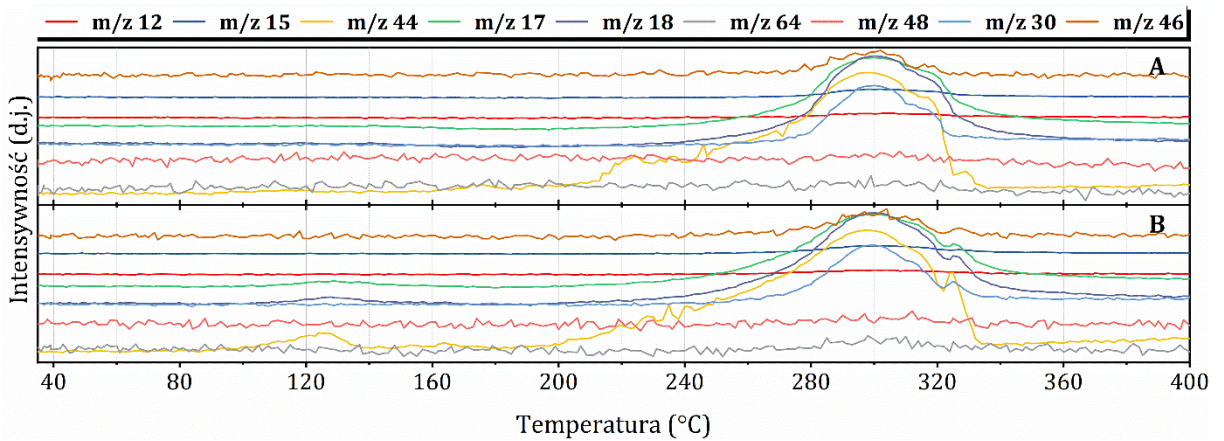
**Rysunek A58.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ .



**Rysunek A59.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ .  
A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.

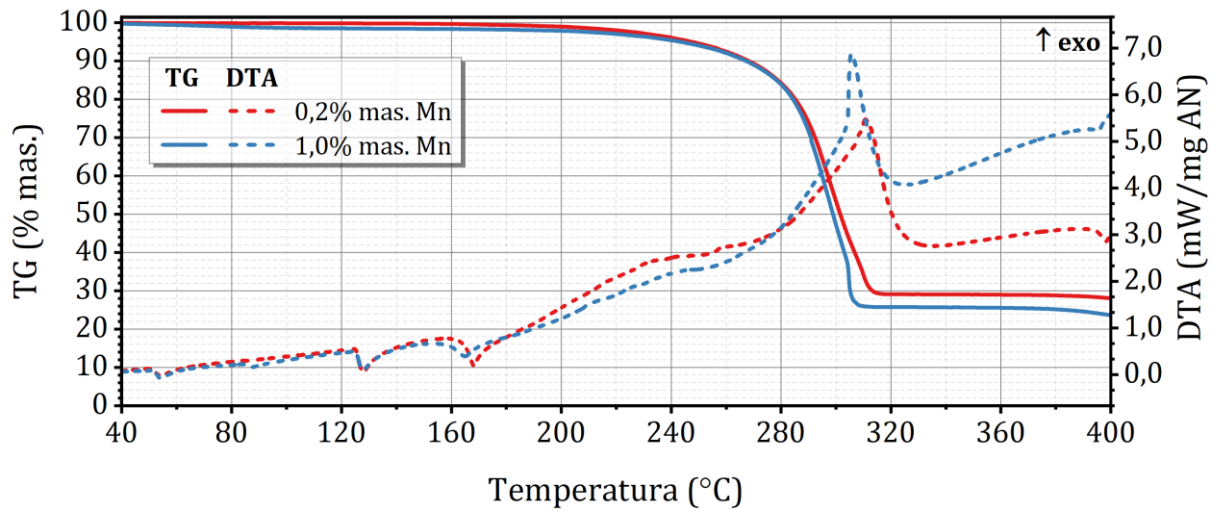


**Rysunek A60.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ .

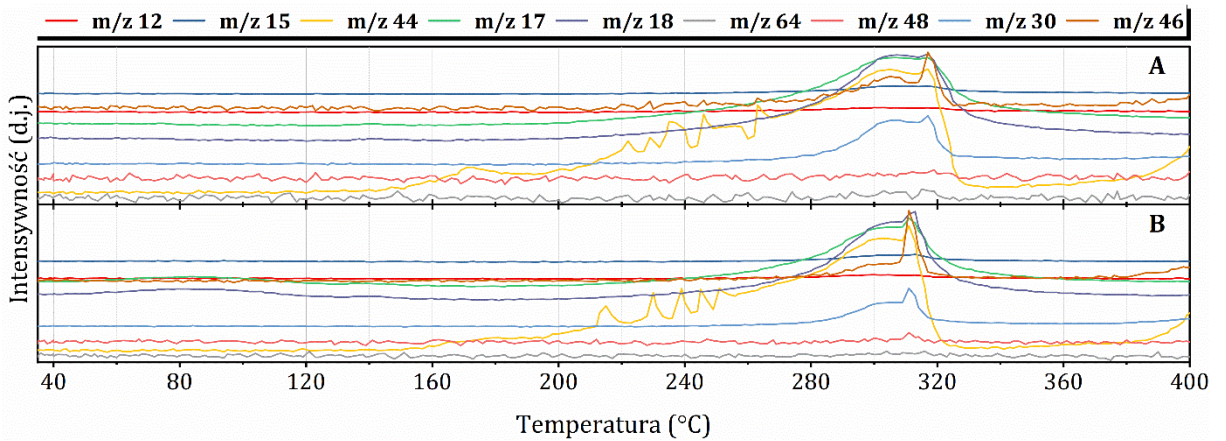


**Rysunek A61.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.

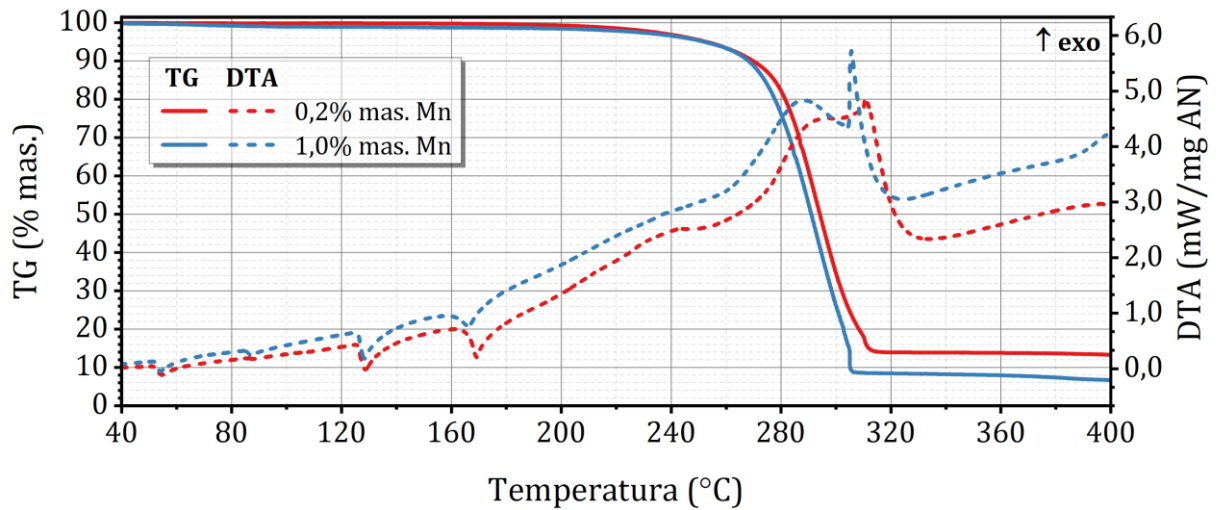




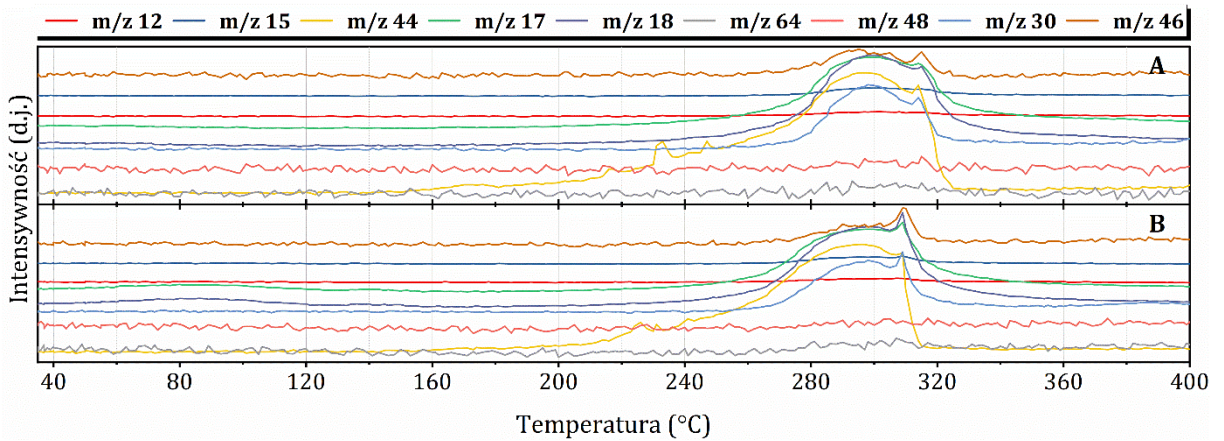
Rysunek A62. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .



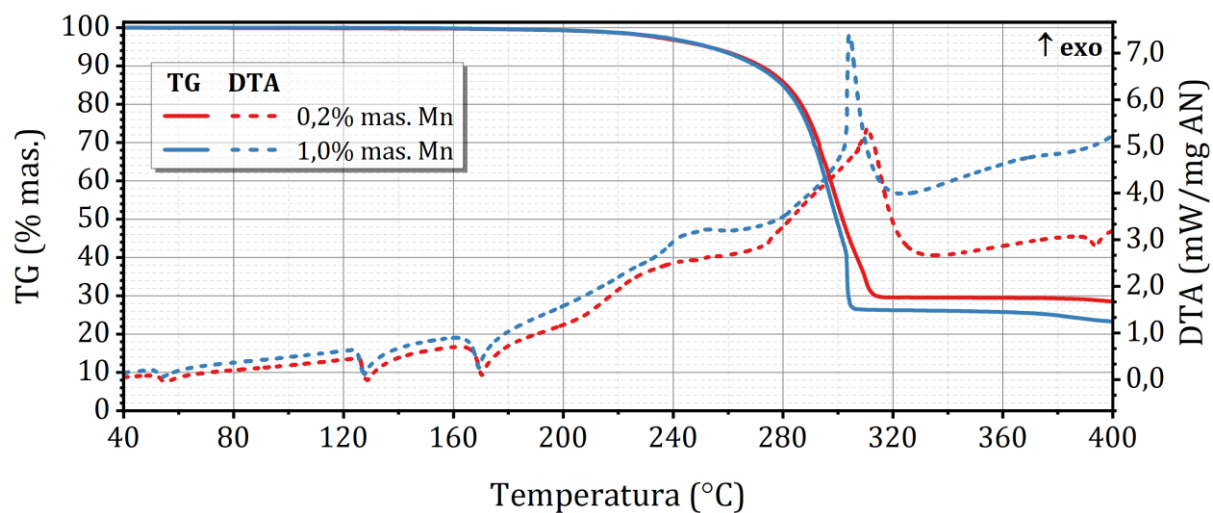
Rysunek A63. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.



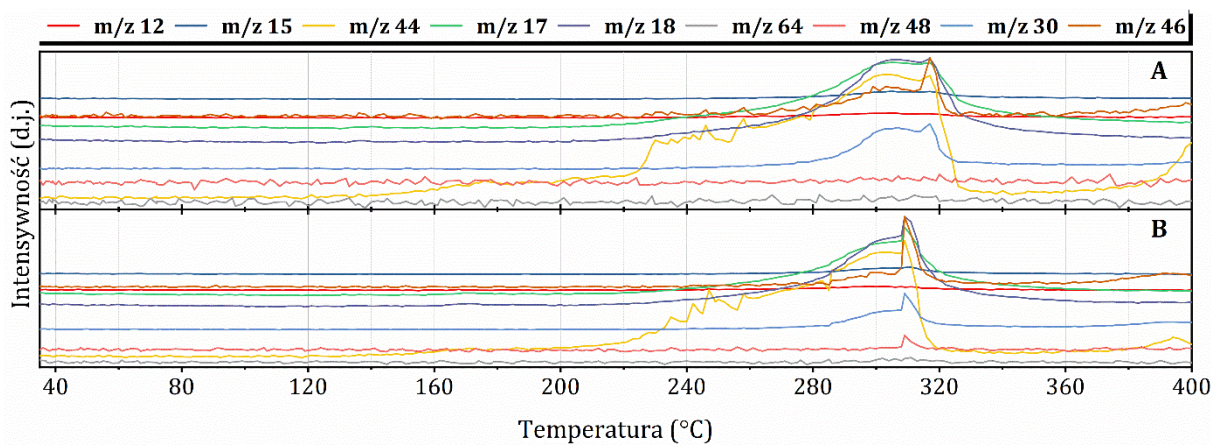
**Rysunek A64.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .



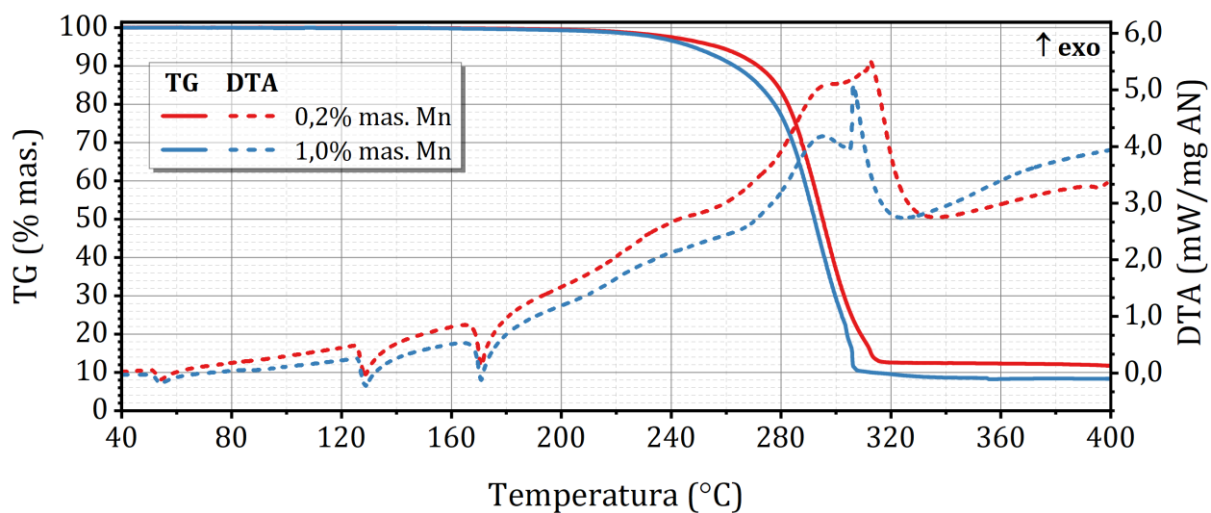
**Rysunek A65.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.



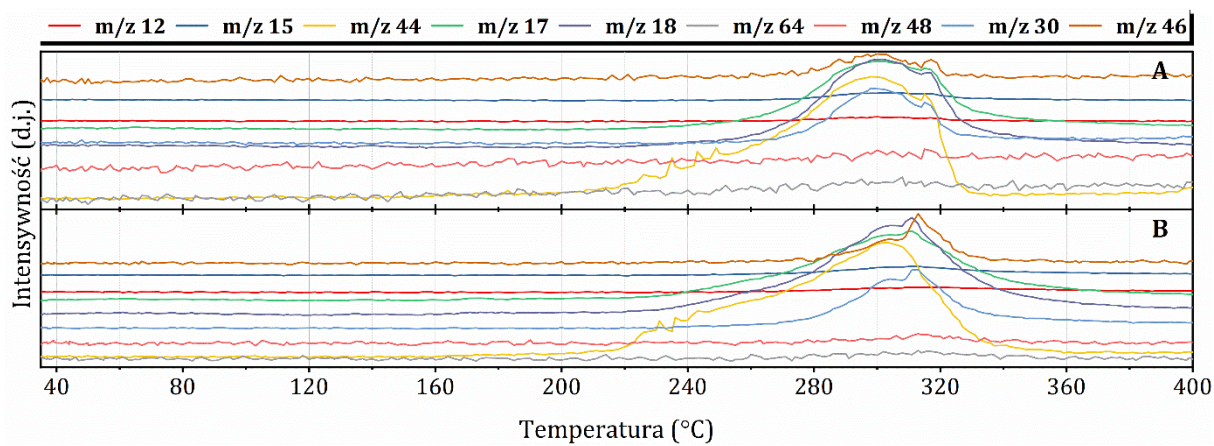
Rysunek A66. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{MnSO}_4$ .



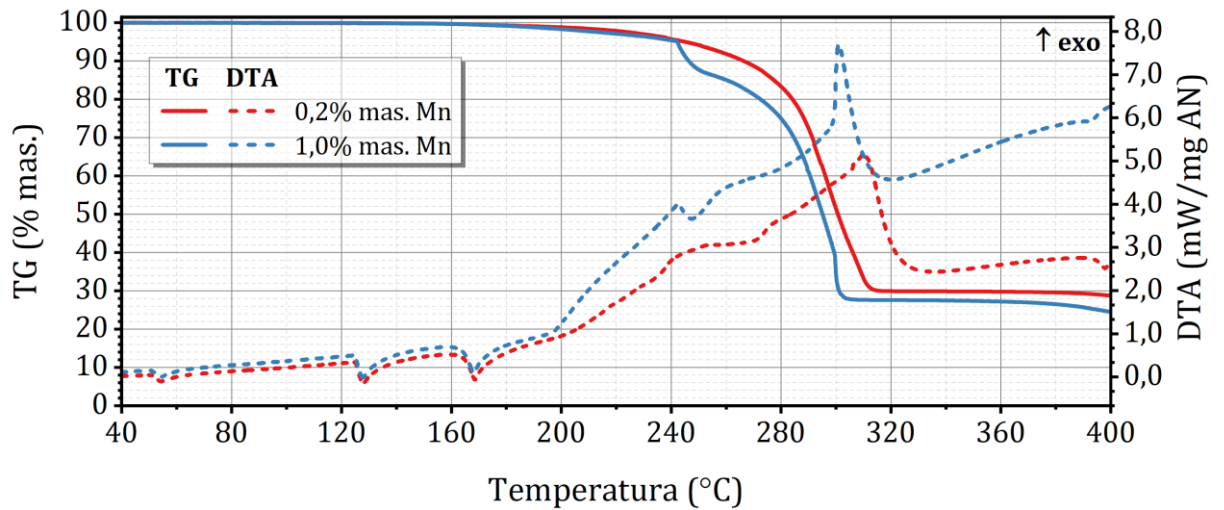
Rysunek A67. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{MnSO}_4$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.



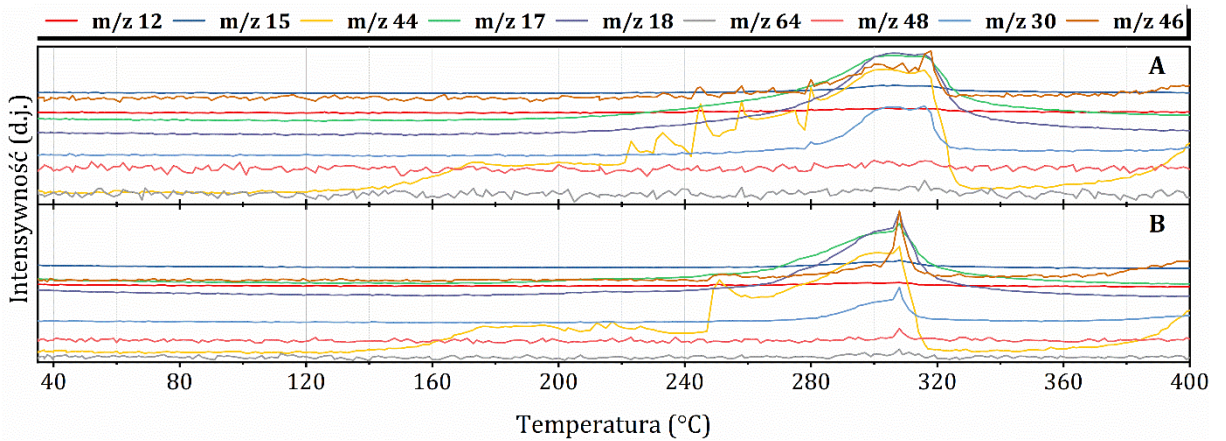
Rysunek A68. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{MnSO}_4$ .



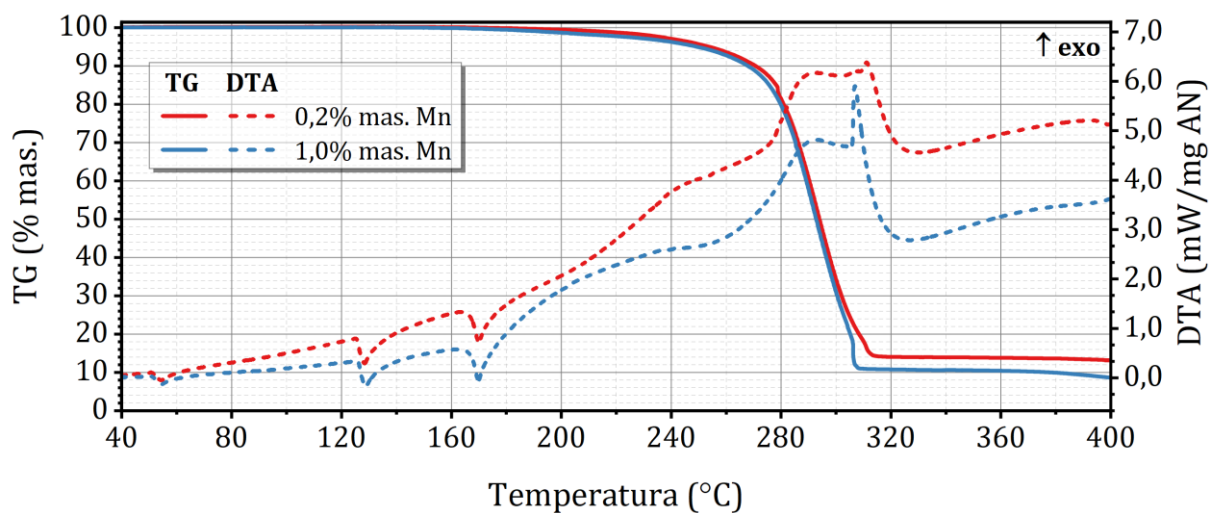
Rysunek A69. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{MnSO}_4$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.



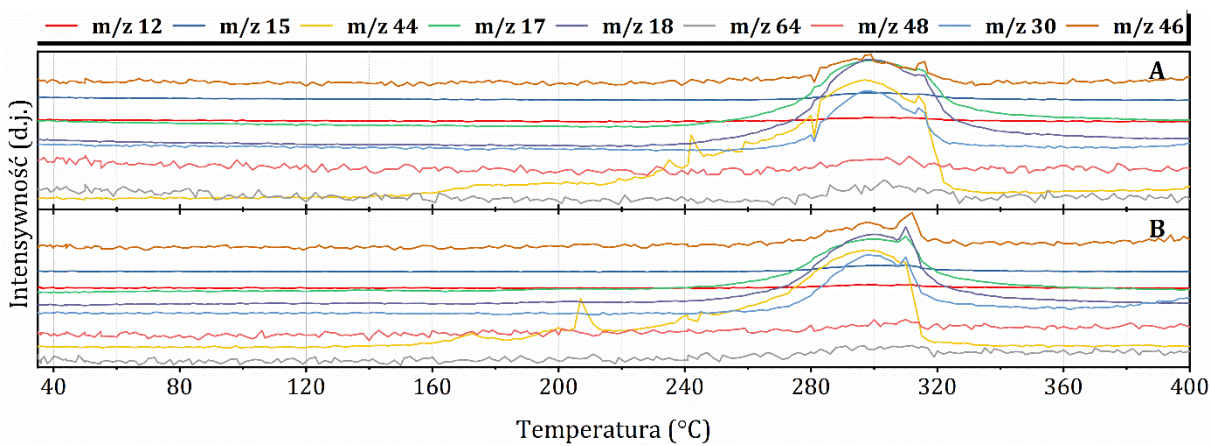
Rysunek A70. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{MnCO}_3$ .



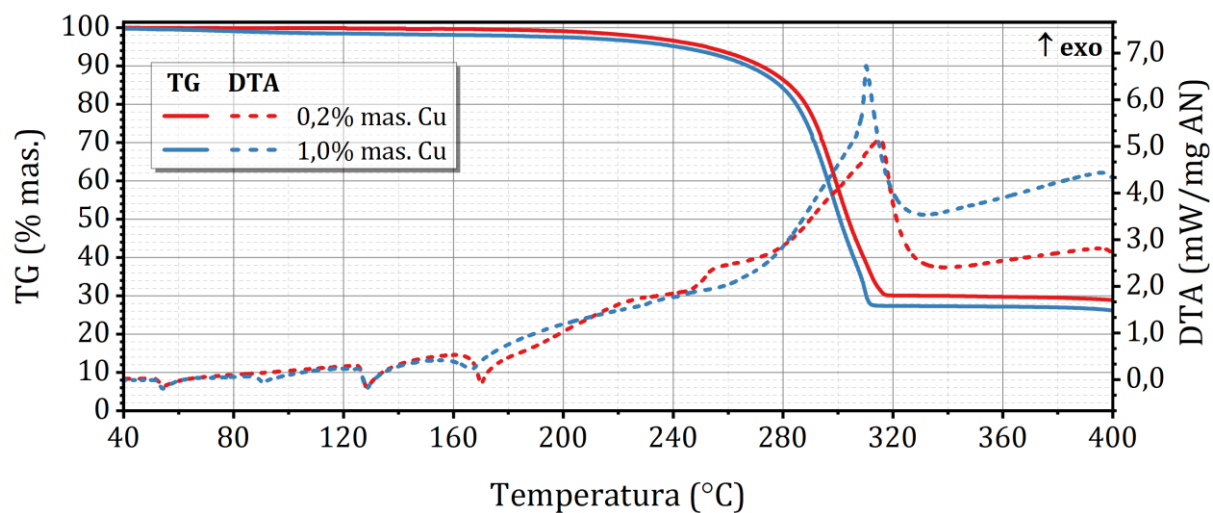
Rysunek A71. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{MnCO}_3$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.



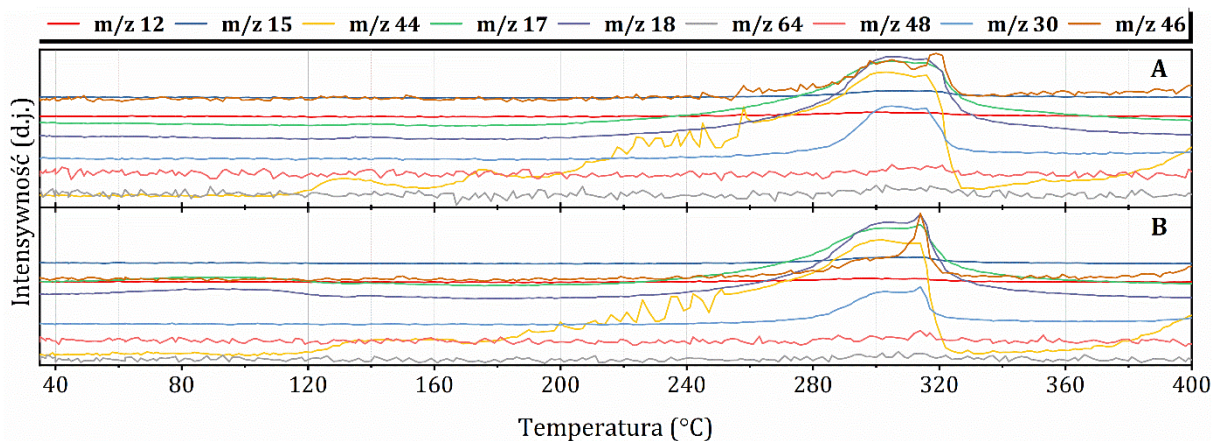
Rysunek A72. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{MnCO}_3$ .



