

بررسی فروپاشی گرانول‌های گوگرد کشاورزی تهیه شده در دمای بهینه محیط انجماد

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۰/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش ۹۰/۶/۷

پژوهش نفت

سال بیست و یکم
شماره ۶۷
صفحه ۶۹-۶۰، ۱۳۹۰

کبری رهبر شمس کار

پژوهشگاه صنعت نفت

Rahbark@ripi.ir

چکیده

به منظور سهولت کاربرد و با در نظر گرفتن مسائل زیست محیطی و ایمنی، گوگرد در کشاورزی به صورت گرانول مصرف می‌شود. سختی گرانول‌های گوگرد کشاورزی باید به حدی باشد که در زمان حمل و نقل و انبارش، کمترین مقدار خاکه تشکیل شود. از طرف دیگر با مصرف گرانول‌های گوگرد کشاورزی، باکتری‌های تیوباسیلوس موجود در خاک، ذرات گوگرد عنصری را به اسید سولفوریک تبدیل نموده و باعث کاهش pH خاک می‌شوند. یکی از عوامل مؤثر بر اکسیداسیون گوگرد در خاک، اندازه ذرات آن می‌باشد. بنابراین سختی گرانول‌های گوگرد کشاورزی باید به گونه‌ای باشد که در تماس با آب به تدریج متورم شده و به ذرات بسیار ریز گوگرد فروپاشیده شود. در این پژوهش، ابتدا با بررسی سختی و ساختار میکروسکوپ الکترونی گرانول‌های گوگرد عنصری به دست آمده در دماهای مختلف، دمای بهینه محیط انجماد تعیین گردید. نتایج آنالیز نشان داد که دمای بهینه حدود 30°C است. در دماهای بالاتر میزان تشکیل خاکه به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. در مرحله بعد گرانول‌های گوگرد کشاورزی، گوگرد کشاورزی غنی شده با آهن، روی و منگنز در دمای بهینه محیط انجماد تهیه گردیدند. مقاومت مکانیکی، سایشی و درصد فروپاشی گرانول‌های کودهای گوگردی اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل نشان داد که سختی

گرانول‌های کودهای گوگردی نسبت به گوگرد عنصری افزایش یافته است که این مسأله می‌تواند به دلیل وجود مواد معدنی در آنها باشد. در عین حال درصد ازهم پاشیدگی گرانول‌های کودهای مذکور نیز به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است به طوری که بیش از ۹۴٪ از گرانول‌ها طی مدت ۲ ساعت فروپاشیده می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: گرانول‌های گوگرد کشاورزی، فروپاشی، مقاومت مکانیکی

مقدمه

عامل مهمی که بر جذب عناصر غذایی توسط گیاهان تأثیر می‌گذارد، pH خاک می‌باشد. pH خاک به طور مستقیم بر میزان حلالیت عناصر ریز مغذی در خاک و همچنین به صورت غیرمستقیم بر فعالیت موجودات ذره‌بینی و جذب سطحی عناصر توسط ریشه بر عملکرد گیاهان زراعی تأثیر می‌گذارد. مناسب‌ترین pH برای جذب عناصر غذایی توسط گیاهان در محدوده ۷-۷.۵ می‌باشد. در pH بالاتر بعضی از عناصر نامحلول بوده و قابل جذب توسط گیاه نیستند و در pH کمتر از ۵ به علت حلالیت زیاد باعث مسمومیت گیاه می‌شوند [۱]. آمار نشان می‌دهد که حدود ۶۵٪ از زمین‌های کشاورزی کشور (معادل ۷۸ میلیون هکتار) دارای pH قلیایی (۷-۸) بوده و نیاز به اصلاح دارند [۲].

آنها است. Young عنوان می‌کند که مقاومت مکانیکی گرانول‌های گوگردی تحت تأثیر دمای گوگرد مذاب و میزان تغییرات دمایی محیط انجماد می‌باشد. بنابراین با تغییر پارامتر فوق، می‌توان گرانول‌هایی با مقاومت مکانیکی متفاوت تهیه نمود. او تأثیر دمای گوگرد مذاب را در گستره دمایی 170°C – 115°C بررسی نمود. آزمایشات نشان داد که با افزایش دمای گوگرد مذاب، فشار لازم برای فروپاشی گرانول‌های گوگردی افزایش می‌یابد [۹]. اما افزایش دمای گوگرد مذاب، باعث شکسته شدن حلقه S_8 و تشکیل گوگرد پلیمری S_n می‌شود [۱۰]. Blight و همکاران با بررسی فعالیت باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد در محیط کشت حاوی مخلوطی از آلوتروپ‌های مختلف گوگرد، نشان دادند که این باکتری‌ها بر روی آلوتروپ S_8 رشد قابل توجهی نداشته و تنها بر روی آلوتروپ S_n تأثیر نموده و باعث اکسیداسیون آن شده است [۱۱]. بنابراین برای مصارف کشاورزی، افزایش دمای گوگرد مذاب که منجر به تشکیل آلوتروپ S_n می‌شود، روش مناسبی برای افزایش مقاومت سایشی گرانول‌های گوگردی نمی‌باشد.

حدود $90-85\%$ از گرانول‌های گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر ریز مغذی را گوگرد تشکیل می‌دهد. بنابراین در این پژوهش، ابتدا دمای بهینه محیط انجماد گوگرد مذاب، تعیین گردید. بدین منظور گرانول‌های گوگرد عنصری در محیط انجماد با دماهای مختلف، تهیه شدند. سپس مقاومت مکانیکی، ساختار میکروسکوپی و آنالیز اشعه ایکس گرانول‌های گوگرد عنصری مورد بررسی قرار گرفت و دمای بهینه محیط انجماد مشخص گردید. در مرحله بعد، گرانول‌های گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر آهن، روی و منگنز در محیط انجماد با دمای بهینه تهیه و مقاومت مکانیکی و سایشی آنها اندازه‌گیری و ارزیابی شد. در نهایت چگونگی از هم پاشیدگی محصولات گرانول گوگردی در خاک مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

– از گوگرد تجارتي تولید شده در پالایشگاه نفت تهران با درجه خلوص $99/9\%$ استفاده گردید.

