

Safety hazard and quality of nitro-chalk fertilizers in relation to the product composition and the granulation method

Zagrożenie bezpieczeństwa oraz jakość nawozów saletranych w zależności od składu produktu i metody granulacji

Please cite as: *Przem. Chem.* 2013, **92**, 12, 2186.

Many inorg. substances (minerals) were added to NH_4NO_2 to study their effect on its mass loss and decompn. (up to 20% by mass) during thermal gravimetric and differential thermal anal. (up to 400°C). Com. NH_4NO_2 and $NH_4NO_3 + Ca(NO_3)_2$ mixts. granulated mech. or by a tower process were studied similarly. Addn. of dolomite and $CaCO_3$ resulted in the highest decreasing the mass loss of NH_4NO_3 . The mech. granulation of the fertilizers was found more efficient than the tower granulation.

Omówiono sposoby wytwarzania oraz rodzaje dodatków stosowanych w technologii nawozów saletranych. Przedstawiono wyniki oceny zagrożenia bezpieczeństwa wytwarzania tego typu nawozów oraz oceny jakości granulatów uzyskiwanych w warunkach przemysłowych. Stwierdzono, że przy mechanicznym sposobie granulacji nawozów saletranych zagrożenie bezpieczeństwa procesowego jest znacznie mniejsze, a jakość granulatów zdecydowanie lepsza w porównaniu z granulacją wieżową.

Saletra amonowa oraz nawozy typu saletraku (CAN) są pod względem agrochemicznym najefektywniejszymi stałymi nawozami

azotowymi w strefie klimatu umiarkowanego. Nie są one jednak pozbawione wad. Główny ich składnik, azotan amonu (AN) ma niekorzystne właściwości fizykochemiczne, które mogą utrudniać produkcję i aplikację nawozów wytworzonych z jego udziałem. Wśród negatywnych właściwości AN wpływających na kłopoty ze stosowaniem nawozów saletranych należy wymienić stosunkowo dużą higroskopijność, skłonność do zbylania a także ograniczoną stabilność właściwości fizycznych w czasie długotrwałego przechowywania, zwłaszcza w zmiennych warunkach pogodowych¹⁾. Do głównych cech AN komplikujących produkcję nawozów z jego udziałem należy zaliczyć zagrożenie bezpieczeństwa procesowego, wynikające ze skłonności do niekontrolowanego egzotermicznego rozkładu²⁻⁵⁾. W celu ograniczenia niekorzystnych właściwości AN stosuje się różnego rodzaju substancje dodatkowe, wprowadzane na różnych etapach wytwarzania nawozu (neutralizacja, granulacja, kondycjonowanie).

Wśród metod wytwarzania nawozów saletranych obecnie dominują, zarówno w kraju jak i na świecie, granulacja wieżowa i mechaniczna. Granulacja wieżowa polega na wytworzeniu kropelek ze stopu AN, ich zestaleniu w wieży przy użyciu powietrza oraz sortowaniu, chłodzeniu i kondycjonowaniu właściwej frakcji produktu. Granulacja mechaniczna (rys. 1) polega natomiast na wytworzeniu granul w węźle granulacji przy użyciu stopu AN, stałych surowców i zawrotu (drobnych cząstek produktu, na które nakładane są kolejne warstwy), ich wysuszeniu; sortowaniu oraz chłodzeniu i kondycjonowaniu właściwej frakcji produktu. W instalacjach granulacji mechanicznej wykorzy-

Dr inż. Cezary MOŻEŃSKI, prof. INS – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr 3/2013, str. 322.

Dr inż. Przemysław MALINOWSKI, prof. PWSZ w Nysie – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr 4/2013, str. 572.

* **Autor do korespondencji:**

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Nysie, ul. Armii Krajowej 7, 48-300 Nysa, tel.: (77) 409 16 51, fax: (77) 435 28 78, e-mail: przemyslaw.malinowski@pwsz.nysa.pl



Dr inż. Andrzej BISKUPSKI, prof. INS w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Obecnie pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach na stanowisku kierownika Zakładu Nawozów. Specjalność – technologia nieorganiczna.

stywane są granulatory miazarkowe (*pugmill*), bębnowe, talerzowe, Spherodizer® i fluidalne^{1, 6)}. Najczęściej stosowane są granulatory miazarkowe, które w instalacji mogą być sprzężane z bębniem granulacyjnym. W układzie takim pregranulowany wytworzonyemu w granulatorze miazarkowym, kształt kulisty nadawany jest w bębnie granulacyjnym. W przypadku braku bębna w układzie jego rolę odgrywa początkowa część suszarki. Znane są także rozwiązania, w których stop AN wraz z wypełniaczem i ewentualnymi dodatkami zanim trafi do granulatora jest wstępnie mieszany w mikserze w celu umożliwienia przebiegu pożądanego reakcji⁷⁾.