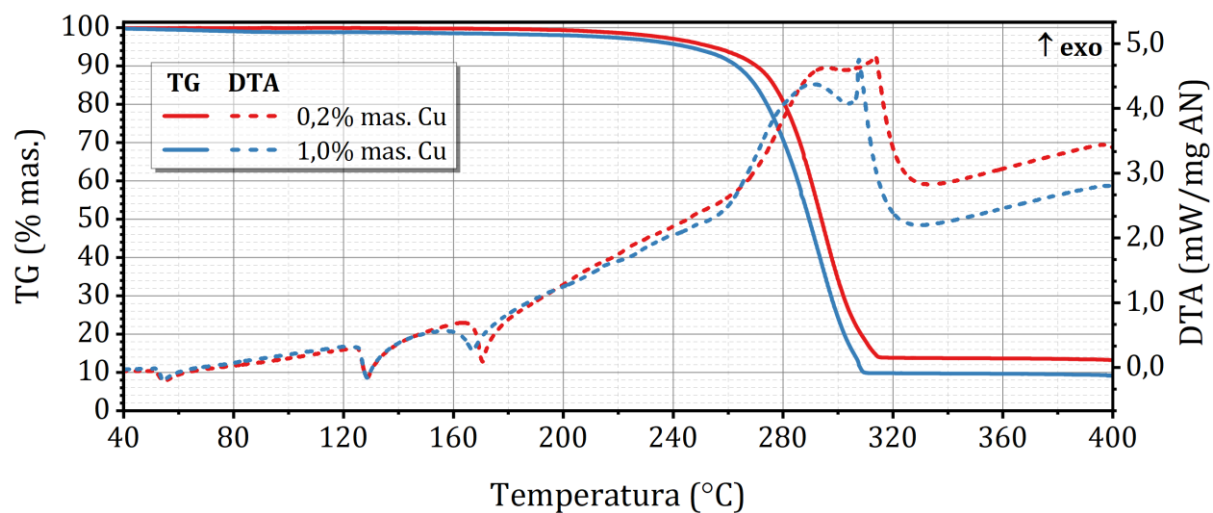
Rysunek A73. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{MnCO}_3$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.



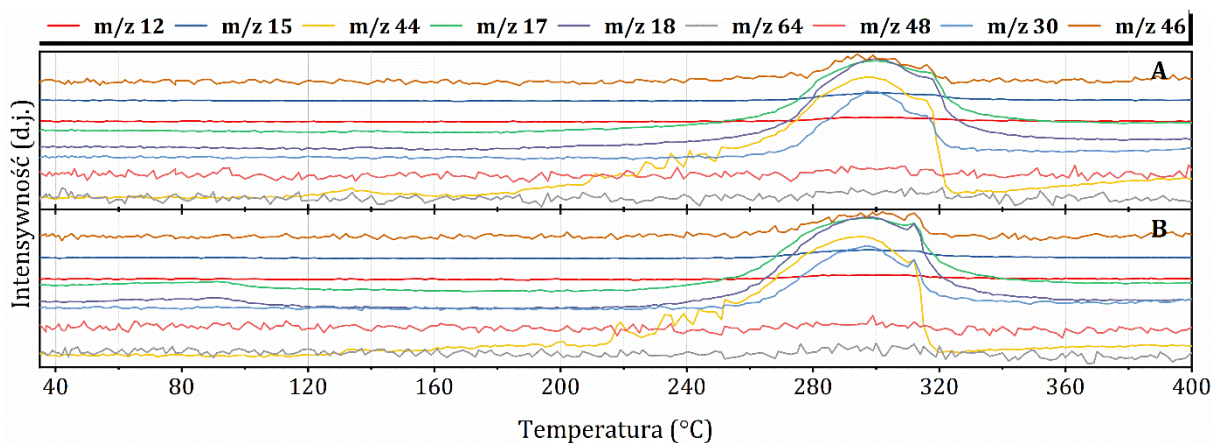
Rysunek A74. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .



Rysunek A75. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.

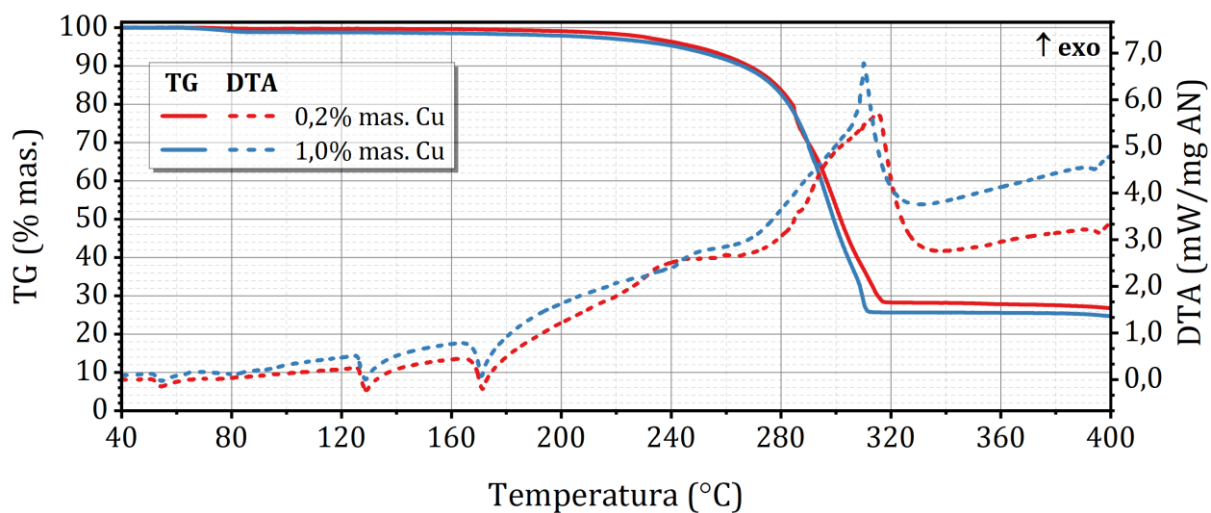


Rysunek A76. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

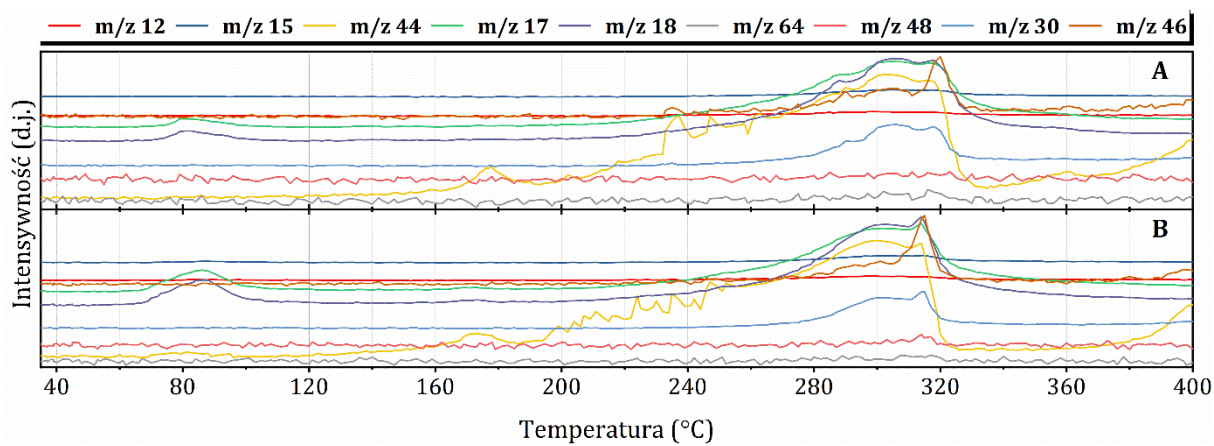


Rysunek A77. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.

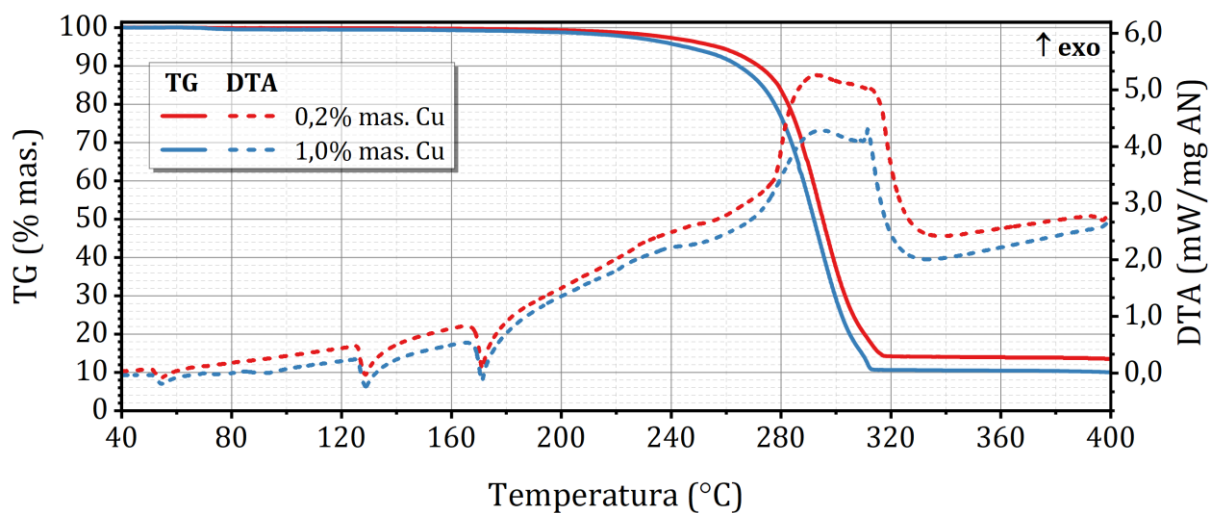




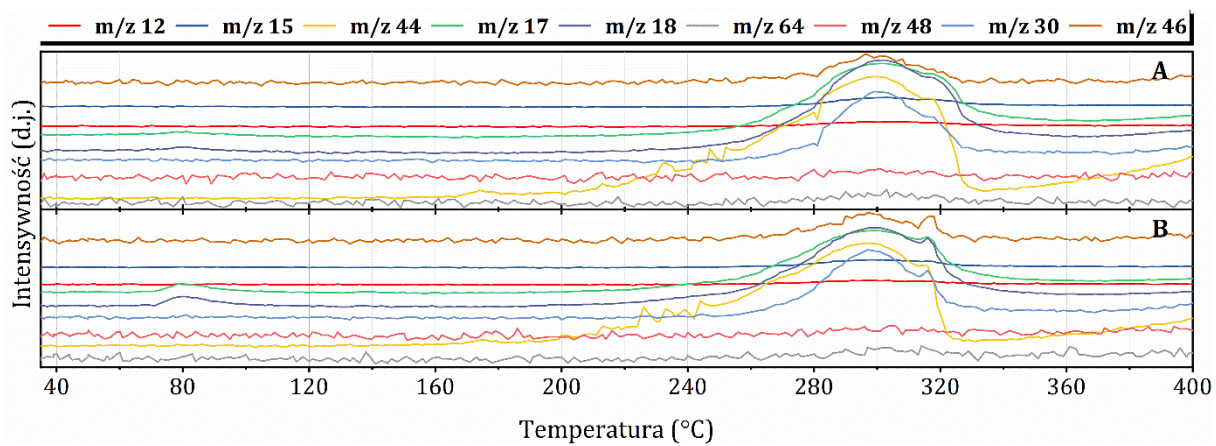
Rysunek A78. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{CuSO}_4$ .



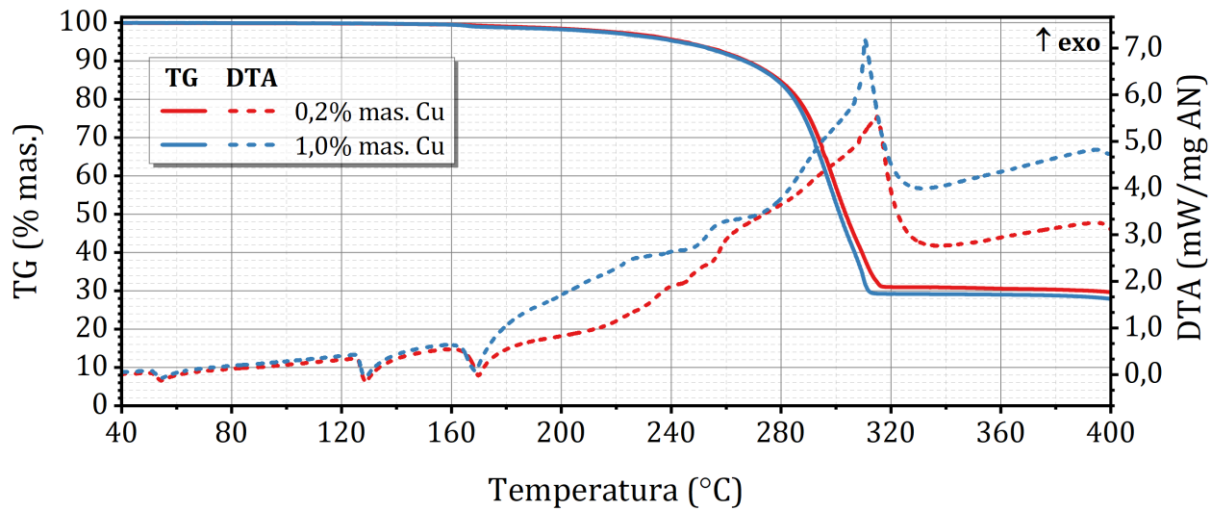
Rysunek A79. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{CuSO}_4$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.



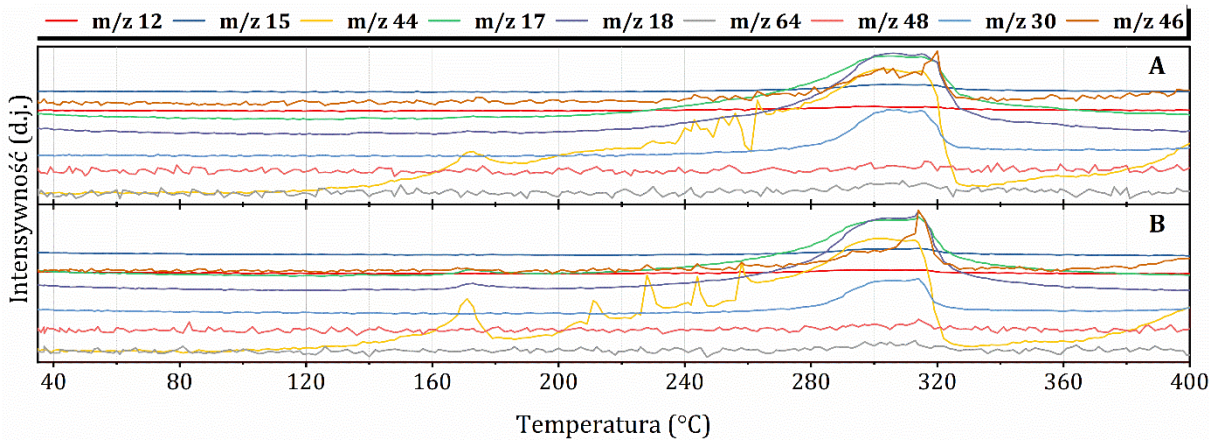
Rysunek A80. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{CuSO}_4$ .



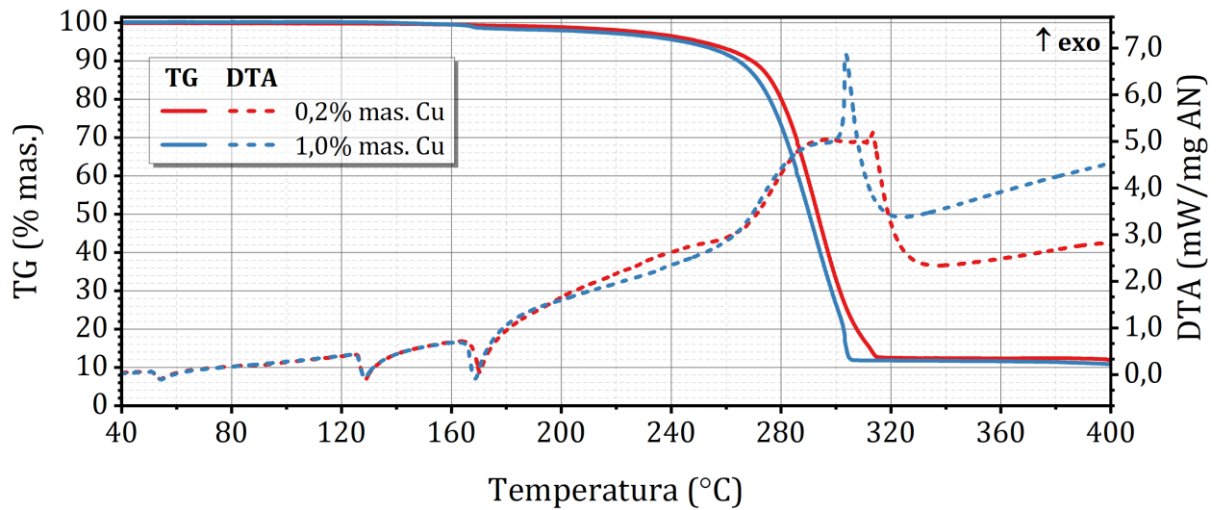
Rysunek A81. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{CuSO}_4$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.



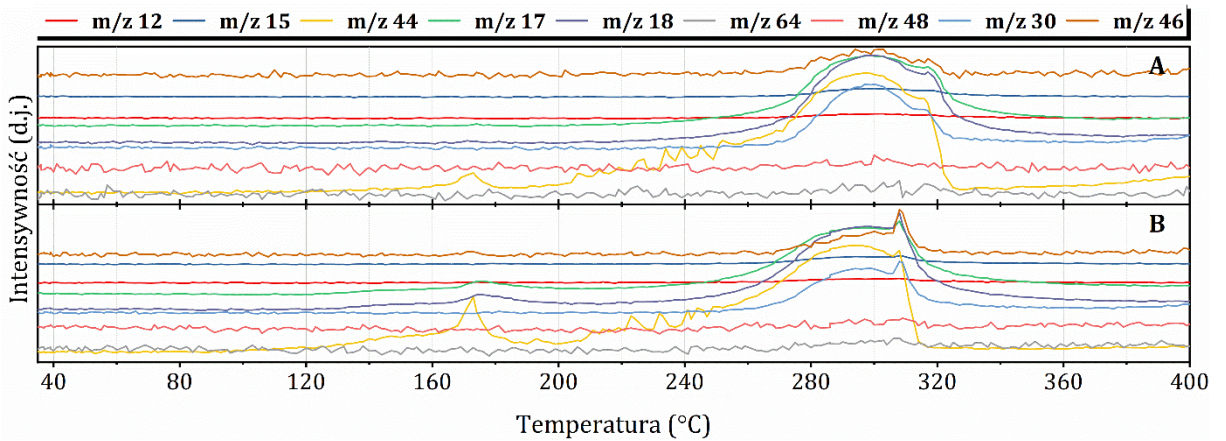
**Rysunek A82.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .



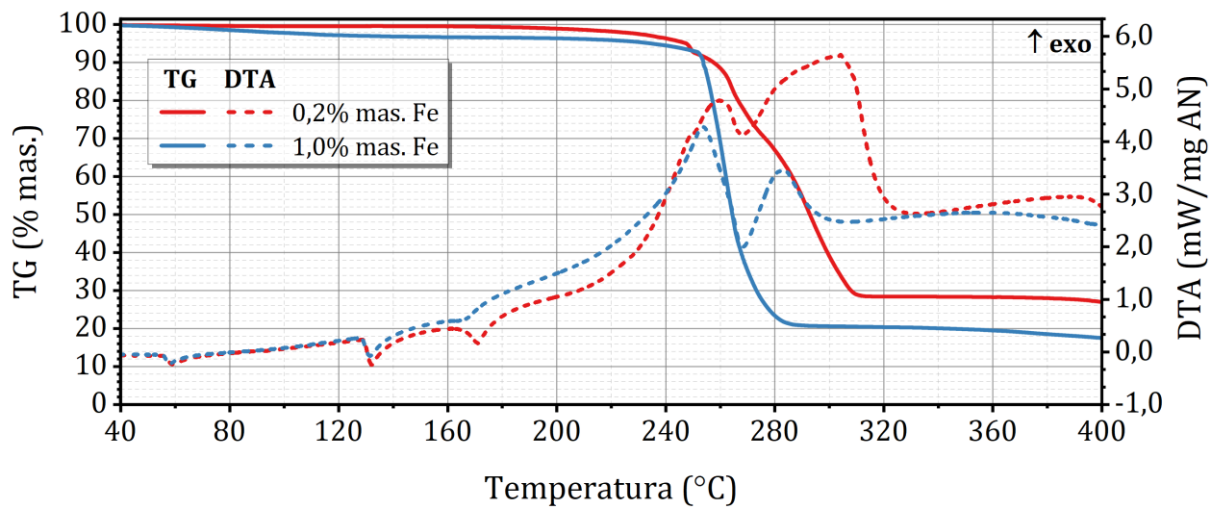
**Rysunek A83.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.



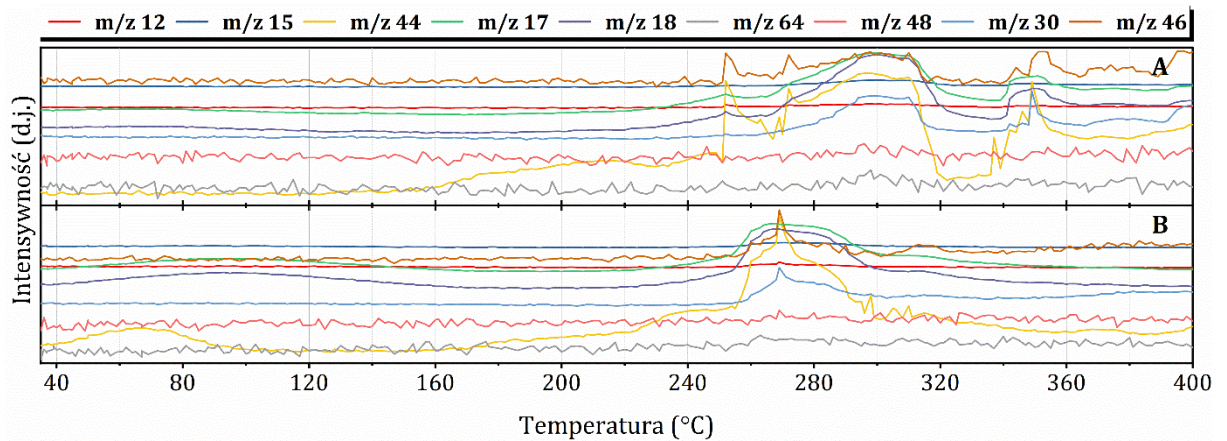
**Rysunek A84.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .



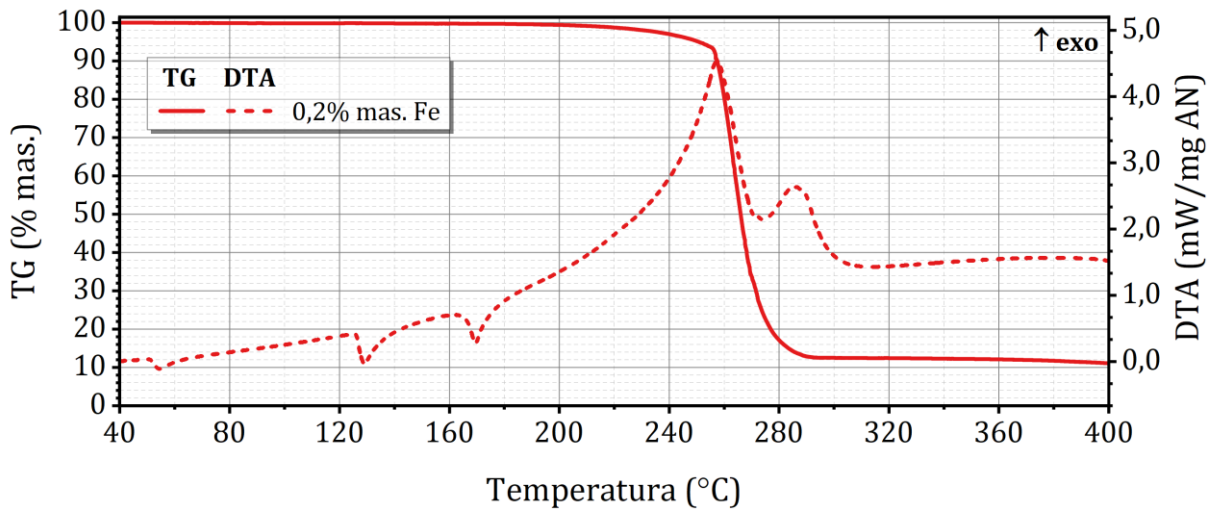
**Rysunek A85.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.



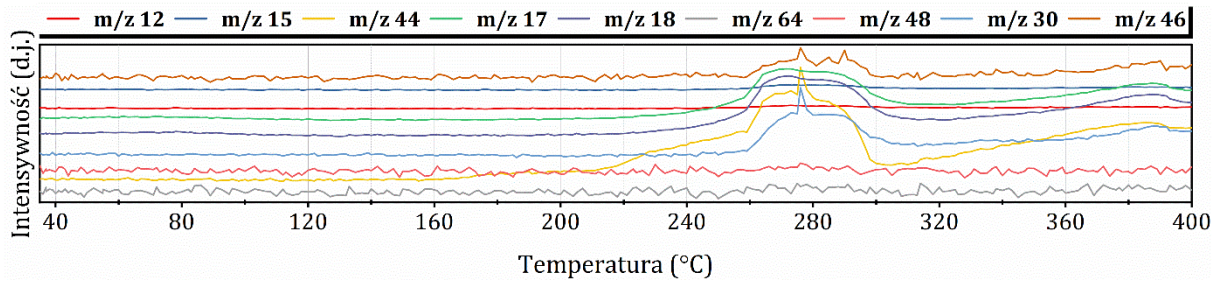
**Rysunek A86.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



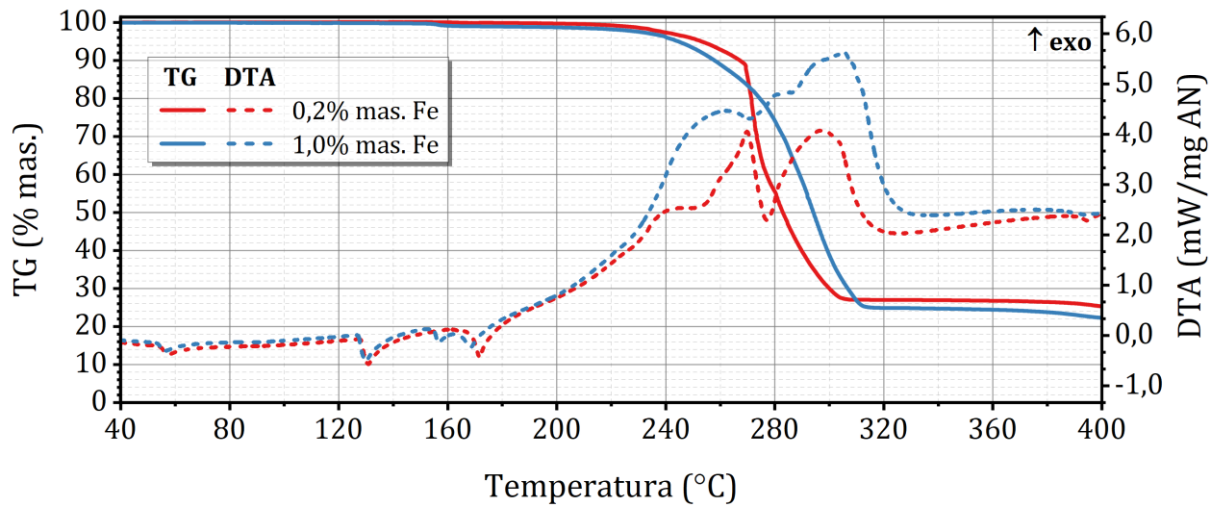
**Rysunek A87.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.