گوگرد کشاورزی و فرمولاسیون‌های مختلف آن با عناصر ریزمغذی، حاوی حدود $90-85\%$ گوگرد عنصری بوده و به طور گسترده برای اصلاح pH خاک‌های قلیایی و تأمین عناصر غذایی مورد نیاز گیاه مصرف می‌شوند [۳].

زمانی که گرانول‌های گوگرد کشاورزی در خاک توزیع می‌شوند، رطوبت خاک را جذب نموده و به ذرات ریز گوگردی فروپاشیده می‌شوند. با تأثیر باکتری‌های تیوباسیلوس موجود در خاک بر ذرات گوگرد عنصری، گوگرد به اسید سولفوریک تبدیل شده و pH خاک کاهش می‌یابد [۴]. سرعت این فرآیند به دما، میزان رطوبت خاک و جمعیت باکتری‌های موجود در خاک و همچنین اندازه ذرات گوگردی که در خاک فروپاشیده‌اند، بستگی دارد [۵].

از طرف دیگر به دلیل مسائل زیست محیطی و همچنین ایمنی، سختی گرانول‌های گوگرد کشاورزی باید به حدی باشد که در زمان حمل و نقل و انبارش آنها کمترین مقدار خاکه تشکیل شود. این مسأله به دلیل افزایش احتمال آتش‌گیری خاکه گوگرد از اهمیت خاصی برخوردار است [۶]. در منابع علمی روش‌های مختلفی برای بهبود فروپاشی گرانول‌های گوگردی گزارش شده است. Sawyer در فرمولاسیون خود از عامل پخش‌کننده با پایه سولفونات استفاده کرد. او عنوان نمود که عملکرد مناسب سولفونات در کنار کانی‌های ژل شونده، باعث فروپاشی بهتر گوگرد می‌شود [۷].

Boswell و همکاران تأثیر درصد سدیم بنتونیت موجود در گوگرد کشاورزی ($40-50\%$) بر سرعت فروپاشی گرانول‌های گوگردی و توزیع اندازه ذرات گوگرد عنصری را مورد بررسی قرار دادند. آنها مقدار بهینه بنتونیت را در حدود $20-15\%$ تعیین نمودند. نتایج آزمایش نشان داد که این گرانول‌ها در مجاورت آب به سرعت به ذرات ریز گوگردی فروپاشیده می‌شوند [۸]. از آن جایی که افزایش میزان بنتونیت در گوگرد مذاب باعث افزایش ویسکوزیته مخلوط مذاب می‌شود و آزمایشات فوق در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده، بنابراین ممکن است در فرآیند تولید صنعتی، مشکلاتی در واحد دانه‌بندی مخلوط گوگردی ایجاد نماید. لذا این مسأله نیاز به بررسی‌های بیشتری خواهد داشت.

یکی از عوامل مهم مؤثر بر سرعت فروپاشی گرانول‌های گوگرد کشاورزی، میزان سختی یا مقاومت مکانیکی

W_s ، وزن گرانول‌های باقی‌مانده در هر الک و W_1 وزن کل گرانول‌ها می‌باشد.

$$S (\%) = W_s / W_1 \times 100 \quad (2)$$

- مقاومت سایشی گرانول‌های گوگردی به روش الک، JFD S-117، اندازه‌گیری گردید [۱۲]. ۵۰ gr از نمونه مش بندی شده را به همراه ۵۰ گوی استیل به قطر ۷/۹ mm بر روی الک با کوچکترین اندازه منافذ از سری الک‌هایی که ۸۵٪ از گرانول‌ها به هنگام مش بندی بر روی آنها جمع شده‌اند ریخته و الک به همراه ظرف جمع‌کننده زیر آن در دستگاه تکان‌دهنده نصب گردید و به مدت ۱۰ دقیقه ساییده شد. سپس مواد تخلیه و نمونه موجود در ظرف جمع‌آوری، توزین و مقاومت سایشی به صورت درصد تشکیل خاکه با معادله ۳ محاسبه گردید که در آن D درصد تشکیل خاکه، W_4 وزن گرانول‌های باقی‌مانده بر روی الک و W_1 وزن کل گرانول‌ها می‌باشد.

$$D = (W_1 - W_4) / W_1 \times 100 (\%) \quad (3)$$

- به منظور اندازه‌گیری سرعت تجزیه و فروپاشی گرانول‌های گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر ریز مغذی، ۵۰ gr از نمونه بر روی الک ریخته شد و در داخل تانک آب حاوی حدود ۱۲ L آب (دمای محیط) که بر روی دستگاه تکان‌دهنده قرار دارد، نصب گردید، به گونه‌ای که آب به ارتفاع ۱/۵ cm روی سطح گرانول‌ها را پوشانند. سپس دستگاه تکان‌دهنده، سیستم فوق را به مدت ۲ ساعت با سرعتی که آب تلاطم ملایمی داشته باشد، مرتعش نمود. ماده باقی‌مانده روی الک در آن با دمای ۱۰۵ °C به مدت ۱ الی ۲ ساعت (تا رسیدن به وزن ثابت) خشک و توزین گردید. درصد فروپاشی هر یک از گرانول‌ها در آب با استفاده از معادله ۴ محاسبه شد که در آن C درصد فروپاشی، W_6 وزن نمونه باقی‌مانده بر روی الک و W_1 وزن کل نمونه می‌باشد. آزمایش فوق با الک‌هایی با اندازه منافذ ۱/۷ mm، ۰/۳ و ۰/۱۵ برای هر یک از گرانول‌های گوگردی انجام شد [۱۲ و ۱۳].