Zarówno w granulacji, wieżowej jak i mechanicznej występuje konieczność operowania stopem AN. W przypadku granulacji mechanicznej jest to stop o mniejszym stężeniu AN (90–96%) i niższej temperaturze (130–160°C) niż w przypadku granulacji wieżowej (stężenie ponad 99,5 %, temp. ok. 180°C), co znacznie zmniejsza zagrożenie bezpieczeństwa procesowego. Granulacja wieżowa w porównaniu z mechaniczną jest także bardziej uciążliwa dla środowiska ze względu na większą emisję związków azotu na etapie wytwarzania stopu AN⁸⁾.

Procesowi wytwarzania nawozów saletrzanych towarzyszy zagrożenie bezpieczeństwa zależne od obecności w rozpatrywanym układzie innych niż AN substancji chemicznych oraz od parametrów procesowych. Do substancji, które stwarzają największe zagrożenie bezpieczeństwa należy zaliczyć chlorki oraz substancje organiczne^{2, 9)}. Powszechnie stosowanymi dodatkami w technologii nawozów saletrzanych, poprawiającymi bezpieczeństwo ich wytwarzania i przechowywania, są węglany wapnia i magnezu^{10–12)}, które reagują z AN wg silnie endotermicznych reakcji 1 i 2:

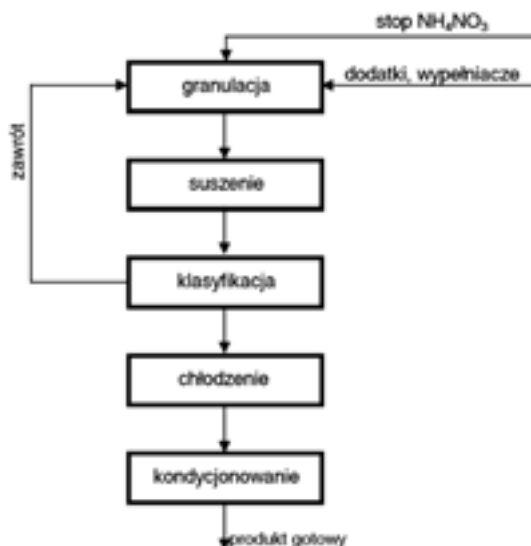
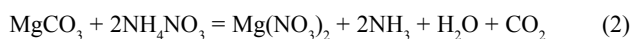
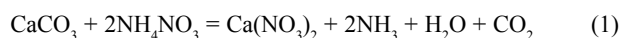


Fig. 1. Block diagram of the mechanical granulation of nitro-chalk fertilizers

Rys. 1. Schemat ideowy granulacji mechanicznej nawozów saletrzanych

Oprócz obniżania temperatury układu wskutek endotermicznego efektu tych reakcji, wydzielający się amoniak hamuje rozkład AN. Niewielkie przereagowanie AN z węglanami wapnia i magnezu jest korzystne dla przebiegu procesu granulacji, gdyż kształt wytwarzanych granul, ich wielkość oraz wytrzymałość są silnie zależne od wzajemnej reaktywności stopu AN oraz mączki wypełniacza węglanowego. Im większa wzajemna reaktywność składników układu, tym łatwiej tworzą się granule o kształcie zbliżonym do kuli, które po wysuszeniu mają dużą wytrzymałość. Jeżeli jednak wzajemna reaktywność obydwu składników układu jest zbyt duża wówczas nawóz zawiera zbyt dużo azotanów wapnia i magnezu. Wskutek tego jest zbyt higroskopijny i wykazuje znaczną skłonność do zbrylania¹⁰⁾.

Jednym z decydujących czynników wpływających na jakość saletry amonowej są przemiany fazowe AN, które na ogół zachodzą w całej masie nawozu pod wpływem zmian temperatury otoczenia¹³⁾. W szczególności dotyczy to przemiany IV↔III zachodzącej w czystej, niezbyt dokładnie wysuszonej saletrze w temperaturze około 32°C. Pewne znaczenie w niektórych strefach klimatycznych ma również przemiana IV↔V zachodząca w temp. ok. -18°C. Podczas tych przemian następują cykliczne zmiany objętości granul, w wyniku których następują ich deformacje i zniszczenie ich struktury, a cała masa granulowanej saletry przyjmuje postać kryształów połączonych w duży blok zbrylonego nawozu. Najczęściej stosowaną metodą poprawy trwałości granul saletry jest wprowadzanie dodatków do stopu azotanu amonu. Dodatki te wiążą wolną wodę zawartą w granul^{14–16)} (np. dodatek Mg(NO₃)₂), wpływają na przemiany fazowe AN^{17–19)} (np. dodatek siarczanowo-fosforanowo-boranowy), stanowią centra krystalizacji AN^{20–22)} (np. rozdrobnione glinokrzemiany).