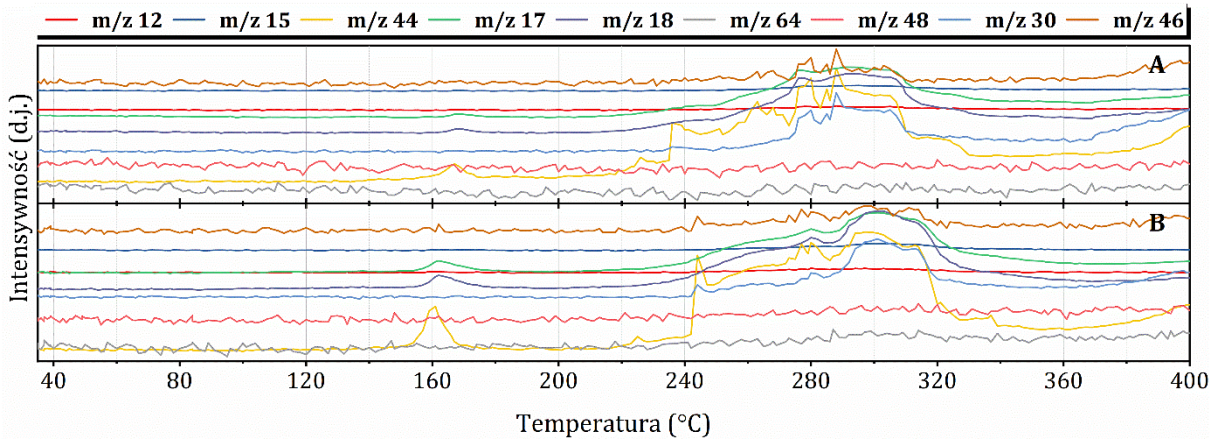
Rysunek A88. TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



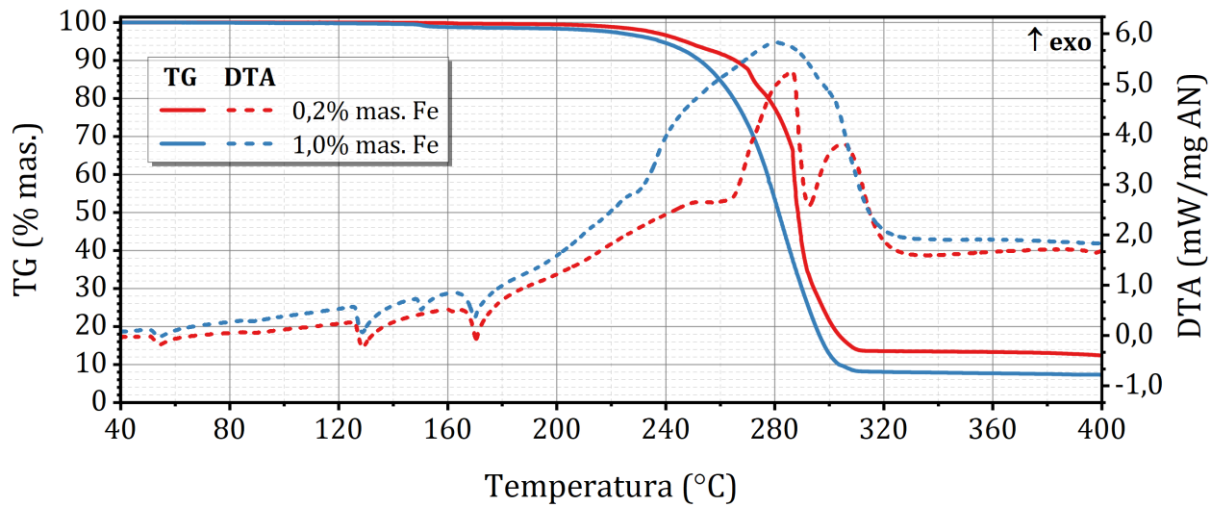
Rysunek A89. MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



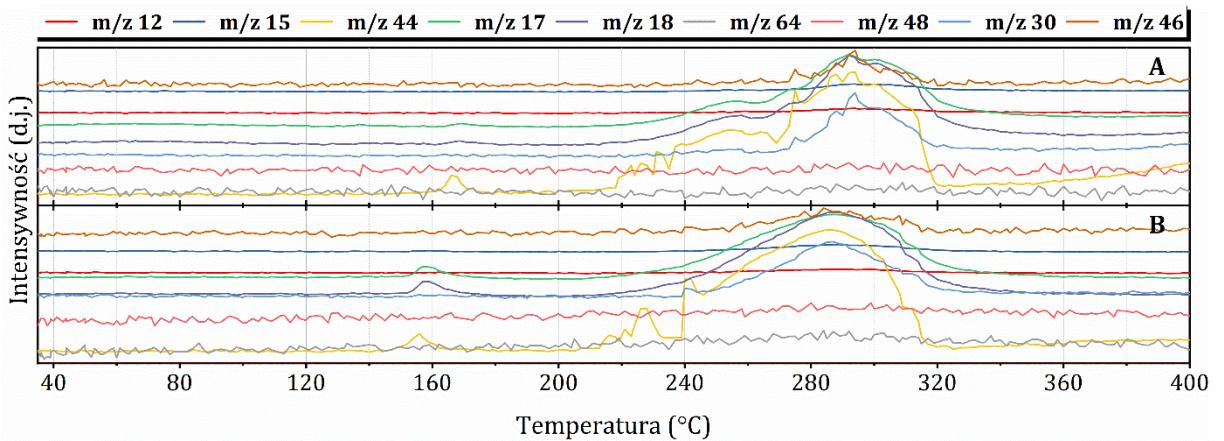
**Rysunek A90.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .



**Rysunek A91.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.

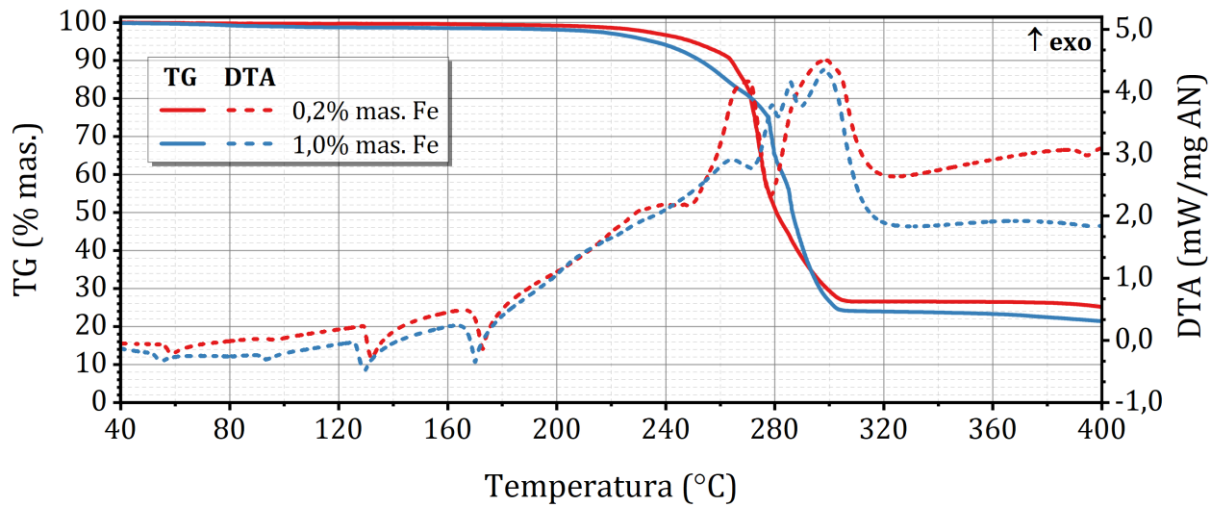


**Rysunek A92.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

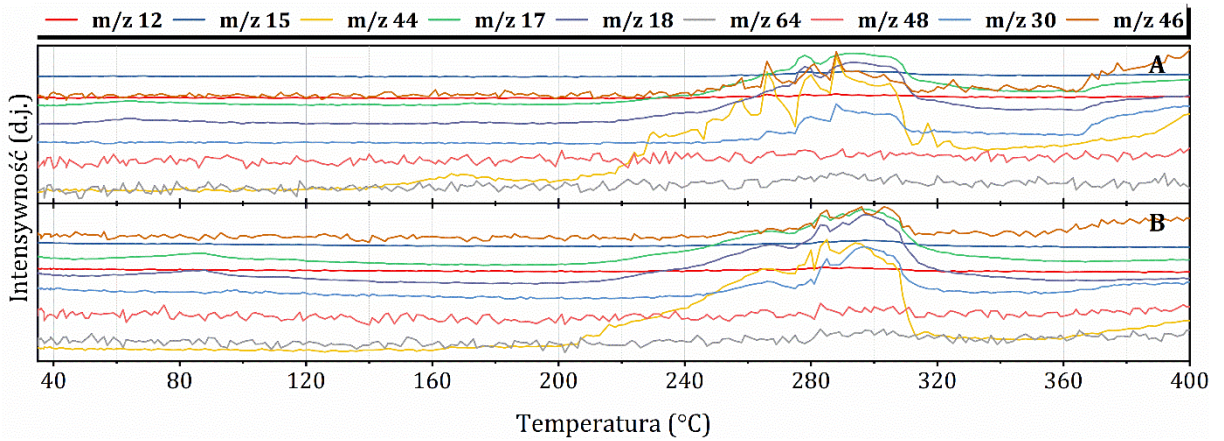


**Rysunek A93.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.

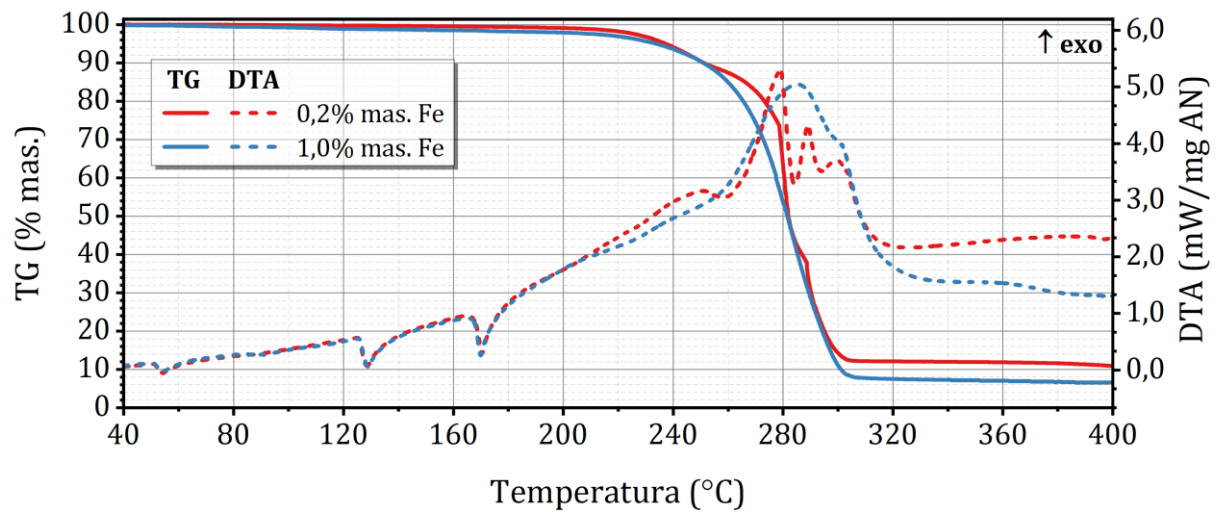




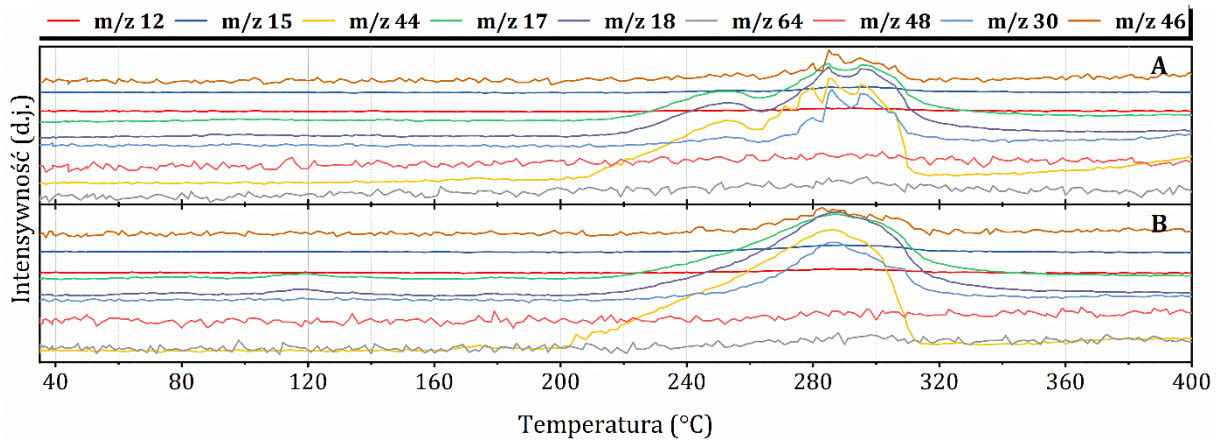
**Rysunek A94.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{FeSO}_4$ .



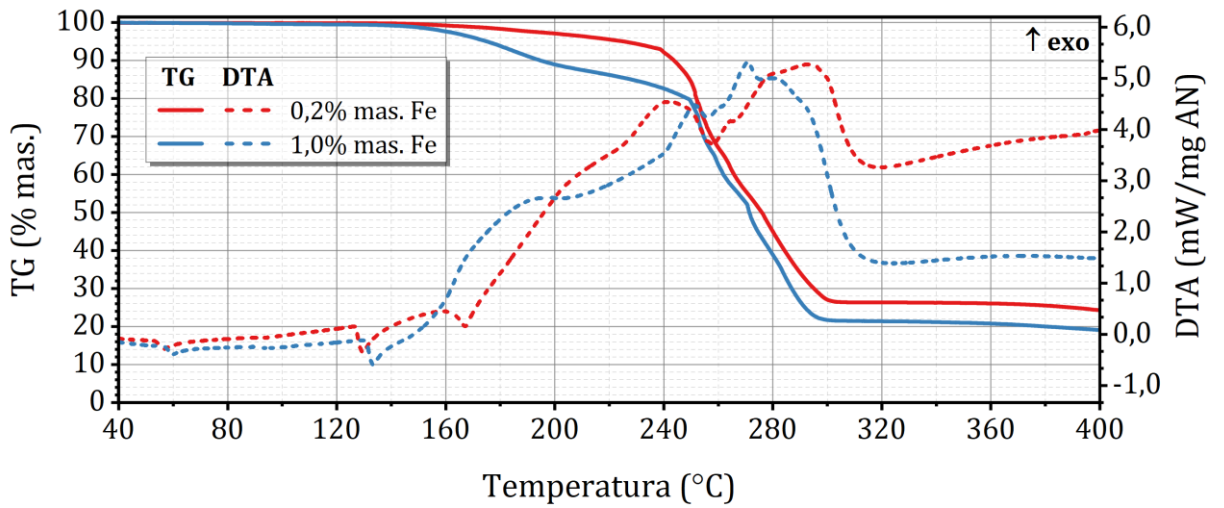
**Rysunek A95.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z  $\text{FeSO}_4$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.



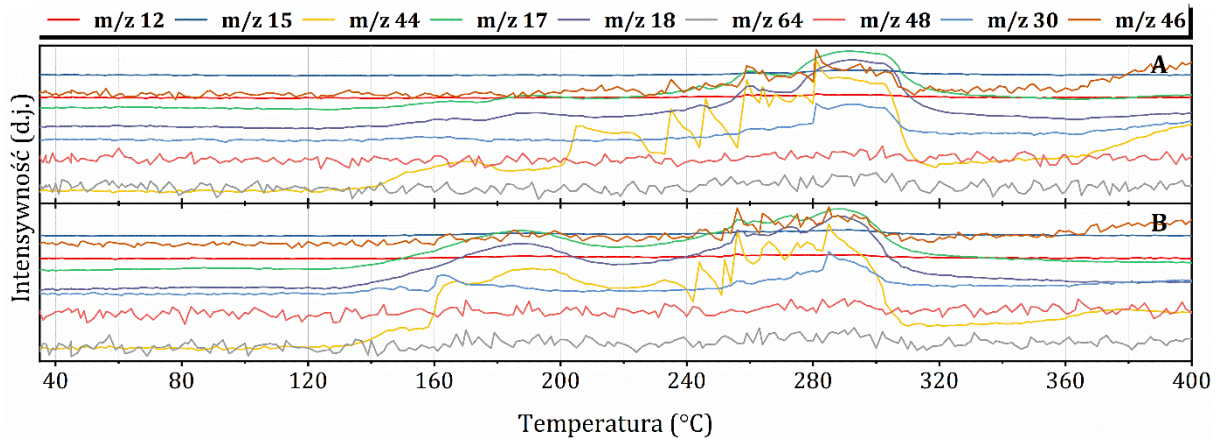
Rysunek A96. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{FeSO}_4$ .



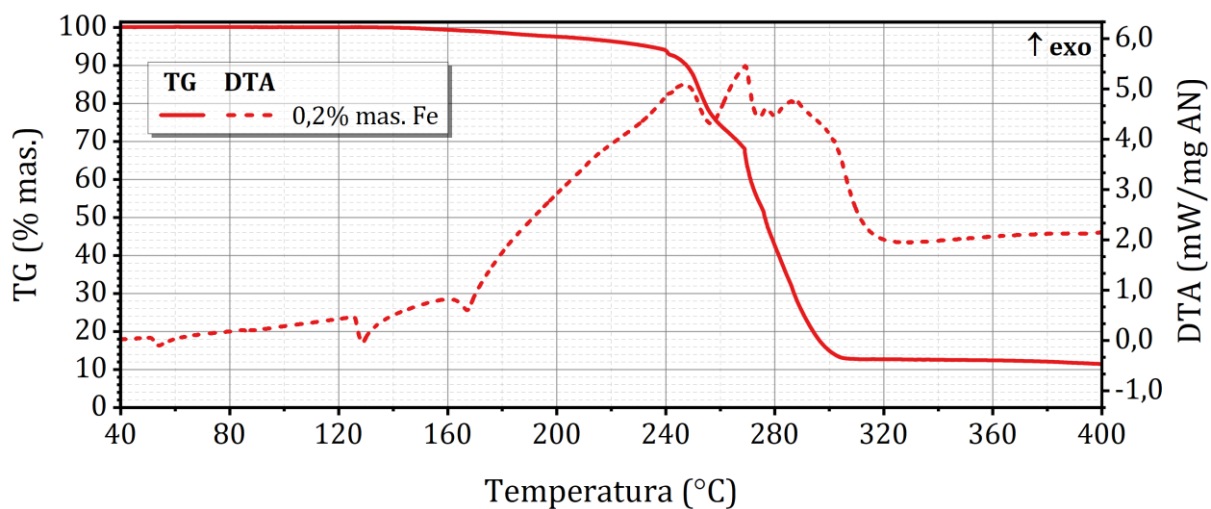
Rysunek A97. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z  $\text{FeSO}_4$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.



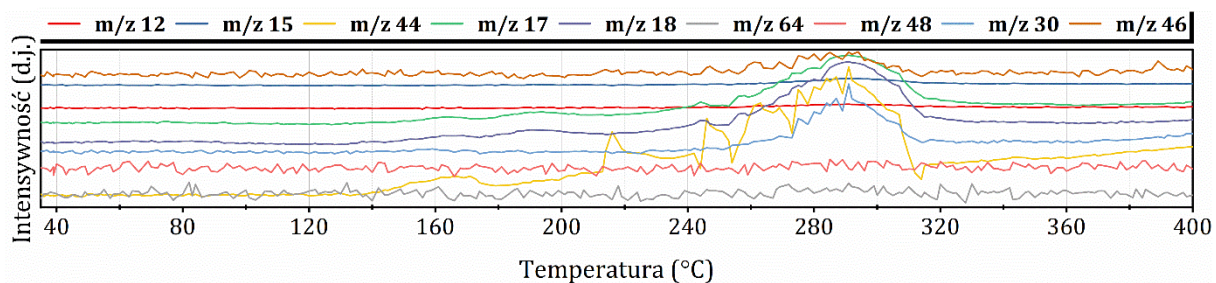
**Rysunek A98.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-DTPA.



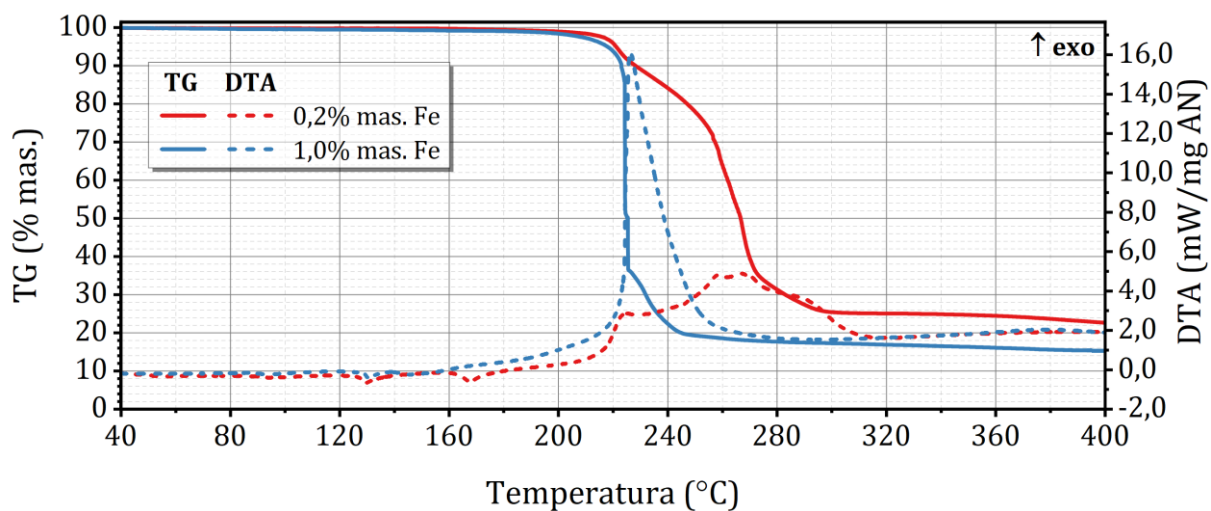
**Rysunek A99.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-DTPA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.



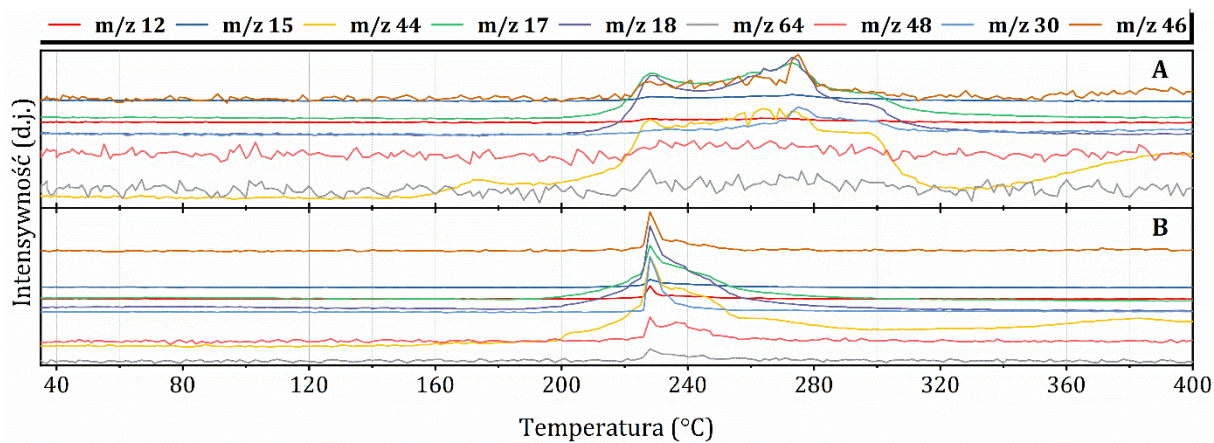
**Rysunek A100.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-DTPA.



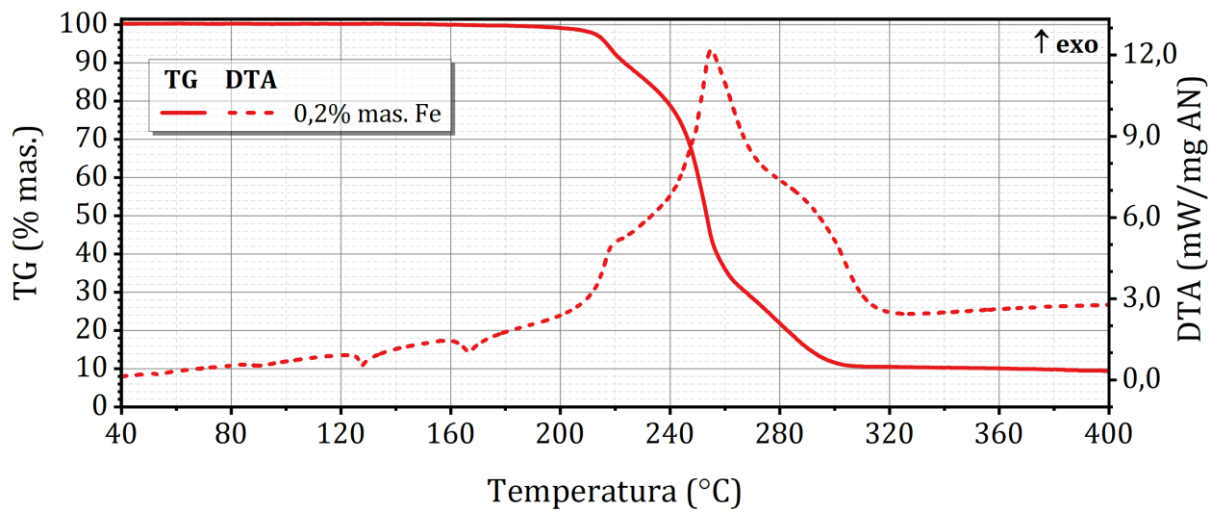
**Rysunek A101.** MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-DTPA.



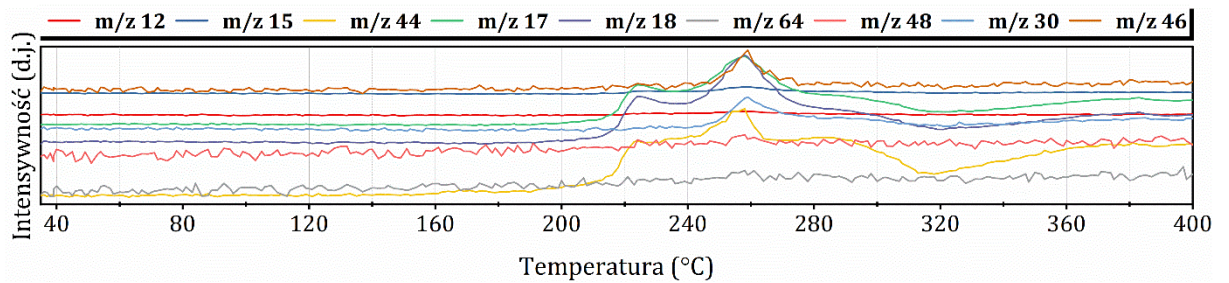
**Rysunek A102.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-HBED.



