

Technologie i surowce do produkcji środków wapnujących



Źródło: www.pgi.gov.pl



www.kwmorawica.pl

dr inż. Piotr Ochal
Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia
IUNG-PIB w Puławach

Warsztaty naukowe realizowane w ramach zadania 1.2 dotacji celowej MRiRW , Puławy 17.05.2022 r.

Technologia produkcji

Nawozy stosowane do odkwaszania gleb produkuje się na bazie surowców naturalnych, pozyskiwanych ze złóż zawierających minerały wapnia lub wapnia i magnezu. Surowcem do produkcji tych nawozów mogą być również produkty uboczne w różnych gałęziach przemysłu.

Pierwszym etapem produkcji wapna nawozowego jest dokładne rozdrobnienie skały wapiennej tak, aby spełniała minimalne wymagania normatywne dla nawozów wapniowych. Drugim etapem może być obróbka termiczna, która polega na wyprażaniu kamienia wapiennego lub w przypadku wapna magnezowego tlenkowego – prażeniu rozdrobnionego dolomitu. Do wapnowania wykorzystuje się również tzw. wapno gaszone, które powstaje w wyniku traktowania wodą wapna palonego. Kolejny etap produkcji zależy od producenta, może on poddać surowiec granulacji, mieszać różne odmiany i typy wapna nawozowego, np. wapna tlenkowe i węglanowe.

Niektóre materiały poprodukcyjne nadają się do bezpośredniego wykorzystania jako nawozy, gdyż przerób ich nastąpił w podstawowym procesie produkcyjnym. Inne materiały tej grupy muszą być również uzdatniane w drodze przesiewania, segregacji lub mielenia.

Wapna granulowane

W myśl rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. (Dz. U. Nr 183 poz. 1229) dla znacznej ilości odmian wapna nawozowego (wszystkie odmiany wapna zawierającego magnez i odmiany 01, 02, 03, 04, 05 wapna niezawierającego magnezu) wymagany jest odsiew na sicie o boku oczek 2 mm – na poziomie nie większym niż 10 lub 25% całkowitej masy nawozu, ponadto dla odmian wapna zawierającego magnez 03, 04, 05, 06, 07 i dla odmian 04, 05 wapna niezawierającego magnezu wymagany jest przesiew przez sito o boku oczek 0,5 mm, na poziomie co najmniej 50% całkowitej ilości wapna. Po zgranulowaniu odmiany wapna nie dają się zidentyfikować na podstawie zwykłej analizy sitowej („na sucho”), nie jest możliwe także ustalenie to metodą analityczną wyjściowego składu ziarnowego badanego nawozu, dlatego konieczne jest zastosowanie dodatkowo analizy sitowej „na mokro”.

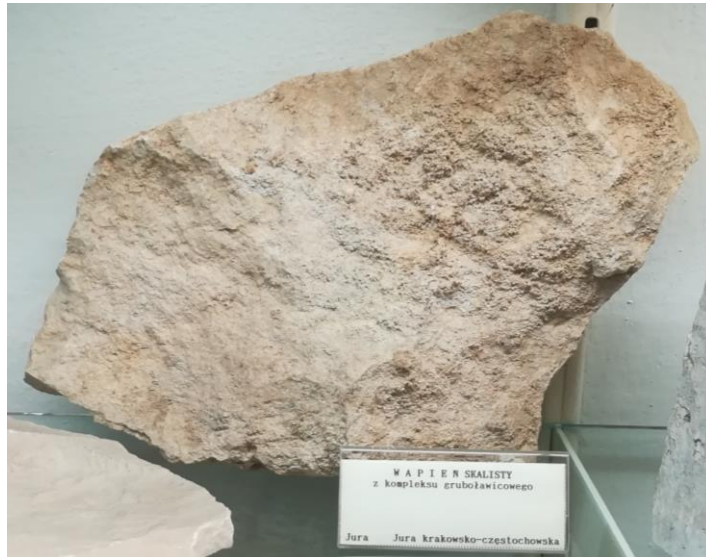
Proces granulacji nie może ukrywać niedokładności rozmiātu obowiązujących dla określonych odmian wapna.