Przyjmuje się, że najskuteczniejszym dodatkiem stosowanym do wytwarzania wieżowej saletry amonowej jest azotan(V) magnezu. Sól ta jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i w roztworach AN. Jeden mol Mg(NO₃)₂ wiąże 6 moli wody krystalizacyjnej, co oznacza, że 1 część masowa Mg(NO₃)₂ wiąże 0,7 części masowej wody. Saletra amonowa z dodatkiem azotanu(V) magnezu nie ulega przemianom fazowym IV↔III i III↔II. Obserwowana jest natomiast bezpośrednia przemiana IV↔II w temp. ok. 50°C. W przypadku nawozów granulowanych mechanicznie najpowszechniej stosowany jest dodatek siarczanu(VI) amonu, którego obecność powoduje ponad 10-krotne zmniejszenie szybkości przemian fazowych IV→III oraz zwiększenie dopuszczalnej ilości wody w granulach przy zachowaniu dobrych właściwości fizykochemicznych produktu. Należy zaznaczyć, że efekt działania wprowadzanych dodatków będzie w dużej mierze zależał od sposobu granulacji i nie zawsze istnieje możliwość przeniesienia rozwiązań stosowanych w wieżowym sposobie granulacji tego typu nawozów na grunt granulacji mechanicznej. Ograniczenia wynikają głównie z większej zawartości wody w nawozach saletrzanych otrzymywanych metodą granulacji mechanicznej w porównaniu z nawozami granulowanymi wieżowo²³⁾.

Zbrylanie nawozów saletrzanych, będące rezultatem połączenia się ziaren nawozu w większe aglomeraty, utrudnia magazynowanie, transport a przede wszystkim rozsiew nawozu. Najczęściej stosowa-



Mgr inż. Ryszard MIDUCH w roku 1988 ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. W latach 2007 i 2009 uzupełnił swoje wykształcenie o Podyplomowe Studium Menadżerskie na Uniwersytecie Warszawskim oraz o MBA w Akademii Leona Koźmińskiego. Od 1989 r. pracuje w Zakładach Azotowych „Puławy” SA. Pełnił wiele funkcji kierowniczych w Zakładach, z których najważniejsze to kierownictwo dwóch Wydziałów, kierownik Zakładu Nawozów oraz dyrektor produkcji (aktualne stanowisko). Specjalność – technologia związków azotowych.

Mgr inż. Leszek GROCHOWSKI – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 2168.

ne metody zapobiegania zbrylaniu nawozów saletrzanych polegają na¹⁾ (i) stosowaniu dodatków substancji nieorganicznych do stopów lub roztworów NH_4NO_3 , (ii) stosowaniu natrysku granul środkami powierzchniowo-czynnymi, (iii) pudrowaniu granul drobno zmielonymi substancjami mineralnymi lub (iv) wytwarzaniu na granulach trudno rozpuszczalnych w wodzie powłok nieorganicznych lub organicznych.

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat stosowano w przemyśle różne metody zapobiegania zbrylaniu. Spośród nich za najważniejsze w technologii nawozów saletrzanych należy uznać stosowanie różnych dodatków do stopu przed granulacją, pudrowanie, natryskiwanie granul roztworami detergentów, a także równoczesne stosowanie dwóch lub trzech z tych metod. W przypadku nawozów saletrzanych przy doborze odpowiednich metod i dodatków mających na celu poprawę jakości produktów należy uwzględnić także zagadnienie bezpieczeństwa procesowego.

Kompleksowa ocena jakości nawozów saletrzanych wymaga wielu badań, testów i ocen. Główne parametry oceny to analiza sitowa, wytrzymałość granul na ściskanie, kształt granul, skłonność do zbrylania, higroskopijność, ocena zagrożenia bezpieczeństwa procesowego (pomiar DTA i TG), zdolność przenoszenia detonacji, chłonność oleju, oraz trwałość granul podczas długotrwałego przechowywania w różnych warunkach. Sposoby oceny części parametrów zostały ujęte w aktach normatywnych²⁴⁾. Część z nich to metody opracowane w Instytucie Nawozów Sztucznych oraz w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów wybranych parametrów.

Część doświadczalna

Metodyka badań

Do oceny zagrożenia bezpieczeństwa procesu wytwarzania nawozów saletrzanych wykorzystano aparaturę do wagowej i różnicowej analizy termicznej. Do badań posłużyły substancje czyste chemicznie (POCh SA) oraz surowce i produkty pochodzące z instalacji przemysłowych (Anwil SA, Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA, Zakłady Azotowe Puławy SA, Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA). Badania wykonano przy użyciu derywatografu Q 1500D firmy MOM. Jako miarę wzrostu zagrożenia przyjęto temperaturę początku egzotermicznego efektu rozkładu badanej próbki. Parametry prowadzenia pomiarów DTA i TG: wzrost temperatury w piecu $5^\circ\text{C}/\text{min}$, przepływ gazu przez piec 20 l/h (stosowano powietrze), masa próbki ok. 200 mg. Jako substancję wzorcową do DTA stosowano kalcynowany Al_2O_3 .