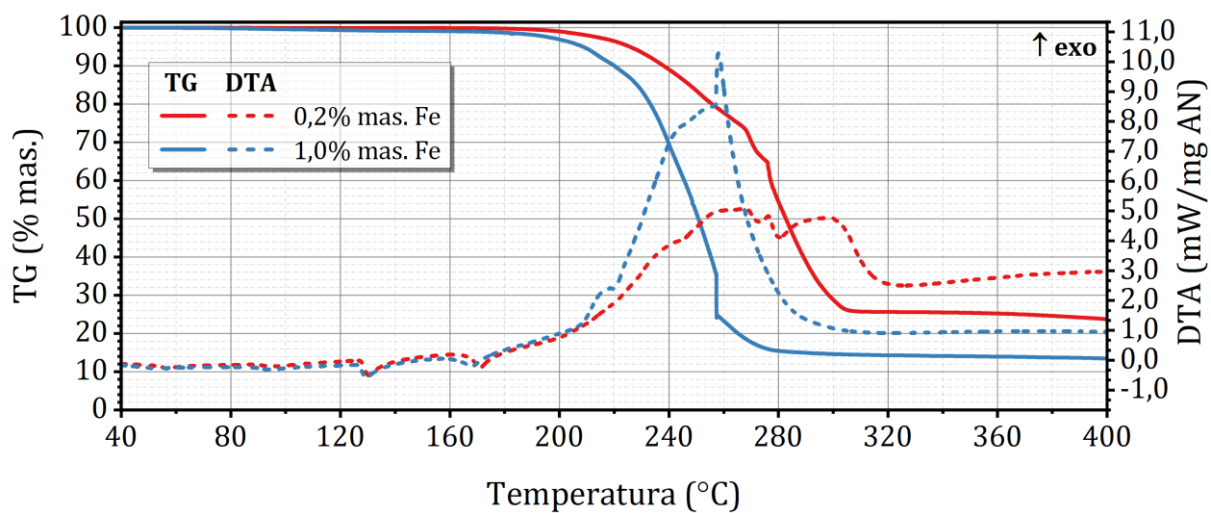
**Rysunek A103.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-HBED. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.



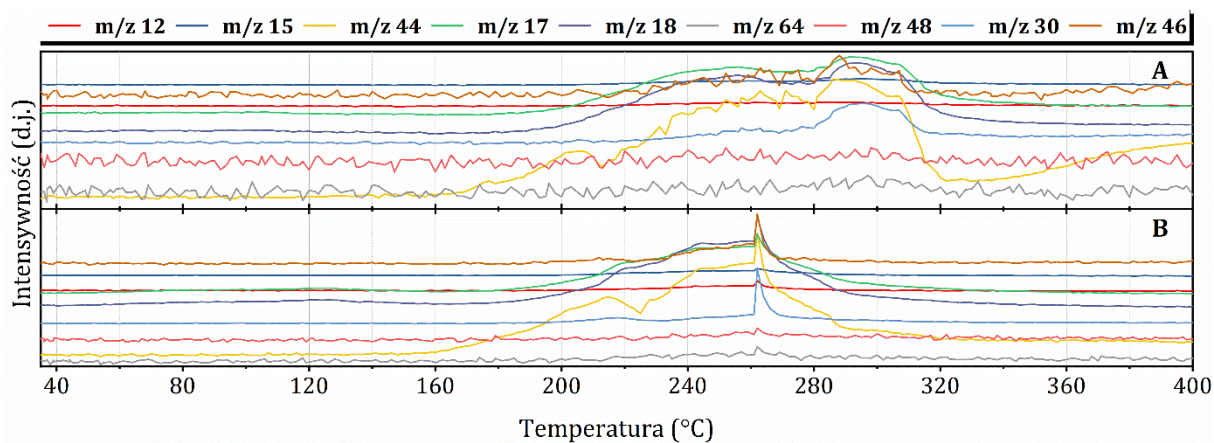
**Rysunek A104.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-HBED.



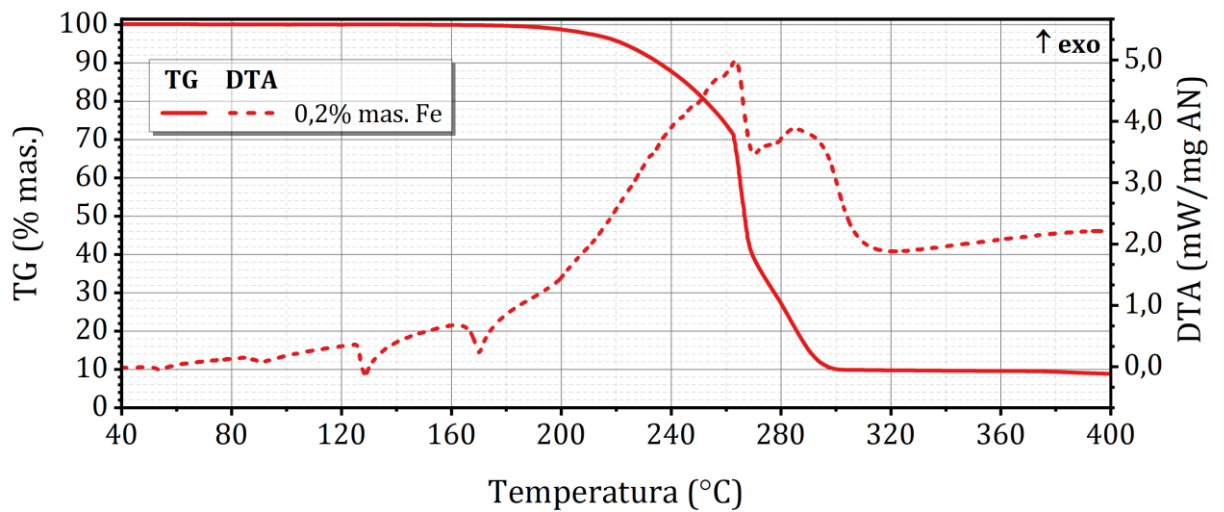
**Rysunek A105.** MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-HBED.



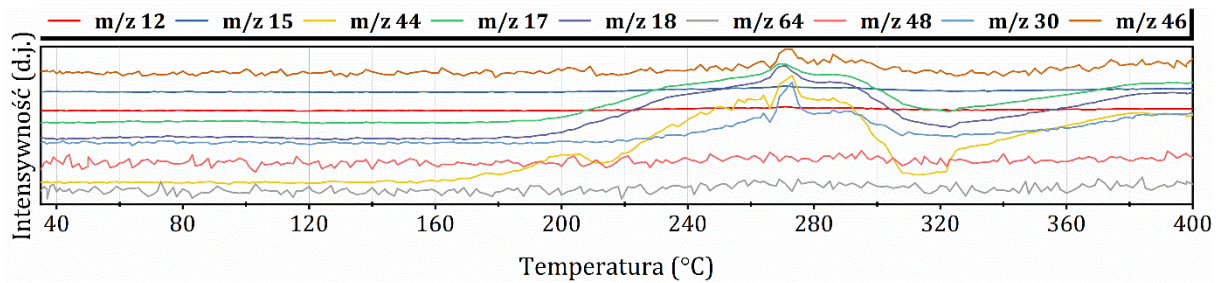
Rysunek A106. TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA.



Rysunek A107. MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.

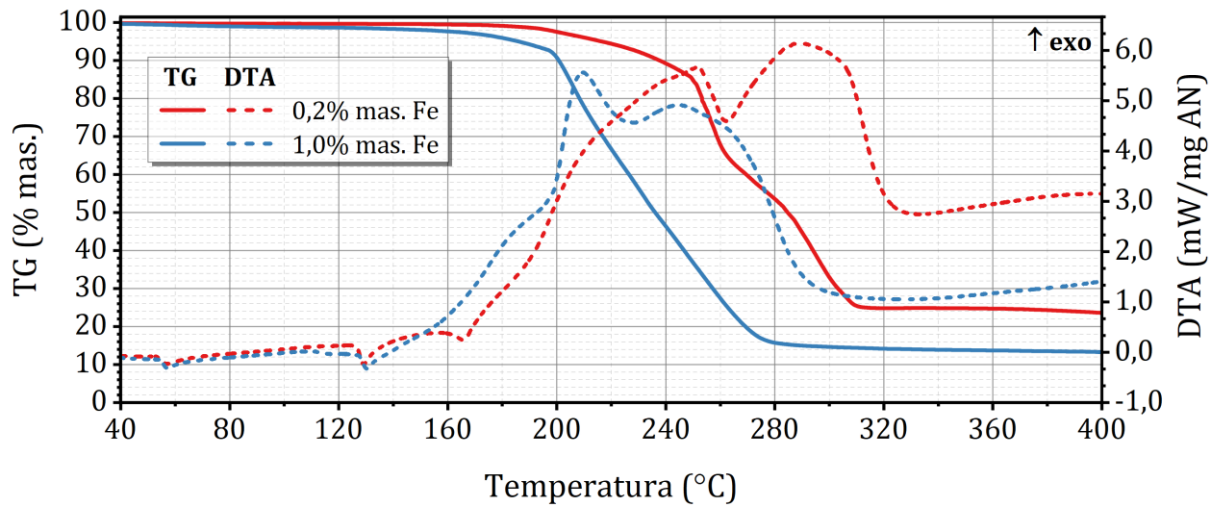


Rysunek A108. TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHA.

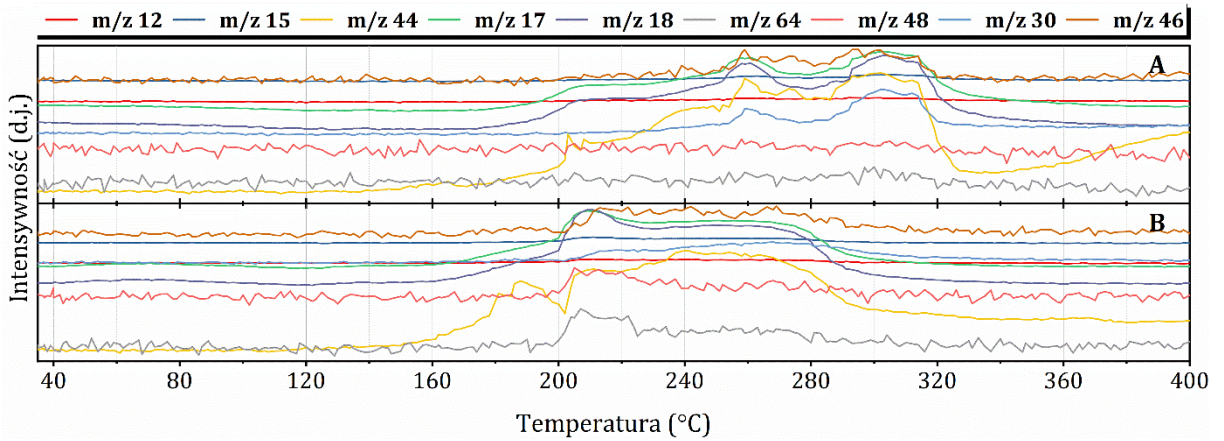


Rysunek A109. MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHA.

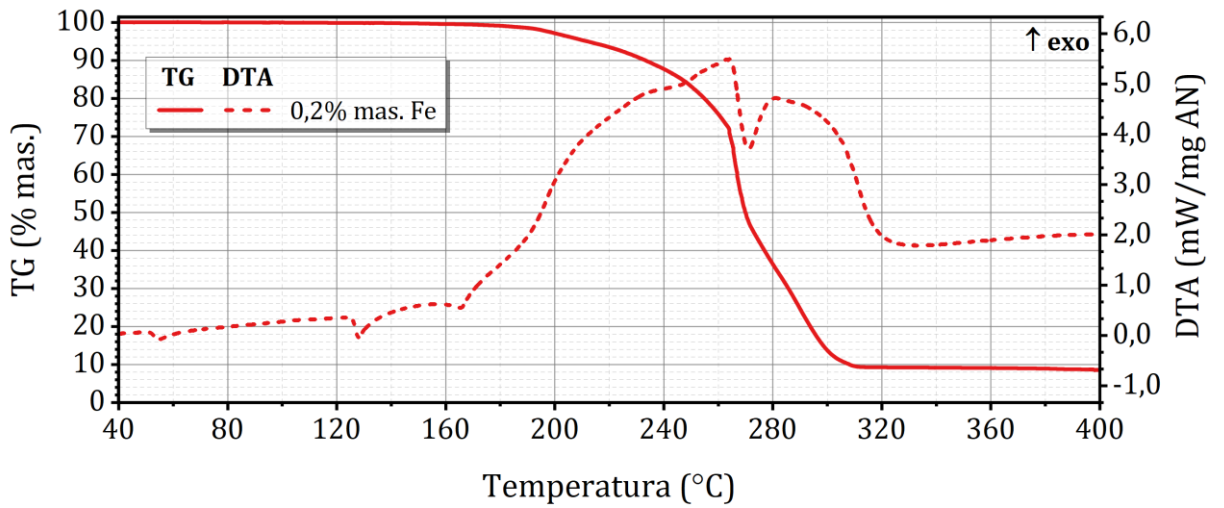




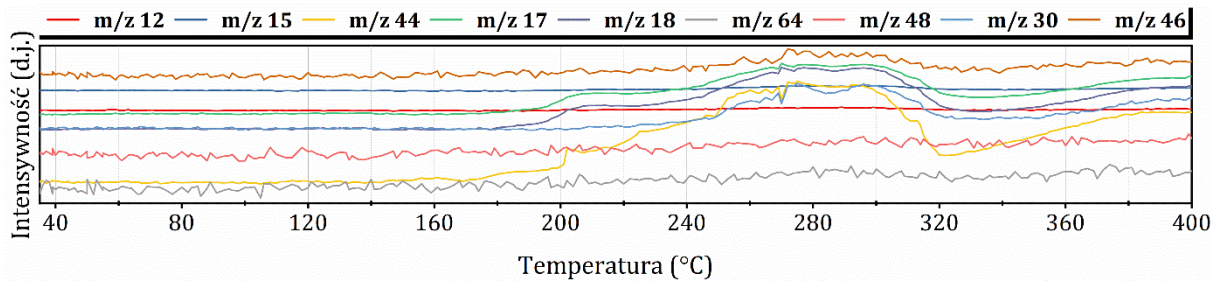
**Rysunek A110.** TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA.



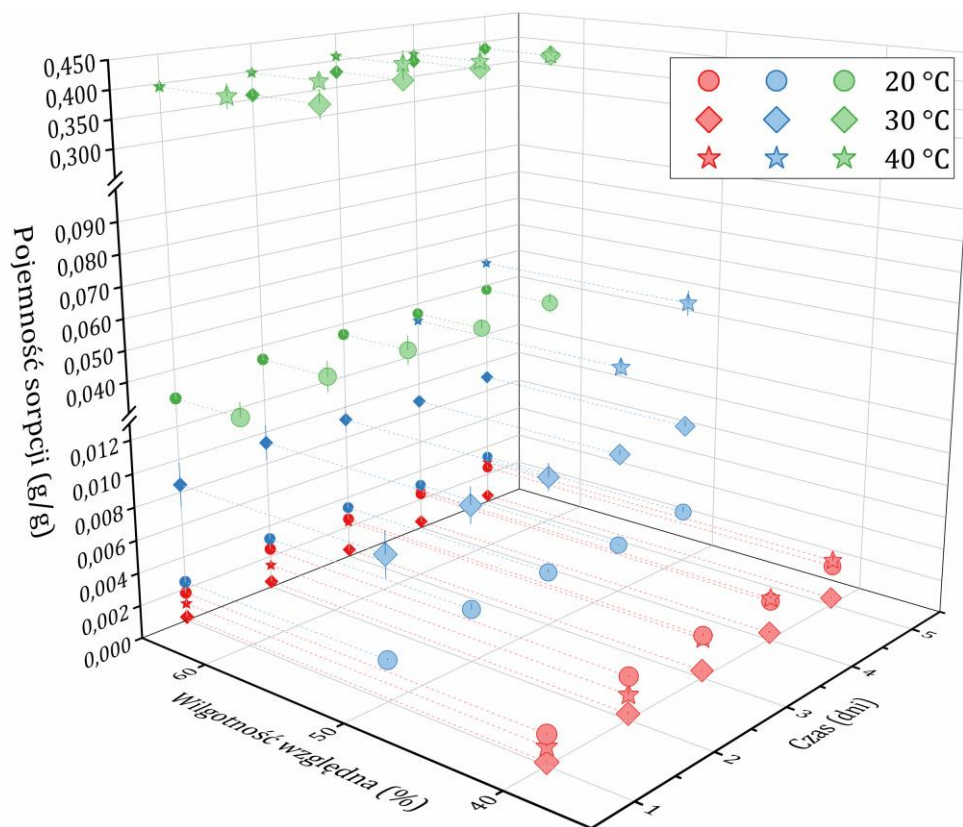
**Rysunek A111.** MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.



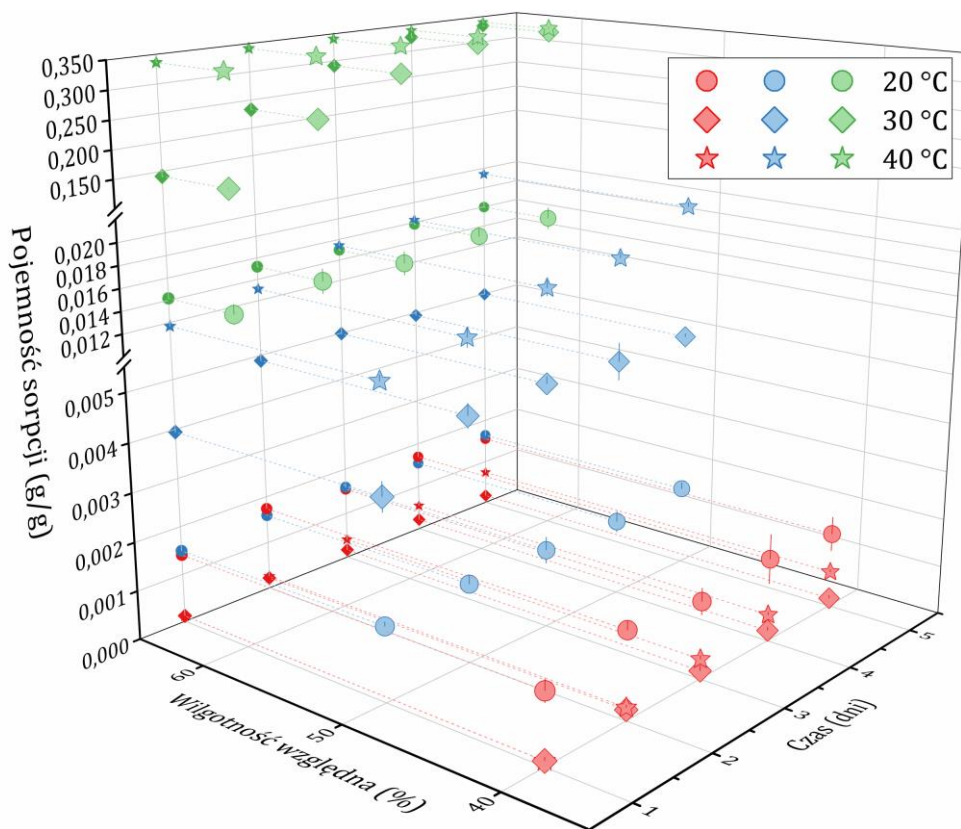
Rysunek A112. TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHSA.



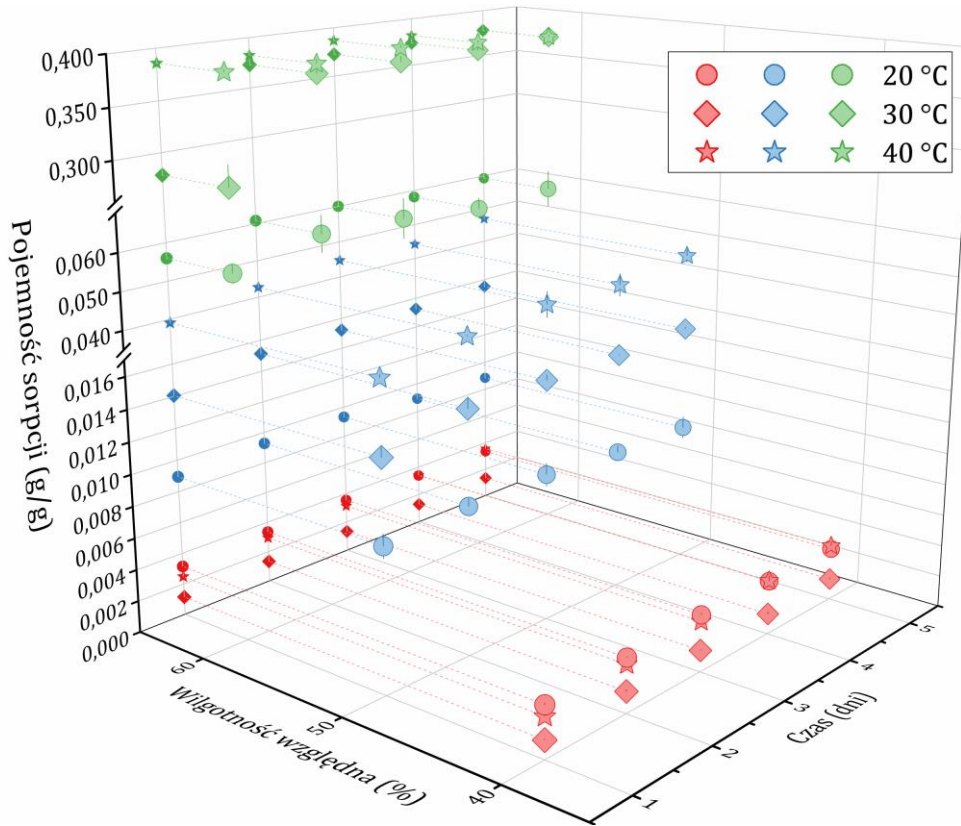
Rysunek A113. MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHSA.



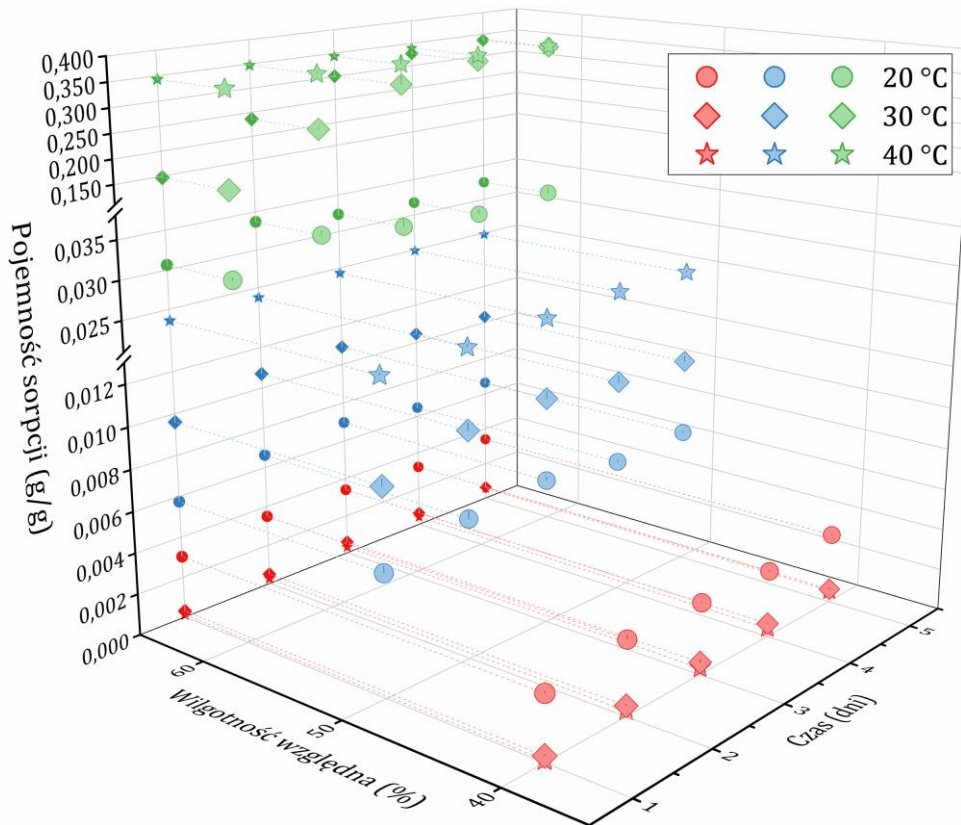
**Rysunek A114.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Zn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.



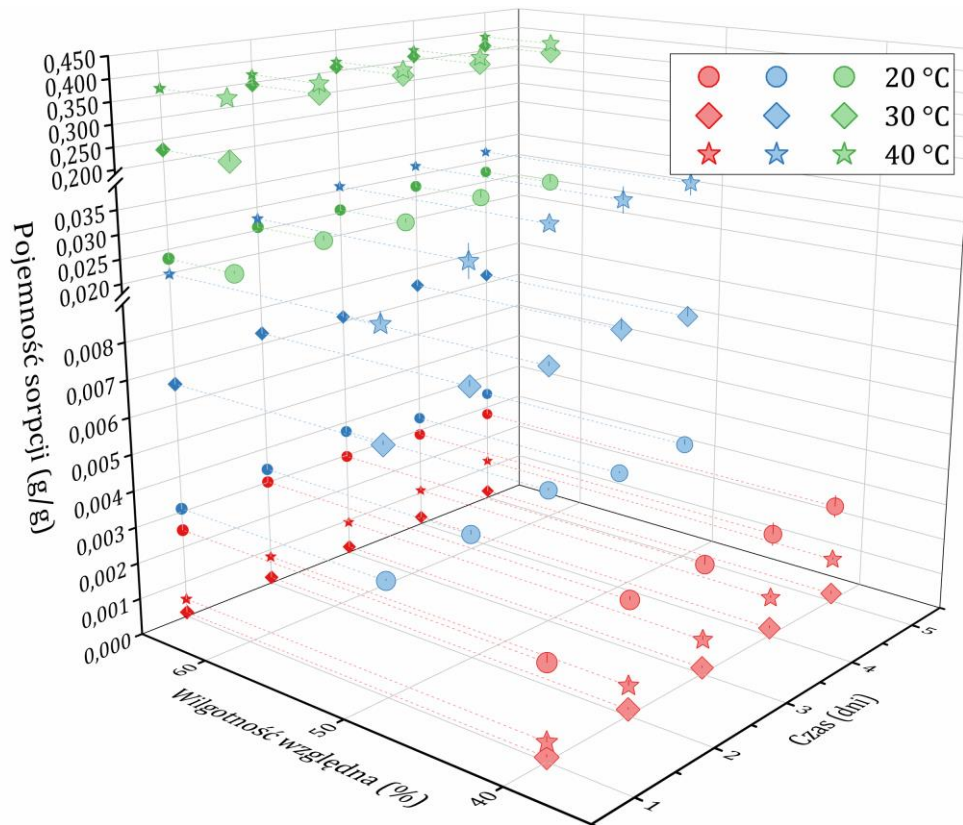
**Rysunek A115.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Zn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.



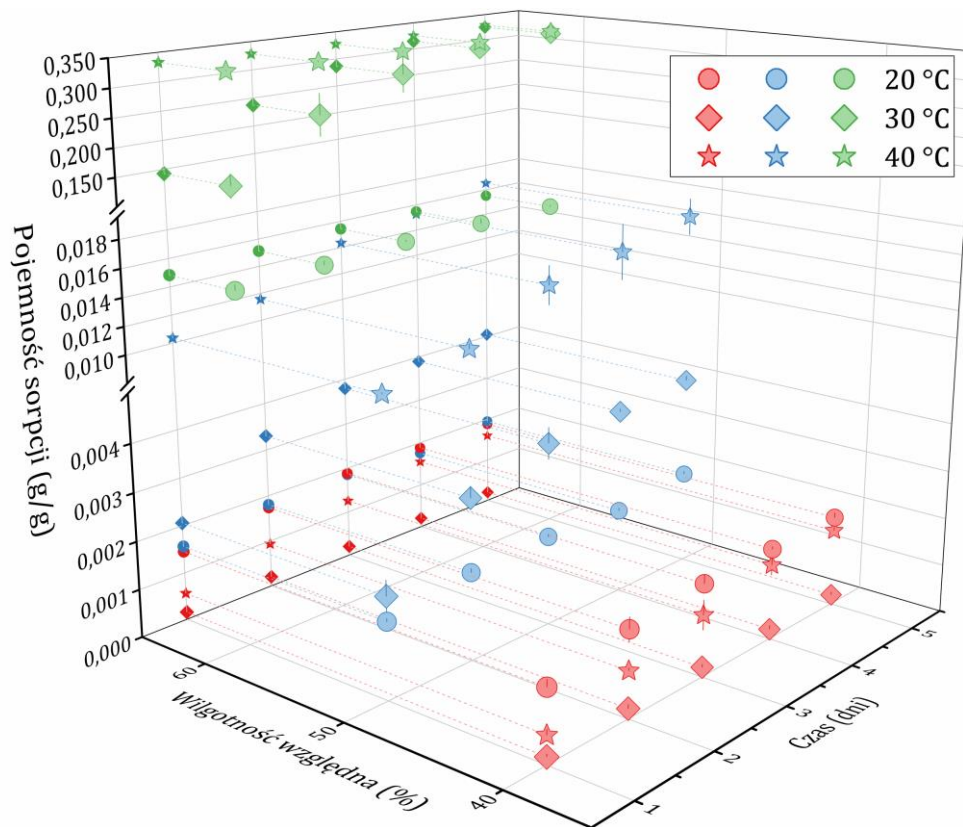
**Rysunek A116.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Zn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.