$$C (\%) = (W_1 - W_6) / W_1 \times 100 \quad (4)$$

نتایج و بحث

یکی از عوامل مؤثر بر میزان فروپاشی گرانول‌های گوگردی، میزان سختی آن‌ها است که می‌تواند تحت تأثیر اختلاف

- از سیستم آزمایشگاهی برای تولید گرانول‌های گوگردی استفاده شد. این سیستم شامل مخزن هم‌زن‌دار مجهز به ژاکت الکتریکی بوده که در انتهای آن یک شیر نازل دار قرار داشت. همانند واحدهای صنعتی دانه‌بندی، دمای گوگرد مذاب در داخل مخزن در حدود ۱۳۵-۱۳۰ °C تنظیم گردید. نازل در فاصله ۳ cm از سطح مایع سردکننده قرار داده شد. در این فاصله از مسدود شدن نازل توسط گوگرد جامد تحت تأثیر دمای مایع سرد کننده جلوگیری شد و در عین حال تبادل دمای قطرات گوگردی با دمای محیط به حداقل رسید. دمای مایع سردکننده (محلول کلسیم کلرید) توسط سیرکولاتور مدل RCS Brinkmann کنترل گردید. با ریزش قطره‌های گوگرد مذاب از نازل مخزن به داخل تانک حاوی مایع سردکننده، گرانول‌های کروی شکل گوگردی با اندازه‌ای در حدود ۲-۳ mm در دماهای ۵۰، ۴۰، ۳۰ و ۲۰ °C تهیه شدند.

- طیف XRD گرانول‌های گوگردی با دستگاه اشعه ایکس پودری مدل PHILIPS PW 1840 و با سرعت ۲۰/۰۲ ° 2θ گرفته شد. برای تولید اشعه ایکس از لامپ $Cu K_{\alpha}$ با ولتاژ ۴۰ kV و شدت جریان ۳۰ mA استفاده شد. متوسط اندازه کریستال گرانول‌های گوگردی با صفحه انعکاس براگ (۲۲۲) و با استفاده از معادله دبای شرر (۱) محاسبه گردید. در این معادله K ثابت شکل (۸۹/۰~)، λ طول موج برحسب Å، θ زاویه انعکاس براگ برحسب درجه و β عرض پیک در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان است.

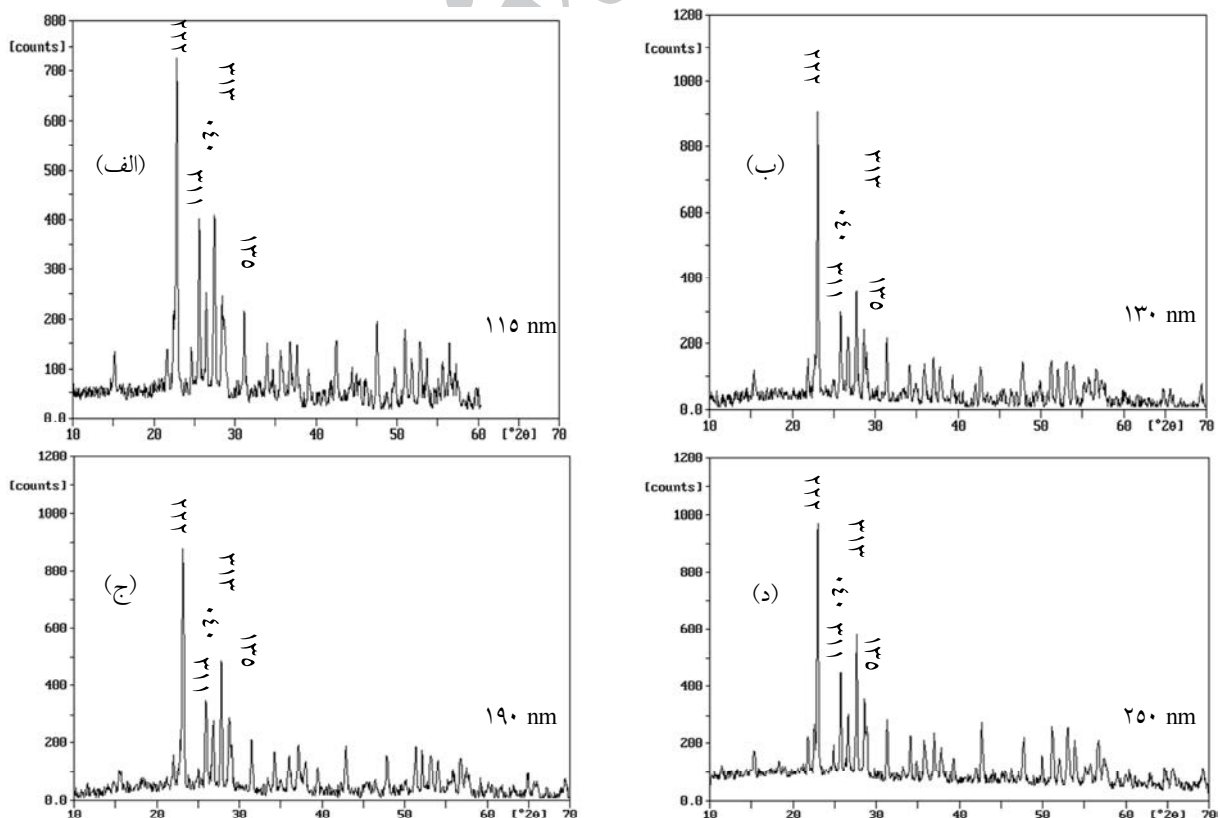
$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

- دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل PHILIPS XL 30 و دستگاه اندازه‌گیری الکترومکانیک مدل INSTRON 5500R مورد استفاده قرار گرفت.