Na podstawie analizy sitowej obliczano średnicę zastępczą granul oraz statystyczny rozmiar granul SGN (*size guide number*) oraz współczynnik jednorodności UI (*uniformity index*) stosowane do oceny przydatności nawozu do sporządzania mieszanek nawozowych²⁵⁾. Wytrzymałość granul na ściskanie mierzono przy użyciu urządzeń firmy Erweka serii TBH każdorazowo poddając pomiarowi min. 20 granul.

Oceniając kształt granul, posługiwano się opracowaną we własnym zakresie klasyfikacją opisaną w literaturze²⁶⁾. Metoda ta opiera się na podziale granul na 6 klas kształtu. Pierwszej klasie kształtu odpowiadają kuliste granule uzyskiwane wieżowo, a szóstej tak zwane „łamańce” uzyskiwane metodą kompaktowania.

Pomiary retencji oleju przeprowadzono w próbkach saletry amonowej, którą wcześniej poddano dwu cyklom zmian temperatury 25 i 50°C ²⁴⁾. Skłonność do zbrylania oceniano według metodyki opracowanej w ITNiNM PWR.²⁷⁾ Za miarę skłonności do zbrylania według tej metody przyjmuje się siłę niezbędną do rozkruszenia stożka zbrylonego nawozu otrzymanego w trakcie termostataowania pod obciążeniem. Przedstawiono wyniki testu standardowego trwającego 2 doby, w tym 2×6 h w temp. 50°C oraz 2×18 h w temp. 20°C .

Omówienie wyników

Podczas ogrzewania AN ulegał kolejnym trzem przemianom fazowym typu stała \rightarrow faza stała. Świadczą o tym trzy pierwsze efekty endotermiczne (rys. 2). Następny efekt endotermiczny był wynikiem topnienia AN. Dalszy przebieg krzywej DTA był wynikiem rozkładu AN. Przebiegowi rozkładu AN bez dodatków towarzyszył początkowo efekt cieplny bliski zeru. Dopiero w temp. powyżej 210°C efekt rozkładu AN był egzotermiczny. Wprowadzenie dodatku dolomitu w dawce zbliżonej do stosowanej przy produkcji saletrzaku spowodowało spowolnienie rozkładu AN i zmianę efektu tego procesu na endotermiczny (rys. 3). Jednocześnie efekt egzotermiczny rozkładu obserwowano w temperaturze wyższej o ponad 60°C . W tabeli 1 i 2 przedstawiono wpływ różnych dodatków stosowanych w praktyce przemysłowej oraz takich, których stosowanie jest rozważane. Wyniki DTA i TG AN wskazują na poziom zagrożenia bezpieczeństwa w przypadku stosowania poszczególnych dodatków. Dolomit także w mniejszej dawce (używanej przy produkcji saletry amonowej granulowanej mechanicznie) wykazywał pozytywny wpływ na bezpieczeństwo. Surowce siarkowe stosowane w technologii nawozów saletrzanych (anhydryt, gips, siarczany amonu) nie powodowały zwiększenia zagrożenia bezpieczeństwa wytwarzania nawozów saletrzanych z ich udziałem. Należy jednak

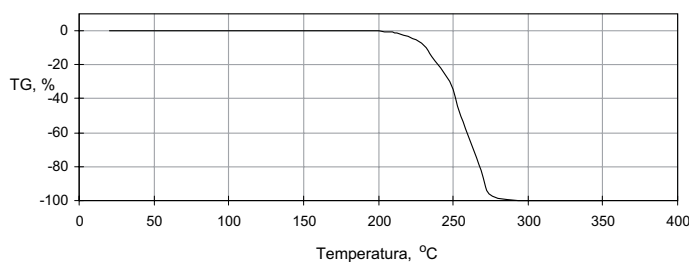
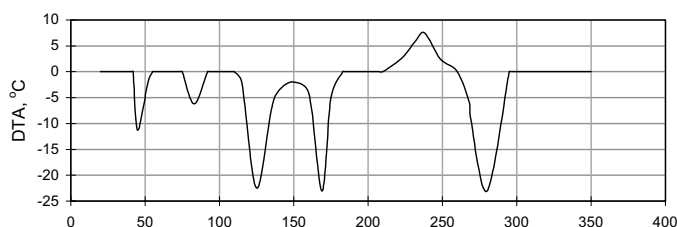


Fig. 2. DTA and TG of ammonium nitrate (p.a.); sample mass 200 mg

Rys. 2. DTA i TG azotanu amonu (cz.d.a.); masa próbki 200 mg

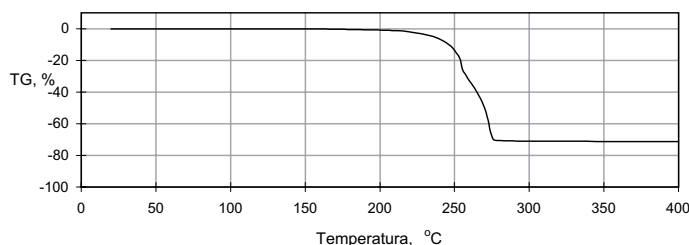
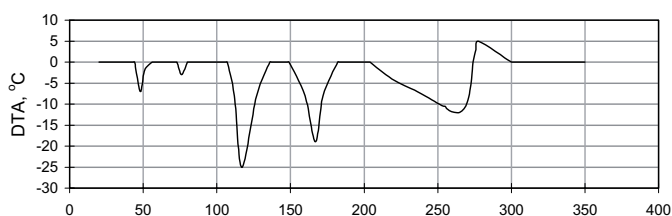