Surowce do produkcji środków wapnujących

Wapienie - surowce wapiennicze występują dość powszechnie w różnych formacjach geologicznych głównie w południowej i centralnej Polsce. Powstały jako skały osadowe lub niekiedy metamorficzne (marmury). Zależnie od warunków powstawania i wieku geologicznego wykazują one różne właściwości fizykochemiczne. Wyróżnia się następujące rodzaje wapieni:

- Marmury właściwe z okresu prekambryjskiego i wczesnej ery paleozoicznej,
- Wapienie w typie marmurów z późniejszego okresu paleozoicznego i wczesnej ery mezozoicznej,
- Kredę piszącą z okresu kredowego,
- Kredę jeziorną z okresu czwartorzędu.



Kreda jeziorna - (wapień łąkowy lub wapień jeziorny) jest słabo zdiagenezowanym lub niezdiagenezowanym osadem wieku czwartorzędowego, związanym głównie z osadami pojeziornymi ostatniego zlodowacenia. Występuje w postaci szlamu wapiennego w słodkowodnych, polodowcowych zbiornikach wodnych, tworząc samodzielne złoża, ale często występuje również w spągu złóż torfu i gytii wapiennej. Kreda jeziorna w suchej masie zawiera co najmniej 45 % CaO. Resztę stanowi substancja organiczna pochodzenia roślinnego i inne składniki mineralne terrygeniczne, głównie kwarc i minerały ilaste.



Opoki – są to wapienie lub margle zawierające krzemionki, przeważnie pochodzenia organicznego (spongolit). Znaczna domieszka krzemionki powoduje, skała nie ulega „roztworzeniu” w kwasie solnym. Podział szeregu wapien-spongolit-czert przedstawia się następująco:

- Wapienie 56 - 53 % CaO, 0 – 5 % SiO₂
- Opoki wapieniowe 53 - 42 % CaO, 5 – 25 % SiO₂
- Opoki wapniste 42 - 28 % CaO, 25 – 50 % SiO₂
- Opoki 28 - 14 % CaO, 50 – 75 % SiO₂
- Czert opokowy 14 - 3 % CaO, 75 – 95 % SiO₂
- Czert do 3 % CaO, 95 – 100 % SiO₂

Margle – są to skały przejściowe między wapieniami a łtami wykształcone w różnych okresach geologicznych, poczynając od dewonu, a kończąc na trzeciorzędzie. W ujęciu petrograficznym wyróżnia się następujące rodzaje margli:

- Wapienie 56 - 53 % CaO
 - Wapień marglisty 53 - 42 % CaO
 - Margiel 42 - 28 % CaO
 - Margiel ilasty 28 - 14 % CaO
 - Łłowiec marglisty 14 - 3 % CaO
 - Łł do 3 % CaO
-

Dolomity – pochodzą z okresu dewońskiego ery paleozoicznej i okresu triasowego ery mezozoicznej. Począwszy od okresu kredowego nie stwierdzono tworzenia się tych skał. Dolomity są utworami osadowymi lub metamorficznymi. Proces metamorficzny polegał na wtórnej dolomityzacji, tzn. wzbogaceniu w MgO skał wapiennych. Złoża dolomitów występują w południowej części Polski, przy czym największą czystością charakteryzują się złoża obszaru śląsko-krakowskiego.



Wapna z produkcji ubocznej

Środki wapnujące pozyskuje się także jako produkty uboczne w wielu procesach przetwórczych, przemysłowych, w których niezbędnym składnikiem jest skała wapienna. Jest ona wykorzystywana m.in. w przemyśle cukrowniczym, celulozowym i siarkowym. Mogą one być wprowadzane do obrotu jako nawozy, jeśli spełniają kryteria określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 8 września 2010 r. dotyczące:

- dopuszczalnych zawartości kadmu i ołowiu w wapnie nawozowym,
 - kryterium minimalnej zawartość CaO,
 - maksymalnego uwilgotnienia w zależności od odmiany i typu wapna,
 - w niektórych przypadkach także stężenie chlorków i siarczków.
-