- تست مربوط به تعیین اندازه گرانول‌ها، مطابق با دستورالعمل IFDC-S107 انجام شد [۱۲]. بر این اساس، مقدار مشخصی از نمونه از سری استاندارد الک‌ها با اندازه مشخص و توسط ارتعاشات حاصل از دستگاه تکان دهنده مدل MRK-RETAC با سرعت ۴۰ rpm به مدت ۵ دقیقه عبور داده شد. مقدار ماده موجود بر روی هر الک توزین و درصد هر یک با استفاده از معادله ۲ محاسبه گردید. در این معادله S درصد گرانول‌های باقی‌مانده بر روی هر الک،

گوگردی جامد شده در دماهای مختلف، آلوتروپ S_p وجود ندارد. لازم به ذکر است که آلوتروپ S_p تنها در دمای بالاتر از $95/3^\circ\text{C}$ پایدار می‌باشد و با کاهش بیشتر دما به آلوتروپ S_8 تبدیل می‌شود. از طرف دیگر با توجه به این که گوگرد پلیمری (S_{11}) در دماهای بالاتر از 159°C تشکیل می‌شود [۱۰] بنابراین انتظار نمی‌رود که این فاز در طیف XRD مشاهده شود. این نتایج ثابت می‌نماید که S_8 تنها فاز گوگردی موجود در گرانول‌ها می‌باشد و دمای محیط انجماد در محدوده دمایی مورد بررسی ($20-50^\circ\text{C}$)، تأثیری بر نوع آلوتروپ تشکیل شده ندارد. اندازه متوسط بلورهای گوگردی با استفاده از معادله دبی شرر و با در نظر گرفتن پیک صفحه (۲۲۲) محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۱ آورده شده است. افزایش دمای محیط انجماد از 20°C به 50°C منجر به افزایش اندازه بلورها به ترتیب از 115 nm به 250 nm شده است. این مسأله با بیان این مطلب قابل توجیه می‌باشد که با افزایش دمای محیط انجماد، زمان بلوری شدن افزایش یافته که به نوبه خود منجر به افزایش سرعت رشد بلور و کاهش سرعت هسته‌زایی می‌شود.

دمای گوگرد مذاب و دمای محیط انجماد باشد. در این پژوهش تأثیر دمای محیط انجماد بر مقاومت مکانیکی، ساختار میکروسکوپی و آنالیز اشعه ایکس گرانول‌های گوگردی بررسی و در نهایت دمای بهینه محیط انجماد تعیین گردید. به این منظور ابتدا گرانول‌های کروی شکل گوگردی با اندازه حدود $2-3\text{ mm}$ با ریزش قطرات گوگرد مذاب با دمای $130-135^\circ\text{C}$ به تانک حاوی مایع سردکننده در دماهای 20°C ، 30°C ، 40°C ، 50°C تهیه شده در هر دما، جمع‌آوری و در آن خلأ در دمای 30°C خشک شدند. طیف XRD گرانول‌ها در محدوده 2θ $10-70^\circ$ گرفته شد (شکل ۱). پیک‌های تمامی طیف‌ها با پیک‌های گوگرد ارتورومبیک (S_8) همپوشانی داشته و باریک بودن پیک‌ها نشان می‌دهد که گرانول‌های گوگرد از کریستالینیتی مناسبی برخوردار هستند. در کارت مرجع گوگرد منوکلینیک (S_p)، در ناحیه 2θ $10-20^\circ$ پیک‌هایی با شدت زیاد وجود دارد. از آن جایی که در تمامی طیف‌های شکل ۱ تنها یک پیک در ناحیه مربوط به S_8 مشاهده می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که در هیچ یک از گرانول‌های

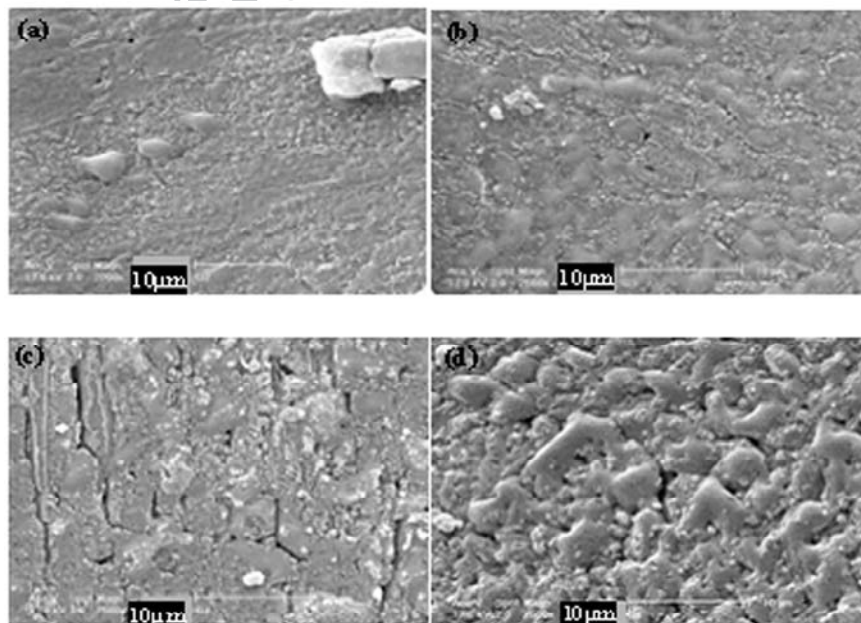


شکل ۱- طیف XRD و اندازه متوسط بلورهای گرانول‌های گوگرد عنصری تهیه شده در دماهای محیط انجماد (الف) 20°C (ب) 30°C (ج) 40°C (د) 50°C