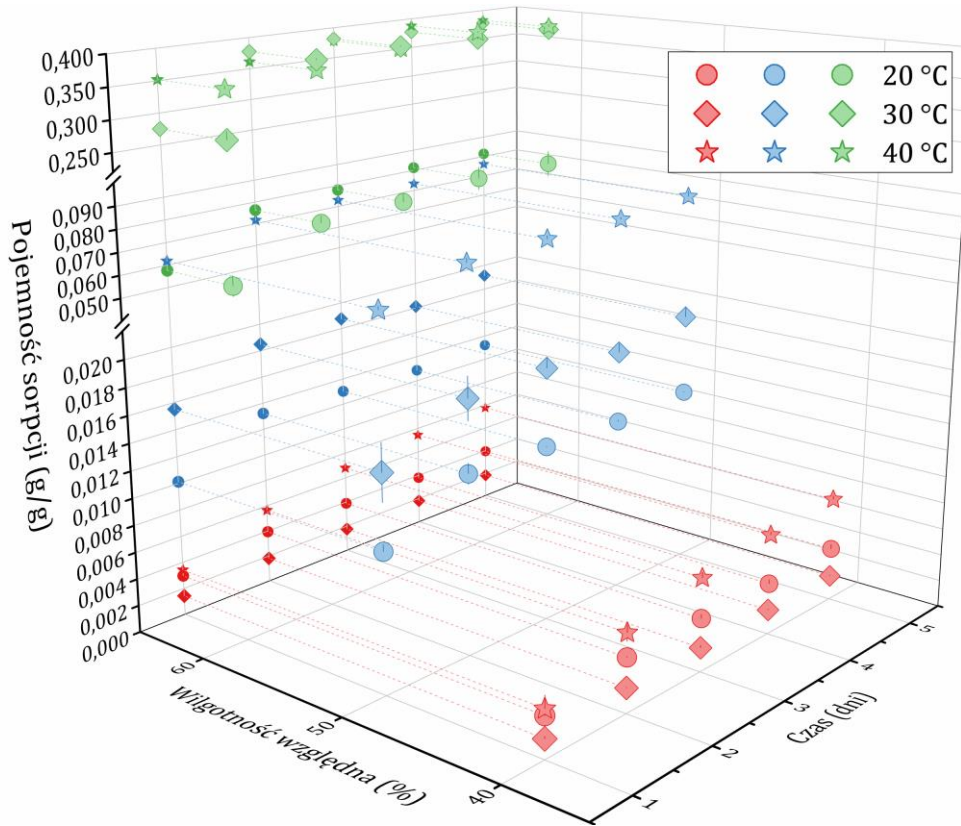
**Rysunek A117.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Zn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.



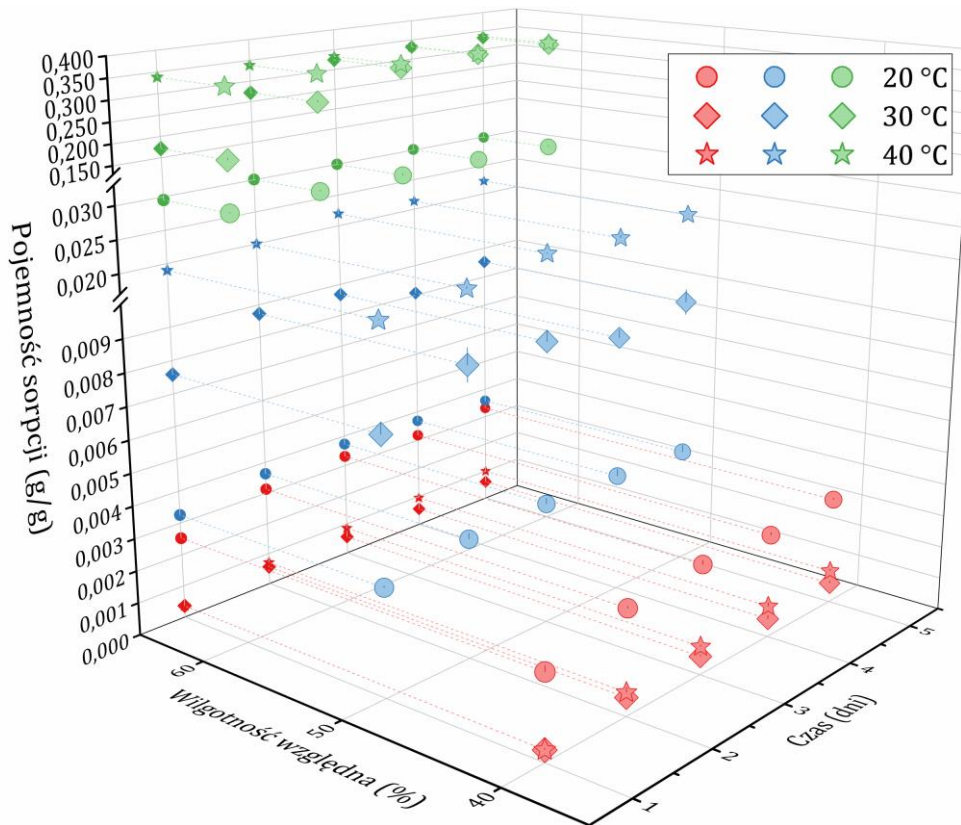
**Rysunek A118.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Mn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.



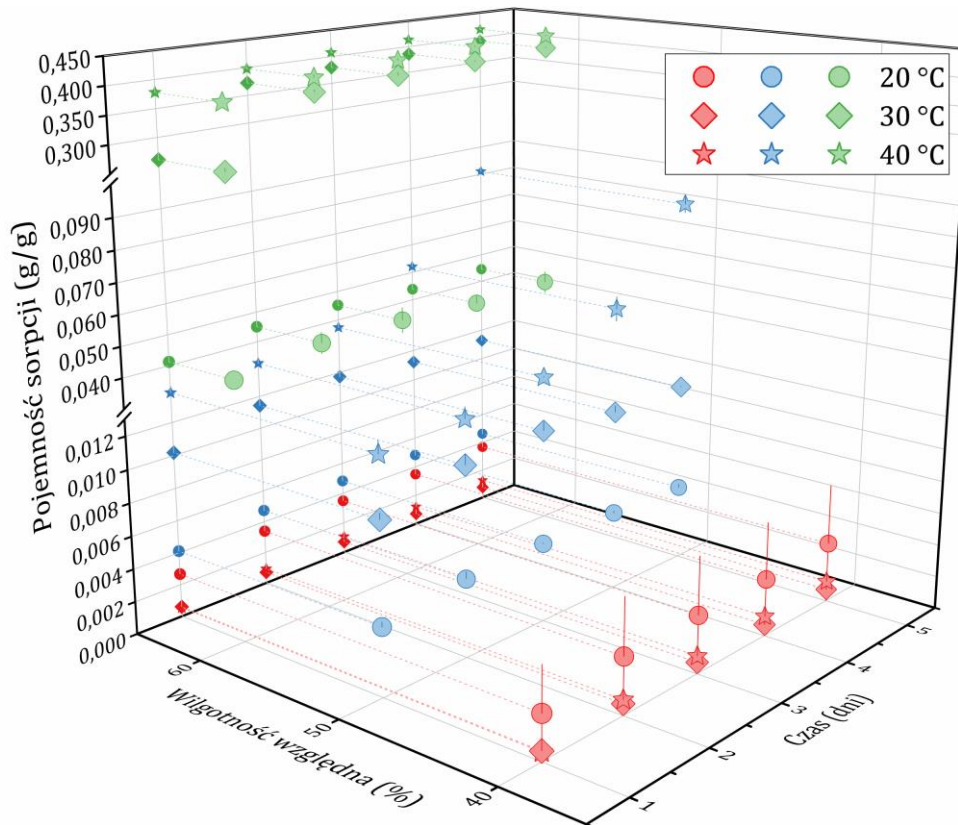
**Rysunek A119.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Mn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.



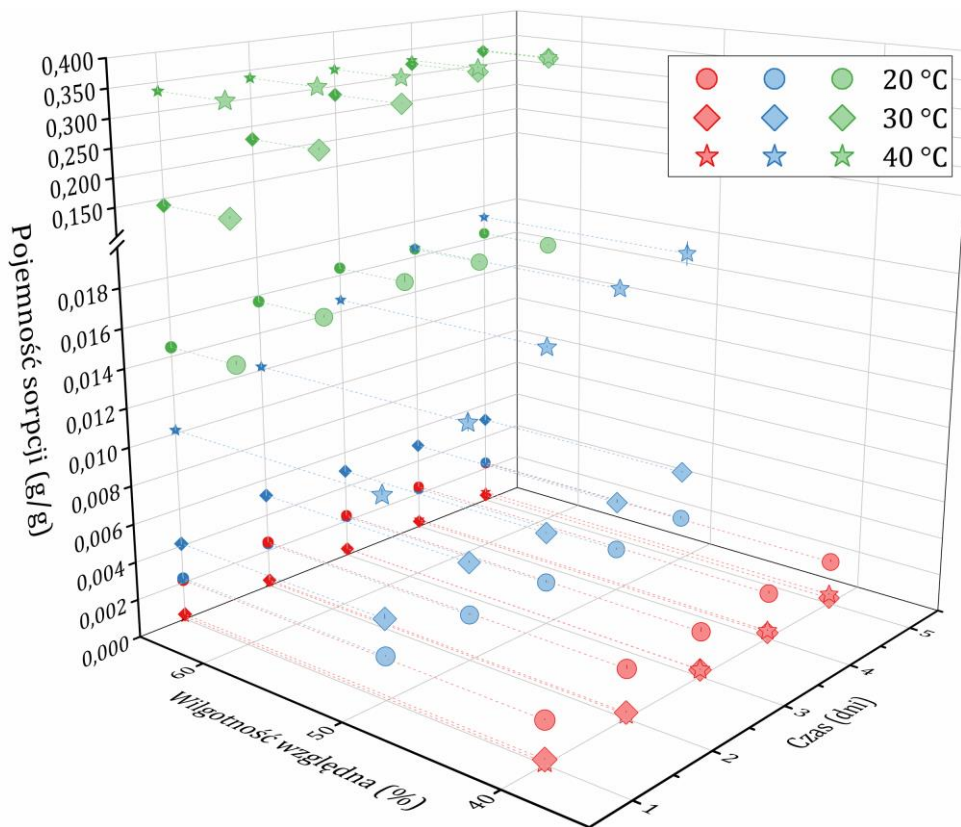
**Rysunek A120.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Mn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.



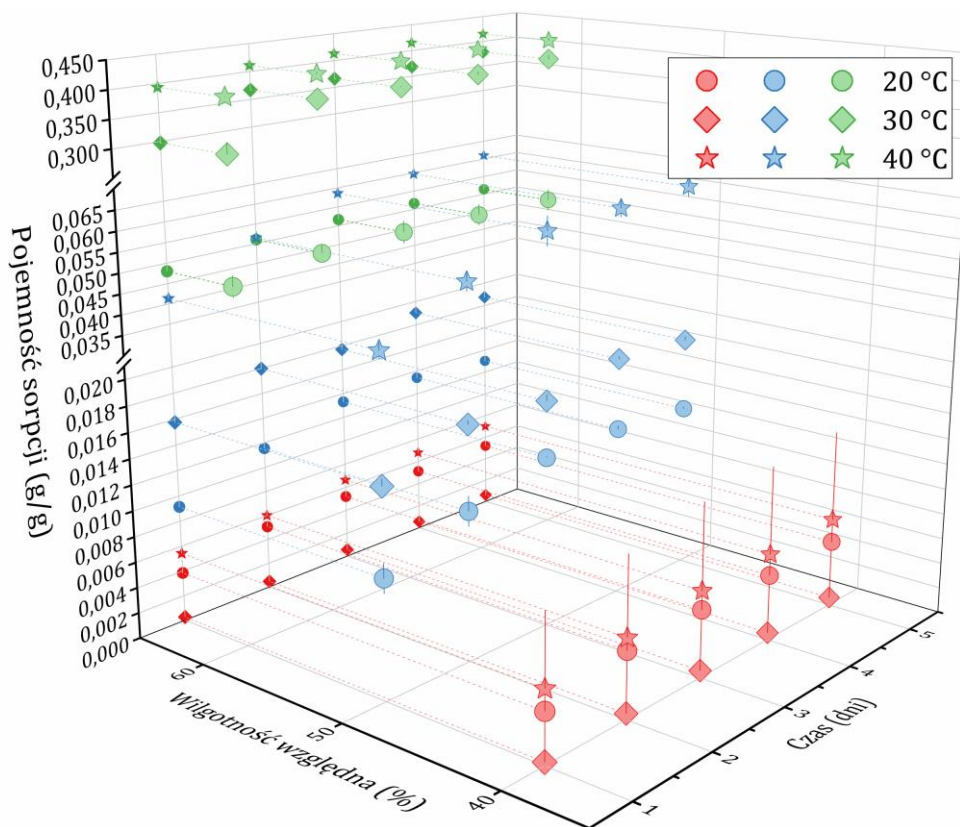
**Rysunek A121.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Mn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.



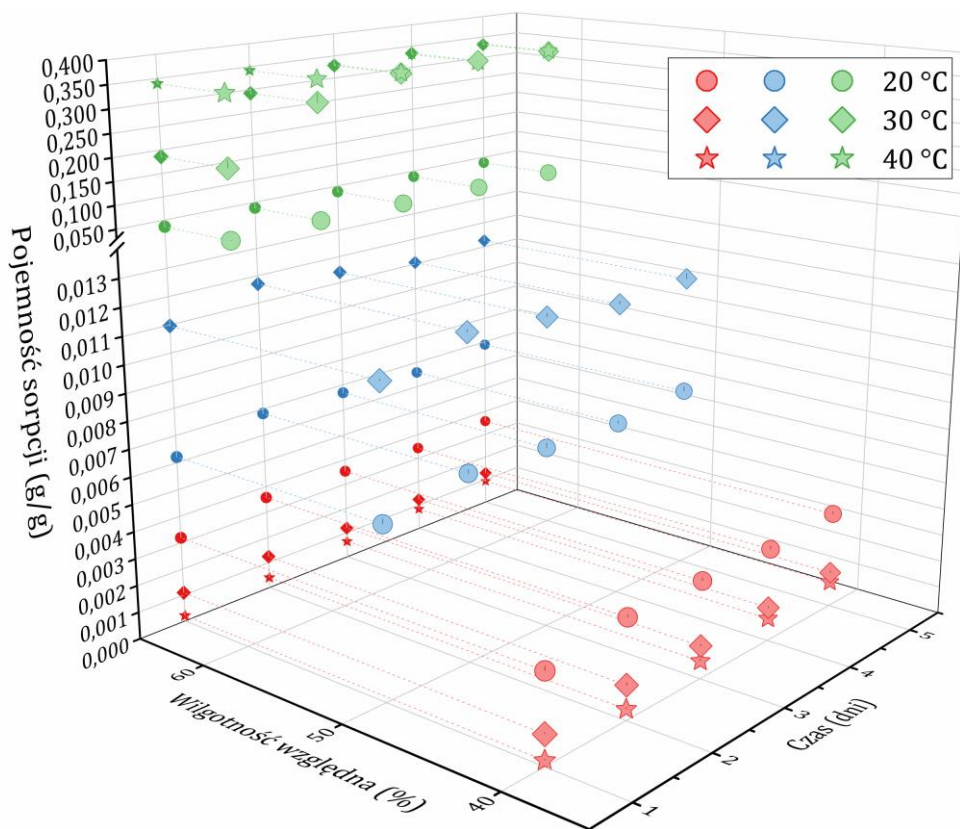
**Rysunek A122.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Cu-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.



**Rysunek A123.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Cu-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.

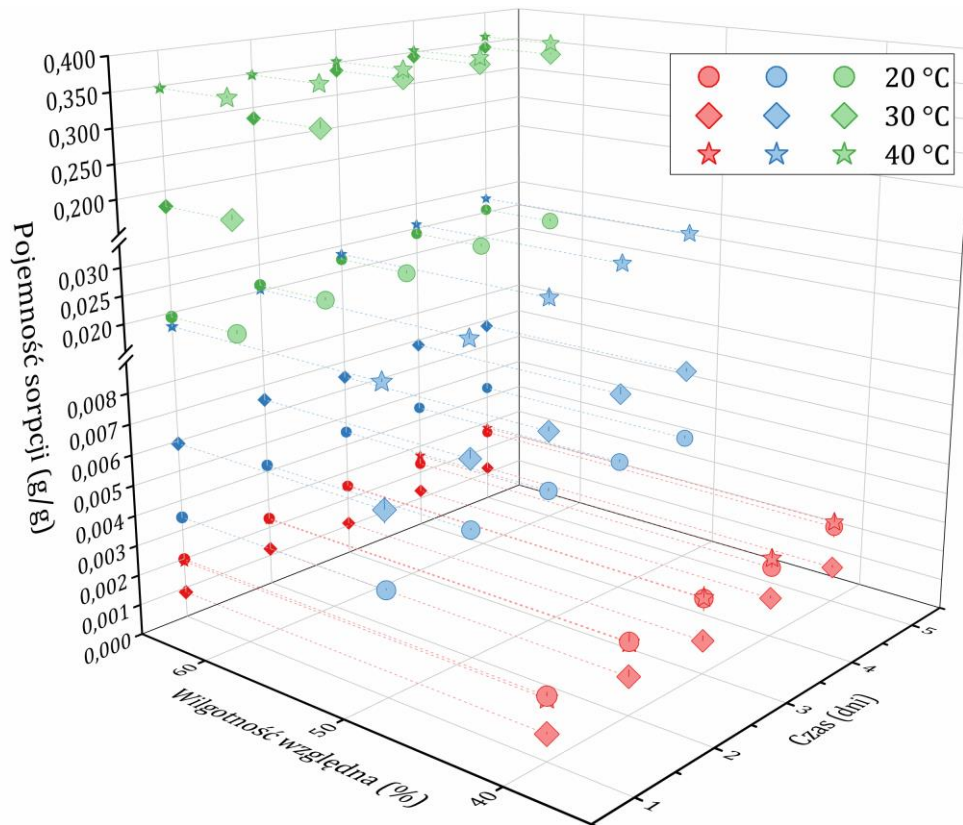


**Rysunek A124.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Cu-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.

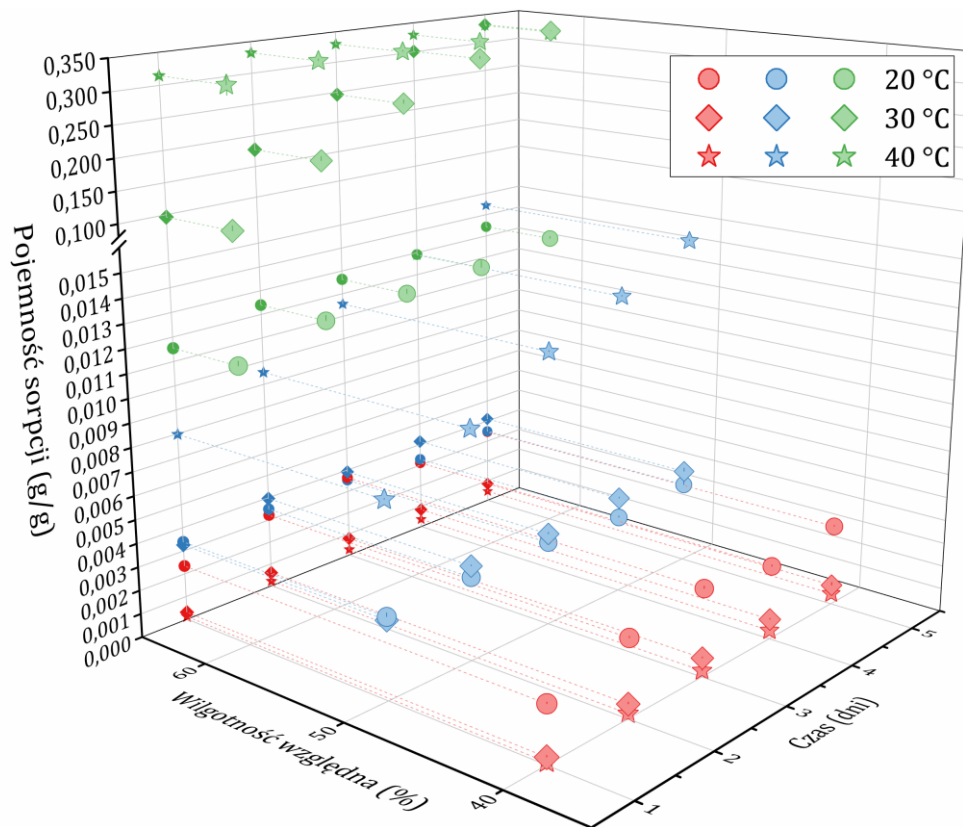


**Rysunek A125.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Cu-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.

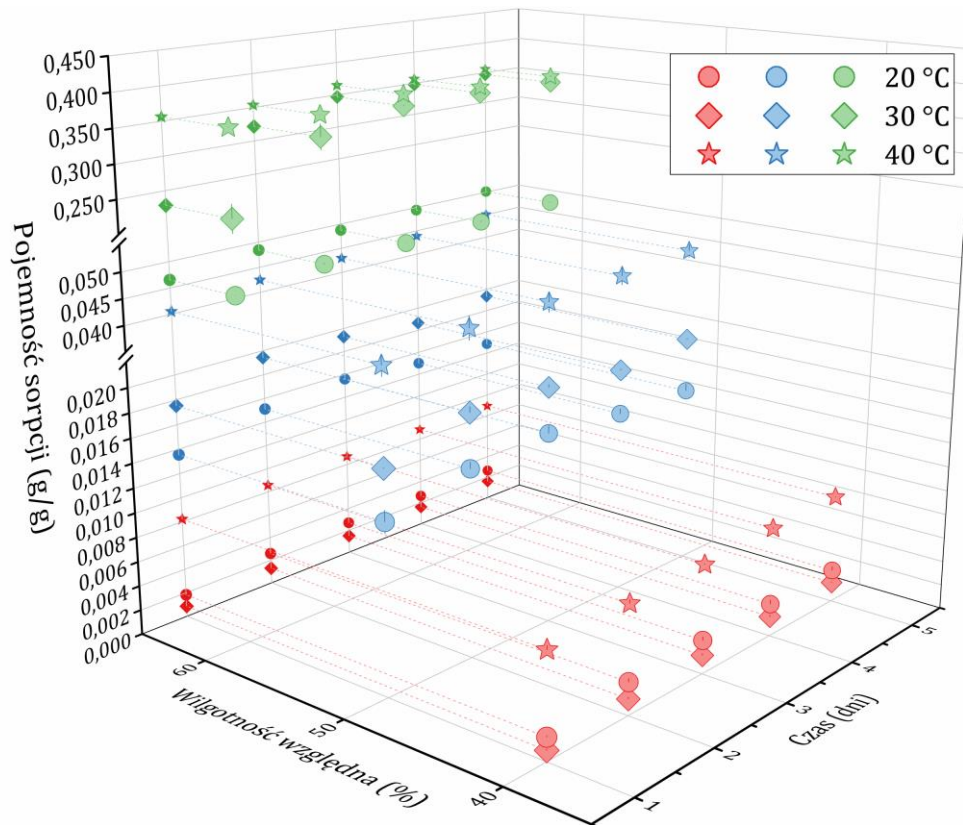




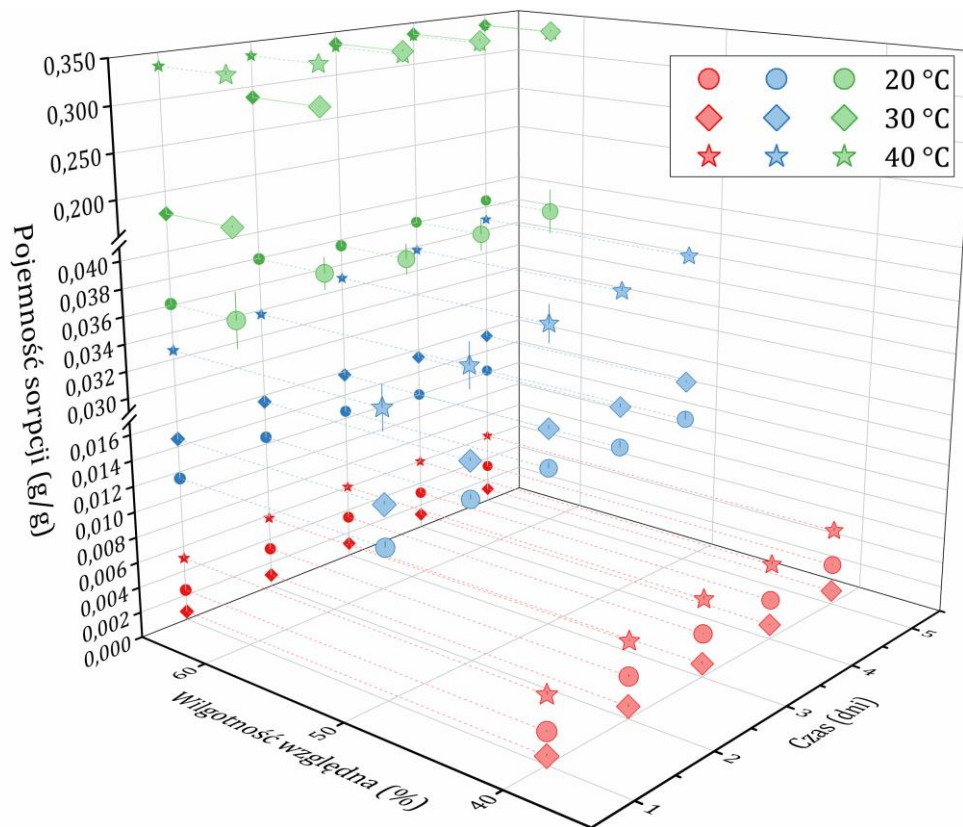
**Rysunek A126.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Fe-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.