Fig. 3. DTA and TG of ammonium nitrate (p.a.) and dolomite powder; sample mass 160 mg + 40 mg

Rys. 3. DTA i TG azotanu amonu (cz.d.a.) i mączki dolomitowej; masa próbki 160 mg + 40 mg

Table 1. Selected parameters describing decomposition of ammonium nitrate under DTA and TG conditions

Tabela 1. Wybrane wskaźniki charakteryzujące rozkład AN wg analizy DTA i TG

Zawartość AN (cz.d.a.), % mas.	Dodatek		Temperatura, °C, ubytku masy wyno- szącego, % mas.			Całkowity ubytek masy, % mas.	Temp. początku rozkładu próbki, °C	
	nazwa	zawartość, % mas.	0,0	10,0	50,0		endotermiczny	egzotermiczny
100,0		-	194	230	254	100,0	263	210
95,2	H ₂ O	4,8	123	230	255	100,0	249	215
95,0	mączka dolomitowa	5,0	167	244	256	90,6	220	256
80,0	mączka dolomitowa	20,0	158	246	270	71,2	204	274
80,0	CaCO ₃ strącany (proces Odda)	20,0	133	182	263	67,2	168, 258	229
80,0	magnezyt	20,0	171	245	266	82,2	220	282
80,0	wapno palone	20,0	35	142	-	47,8	100	272
80,0	mączka anhydrytowa	20,0	188	217	243	78,7	248	231
80,0	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O (cz.)	20,0	99	236	257	81,3	245	231
76,2	CaSO ₄ ·2H ₂ O (cz.)	23,8	107	230	254	80,5	266	223
80,0	fosfogips ZCH „Wizów” SA	20,0	55	225	250	83,8	255	216
80,0	fosfogips GZNF „Fosfory” Sp. z o.o.	20,0	40	215	252	86,4	251	211
76,2	produkt z odsiarczania spalin 1	23,8	57	229	254	79,4	255	206
76,2	produkt z odsiarczania spalin 2	23,8	95	225	254	80,3	206	199
64,5	(NH ₄) ₂ SO ₄ (cz.d.a.)	35,5	195	232	248	99,9	260	228
80,00	fosforyt tunezyjski	20,00	160	230	242	80,5	232, 254	242

Table 2. Selected parameters describing decomposition of ammonium nitrate under DTA and TG conditions

Tabela 2. Wybrane wskaźniki charakteryzujące rozkład AN wg analizy DTA i TG

Zawartość AN (cz.d.a.), % mas.	Dodatek		Temperatura, °C, ubytku masy wynoszącego, % mas.			Całkowity ubytek masy, % mas.	Temp. początku rozkładu próbki, °C	
	wzór/nazwa	zawartość, % mas.	0,0	10,0	50,0		endotermiczny	egzotermiczny
85,0	FeSO ₄ ·7H ₂ O (cz.)	15,0	180	234	255	90,4	265	220
99,0	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O (cz.)	1,0	176	228	248	99,1	264	216
93,1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O (cz.)	6,9	108	228	251	93,4	268	216
98,1	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O (cz.d.a.)	1,9	101	230	247	99,0	254	212
90,7	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O (cz.d.a.)	9,3	84	225	252	94,4	262	210
80,0;	K ₂ SO ₄ (cz.)	20,0	200	238	249	81,3	270	236
80,0	K ₂ SO ₄ (cz.) mączka dolomitowa	10,0 10,0	190	232	262	73,4	222	-
96,40	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (cz.)	3,60	110	231	247	97,1	265	225
96,75	NH ₄ H ₂ PO ₄ (cz.)	3,25	162	230	250	97,1	252	210
99,90	środek przeciwzbryleniowy	0,10	162	231	253	100	253	205
99,00;	środek przeciwzbryleniowy	1,00	173	224	247	100	250	198
99,90	NH ₄ Cl (cz.d.a.)	0,10	188	215	250	100	257	206
99,00	NH ₄ Cl (cz.d.a.)	1,00	180	201	237	100	257	195
89,86	NH ₄ Cl (cz.d.a.) mączka dolomitowa	0,15 9,99	175	236	250	86,0	-	243
95,20	olej cylindrowy	4,80	161	223	230	98,0	203	209
95,20	olej cylindrowy mączka dolomitowa	4,80 19,00	174	218	229	79,0	208	230
80,00	żywica	20,00	29	189	212	96,4	-	170

zwrócić uwagę, że niektóre siarkonośne substancje odpadowe (np. produkt z odsiarczania spalin) ze względu na zawartość substancji o charakterze redukującym mogą przyspieszać rozkład AN i z tego powodu negatywnie oddziaływać na bezpieczeństwo procesowe. Do substancji korzystnie oddziałujących na bezpieczeństwo procesowe można zaliczyć, tak zwane miękkie fosfority ze względu na znaczącą zawartość węgla wapnia.