انجماد، منجر به کاهش سرعت تشکیل هسته و افزایش سرعت رشد بلورهای سوزنی شکل گوگرد ارتورومبیک شده و در نتیجه با افزایش دما، تعداد حفرات و ترک‌های موجود در گرانول‌ها افزایش یافته است. از طرف دیگر همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش دمای محیط انجماد، اندازه متوسط بلورها که نشان‌دهنده افزایش سرعت رشد بلورها است و همچنین شدت پیک‌های طیف که معیاری از درصد بلوری شدن گوگرد است، افزایش یافته است. در حقیقت مطلب فوق با نتایج موجود در شکل ۱ نیز تأیید می‌گردد.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت مکانیکی و سایشی (جدول ۱) نشان می‌دهد که با افزایش دمای محیط انجماد گوگرد از 20°C به 50°C ، فشار لازم برای شکستن گرانول‌های گوگردی از $1/48\text{ MPa}$ به $0/85\text{ MPa}$ کاهش یافته است. به طور کلی می‌توان گفت که مقاومت مکانیکی گرانول‌ها به میزان تخلخل گرانول بستگی دارد. هر چه میزان تخلخل گرانول‌ها بیشتر باشد، مقاومت مکانیکی آن کاهش می‌یابد. بنابراین کاهش مقاومت مکانیکی گرانول‌ها با افزایش دمای محیط انجماد گوگرد مذاب، به دلیل افزایش تخلخل گرانول‌های گوگردی می‌باشد که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز دیده می‌شود.

در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح گرانول‌های گوگردی تهیه شده در دماهای محیط انجماد مختلف نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، گرانول به دست آمده در دمای محیط انجماد 20°C متراکم‌تر است. به طوری که تعداد کمی حفره و ترک‌های کوچک بر روی سطح آن دیده می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که گرانول‌های تهیه شده در این دما از مقاومت سایشی و مکانیکی بالایی برخوردار باشند. در جدول ۱ نتایج اندازه‌گیری مقاومت مکانیکی و سایشی گرانول‌های گوگرد عنصری تهیه شده در دماهای محیط انجماد مختلف درج شده است. مطابق جدول ۱، بیشترین نیروی لازم برای شکستن گرانول‌ها و کمترین مقدار خاکه تشکیل شده، مربوط به گرانول‌های تهیه شده در دمای 20°C بوده است که تأییدی بر مقاومت مکانیکی بالای گرانول‌های مذکور است. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، با افزایش دمای مایع سردکننده به 30°C ، حفرات بزرگ‌تری بر روی سطح گرانول ظاهر می‌شود. در دمای 40°C حفرات به یکدیگر متصل شده و تعداد آنها و طول ترک‌ها بیشتر می‌گردد. نهایتاً در 50°C ، تمام سطح گرانول با ترک‌های کوتاه و به هم پیوسته پوشیده شده است. مشاهدات فوق را این‌گونه می‌توان توجیه نمود که افزایش دمای محیط



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح گرانول‌های گوگرد عنصری تهیه شده در دماهای (الف) 20°C (ب) 30°C (ج) 40°C (د) 50°C

جدول ۱- مقاومت مکانیکی و سایشی گرانول‌های گوگرد عنصری

درصد تشکیل خاکه	فشار شکستن گرانول‌ها (MPa)	دمای محیط انجماد گوگرد مذاب (°C)
۰/۱۲	۱/۴۸	۲۰
۰/۴۴	۱/۳۲	۳۰
۱/۲۴	۱/۰۷	۴۰
۲/۶۸	۰/۸۵	۵۰

محصولات به طور جداگانه جمع‌آوری و خشک گردید. جهت بررسی خصوصیات فیزیکی محصولات گوگردی، ابتدا توزیع اندازه گرانول‌ها تعیین گردید که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. در کلیه نمونه‌ها، گرانول‌ها عمدتاً بر روی الک‌های mm ۲/۸۳ و ۲/۳۸ باقی ماندند.

جدول ۲- نتایج آزمایش تعیین اندازه گرانول‌های گوگرد کشاورزی به کمک تست الک

نام کود	اندازه منافذ الک (mm)			
	۲/۰۰	۲/۳۸	۲/۸۳	۳/۳۶
گوگرد کشاورزی	۸/۶	۲۴/۶	۶۱/۸	۳/۹
گوگرد کشاورزی + Mn	۷/۷	۳۰/۳	۵۶/۸	۳/۸
گوگرد کشاورزی + Zn	۷/۱	۲۷/۵	۶۱/۱	۳/۵
گوگرد کشاورزی + Fe	۵/۳	۲۵/۶	۶۲/۱	۴/۱

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت مکانیکی و سایشی کودهای گوگردی در جدول ۳ آورده شده است. همان‌گونه که در این جدول دیده می‌شود، مقاومت مکانیکی و سایشی تمامی گرانول‌های گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر ریز مغذی نسبت به گرانول‌های گوگرد عنصری افزایش یافته است. شکل ۳ طیف XRD گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با منگنز را نشان می‌دهد. مطابق شکل، گوگرد موجود در گرانول‌های گوگرد بنتونیتی و نوع غنی شده آن با عنصر ریز مغذی، همانند گرانول‌های گوگرد خالص (شکل ۱ ب)، به صورت آلوتروپ S_8 می‌باشد. با توجه به این مسأله و همچنین با در نظر گرفتن این نکته که تمامی گرانول‌های مذکور در دمای 30°C جامد شده‌اند، می‌توان تفاوت مقاومت مکانیکی گرانول‌های گوگرد خالص با گرانول‌های گوگرد فرموله شده را به مواد معدنی افزوده شده به فرمولاسیون‌های گوگردی