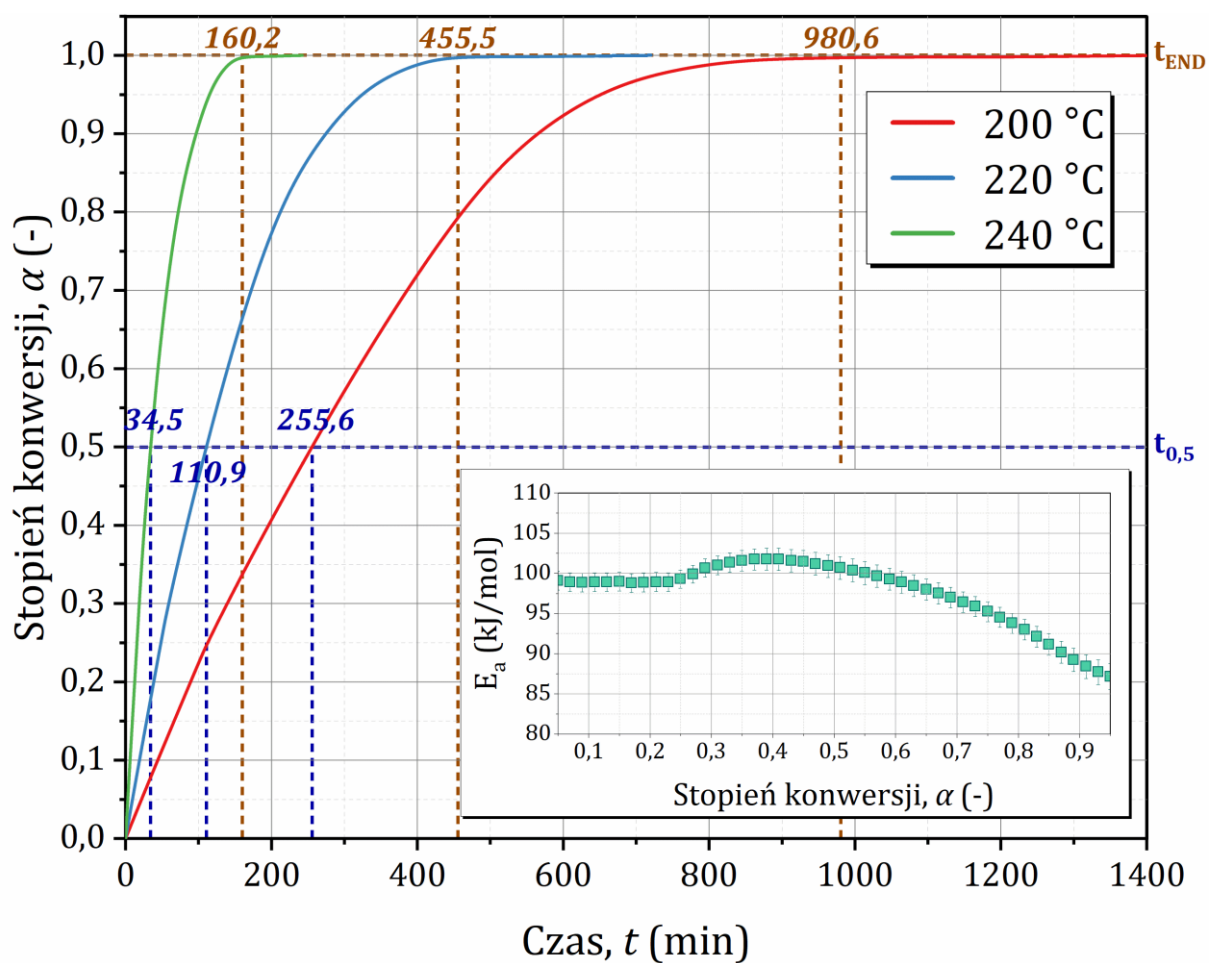
**Rysunek A127.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Fe-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia.



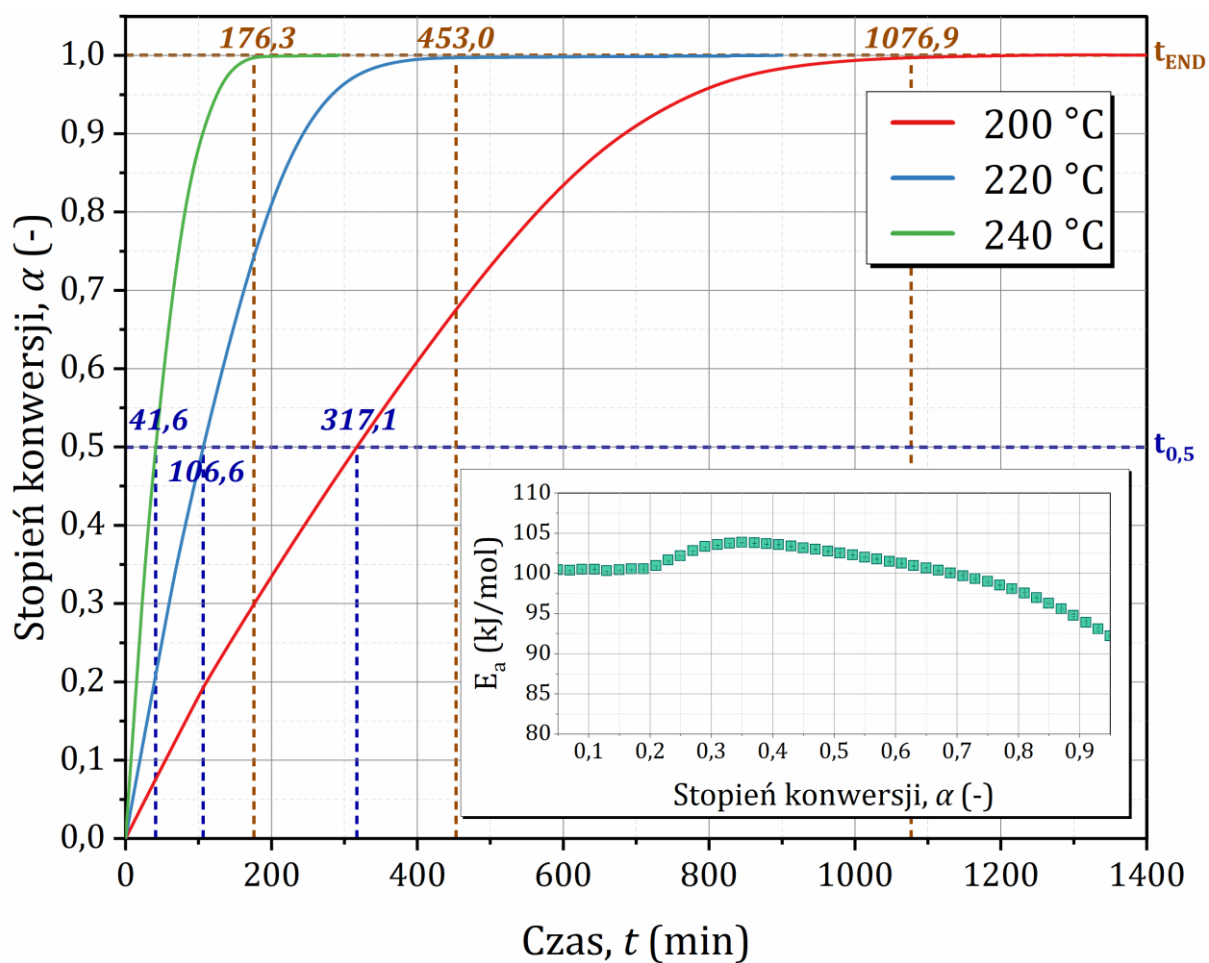
**Rysunek A128.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Fe-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.



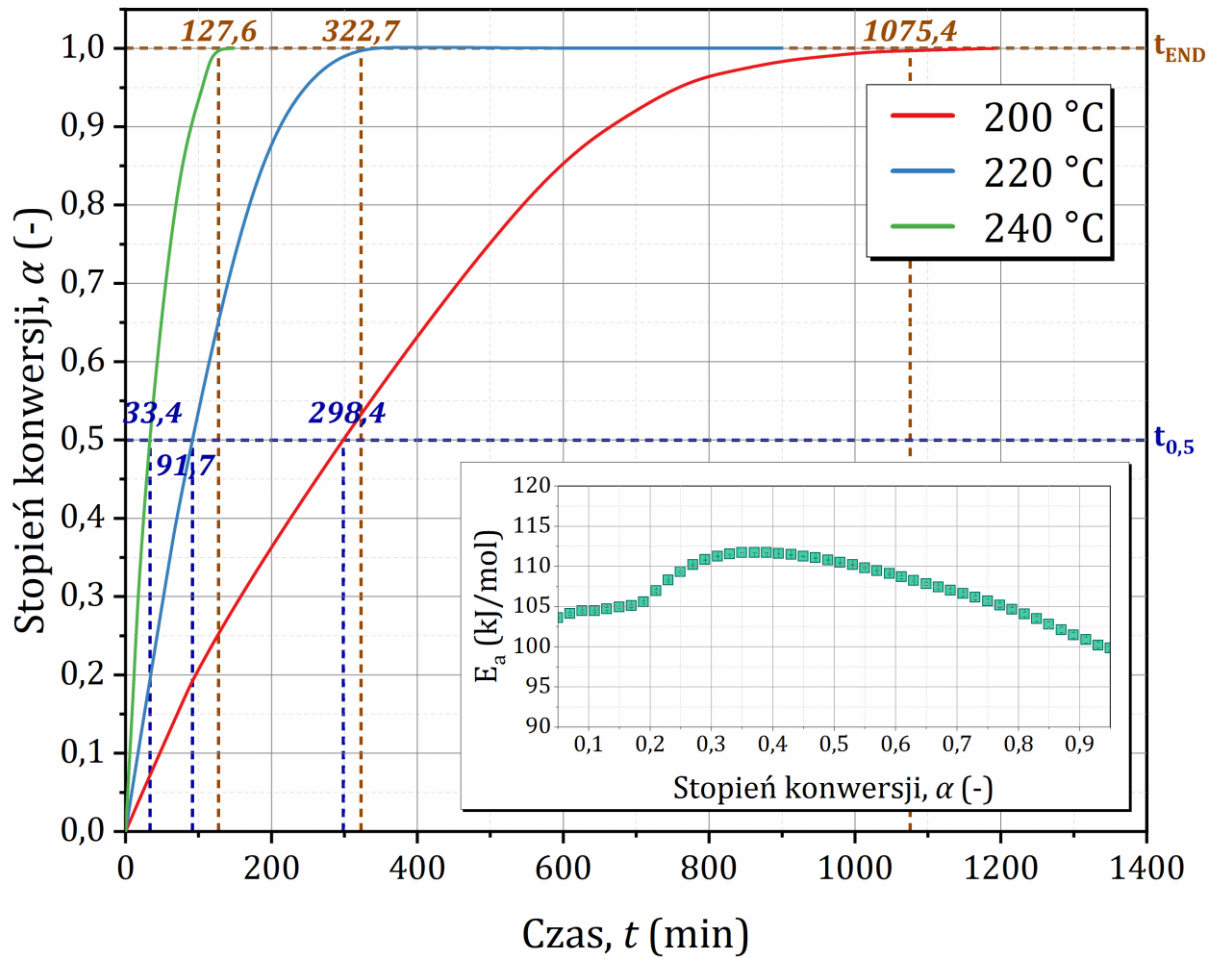
**Rysunek A129.** Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Fe-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia.



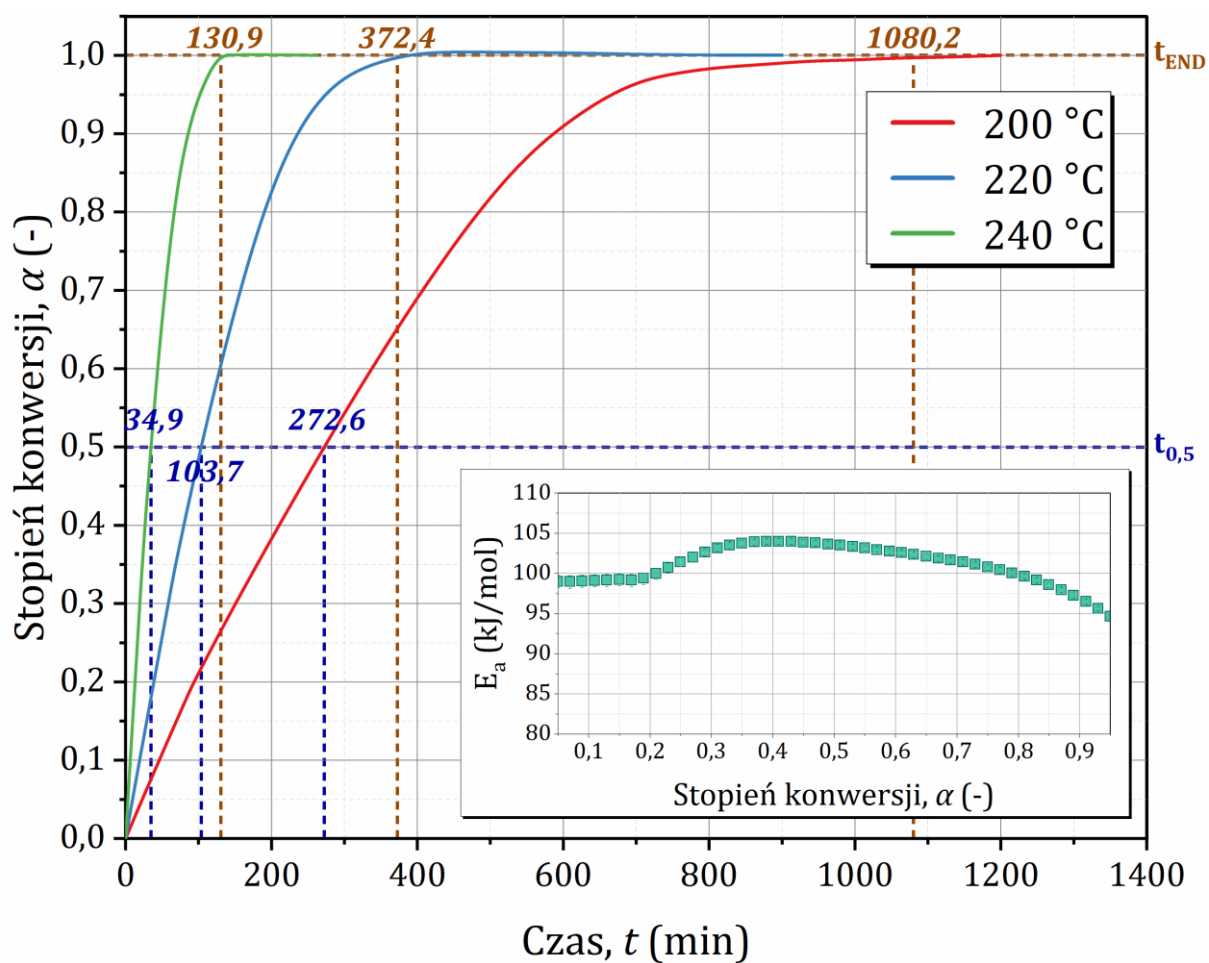
Rysunek A130. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formulacji CAN-Zn-EDTA.



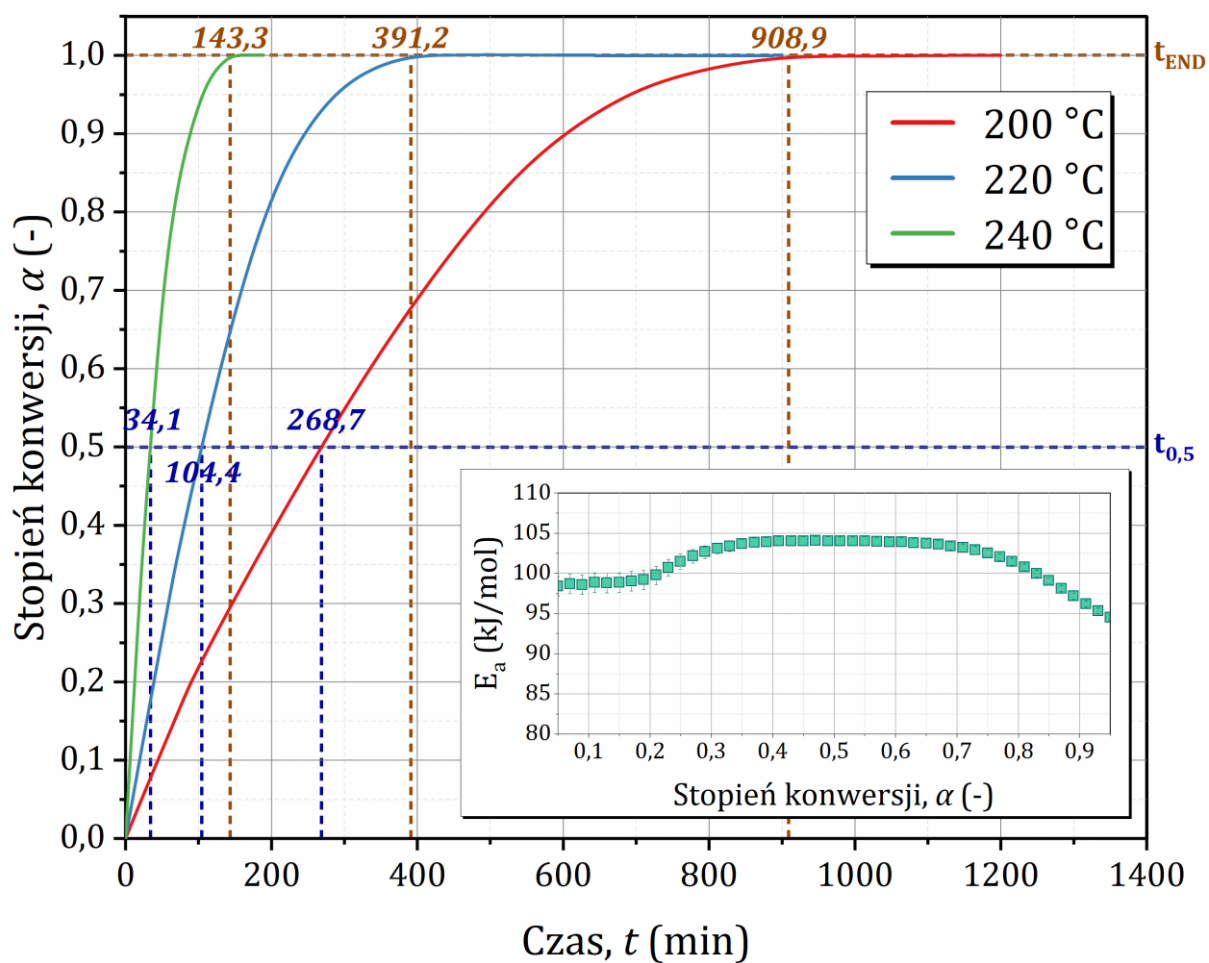
Rysunek A131. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formulacji CAN-Zn-IDHA.



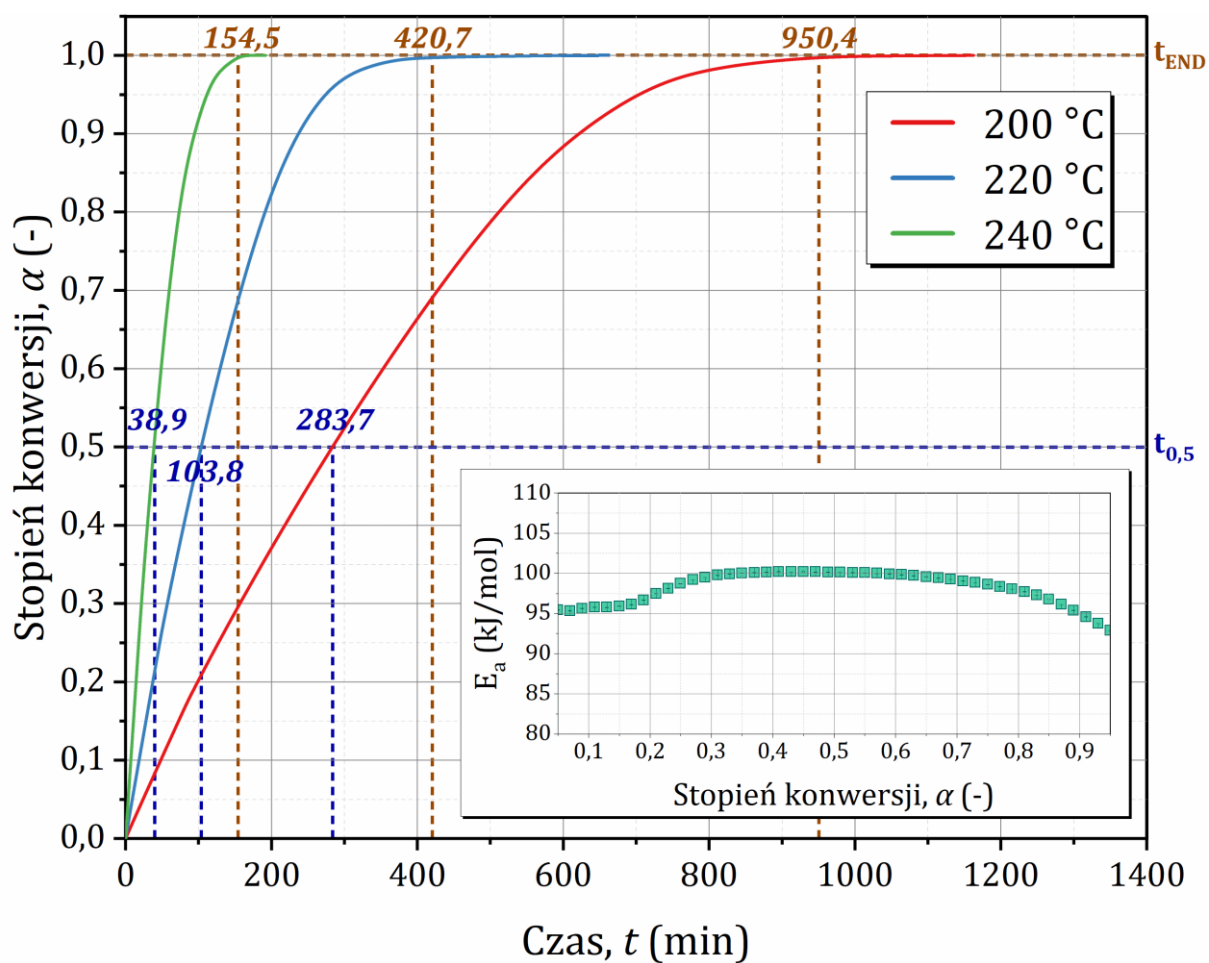
Rysunek A132. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Mn-EDTA.



Rysunek A133. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Mn-IDHA.

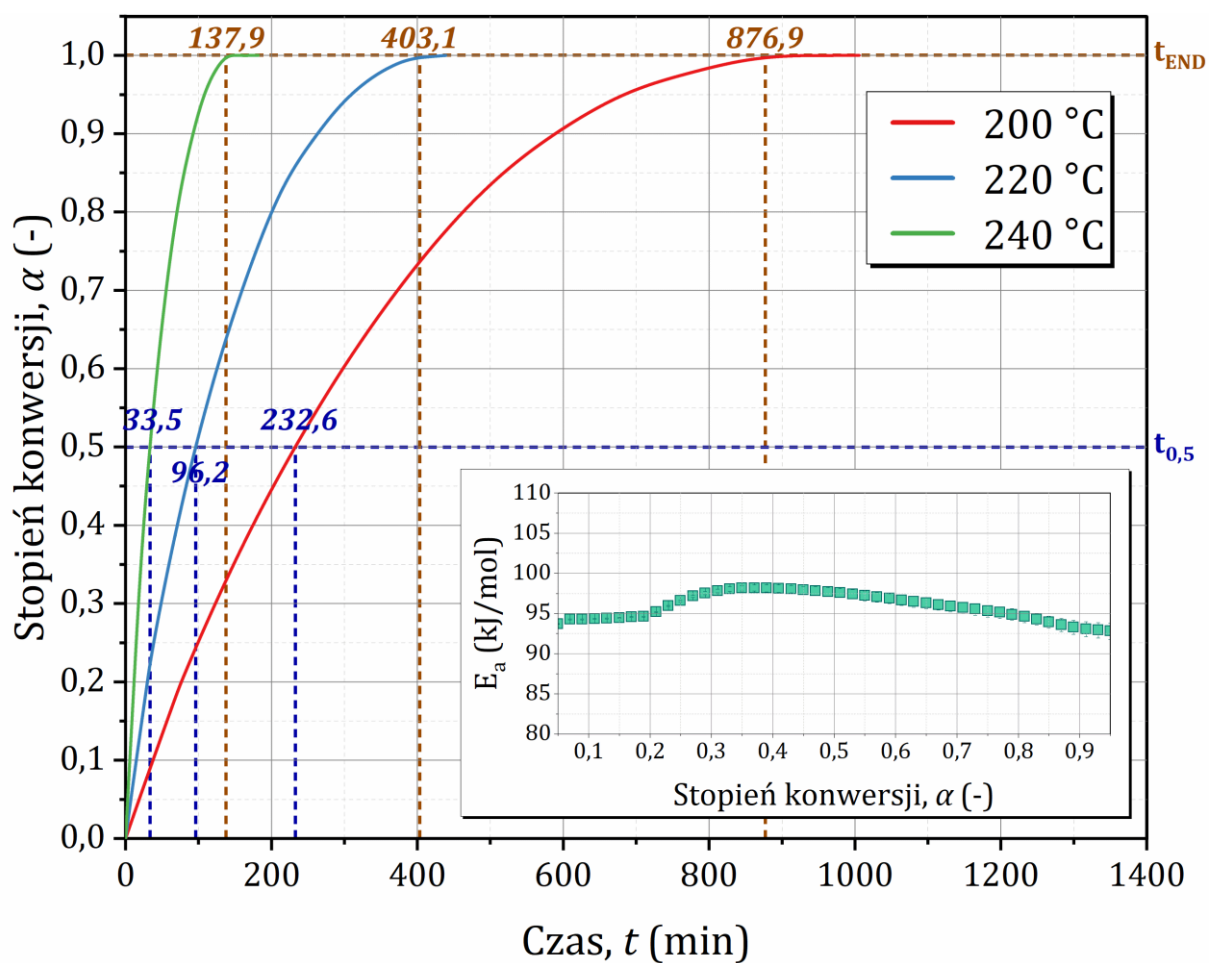


Rysunek A134. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Cu-EDTA.

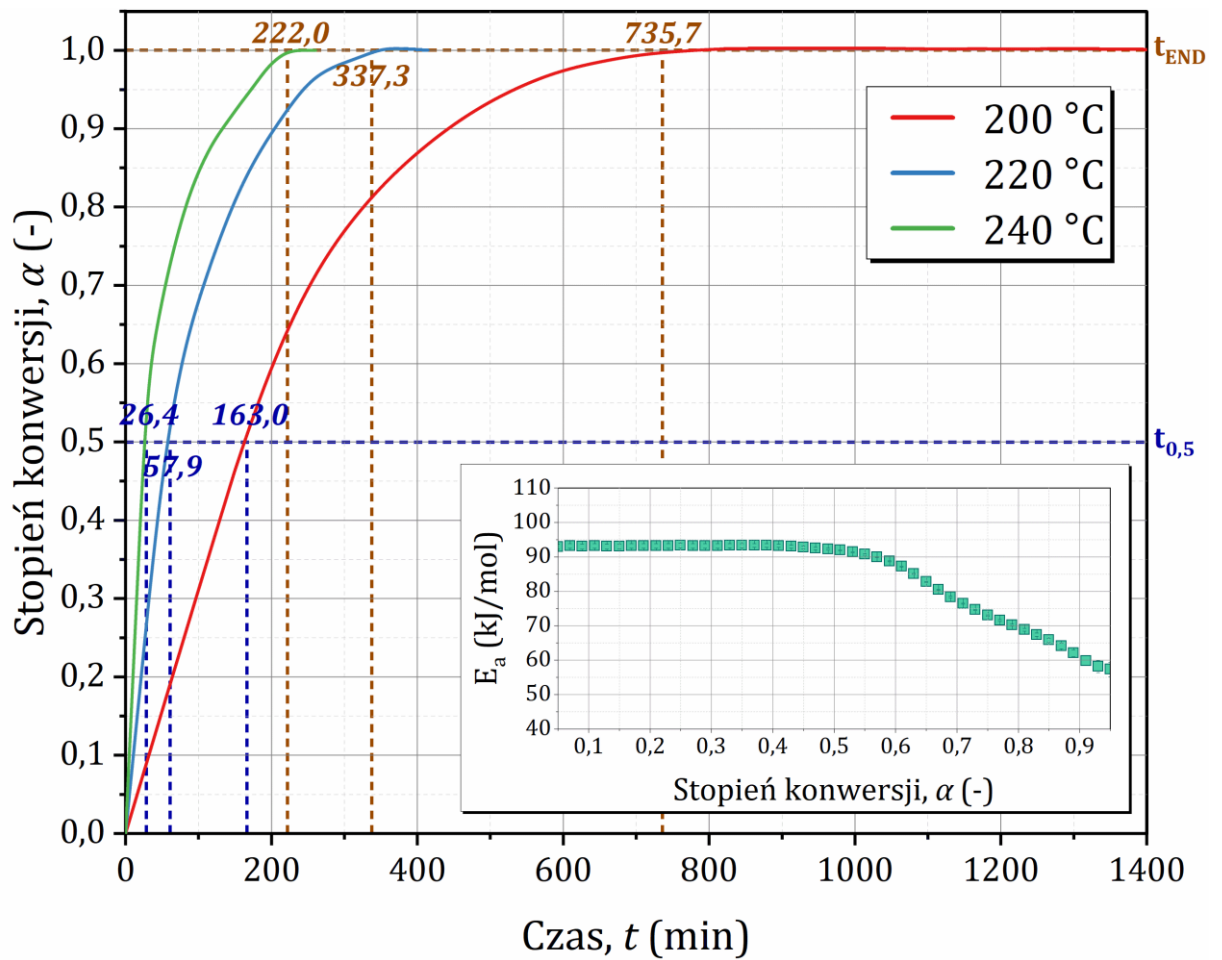


Rysunek A135. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formulacji CAN-Cu-IDHA.