Rozpatrując możliwość wykorzystania w charakterze wypełniaczy różnych surowców węglanowych, należy także brać pod uwagę ich reaktywność w stosunku do AN. Nadmierna reaktywność będzie mogła powodować zwiększone straty amoniaku oraz przyczyniać się do pogorszenia jakości uzyskiwanego produktu. Spośród wypełniaczy węglanowych największą reaktywnością w stosunku do AN odznaczał się strącony węgiel wapnia, a najmniejszą magnezyt. W warunkach przemysłowych na reaktywność wypełniacza będą miały również wpływ warunki mielenia i suszenia, w trakcie których zachodzi jego częściowa dekarbonizacja. Powstałe tlenki wapnia i magnezu były bowiem nieporównywalnie bardziej reaktywne. W warunkach DTA i TG dodatek wapna palonego do NH_4NO_3 drastycznie obniżał temperaturę rozkładu próbki. Efekt endotermiczny tego procesu obserwowano już w temp. 100°C.

DTA i TG próbek nawozów pochodzących z instalacji przemysłowych (tabela 3) wykazały, że saletra amonowa granulowana mechanicznie z dodatkiem wypełniaczy węglanowych jest znacznie bezpieczniejsza w obrocie w porównaniu z produktami uzyskiwanymi metodą wieżową. Do produktów stwarzających o wiele mniejsze zagrożenie w obrocie w pierwszej

Table 3. Selected parameters describing decomposition of nitro-chalk fertilizer samples under DTA and TG conditions

Tabela 3. Wybrane wskaźniki charakteryzujące rozkład próbek nawozów saletrzanych wg analizy DTA i TG

Badana próbka	Temperatura, °C ubytku masy wynoszącego, % mas.			Całkowity ubytek masy, % mas.	Temp. początku rozkładu próbki, °C	
	0,0	10,0	50,0		endotermiczny	egzotermiczny
AN gran. wieżowa wytw. 1	182	235	258	99,8	257	210
AN gran. wieżowa wytw. 2	108	237	258	99,5	257	210
AN gran. wieżowa wytw. 4	161	228	249	100	258	208
AN gran. mechaniczna, anhydryt, wytw. 1	177	225	252	86,2	240	209
AN gran. mechaniczna, anhydryt, wytw. 3	181	226	244	91,4	261	204
AN gran. mechaniczna, wapniak, wytw. 1	100	237	261	89,6	195, 269	240
AN gran. mechaniczna, dolomit, wytw. 3	188	245	259	87,7	238	226
AN gran. mechaniczna, dolomit, wytw. 3	158	247	267	88,6	216	293
AN gran. mechaniczna, siarczany Fe i Al, wytw. 1	177	234	257	92,8	232	206
CAN gran. mechaniczna, wytw. 1	160	236	266	76,8	203	278
CAN gran. mechaniczna, wytw. 3	164	228	253	74,9	210	-
CAN S gran. mechaniczna, wytw. 1	151	230	254	79,7	243	210
CAN S gran. mechaniczna, wytw. 3	208	233	256	72,4	215	-

kolejności należy zaliczyć nawozy typu CAN o mniejszej zawartości azotu z wypełniaczem węglanowym.

Porównując wskaźniki charakteryzujące jakość nawozów saletrzanych (tabela 4), można zauważyć, że saletra amonowa wytwarzana

Table 4. Selected parameters describing quality of nitro-chalk fertilizers from various factories, mechanical granulation

Tabela 4. Wskaźniki charakteryzujące jakość nawozów saletrzanych z różnych wytwórni, granulacja mechaniczna