یکی از عوامل مؤثر در ایجاد حفرات در گرانول‌های گوگردی، تبدیل فازهای گوگردی است که در زمان کاهش دمای گوگرد مذاب ایجاد می‌شود و طی آن فاز مایع به جامد (S_8) و به دنبال آن فاز S_8 به فاز S_8 تبدیل می‌شود [۱۴]. از طرف دیگر با افزایش دمای محیط انجماد، زمان تشکیل بلور و به تبع آن اندازه بلورهای سوزنی شکل گوگردی افزایش می‌یابد و در نهایت میزان تخلخل گرانول‌ها با افزایش دمای محیط انجماد، افزایش پیدا می‌کند. جدول ۱ نشان می‌دهد که میزان خاکه تشکیل شده در آزمایش اندازه‌گیری مقاومت سایشی نیز با افزایش دمای محیط انجماد، افزایش یافته است که این نتیجه دلیل دیگری بر کاهش مقاومت مکانیکی گرانول‌های گوگردی با افزایش دمای محیط انجماد می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که دمای بهینه برای محیط انجماد گوگرد مذاب 30°C می‌باشد. گرانول‌های به دست آمده در این دما به اندازه کافی سخت هستند که در زمان حمل و نقل و انبارش مشکل ایجاد خاکه را نداشته باشند و در عین حال تخلخل موجود در آنها به حدی است که منجر به نفوذ بهتر رطوبت به داخل آن و در نتیجه فروپاشی سریع تر گرانول‌ها شود.

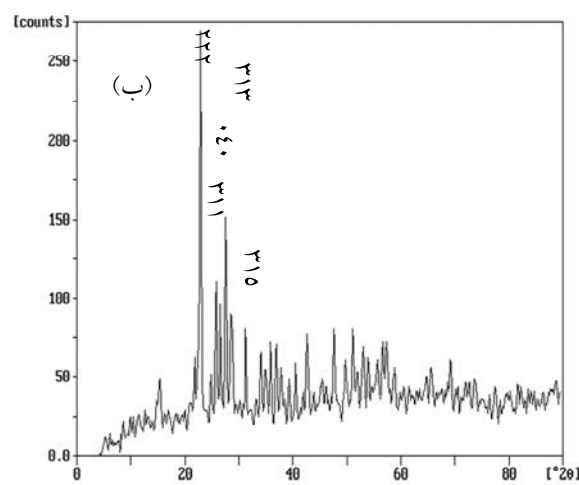
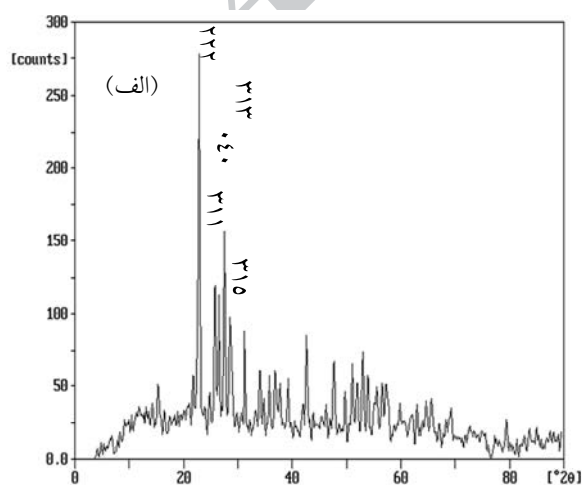
در ادامه این پژوهش، گرانول‌های گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر آهن، روی و منگنز در محیط انجماد با دمای بهینه، 30°C تهیه شدند. بدین منظور گوگرد مذاب و بنتونیت جهت تهیه گوگرد کشاورزی و گوگرد مذاب، بنتونیت و نمک فلزهای منگنز، روی و آهن برای تهیه گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر فلزی در مخزن اختلاط ریخته و مخلوط به مدت ۴۰ دقیقه هم زده شد. با ریزش قطرات فرمولاسیون‌های گوگردی در تانک حاوی مایع سرد کننده، گرانول‌های هر یک از

در حد مطلوب بوده و بنتونیت موجود در گرانول‌های مذکور توانایی خود را برای فروپاشی در حد مطلوب حفظ نموده‌اند. در شکل ۴ تصاویر فروپاشی گرانول‌های گوگردی در خاک آورده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد، گرانول‌های گوگرد خالص بدون تغییر بر روی خاک باقی‌مانده‌اند. در حالی که گرانول‌های گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر ریز مغذی به خوبی آب آبیاری را جذب نموده و بر روی خاک به ذرات بسیار ریز فروپاشیده‌اند. اندازه ذرات گوگردی از هم پاشیده شده به حدی است که باکتری‌های تیوباسیلوس موجود در خاک می‌تواند بر آنها تأثیر گذاشته و به اسید سولفوریک تبدیل نماید. در نتیجه باعث اصلاح pH خاک و جذب بهتر سایر عناصر غذایی می‌گردد [۱۳]. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که دمای بهینه تعیین شده برای محیط انجامد گوگرد مذاب برای مخلوط گوگرد عنصری با بنتونیت و مواد معدنی مناسب می‌باشد.