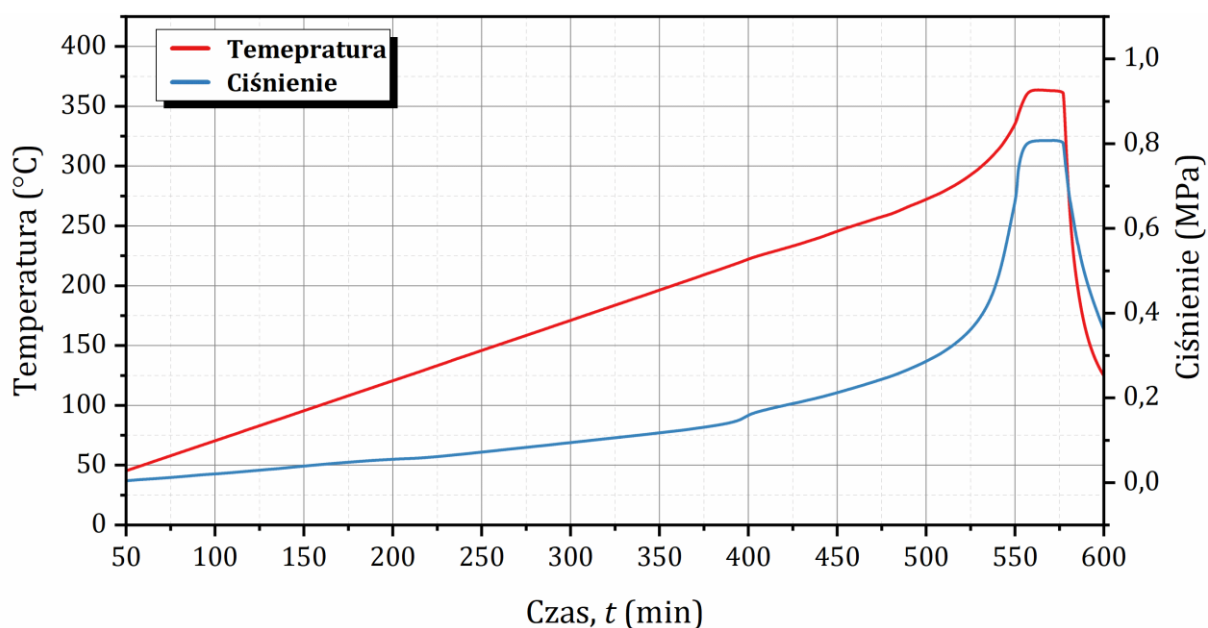




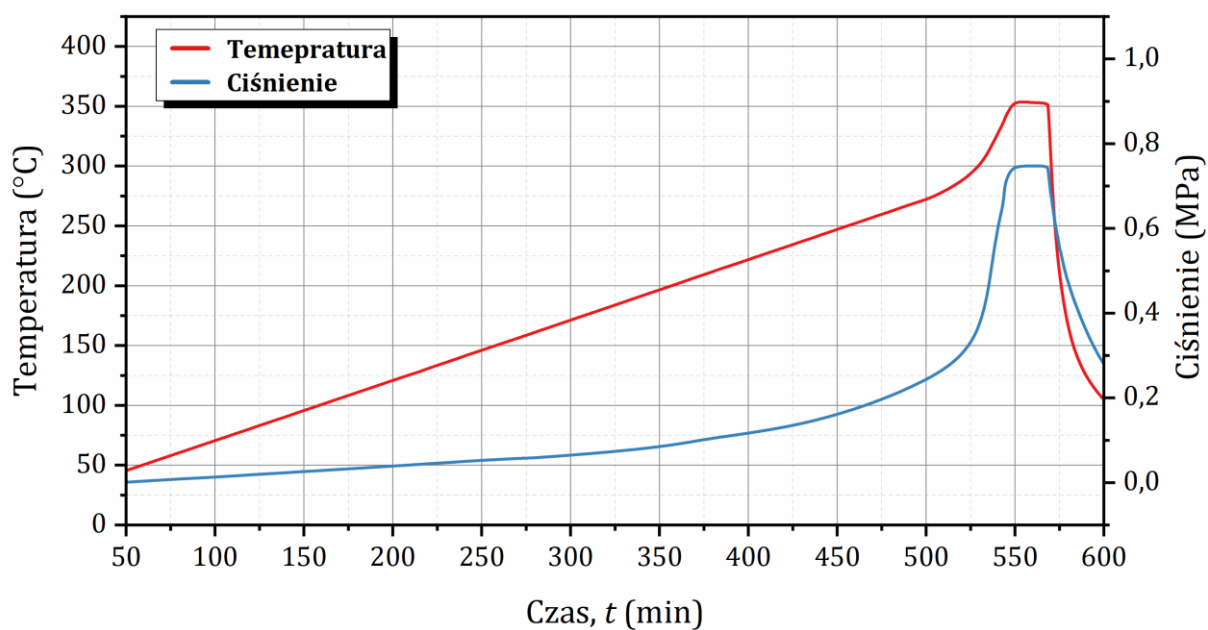
Rysunek A136. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formulacji CAN-Fe-EDTA.



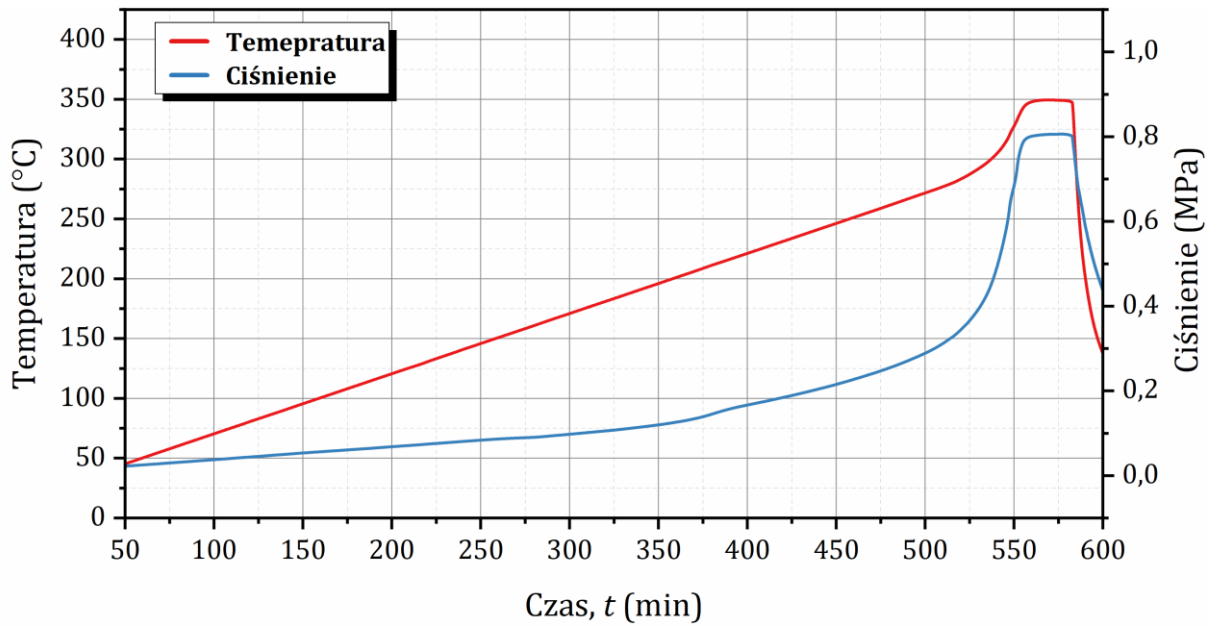
Rysunek A137. Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Fe-IDHA.



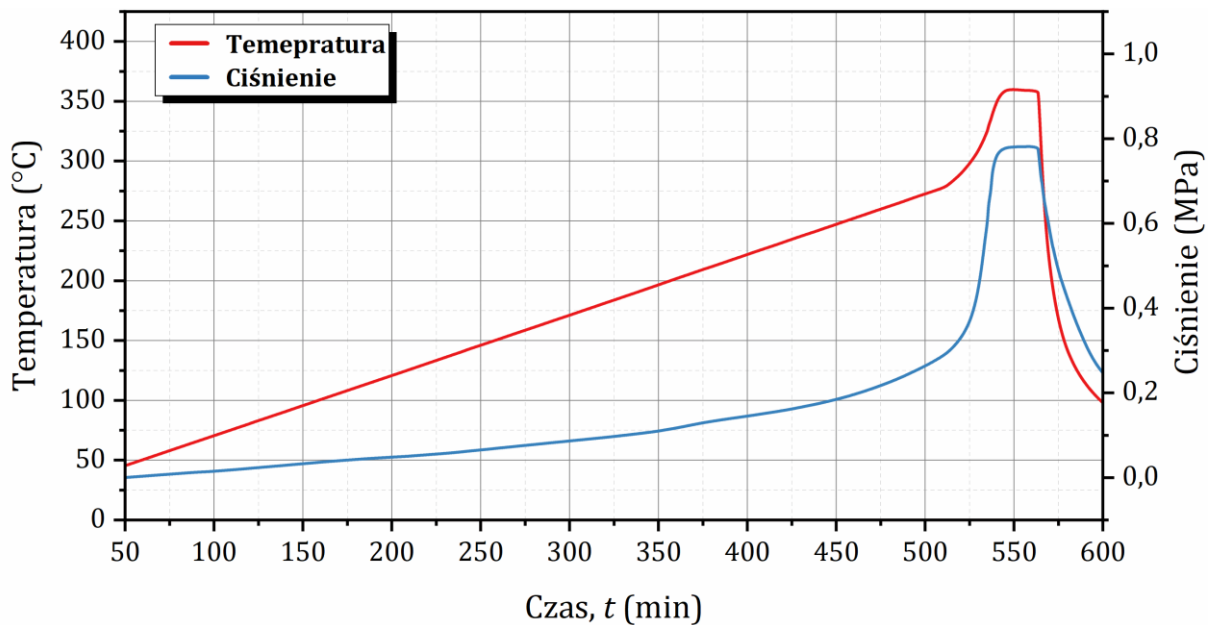
**Rysunek A138.** Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Zn-EDTA w warunkach adiabatycznych.



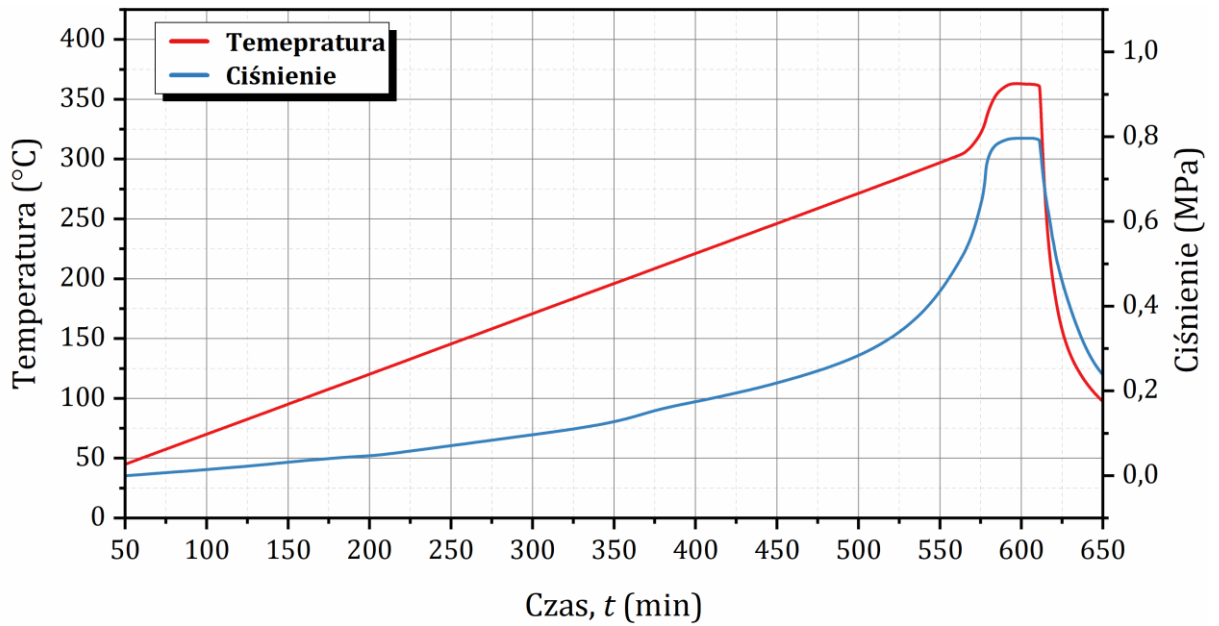
**Rysunek A139.** Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Zn-IDHA w warunkach adiabatycznych.



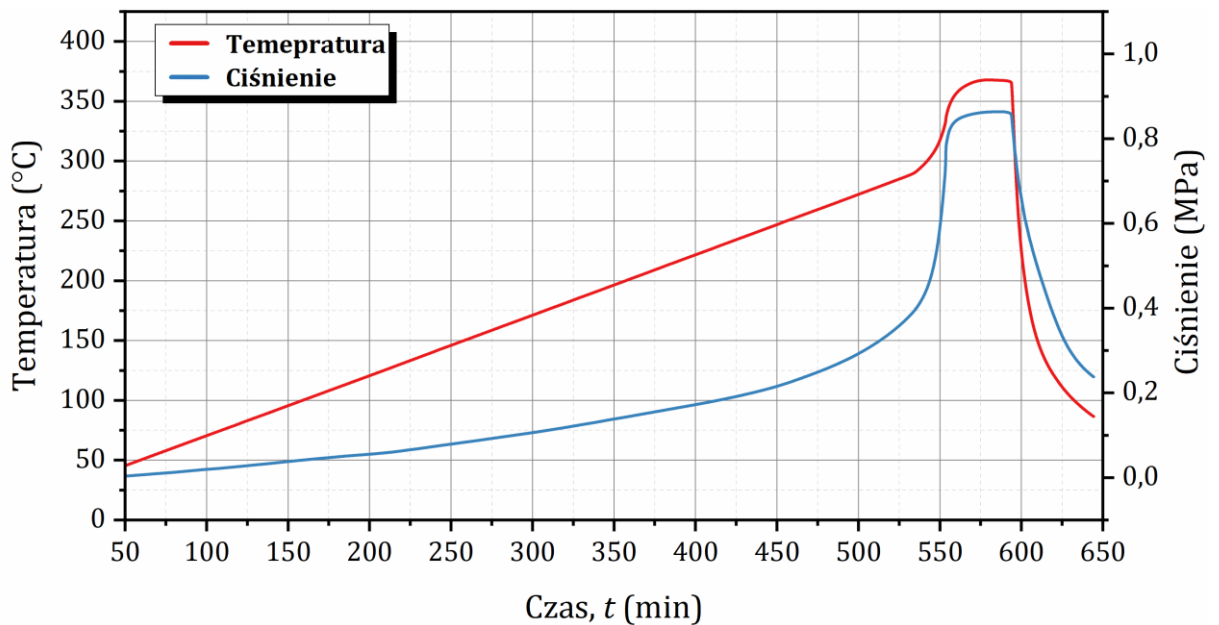
**Rysunek A140.** Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Mn-EDTA w warunkach adiabatycznych.



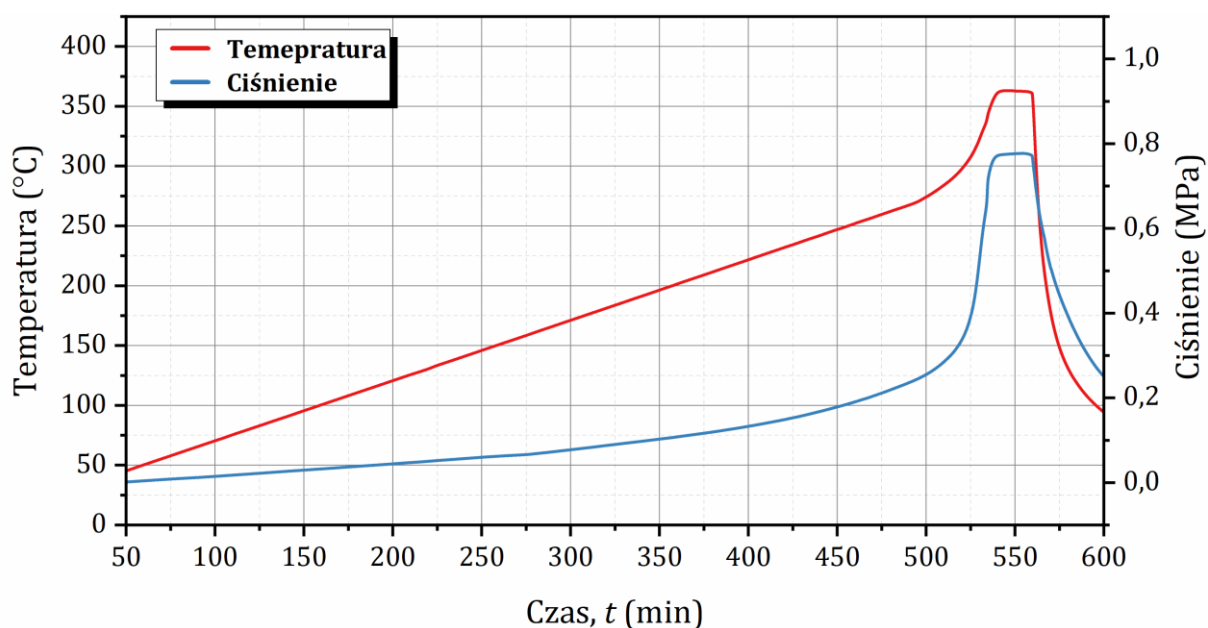
**Rysunek A141.** Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Mn-IDHA w warunkach adiabatycznych.



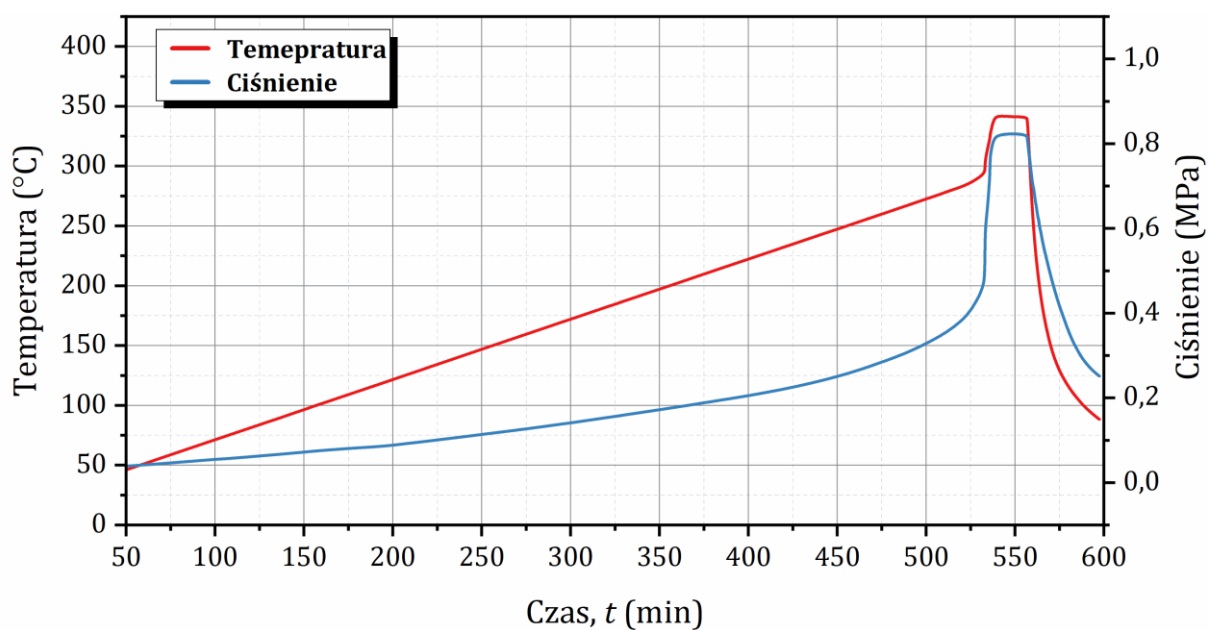
**Rysunek A142.** Charakterystyka termicznego rozkładu formulacji CAN-Cu-EDTA w warunkach adiabatycznych.



**Rysunek A143.** Charakterystyka termicznego rozkładu formulacji CAN-Cu-IDHA w warunkach adiabatycznych.



**Rysunek A144.** Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Fe-EDTA w warunkach adiabatycznych.



**Rysunek A145.** Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Fe-IDHA w warunkach adiabatycznych.

## ZAŁĄCZNIK 1 – SPIS RYSUNKÓW

<b>Rysunek A1.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki dolomitu.....	234
<b>Rysunek A2.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $Zn(NO_3)_2$ .....	234
<b>Rysunek A3.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $ZnSO_4$ .....	235
<b>Rysunek A4.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$ .....	235
<b>Rysunek A5.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $Mn(NO_3)_2$ .....	236
<b>Rysunek A6.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $MnSO_4$ .....	236
<b>Rysunek A7.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki $MnCO_3$ .....	237
<b>Rysunek A8.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $Cu(NO_3)_2$ .....	237
<b>Rysunek A9.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $CuSO_4$ .....	238
<b>Rysunek A10.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ .....	238
<b>Rysunek A11.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $Fe(NO_3)_3$ .....	239
<b>Rysunek A12.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $Fe_2(SO_4)_3$ .....	239
<b>Rysunek A13.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki hydratu $FeSO_4$ .....	240
<b>Rysunek A14.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-DTPA.....	240
<b>Rysunek A15.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-HBED.....	241
<b>Rysunek A16.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-EDDHA.....	241
<b>Rysunek A17.</b> TG-DTA-MS rozkładu termicznego próbki Fe-EDDHA.....	242
<b>Rysunek A18.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $Zn(NO_3)_2$ .....	243
<b>Rysunek A19.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $Zn(NO_3)_2$ . A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.....	243
<b>Rysunek A20.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $ZnSO_4$ .....	244
<b>Rysunek A21.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $ZnSO_4$ . A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.....	244
<b>Rysunek A22.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$ .....	245
<b>Rysunek A23.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$ . A: 0,1% mas. Zn; B: 0,5% mas. Zn; C: 2,5% mas. Zn.....	245
<b>Rysunek A24.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $Mn(NO_3)_2$ .....	246
<b>Rysunek A25.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $Mn(NO_3)_2$ . A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn.....	246
<b>Rysunek A26.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $MnSO_4$ .....	247
<b>Rysunek A27.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $MnSO_4$ . A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn.....	247
<b>Rysunek A28.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $MnCO_3$ .....	248
<b>Rysunek A29.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $MnCO_3$ . A: 0,1% mas. Mn; B: 0,5% mas. Mn; C: 2,5% mas. Mn.....	248
<b>Rysunek A30.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $Cu(NO_3)_2$ .....	249
<b>Rysunek A31.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $Cu(NO_3)_2$ . A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.....	249
<b>Rysunek A32.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $CuSO_4$ .....	250
<b>Rysunek A33.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $CuSO_4$ . A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.....	250
<b>Rysunek A34.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN- $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ .....	251
<b>Rysunek A35.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN- $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ . A: 0,1% mas. Cu; B: 0,5% mas. Cu; C: 2,5% mas. Cu.....	251

<b>Rysunek A36.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	252
<b>Rysunek A37.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.....	252
<b>Rysunek A38.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	253
<b>Rysunek A39.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.....	253
<b>Rysunek A40.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-FeSO <sub>4</sub> .....	254
<b>Rysunek A41.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN-FeSO <sub>4</sub> . A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe. ....	254
<b>Rysunek A42.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-DTPA.....	255
<b>Rysunek A43.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-DTPA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.....	255
<b>Rysunek A44.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-HBED. ....	256
<b>Rysunek A45.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-HBED. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.....	256
<b>Rysunek A46.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA.....	257
<b>Rysunek A47.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe; C: 2,5% mas. Fe.....	257
<b>Rysunek A48.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA.....	258
<b>Rysunek A49.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin AN-Fe-EDDHA. A: 0,1% mas. Fe; B: 0,5% mas. Fe.....	258
<b>Rysunek A50.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	259
<b>Rysunek A51.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.....	259
<b>Rysunek A52.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	260
<b>Rysunek A53.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.....	260
<b>Rysunek A54.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z ZnSO <sub>4</sub> . ....	261
<b>Rysunek A55.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z ZnSO <sub>4</sub> . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.....	261
<b>Rysunek A56.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z ZnSO <sub>4</sub> .....	262
<b>Rysunek A57.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z ZnSO <sub>4</sub> . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn.....	262
<b>Rysunek A58.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z [ZnCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	263
<b>Rysunek A59.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z [ZnCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn. ....	263
<b>Rysunek A60.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z [ZnCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	264
<b>Rysunek A61.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z [ZnCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> . A: 0,2% mas. Zn; B: 1,0% mas. Zn. ....	264
<b>Rysunek A62.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	265
<b>Rysunek A63.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn. ....	265
<b>Rysunek A64.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	266



<b>Rysunek A65.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.....	266
<b>Rysunek A66.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{MnSO}_4$ .....	267
<b>Rysunek A67.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{MnSO}_4$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.....	267
<b>Rysunek A68.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{MnSO}_4$ .....	268
<b>Rysunek A69.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{MnSO}_4$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.....	268
<b>Rysunek A70.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{MnCO}_3$ .....	269
<b>Rysunek A71.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{MnCO}_3$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.....	269
<b>Rysunek A72.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{MnCO}_3$ .....	270
<b>Rysunek A73.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{MnCO}_3$ . A: 0,2% mas. Mn; B: 1,0% mas. Mn.....	270
<b>Rysunek A74.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .....	271
<b>Rysunek A75.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.....	271
<b>Rysunek A76.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .....	272
<b>Rysunek A77.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.....	272
<b>Rysunek A78.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{CuSO}_4$ .....	273
<b>Rysunek A79.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{CuSO}_4$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.....	273
<b>Rysunek A80.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{CuSO}_4$ .....	274
<b>Rysunek A81.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{CuSO}_4$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.....	274
<b>Rysunek A82.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . .....	275
<b>Rysunek A83.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.....	275
<b>Rysunek A84.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . .....	276
<b>Rysunek A85.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . A: 0,2% mas. Cu; B: 1,0% mas. Cu.....	276
<b>Rysunek A86.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .....	277
<b>Rysunek A87.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.....	277
<b>Rysunek A88.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .....	278
<b>Rysunek A89.</b> MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .....	278
<b>Rysunek A90.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	279
<b>Rysunek A91.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.....	279
<b>Rysunek A92.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	280
<b>Rysunek A93.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe.....	280
<b>Rysunek A94.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z $\text{FeSO}_4$ .....	281

<b>Rysunek A95.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z FeSO <sub>4</sub> . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	281
<b>Rysunek A96.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z FeSO <sub>4</sub> . ....	282
<b>Rysunek A97.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-AN z FeSO <sub>4</sub> . A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	282
<b>Rysunek A98.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-DTPA. ....	283
<b>Rysunek A99.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z FeDTPA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	283
<b>Rysunek A100.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-DTPA. ....	284
<b>Rysunek A101.</b> MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-DTPA. ....	284
<b>Rysunek A102.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-HBED. ....	285
<b>Rysunek A103.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-HBED. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	285
<b>Rysunek A104.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-HBED. ....	286
<b>Rysunek A105.</b> MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-HBED. ....	286
<b>Rysunek A106.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA. ....	287
<b>Rysunek A107.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	287
<b>Rysunek A108.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHA. ....	288
<b>Rysunek A109.</b> MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHA. ....	288
<b>Rysunek A110.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA. ....	289
<b>Rysunek A111.</b> MS rozkładu termicznego mieszanin typu M-CAN z Fe-EDDHA. A: 0,2% mas. Fe; B: 1,0% mas. Fe. ....	289
<b>Rysunek A112.</b> TG-DTA rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHA. ....	290
<b>Rysunek A113.</b> MS rozkładu termicznego mieszaniny typu M-AN z Fe-EDDHA. ....	290
<b>Rysunek A114.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Zn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	291
<b>Rysunek A115.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Zn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	291
<b>Rysunek A116.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Zn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	292
<b>Rysunek A117.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Zn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	292
<b>Rysunek A118.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Mn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	293
<b>Rysunek A119.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Mn-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	293
<b>Rysunek A120.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Mn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	294
<b>Rysunek A121.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Mn-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	294
<b>Rysunek A122.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Cu-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	295

<b>Rysunek A123.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Cu-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	295
<b>Rysunek A124.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Cu-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	296
<b>Rysunek A125.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Cu-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	296
<b>Rysunek A126.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Fe-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	297
<b>Rysunek A127.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Fe-EDTA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	297
<b>Rysunek A128.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji G-CAN-Fe-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	298
<b>Rysunek A129.</b> Charakterystyka pojemności sorpcji wody kompozycji W-CAN-Fe-IDHA w kolejnych dniach doświadczenia. ....	298
<b>Rysunek A130.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Zn-EDTA. ....	299
<b>Rysunek A131.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Zn-IDHA. ....	300
<b>Rysunek A132.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Mn-EDTA. ....	301
<b>Rysunek A133.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Mn-IDHA. ....	302
<b>Rysunek A134.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Cu-EDTA. ....	303
<b>Rysunek A135.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Cu-IDHA. ....	304
<b>Rysunek A136.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Fe-EDTA. ....	305
<b>Rysunek A137.</b> Charakterystyka izotermicznej dekompozycji formułacji CAN-Fe-IDHA. ....	306
<b>Rysunek A138.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Zn-EDTA w warunkach adiabatycznych. ....	307
<b>Rysunek A139.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Zn-IDHA w warunkach adiabatycznych. ....	307
<b>Rysunek A140.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Mn-EDTA w warunkach adiabatycznych. ....	308
<b>Rysunek A141.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Mn-IDHA w warunkach adiabatycznych. ....	308
<b>Rysunek A142.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Cu-EDTA w warunkach adiabatycznych. ....	309
<b>Rysunek A143.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Cu-IDHA w warunkach adiabatycznych. ....	309
<b>Rysunek A144.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Fe-EDTA w warunkach adiabatycznych. ....	310
<b>Rysunek A145.</b> Charakterystyka termicznego rozkładu formułacji CAN-Fe-IDHA w warunkach adiabatycznych. ....	310

## ZAŁĄCZNIK 2 – MASY SKŁADNIKÓW ODWAŻONYCH DO WYTWORZENIA WYBRANYCH KOMPOZYCJI NAWOZOWYCH

**Tabela A1.** Masy poszczególnych komponentów odważonych do przygotowania stopów kompozycji nawozowych wykorzystywanych w procesie granulacji mechanicznej - talerzowej.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	MASA NAWAŻKI	MASA NAWAŻKI	MASA NAWAŻKI	SUMARYCZNA MASA PRÓBKI
	AN	CHELATU	DOLOMITU	
	g			
CAN 1	400,37	-	101,84	502,21
CAN 2	400,44	-	100,42	500,86
CAN 3	401,26	-	100,32	501,58
G-CAN-Zn-EDTA	400,55	7,72	92,54	500,81
G-CAN-Zn-IDHA	400,45	10,12	90,06	500,63
G-CAN-Mn-EDTA	400,28	8,41	91,76	500,45
G-CAN-Mn-IDHA	400,08	11,10	88,92	500,10
G-CAN-Cu-EDTA	400,39	8,37	91,67	500,43
G-CAN-Cu-IDHA	400,60	10,00	90,09	500,69
G-CAN-Fe-EDTA	400,24	7,02	93,05	500,31
G-CAN-Fe-IDHA	401,66	11,31	89,11	502,08

- nie występuje

**Tabela A2.** Masy poszczególnych komponentów stosowanych w procesie nakładania warstw mikroelementowych na granule kompozycji nawozowej typu CAN w aparacie fontannowym.