- Wapno defekacyjne jest produktem ubocznym przemysłu cukrowniczego. Powstaje w procesie ekstrakcji cukru, w trakcie którego tzw. mleczko wapienne wiąże niecukrowe związki obecne w soku surowym. W zależności od typu wapno defekacyjne może zawierać od 20 do 40 % CaO w formie węglanowej oraz szereg związków mineralnych, składników pokarmowych, około 0,4-0,8% N, 0,9-1,8% P₂O₅, i 0,1-0,25% K₂O, plus dodatkowo mikroelementy. Nadaje się ono na wszystkie gleby.
 - Wapno pokarbidowe powstaje w procesie produkcji acetylenu jako produkt uboczny. Produkt ten zawiera około 30-35% CaO w formie wodorotlenku wapnia. Wapno to nadaje się przede wszystkim na gleby średnie i ciężkie.
 - Wapno pocelulozowe powstaje jako produkt uboczny przemysłu celulozowo-papierniczego. Zawiera do 40% CaO w formie węglanowej. Ma wygląd białego lub białoszarego proszku, nieco wilgotnego proszku. Wapno to charakteryzuje się znacznie wyższą wartością pH w roztworze wodnym niż typowe nawozy węglanowe i nieznacznie niższą wartość siły zobojętniania w stosunku do czystego węglanu wapnia. Wapno nawozowe pocelulozowe, aby mogło być stosowane w rolnictwie, nie może zawierać więcej niż 3,5% chlorków i 1,5% siarczków. Nadaje się na wszystkie gleby.
 - Wapno posodowe otrzymywane jest w procesie produkcji sody. W zależności od odmiany może zawierać od 20 do 35% CaO w formie węglanu wapnia. Podsuszone wapno posodowe ma postać sypkiego proszku barwy białej, czasem z szarym odcieniem. Wapno to, aby mogło być stosowane w rolnictwie, musi spełniać wymagania co do maksymalnej zawartości chlorków dla wapna posodowego suchego najwyżej - 2,5%, wapno posodowe odsączone i podsuszone - 3%. Można je stosować na wszystkie gleby w szczególności na lekkie i średnie.
 - Wapno posiarkowe jest produktem ubocznym po flotacji siarki i zawiera około 30% CaO w formie węglanowej i ma postać szarego proszku. Może zawierać maksymalnie 1,5% siarczków. Wapno to zaleca się stosować przede wszystkim na gleby lekkie i średnie.
-

Właściwości fizykochemiczne wybranych skał węglanowych

Okres geologiczny	CaO % s.m.	MgO % s.m.	Siła zobojętniająca w %	Aktywność* chemiczna w %
Wapienie				
kambr	54,7	0,10	53,3	15-25
dewon	55,4	0,80	55,8	20-26
trias	55,2	0,20	55,0	20-25
jura	55,4	0,40	53,3	35-46
kreda	50,0	0,40	47,2	65-98
Dolomity				
prekambr	30,3	21,8	56,3	9,7
dewon	31,3	20,8	57,4	9,9
trias	35,8	16,4	55,0	35,0

* frakcji 0,03-0,2 cm. Źródło: Fotyma i Zięba 1988

Podsumowanie

- Rynek polski dysponuje szerokim asortymentem nawozów wapniowych oferowanych dla rolnictwa. Najbardziej popularnymi są wapna węglanowe, dolomity pochodzące z przerobu skał wapiennych. Zazwyczaj nawozy te powstają jako produkty uboczne w wyniku rozkruszania skał i ewentualnie potem są mielone do uzyskania właściwych parametrów ustanowionych w odpowiednich aktach prawnych. Zasoby kopalin wykorzystywanych do produkcji nawozów wapniowych w Polsce są bardzo duże, przekraczające zapotrzebowanie rolnictwa.
 - Od 2010 roku dosyć szybko rozwinął się rynek granulowanego wapna nawozowego. Na rynku dostępne są granulowane wapna węglanowe, dolomity, kredy czy wapna tlenkowe. Koniecznie trzeba pamiętać, że granulacja nie może ukrywać zbyt grubego przemiału, a oferowane produkty muszą spełniać normy przesiewu dla deklarowanej odmiany.
-

Dziękuję za uwagę

dr inż. Piotr Ochal
Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia
email: pochal@iung.pulawy.pl