نسبت داد. باید به این نکته توجه داشت که در فرمولاسیون‌های گوگردی، مواد معدنی موجود در گوگرد مذاب می‌توانند حفرات ایجاد شده در گرانول‌های گوگردی را پر نموده و باعث کاهش میزان تخلخل گرانول‌های گوگردی و در نتیجه افزایش استحکام آنها شوند. در جدول ۴، درصد فروپاشی کودهای گوگردی در آب آورده شده است. بیشترین درصد فروپاشی مربوط به گوگرد بنتونیت می‌باشد. بنتونیت خاصیت تورم‌پذیری داشته و با قرار گرفتن گوگرد کشاورزی در مجاورت آب، بنتونیت موجود در حفرات گرانول‌ها، آب را جذب نموده، متورم شده و باعث فروپاشی گرانول‌ها می‌شود. نتایج مندرج در جدول ۴ نشان می‌دهد که حضور ترکیبات ریز مغذی در گوگرد کشاورزی باعث افزایش بیشتر استحکام گرانول‌ها می‌شود، ولی درصد فروپاشی این گرانول‌ها نسبت به گوگرد بنتونیتی کاهش یافته است که علت آن عدم تورم‌پذیری ترکیبات فلزی می‌باشد. کاهش درصد فروپاشی گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر ریز مغذی

جدول ۳- نتایج به‌دست آمده از بررسی مقاومت مکانیکی و فرسایشی کودهای گوگردی

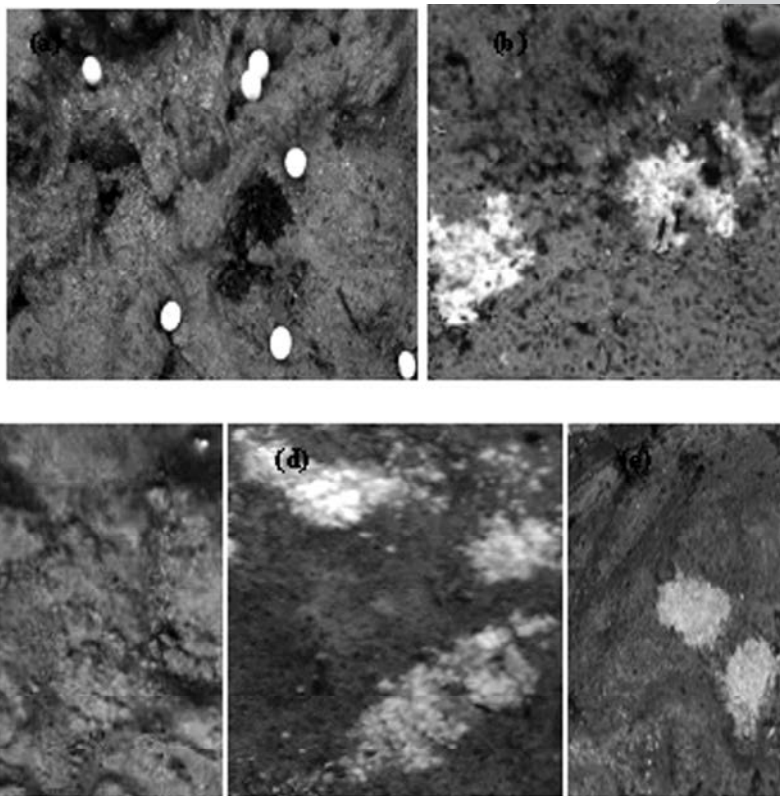
نام کود	فشار شکستن گرانول‌ها (mPa)	درصد تشکیل خاکه
گوگرد کشاورزی	۱/۳۹	۰/۲۲
گوگرد کشاورزی غنی شده با Mn	۱/۴۵	۰/۱۵
گوگرد کشاورزی غنی شده با Zn	۱/۵۰	۰/۰۹
گوگرد کشاورزی غنی شده با Fe	۱/۴۹	۰/۱۱



شکل ۳- طیف (الف) XRD گوگرد کشاورزی (ب) گوگرد کشاورزی غنی شده با منگنز

جدول ۴- درصد فروپاشی نمونه‌های کود گوگردی

درصد فروپاشی گرانول‌ها بر روی الک با اندازه منافذ (mm)			نمونه کود گوگردی
۰/۱۵	۰/۳۰	۱/۷۰	
۳۴/۹	۵۰/۶	۹۷/۳	گوگرد کشاورزی
۴۲/۲	۵۸/۸	۹۴/۵	گوگرد کشاورزی + Fe
۴۵/۵	۵۹/۲	۹۵/۲	گوگرد کشاورزی + Zn
۴۱/۹	۵۷/۹	۹۴/۱	گوگرد کشاورزی + Mn



شکل ۴- نحوه فروپاشی گرانول‌های (a) گوگرد، (b) گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده با آهن (c) روی و (e) منگنز در خاک

تشکیل شده در گرانول‌ها تأثیری نداشته و S_p تنها فاز گوگردی موجود در تمامی آنها می‌باشد. دمای محیط انجماد بر اندازه متوسط بلورها در گرانول‌های گوگرد عنصری تأثیر گذاشته است. افزایش دما باعث رشد بلورها از ۱۱۵ nm در $20^\circ C$ به ۲۵۰ nm در $50^\circ C$ شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که دمای بهینه برای محیط انجماد گوگرد مذاب $30^\circ C$ می‌باشد. گرانول‌های به دست آمده در این دما، به اندازه کافی سخت هستند که در زمان حمل و نقل و انبارش مشکل ایجاد خاکه را نداشته باشند و

نتیجه‌گیری

دمای محیط انجماد بر خواص فیزیکی گرانول‌های گوگرد عنصری تأثیر قابل ملاحظه‌ای داشته است. افزایش دمای محیط انجماد باعث کاهش مقاومت مکانیکی و سایشی گرانول‌ها می‌شود. این مسئله با ساختار میکروسکوپ الکترونی گرانول‌ها قابل توجیه است. افزایش دما باعث افزایش میزان تخلخل موجود در گرانول‌ها شده است. طیف XRD گرانول‌ها نشان می‌دهد که دمای محیط انجماد در محدوده مورد بررسی، $20-50^\circ C$ ، بر نوع آلوتروپ

با عناصر ریزمغذی که در محیط انجماد با دمای بهینه تهیه شده‌اند، در خاک به‌کار برده شدند، به راحتی آب آبیاری را جذب نموده و به ذرات بسیار ریز فروپاشیده شدند. با فروپاشیدن گرانول‌های گوگرد کشاورزی، اندازه ذرات گوگردی به حدی است که باکتری‌های تیوباسیلوس موجود در خاک بر آنها تأثیر گذاشته و با تبدیل نمودن به اسید سولفوریک، باعث اصلاح pH خاک و جذب بهتر سایر عناصر غذایی شوند.

نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که برای تولید محصولات گوگرد کشاورزی با قدرت فروپاشی مناسب، دمای بهینه انجماد قطرات مذاب فرمولاسیون‌های گوگردی، باید در حدود 30°C باشد. تخلخل ایجاد شده در گرانول‌های تهیه شده در این دما به حدی است که بتونیت این حفرات را پر کرده و به طور یکنواخت در آن پخش می‌شود. به‌دلیل پخش یکنواخت بتونیت، گرانول‌های گوگرد کشاورزی در زمین‌های کشاورزی به راحتی آب آبیاری را جذب نموده و به ذرات بسیار ریز گوگردی فروپاشیده می‌شوند.

تشکر و قدردانی

از راهنمایی‌های ارزشمند همکار محترم جناب آقای حشمت اله ورمزیار در بخش آنالیز اشعه ایکس سپاسگزارم.

در عین حال تخلخل موجود در آن‌ها به حدی است که منجر به نفوذ بهتر رطوبت به داخل آنها و در نتیجه فروپاشی سریع‌تر گرانول‌ها می‌شود.

اندازه‌گیری مقاومت مکانیکی، مقاومت سایشی و درصد فروپاشی گرانول‌های گوگرد کشاورزی و گرانول‌های گوگرد کشاورزی غنی شده با عناصر منگنز، روی و آهن که در دمای بهینه محیط انجماد (30°C) تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد که مقاومت مکانیکی و سایشی آنها نسبت به گرانول‌های گوگرد عنصری افزایش یافته است. با توجه به اینکه گوگرد موجود در گرانول‌های گوگرد حاوی مواد معدنی، همانند گرانول‌های گوگرد خالص، به صورت آلوترپ S_0 است و با توجه به این که تمامی گرانول‌های مذکور در دمای 30°C جامد شده‌اند، می‌توان تفاوت مقاومت مکانیکی گرانول‌های گوگرد خالص با گرانول‌های گوگرد فرموله شده را به مواد معدنی افزوده شده به فرمولاسیون‌های گوگردی از جمله بتونیت و نمک فلزی نسبت داد. با توجه به افزایش قابل ملاحظه درصد فروپاشی گرانول‌های کودهای کشاورزی نسبت به گوگرد عنصری، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تخلخل ایجاد شده در دمای بهینه محیط انجماد در حد مطلوب بوده است. زمانی که گوگرد کشاورزی و گوگرد کشاورزی غنی شده

منابع

- [1] Tabatabai M.A., Sulfur in Agriculture, 1st Ed., American Society of Agronomy Inc., 1986.
- [2] رهبر شمس‌رکا ک. بیلپاز ط. علای، ا. آشور. م. رضایق زفاد، ع. بررسی جامع مصفوی گوگرد کشاورزی پژوهشگاه صنعت نفت، ۱۳۸۰.
- [3] Boswell C.C. & Friesen D.K., *Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures*, Fert. Res., 35, pp.127-149, 1993
- [4] Yang Z., Stöven K., Haneklaus S., Singh B.R. & Schnug E., *Elemental Sulfur Oxidation by Thiobacillus spp. and Aerobic Heterotrophic Sulfur-Oxidizing Bacteria*, Pedosphere, 20, pp. 71-79, 2010.
- [5] Germida J.J. & Janzen H.H., "Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils", Fert. Res., 35, pp.101-114, 1993.
- [6] The Canadian sulphur industry, Sulphur, 318, pp. 18-20, 2008.
- [7] Sawyer E.W., *Stable particulate suspensions*, U.S. Patent 4, 062, 694, 1977

- [8] Boswell C.C., Owers W.R., Swanney B. & Rothbaum H.P., "Sulfur/sodium bentonite mixtures as sulfur fertilizers: 1. The effects of S/Na-bentonite ratios on the rate of dispersion and particle size distribution of elemental sulfur dispersed from laboratory-produced prills", *Fert. Res.*, 15, pp. 13-31, 1988.
- [9] Young D.C., *Controlling sulfur particle hardness*, U. S. Patent 4, 215, 996, 1980.
- [10] Davis C.S. & Hyne J.B., "Thermo mechanical analysis of elemental sulphur: The effects of thermal history and ageing, *Thermochim*", *Acta*, 15, pp. 375 -385, 1976.
- [11] Blight K.R., Candy R.M. & Ralph D.E., "The preferential oxidation of orthorhombic sulfur during batch culture", *Hydrometallurgy*, 99, pp. 100 -104, 2009.
- [12] Rutland D.W., *Manual for determining physical properties of fertilizer*, 2nd Ed., IFDC Publication, 1993.
- [13] Zafaran industrial group company Ltd., Googerd90 data sheet, <http://zafaran.net/googerd.html>, 2010.
- [14] Scafè E., Nardella A., "Elastic properties of polycrystalline elemental sulphur", *J. Mater. Sci.*, 40, pp. 3813 -3816, 2005.

Archive of SID