Rodzaj nawozu, rok produkcji	Uziarnienie			Wytrzymałość granul		Klasa kształtu	Właściwości próbek nawozu poddanych cyklicznym zmianom temp. 20–50°C								Retencja oleju, % mas.
	Średnica zastępcza wg. Leva, mm	SGN	UI	Średnica granul, mm	Wytrzymałość na ściskanie, N		Zmiana objętości, %, po liczbie cykli				Wytrzymałość na ściskanie, N, po liczbie cykli				
							2	5	10	15	2	5	10	15	
AN (34 % N)*, wytw. 1, 2013 r.	2,25	225,2	81,6	2,32	10,35	1,23	6	7	8	9	8,68	9,00	9,75	9,25	2,04
AN (34 % N)* wytw. 2, 2013 r.	2,22	222,7	61,8	2,47	9,05	1,19	2	4	8	9	7,95	5,74	7,32	4,10	2,42
AN (32 % N anhydryt) wytw. 1, 2002 r.	3,78	379,2	68,3	3,74	44,1	2,67	9	22	31	40	30,5	19,4	14,2	9,2	3,53
AN (32 % N dolomit) wytw. 1, 2010 r.	3,57	360,3	65,1	3,67	53,5	2,55	8	23	40	55	39,3	23,8	9,9	6,1	3,57
AN (32 % N dolomit) wytw. 3, 2011	3,94	387,2	67,1	3,99	69,3	2,26	5	10	16	24	54,9	25,5	30,6	23,7	2,25
AN (30 % N dolomit) wytw. 4, 2010 r.	3,76	374,8	59,5	4,06	117,1	2,54	2	4	10	15	72,6	42,3	41,0	37,1	1,54
AN (32 % N dolomit) wytw. 4., 2010 r.	3,70	370,3	63,2	3,57	73,4	3,28	2	4	11	20	58,9	36,4	40,8	30,8	2,47
CAN wytw. 3, 2010 r.	3,76	380,6	63,9	4,01	95,7	2,33	3	8	13	19	81,2	46,1	58,3	37,1	-
CAN wytw. 4, 2010 r.	4,00	392,8	58,2	4,19	89,8	2,70	2	6	9	13	70,6	38,9	66,8	25,05	-
CAN-S wytw. 1, 2009 r.	3,77	368,8	68,6	4,11	81,9	2,44	7	18	28	34	57,6	31,1	12,0	11,8	-
CAN-S wytw. 3, 2010 r.	3,43	338,4	58,2	4,08	85,7	2,76	6	10	23	28	79,6	71,5	45,0	35,8	-

* granulacja wieżowa

w instalacjach granulacji wieżowej charakteryzuje się średnicą zastępczą granul wynoszącą 2,0–2,5 mm i nie ma prostych możliwości jej zwiększenia (wymagałoby to podwyższenia wież i/lub zwiększenia ilości powietrza przetłaczanego przez wieże granulacyjne). Nawozy pochodzące od wytwórców stosujących mechaniczny sposób granulacji odznaczają się zdecydowanie większą średnicą granul (3,5–4,0 mm), która może być także w pewnym zakresie regulowana zgodnie z życzeniami odbiorców. Przykładowo, jeden z krajowych producentów oferuje na rynki zagraniczne nawozy saletrzane przeznaczone do nawożenia lasów o średnicy zastępczej granul wynoszącej ponad 6 mm. W odróżnieniu od nawozów wytwarzanych wieżowo, nawozy granulowane mechanicznie odznaczają się zdecydowanie większą wytrzymałością mechaniczną granul. W zależności od zastosowanych dodatków, dla saletry granulowanej mechanicznie wynosi ona 44–117 N/granulę, podczas gdy dla produktów wieżowych utrzymuje się na poziomie 10–20 N/granulę. Ze względu na sposób tworzenia granul produkty wieżowe cechują się kształtem bardziej jednorodnym i w większym stopniu zbliżonym do kuli w porównaniu z produktami granulowanymi mechanicznie.

Badania właściwości próbek poddanych cyklicznym zmianom temperatury (tabela 4) wykazały dużą skuteczność dodatku azotanu(V) magnezu stosowanego przy wytwarzaniu saletry amonowej metodą wieżową. Próbkę takiej saletry poddane nawet 15 cyklom zmian nieznacznie zwiększyły swoją objętość, a wytrzymałość jednej z nich wynosiła nadal ok. 90% wartości początkowej. Granulaty otrzymane metodą mechaniczną zwiększały swoją objętość w zakresie 13–55%. W ich przypadku zanotowano także większy spadek wytrzymałości. Należy jednak zaznaczyć, że z wyjątkiem jednej próbki, wytrzymałość granul nawozów wytwarzanych mechanicznie po 15 cyklach nadal była większa, niż startowa wytrzymałość granul wieżowych. Niezależnie od sposobu granulacji wszystkie próbki saletry wykazywały retencję oleju nieprzekraczającą wymagań normy.

Stwierdzono, że nawozy granulowane wieżowo wykazują większą skłonność do zbrylania w porównaniu z produktami z instalacji granulacji mechanicznej (tabela 5). Siła potrzebna do rozkruszenia stożka nawozu wytworzonego w trakcie termostatowania próbek pod obciążeniem była w przypadku nawozów pochodzących z instalacji wieżowych o ok. dwukrotnie większa w porównaniu z wynikami pomiarów notowanymi dla produktów granulowanych mechanicznie.