NAZWA KOMPOZYCJI NAWOZOWEJ	MASA CAN	STĘŻENIE METALU W ROZTWORZE	MASA ROZTWORU STOSOWANA W NAKŁADANIU WARSTWY
	g	% mas.	g
W-CAN-Zn-EDTA 1	50,58	2,55	4,00
W-CAN-Zn-EDTA 2	50,78		4,08
W-CAN-Zn-IDHA 1	50,01	2,59	4,04
W-CAN-Zn-IDHA 2	50,17		4,05
W-CAN-Mn-EDTA 1	50,04	2,50	4,11
W-CAN-Mn-EDTA 2	50,02		4,08
W-CAN-Mn-IDHA 1	50,27	2,52	4,00
W-CAN-Mn-IDHA 2	50,10		4,00
W-CAN-Cu-EDTA 1	49,96	2,53	3,98
W-CAN-Cu-EDTA 2	50,44		4,04
W-CAN-Cu-IDHA 1	50,12	2,61	4,02
W-CAN-Cu-IDHA 2	50,45		4,02
W-CAN-Fe-EDTA 1	50,16	2,79	4,00
W-CAN-Fe-EDTA 2	50,43		3,97
W-CAN-Fe-IDHA 1	50,03	2,53	3,99
W-CAN-Fe-IDHA 2	50,42		4,01

**ZAŁĄCZNIK 2 – SPIS TABEL**

<b>Tabela A1.</b> Masy poszczególnych komponentów odważonych do przygotowania stopów kompozycji nawozowych wykorzystywanych procesie granulacji mechanicznej - talerzowej.....	316
<b>Tabela A2.</b> Masy poszczególnych komponentów stosowanych w procesie nakładania warstw mikroelementowych na granule kompozycji nawozowej typu CAN w aparacie fontannowym.....	316

---

**13.DOROBEK NAUKOWY**

---

## POZYCJE ŚCIŚLE ZWIĄZANE Z TEMATYKĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

## PUBLIKACJE NAUKOWE

1. Klem-Marciniak E, **Biegun M**, Hoffmann K, Hoffmann J. *Degree of complexation of microelement ions by biodegradable IDHA chelator in water and simulated fertilization environment*. Polish Journal of Chemical Technology. **2023**, 25(4), 61-66.  
**Impact Factor: 1,0. Punktacja MNiSW: 70.**
2. Kaniewski M, **Biegun M**, Hoffmann J. *Thermal stability of ammonium nitrate systems containing d-metal nitrate salts under limited mass transfer condition*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2023**, 148, 5309-5323.  
**Impact Factor: 4,4. Punktacja MNiSW: 140.**
3. Kaniewski M, **Biegun M**, Hoffmann J. *Thermal stability of systems containing ammonium nitrate and sulfate salts: an experimental study*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2023**, 148, 13051-13064.  
**Impact Factor: 4,4. Punktacja MNiSW: 140.**
4. **Biegun M**, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Hoffmann J. *Thermal decomposition characterization and kinetics of copper, iron, manganese and zinc chelates of ethylenediaminetetraacetic acid in air atmosphere*. Thermochimica Acta, **2022**, 716, 179307.  
**Impact Factor: 3,5. Punktacja MNiSW: 100.**
5. Józwiak M, Pankalla E, Marecka K, **Biegun M**, Hoffmann J. *Ocena bezpieczeństwa wytwarzania i magazynowania nawozów na bazie dolomitu i azotanu(V) amonu z dodatkiem substancji organicznych*. Przemysł Chemiczny, **2022**, 101(10), 834-839.  
**Impact Factor: 0,5. Punktacja MNiSW: 70.**
6. Kaniewski M, Huculak-Mączka M, Zieliński J, **Biegun M**, Hoffmann K, Hoffmann J. *Crystalline phase transitions and reactivity of ammonium nitrate in systems containing selected carbonate salts*. Crystals, **2021**, 11(10) 1250.  
**Impact Factor: 2,670. Punktacja MNiSW: 70.**

## ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH NAUKOWYCH

1. **Biegun M**, Klem-Marciniak E, Kaniewski M, Penkala Sz, Hoffmann J. *Wykorzystanie spektrometrii absorpcji atomowej oraz voltamperometrii pulsowo-różnicowej w ocenie stopnia schelatowania żelaza w chelacie Fe-DTPA*. Nauka i przemysł: metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości. Lublin, **2022**, 159-162.

2. **Biegun M**, Szopa D, Hoffmann J. *Rozkład termiczny mieszanin azotan amonu z wybranymi solami mikroelementowymi w atmosferze wzbogaconej w amoniak*. Nowoczesne technologie – strategie, rozwiązania i perspektywy rozwoju. Lublin, **2021**, 7-17.
3. Klem-Marciniak E, Huculak-Mączka M, **Biegun M**. *Chelatowanie jonów mikroelementowych przez związki aminopolikarboksylowe*. Nowoczesne technologie - strategie, rozwiązania i perspektywy rozwoju. Lublin, **2021**, 44-51.

## RAPORTY DLA OŚRODKÓW PRZEMYSŁOWYCH - SPR

1. Hoffmann J, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Biskupski A, **Biegun M**, Zieliński J, Kaniewski M, Nieweś D, Marecka K, Penkala Sz. *Wykonanie specjalistycznych nawozów granulowanych NPK na bazie azotan amonu*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2022**, Ser. SPR nr 3, 31s.
2. Hoffmann J, Hoffmann K, Ludwig W, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Huculak-Mączka M, Biskupski A, **Biegun M**, Nieweś D, Zieliński J. *Analiza możliwości wytworzenia nawozu azotowego zawierającego azotan amonu z użyciem wyselekcjonowanych związków chelatowych w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020 – sektorowe programy B+R. Projekt: Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotan amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących. Etap III: Zaproponowanie technologii wytwarzania mikroelementowych nawozów zawierających chelaty w warunkach Grupy Azoty ZAK S.A.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 14, 31s.
3. Hoffmann J, Hoffmann K, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Huculak-Mączka M, Biskupski A, **Biegun M**, Nieweś D, Zieliński J, Szopa D. *Analiza możliwości wytworzenia nawozu azotowego zawierającego azotan amonu z użyciem wyselekcjonowanych związków chelatowych w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020 – sektorowe programy B+R. Projekt: Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotan amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących. Etap II: Badania laboratoryjne wytwarzania mikroelementowego ciekłego nawozu azotowego zawierającego chelaty*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 4, 91s.
4. Hoffmann J, Hoffmann K, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Huculak-Mączka M, Biskupski A, Nieweś D, Zieliński J, **Biegun M**, Szopa D. *Analiza możliwości wytworzenia nawozu azotowego zawierającego azotan amonu z użyciem wyselekcjonowanych związków chelatowych w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020 – sektorowe programy B+R. Projekt: Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotan amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach*

*chelatujących. Etap I: Badania laboratoryjne wytwarzania mikroelementowego stałego nawozu azotowego zawierającego chelaty.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 1, 99s.

## UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

1. Kaniewski M, **Biegun M**, Hoffmann J. *Examination of possible inhibitors of ammonium nitrate decomposition under limited mass transfer conditions.* 3rd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 9th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, 20 – 23 czerwiec 2023, Balatonfüred, Węgry. **PREZENTACJA**
2. Kaniewski M, **Biegun M**. *Thermal decomposition kinetics of ammonium nitrate – the issue that is yet to be fully resolved.* 3rd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 9th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, 20 – 23 czerwiec 2023, Balatonfüred, Węgry. **PREZENTACJA**
3. **Biegun M**, Klem-Marciniak E, Kaniewski M, Penkala Sz, Hoffmann J. *Wykorzystanie spektrometrii absorpcji atomowej oraz woltamperometrii pulsowo-różnicowej w ocenie stopnia schelatowania żelaza w chelacie Fe-DTPA.* Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości – NPMS 2022, 28 – 29 czerwiec 2022, Lublin, Polska. **POSTER**
4. Hoffmann J, Klem-Marciniak E, **Biegun M**. *Chelate micronutrient fertilizers - current problems and prospects for new technologies of their production.* 14. International Symposium "Microelements in agriculture and in the environment" associated with the jubilee of Professor Zofia Spiak, 22 – 25 czerwiec 2022, Wrocław, Polska. **PREZENTACJA**
5. Kaniewski M, **Biegun M**, Hoffmann J. *Thermal stability of ammonium nitrate and sulfates salts in the form of potential fertilizer additives: an experimental study.* The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 19 – 22 wrzesień 2022, Palermo, Włochy. **PREZENTACJA**
6. Klem-Marciniak E, Huculak-Mączka M, **Biegun M**. *Chelatowanie jonów mikroelementowych przez związki aminopolikarboksylowe.* XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 "Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju", 25 – 28 marzec 2021 Lublin, Polska. **PREZENTACJA**
7. **Biegun M**, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Hoffmann J. *Decomposition kinetics of EDTA chelates of iron, zinc, copper and manganese.* 17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 8th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, 14th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis: 29 sierpień – 2 wrzesień 2021, Kraków, Polska. **POSTER**
8. **Biegun M**, Szopa D, Hoffmann J. *Rozkład termiczny mieszanin azotanu amonu z wybranymi solami mikroelementowymi w atmosferze wzbogaconej w amoniak.* XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 "Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju", 25 – 28 marzec 2021 Lublin, Polska. **PREZENTACJA**



## PATENTY

1. Hoffmann J, Kaniewski M, Ludwig W, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, **Biegun M**, Klem-Marciniak E, Nieweś D, Zieliński J, Grzesik R, Koziół K, Pankalla E, Tyc A, Kubica W. Sposób otrzymywania warstwowego nawozu saletrzanego. **PATENT**. PL.244723 z dnia **05.12.2023 r.**, 8s.

## OSIĄGNIĘCIA DODATKOWE

## PUBLIKACJE NAUKOWE

1. Nieweś D, **Biegun M**, Marecka K, Hoffmann J. *Ultrasound-assisted synthesis of humic-silica composites by the isolation of humic substances from peat and lignite*. ChemPlusChem, **2024**, 1-15.  
**Impact Factor: 3,4. Punktacja MNiSW: 100.**
2. Zieliński J, **Biegun M**, Kaniewski M, Huculak-Mączka M, Hoffmann J. *Thermal characteristics of selected phosphate ores and the effect of inorganic salts on their calcination*. ACS Omega, **2023**, 8(48), 45510-45518.  
**Impact Factor: 4,1. Punktacja MNiSW: 70.**
3. Huculak-Mączka M, Kaniewski M, Marecka K, **Biegun M**, Tymoszewicz M, Klem-Marciniak E, Nieweś D, Hoffmann K. *Evaluation of the simplified method of fulvic fractions extraction from peat and lignite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2023**, 148, 13083-13094.  
**Impact Factor: 4,4. Punktacja MNiSW: 140.**
4. Nieweś D, **Biegun M**, Huculak-Mączka M, Marecka K, Kaniewski M, Zieliński J, Hoffmann J. *Extraction of humic acid from peat and lignite and the thermal behavior of their mixtures with ammonium nitrate*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2023**, 148, 13175-13188.  
**Impact Factor: 4,4. Punktacja MNiSW: 140.**
5. Józwiak M, Pankalla E, Kubica W, Koziół K, Huculak-Mączka M, Nieweś D, **Biegun M**, Hoffmann J. *Wpływ roztworów lignosulfonianów na granulację mączki dolomitowej*. Przemysł Chemiczny, **2022**, 101(6), 409-413.  
**Impact Factor: 0,5. Punktacja MNiSW: 70.**
6. Nieweś D, Huculak-Mączka M, Braun-Giwerska M, Marecka K, Tyc A, **Biegun M**, Hoffmann K, Hoffman J. *Ultrasound-assisted extraction of humic substances from peat: assessment of process efficiency and products' quality*. Molecules, **2022**, 27(11), 3413.  
**Impact Factor: 4,6. Punktacja MNiSW: 140.**
7. **Biegun M**, Olczak M, Zieliński J, Huculak-Mączka M, Nieweś D, Kaniewski M, Hoffmann K, Hoffmann J. *Badania nad otrzymywaniem bezchlorkowych nawozów potasowych*. Przemysł Chemiczny, **2021**, 100(10), 951-956.  
**Impact Factor: 0,490. Punktacja MNiSW: 70.**

8. Zieliński J, **Biegun M**, Szopa D, Huculak-Mączka M, Hoffmann K. *Badania nad zastosowaniem cytrynianu sodu do usuwania  $\alpha$ - i  $\beta$ -kwasów z odpadów chmielowych*. Przemysł Chemiczny, **2020**, 99(8), 1192-1195.  
**Impact Factor: 0,464. Punktacja MNiSW: 70.**
9. Tyc A, Penkala Sz, **Biegun M**, Nieweś D, Huculak-Mączka M, Hoffmann K. *The effectiveness of commercial anticaking agents for ammonium nitrate fertilizers*. Ecological Chemistry and Engineering. A. **2019**, 26(1-2), 127-135.  
**Impact Factor: BRAK. Punktacja MNiSW: 20.**

## PODSUMOWANIE DOROBKU PUBLIKACYJNEGO

SUMA IMPACT FACTOR: **38,824**SUMA PUNKTÓW MNiSW: **1410**

## ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH NAUKOWYCH

1. Marecka K, Huculak-Mączka M, Nieweś D, **Biegun M**, Hoffmann J. *Wpływ czasu ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękami na wydajność pozyskiwania kwasów fulwowych z zastosowaniem wody jako ekstrahenta*. Nauka i przemysł: metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości. Lublin, **2022**, 155-158.

## RAPORTY DLA OŚRODKÓW PRZEMYSŁOWYCH - SPR

1. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Biskupski A, Huculak-Mączka M, **Biegun M**, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Kaniewski M, Braun-Giwerska M, Penkala Sz, Marecka K. *Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzanych. Etap VI: Wykonanie uproszczonego projektu procesowego produkcji, uwzględniającego działanie na środowisko, z uwzględnieniem dostępnych danych literaturowych*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2022**, Ser. SPR nr 22, 43s.
2. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Biskupski A, Huculak-Mączka M, **Biegun M**, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Kaniewski M, Penkala Sz, Marecka K. *Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzanych. Etap V: Nadzór nad próbami przemysłowymi stosowania nowych produktów oraz określenie ich skuteczności działania*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2022**, Ser. SPR nr 7, 45s.
3. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Biskupski A, Huculak-Mączka M, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Kaniewski M, **Biegun M**, Penkala Sz, Marecka K. *Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzanych. Etap IVb: Wytworzenie próbnych partii nowych antyzbrylaczy w skali pilotowej*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2022**, Ser. SPR nr 4, 14s.
4. Hoffmann J, Zieliński J, **Biegun M**. *Wyznaczenie stopnia skompleksowania związków na bazie glicyny z miedzią, cynkiem, manganem i żelazem*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2022**, Ser. SPR nr 2, 11s.

5. Huculak-Mączka M, Hoffmann J, Hoffmann K, Marecka K, Nieweś D, Kaniewski M, Zieliński J, Tyc A, **Biegun M**, Penkala Sz. *Oznaczenia zawartości kwasów huminowych i zawartości kwasów fulwowych w surowcu jako udział KH (HA) lub KF (FA) w stanie suchym bezpopiołowym w suchej masie próbki/torfu według Normy ISO 19822-2018 oraz przy założeniach najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu oraz oceny jakości uzyskanych frakcji*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 20, 21s.
6. Hoffmann J, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Biskupski A, Pawełczyk A, Zieliński J, Kaniewski M, Nieweś D, **Biegun M**, Marecka K. *Opracowanie wstępnych formułacji produktu: optymalizacja wprowadzania dodatków pochodzenia biologicznego do nawozów zawierających azot w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020 – sektorowe programy B+R. Projekt: Nowe formułacje specjalistycznych nawozów organiczno-mineralnych. Etap III: Opracowanie optymalnych formułacji na podstawie przeprowadzonych badań*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 16, 41s.
7. Hoffmann J, Biskupski A, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Pawełczyk A, Kaniewski M, Nieweś D, Zieliński J, **Biegun M**, Marecka K. *Wykonanie pracy badawczej - ocena wpływu dodatku siarczanu potasu na jakość CANWILU*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 19, 62s.
8. Huculak-Mączka M, Hoffmann J, Hoffmann K, Marecka K, Pawełczyk A, Nieweś D, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Tyc A, **Biegun M**, Penkala Sz. *Ocena zawartości i jakości kwasów humusowych*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 15, 15s.
9. Hoffmann J, Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Biskupski A, Pawełczyk A, Kaniewski M, Nieweś D, Zieliński J, Klem-Marciniak E, **Biegun M**, Marecka K, Penkala Sz. *Granulacja dolomitu z surowcami pochodzenia organicznego do celów nawozowych. Etap III: Ocena właściwości użytkowych wstępnych granulatów*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 17, 31s.
10. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Biskupski A, Huculak-Mączka M, Pawełczyk A, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Kaniewski M, **Biegun M**, Penkala Sz, Marecka K. *Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzanych. Etap IVa: Wytworzenie próbnych partii nowych antyzbrylaczy w skali wielkolaboratoryjnej*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 18, 19s.
11. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Biskupski A, Pawełczyk A, Polowczyk I, Huculak-Mączka M, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Kaniewski M, **Biegun M**, Penkala Sz, Marecka K. *Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzanych. Etap III: Badanie skuteczności nowych formułacji antyzbrylaczy*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 3, 93s.
12. Hoffmann J, Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Biskupski A, Pawełczyk A, Kaniewski M, Nieweś D, Zieliński J, Klem-Marciniak E, Szopa D, **Biegun M**, Marecka K. *Granulacja dolomitu z surowcami pochodzenia organicznego do celów nawozowych. Etap II: Wytworzenie w skali laboratoryjnej granulatów zawierających dolomit, lepiszcza,*

- wypełniacze i biomasę o różnych udziałach poszczególnych składników. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2021**, Ser. SPR nr 5, 240s.
13. Hoffmann J, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Biskupski A, Pawełczyk A, Saeid A, Zieliński J, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Nieweś D, **Biegun M**, Szopa D, Klakoczar-Ciepacz M. *Opracowanie wstępnych formulacji produktu: optymalizacja wprowadzania dodatków pochodzenia biologicznego do nawozów zawierających azot w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020 – sektorowe programy B+R. Projekt: Nowe formulacje specjalistycznych nawozów organiczno-mineralnych. Etap II: Ocena właściwości użytkowych wstępnych granulatów.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2020**, Ser. SPR nr 9, 105s.
  14. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Biskupski A, Pawełczyk A, Huculak-Mączka M, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Kaniewski M, **Biegun M**, Szopa D, Penkala Sz. *Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletranych. Etap II: Opracowanie formulacji nowych antyzbrylaczy do nawozów saletranych w warunkach laboratoryjnych.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2020**, Ser. SPR nr 6, 59s.
  15. Hoffmann J, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Biskupski A, Pawełczyk A, Zieliński J, Kaniewski M, Nieweś D, Klem-Marciniak E, **Biegun M**, Szopa D. *Opracowanie wstępnych formulacji produktu: optymalizacja wprowadzania dodatków pochodzenia biologicznego do nawozów zawierających azot w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020 – sektorowe programy B+R. Projekt: Nowe formulacje specjalistycznych nawozów organiczno-mineralnych. Etap I: Wstępne testy granulacji surowców.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2020**, Ser. SPR nr 7, 90s.
  16. Hoffmann J, Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Biskupski A, Pawełczyk A, Kaniewski M, Nieweś D, Zieliński J, Klem-Marciniak E, **Biegun M**, Szopa D. *Granulacja dolomitu z surowcami pochodzenia organicznego do celów nawozowych. Etap I: Opracowanie i badania formulacji nawozów na bazie dolomitu z lepszczami dostępnymi w Grupie Azoty ZAK S.A. - wstępne testy granulacji surowców.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2020**, Ser. SPR nr 5, 138s.
  17. Hoffmann J, Biskupski A, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Nieweś D, Zieliński J, Braun-Giwerska M, Kaniewski M, **Biegun M**, Penkala Sz. *Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletranych. Etap I: Rozpoznanie bazy surowcowej nowej generacji antyzbrylaczy oraz nowych technik ich badania.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2020**, Ser. SPR nr 1, 90s.
  18. Hoffmann J, Biskupski A, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Kaniewski M, Biskupski P, **Biegun M**. *Ocena możliwości zagospodarowania siarczanu potasu z produkcji biopaliw do produkcji nawozów saletranych w ANWILu S.A. Etap I.* Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. **2019**, Ser. SPR nr 5, 95s.

19. Hoffmann J, Biskupski A, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Marciniak T, Kaniewski M, Biskupski P, Nieweś D, Zieliński J, **Biegun M**. *Ocena możliwości zagospodarowania siarczanu potasu z produkcji biopaliw do produkcji nawozów saletrzanych w ANWILu S.A. Etap II. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2019, Ser. SPR nr 8, 83s.*

## UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

1. Nieweś D, **Biegun M**, Kaniewski M, Marecka K, Owsiak P, Zieliński J, Huculak-Mączka M. *Thermal analysis of ammonium nitrate systems containing humic acids as a potential assessment tool of mixtures for fertilizer purposes*. The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 19 – 22 wrzesień 2022, Palermo, Włochy. **POSTER**
2. Huculak-Mączka M, Kaniewski M, Marecka K, **Biegun M**, Tymoszewicz M, Klem-Marciniak E, Nieweś D, Hoffmann K. *Thermal and physicochemical characteristics of humic substances obtained from selected organic raw materials*. The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 19 – 22 wrzesień 2022, Palermo, Włochy. **POSTER**

## PATENTY I ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. Hoffmann J, Nieweś D, Hoffmann K, Biskupski A, Huculak-Mączka M, Penkala Sz, Zieliński J, Klem-Marciniak E, Marecka K, **Biegun M**, Kaniewski M, Braun-Giwerska M. Sposób wytwarzania granulowanego nawozu wieloskładnikowego na bazie polihalitu i mocznika oraz granulowany nawóz wieloskładnikowy na bazie polihalitu i mocznika. Zgłosz. pat. nr P.447137 z **18.12.2023 r.**, 17s.
2. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Olczak M, Huculak-Mączka M, Penkala Sz, Zieliński J, Klem-Marciniak E, Marecka K, **Biegun M**, Kaniewski M, Biskupski A. Sposób wytwarzania siarczanu(VI) potasu i chlorku magnezu z wykorzystaniem procesu podwójnej wymiany jonowej. Zgłosz. pat. nr P.445498 z **06.07.2023 r.**, 7s.
3. Hoffmann J, Hoffmann K, Nieweś D, Olczak M, Huculak-Mączka M, Penkala Sz, Zieliński J, Klem-Marciniak E, Marecka K, **Biegun M**, Kaniewski M. Sposób wytwarzania siarczanu(VI) magnezu. Zgłosz. pat. nr P.445497 z **06.07.2023 r.**, 6s.
4. Hoffmann J, Huculak-Mączka M, Nieweś D, Hoffmann K, Klem-Marciniak E, Zieliński J, Kaniewski M, Braun-Giwerska M, **Biegun M**. Sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych z naturalnych surowców organicznych. **PATENT**. PL.241814 z dnia **12.12.2022 r.**, 7s.
5. Hoffmann J, Hoffmann K, Zieliński J, Huculak-Mączka M, Nieweś D, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Stanclik A, Marecka K, **Biegun M**. Sposób wytwarzania czystego kwasu fosforowego na bazie struwitu. Zgłosz. pat. nr P.443061 z **06.12.2022 r.**, 10s.
6. Hoffmann J, Hoffmann K, Zieliński J, Huculak-Mączka M, Nieweś D, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Stanclik A, Marecka K, **Biegun M**. Sposób wytwarzania nawozu fosforowego na bazie struwitu. Zgłosz. pat. nr P.443060 z **06.12.2022 r.**, 9s.

7. Hoffmann J, Hoffmann K, Zieliński J, Huculak-Mączka M, Nieweś D, Kaniewski M, Klem-Marciniak E, Marecka K, **Biegun M.** Sposób oczyszczania surowców fosforowych przez kalcynację z dodatkiem soli nieorganicznych. Zgłosz. pat. nr P.442462 z **07.10.2022 r.**, 11s.

## STAŻE

1. 2 miesięczny staż w Laboratorium Centralnym Browaru w Żywcu, Grupa Żywiec S.A. (Polska, 2014 r.)
2. 1 miesięczny staż w Laboratorium Badawczo-Rozwojowym Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych (FOSFORY), Grupa Azoty S.A. (Polska, 2017 r.)
3. 3 miesięczny staż w programie „Z Anwilem na START. Edycja 4.”, Grupa Orlen S.A. (Polska, 2019 r.)