Table 5. Results of measurements of the caking tendency of nitro-chalk fertilizer samples, mechanical granulation

Tabela 5. Wyniki pomiarów skłonności do zbrylania próbek nawozów saletrzanych, granulacja mechaniczna

Rodzaj nawozu	Siła niezbędna do rozkruszenia stożka, N
AN 34 % N* wytw. 1	872,8
AN 34 % N* wytw. 2	676,7
AN 30 % N wytw. 4	843,4
AN 32 % N wytw. 1	329,5
AN 32 % N wytw. 3	255,0
CAN wytw. 1	733,5
CAN wytw. 3	458,0
CAN-S wytw. 1	367,8
CAN-S wytw. 3	392,3

* granulacja wieżowa

Podsumowanie

Obecnie zarówno w Kraju jak i na świecie nawozy saletrzane wytwarzane są wieżową lub mechaniczną metodą granulacji. Łagodniejsze warunki prowadzenia procesu (temperatura stopu

i jego stężenie) charakterystyczne dla mechanicznego sposobu granulacji czynią go bardziej bezpiecznym oraz mniej uciążliwym dla środowiska w porównaniu z metodą wieżową. Obydwie metody granulacji wymagają jednak dodatków stabilizujących właściwości AN. W przypadku saletry amonowej granulowanej wieżowo najskuteczniejszym i stosowanym w krajowych wytwórniach jest dodatek azotanu(V) magnezu. W przypadku nawozów granulowanych mechanicznie najczęściej stosuje się dodatek siarczanu(VI) amonu. W technologii nawozów saletrzanych stosuje się dodatek węglanów wapnia i magnezu zwiększający bezpieczeństwo procesowe. Obecnie w Polsce wypełniacze węglanowe wykorzystuje się w instalacjach granulacji mechanicznej do wytwarzania zarówno nawozów typu saletry jak i saletrzaku. Ponadto na rynku jest obecna także grupa saletrzanych nawozów azotowo-siarkowych, do wytwarzania których wykorzystuje się anhydryt oraz siarczan(VI) amonu. Niezwykle istotnym parametrem wpływającym na bezpieczeństwo wytwarzania nawozów saletrzanych jest czystość surowców, szczególnie niepożądane są chlorki i związki organiczne. Dodatek dolomitu w pewnym zakresie niweluje to zagrożenie. Biorąc pod uwagę uziarnienie, wytrzymałość mechaniczną granul oraz skłonność do zbrylania produkty granulowane wieżowo znacznie odbiegają jakością od nawozów wytworzonych w instalacjach granulacji mechanicznej. Mechaniczny sposób granulacji nawozów saletrzanych ma jeszcze tą przewagę nad sposobem wieżowym, że umożliwia wytwarzanie nawozów o znacznie bardziej zróżnicowanym składzie oraz uziarnieniu dostosowanym do wymagań odbiorców. Ponadto nawozy takie mogą być wykorzystane do sporządzania mieszanek z innymi nawozami dostępnymi na rynku.

Otrzymano: 04-11-2013

LITERATURA

- Fertilizer Manual, Nijhoff/W. Junk Publishers for the International Fertilizer Development Center, Dordrecht-Boston-Lancaster 1985 r.
- A. Kołaczkowski, *Pr. Nauk. ITNINM PWr* 1980, nr 18, Seria Monografie nr 6.
- G. Marlair, M. Kordek, *J. Hazard. Mater.* 2005, **123**, 13.
- J. Oxley, J. Smith, E. Rogers, Y. Ming, *Thermochim. Acta* 2002, **384**, 23.
- B. Zygmunt, D. Buczkowski, *Propell. Explos. Pyrot.* 2012, **37**, 685.
- H. Diettmann, *Fertilizers, 4. Granulation*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, **14**, 253.
- Pat. pol.* 207131 (2010).
- Reference document on best available techniques for the manufacture of large volume inorganic chemicals. Ammonia, acids and fertilizers, European Commission, Sevilla 2007 r.
- A. Kołaczkowski, A. Biskupski, *Przem. Chem.* 1980, **59**, 621.
- A. Biskupski, A. Ochał, P. Malinowski, *Przem. Chem.* 2006, **85**, 193.
- T. Kaljuvee, E. Edro, R. Kuusik, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008, **92**, 215.
- A. Biskupski, A. Myka, M. Borowik, P. Malinowski, *Przem. Chem.* 2013, **92**, 1341.
- E.J. Griffith, *J. Chem. Eng. Data* 1963, **8**, 22.
- Pat. USA* 3 428 418 (1967).
- Pat. AT* 306 754 (1972).
- Pat. EP* 0 207 222 (1987).
- Pat. USA* 3018164 (1962).
- Pat. USA* 3 630712 (1971).
- Pat. USA* 4 001 377 (1977).
- Pat. USA* 3 379 496 (1968).
- Pat. ZSRR* 525 652 (1974).
- Pat. FR* 2 782 075 (2000).
- A. Biskupski, P. Malinowski, *Chemistry for Agriculture*, t. 6, Prague-Brussels, 2005, 31.
- Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów, *Official Journal L* 304, 21/11/2003, P. 0001–0194.
- A. Winiarski, J. Kruk, *Mat. II Kongresu Technologii Chemicznej*, Wrocław 15–18 września 1997, 1479.
- A. Biskupski, W. Żak, A. Ochał, P. Malinowski, *Chemistry for Agriculture*, t. 2, Praha 2001, 312.
- A. Biskupski, P. Malinowski, T. Kozioł, F. Prokusi, *Chemistry for Agriculture*, t. 6, Prague-Brussels 2005, 20.