

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240017**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431137**

(22) Data zgłoszenia: **13.09.2019**

(51) Int.Cl.

C05C 1/02 (2006.01)

C05C 13/00 (2006.01)

C05G 3/30 (2020.01)

(54) **Sposób wytwarzania nawozu azotowego – saletrosiarczanu amonu
oraz nawóz wytworzony tym sposobem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.03.2021 BUP 06/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

07.02.2022 WUP 06/22

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY SPÓŁKA AKCYJNA,
Tarnów, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ KOZIOŁ, Tarnów, PL
MARCIN POTEMPA, Tarnów, PL
JAN OBRZUT, Tarnów, PL
SEBASTIAN JAGUSIŃSKI, Jadowniki, PL
PAWEŁ POTACZEK, Bielcza, PL
DANIEL SZCZERBA, Lubaszowa, PL
ZYGMUNT REGA, Sufczyn, PL
MIECZYŚLAW GRZYB, Siemiechów, PL
WOJCIECH SEREMET, Pleśna, PL
MARIA GRUDZIEN, Tarnów, PL**

PL 240017 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu azotowego – saletrosiarczanu amonu, który pozwala uzyskać produkt o ulepszonych właściwościach użytkowych, to jest o dużej twardości granul, jak również o niskim stopniu zbrylania, czyli nawóz o wysokich parametrach jakościowych.

Przedmiotem wynalazku jest również nawóz azotowy saletrosiarczan amonu zawierający mineralny wodorotlenek magnezu i siarczan żelaza(II) jednowodny, który charakteryzuje się wysokimi parametrami jakościowymi, czyli dużą wytrzymałością granul i niskim stopniem zbrylania, co ma szczególne znaczenie dla użytkowania, składowania produktu.

Sposobem według wynalazku w jednym procesie produkcyjnym można otrzymać nawóz o podwyższonych własnościach fizycznych, takich jak wysoka wytrzymałość granul, niski stopień zbrylania granul, a jednocześnie otrzymany produkt będzie wzbogacony o żelazo i magnez, składniki pokarmowe istotne dla rozwoju i wzrostu roślin.

Nawozy azotowe, w szczególności saletrosiarczan amonu, w czasie transportu i przechowywania ulegają w większym lub mniejszym stopniu procesowi zbrylania się granulek. Powoduje to utrudnienia w czasie wysiewu nawozów i wiąże się z koniecznością mechanicznego ich rozluźnienia przed procesem siania. Nawozy tego typu wymagają stosowania, w procesie produkcyjnym, specjalnych środków – antyzbrylaczy, jak również powinny być one przechowywane w specjalnych warunkach, a także transportowane z zachowaniem szczególnych warunków, co nie jest ich zaletą. Kolejną charakterystyczną cechą produktów tego typu jest znacząca skłonność do pylenia, która jest dużym utrudnieniem w operacjach logistycznych wysyłki nawozu w postaci luzu oraz w aplikowaniu ich przez rolników za pomocą siewników.

By ograniczyć niedogodności związane z wyżej wymienionymi cechami stosuje się różne dodatki wewnętrzne oraz, jak wspomniano, antyzbrylacze w celu zmniejszenia stopnia zbrylania bez pogorszenia innych parametrów jak: skłonność do pylenia, twardość czy wytrzymałość granul.

W praktyce przemysłowej stosowane są różne sposoby zapewnienia odpowiednich właściwości użytkowych nawozów mineralnych, takich jak wysoka twardość granul, ograniczona skłonność do zbrylania czy ograniczona zdolność do pochłaniania wilgoci powietrza. Polegają one między innymi na: dostosowaniu parametrów procesowych do konkretnego typu nawozu, zapewniających otrzymywanie cząstek nawozu o jak najniższej zawartości wilgoci, stosowaniu dodatków soli nieorganicznych wiążących wodę fizyczną zawartą w nawozie w hydraty, pudrowaniu powierzchni granul drobno zmielonymi substancjami mineralnymi. Najpowszechniej stosowaną praktyką jest natrysk granul środkami pokrywającymi ich powierzchnię. Znane są także rozwiązania polegające na wytwarzaniu na powierzchni granul nawozów otoczki związków nieorganicznych, która powoduje poprawę ich właściwości użytkowych, np. ograniczenie skłonności do zbrylania.

Autorzy rozwiązania opisanego w amerykańskim opisie patentowym US 3.419.379 proponują wytwarzanie na powierzchni granul powłok zawierających sole o ograniczonej rozpuszczalności, tworzące hydraty – fosforany wapnia/magnezu lub siarczanu wapnia. Do wytwarzania powłok wykorzystywane są kwas superfosforowy lub oleum oraz tlenki lub węglany wapnia i/lub magnezu. Nawóz w pierwszej kolejności traktowany jest kwasem, a następnie dodawany jest związek wapnia i/lub magnezu. Wysoką odporność na zbrylanie nawozów uzyskiwano gdy otoczka stanowiła od 1–2% mas. nawozu. Znany i stosowany sposób zagospodarowania wodorotlenku magnezu w postaci np. brucytu w nawozach azotowych jest jego wcześniejsze rozтворzenie w kwasie azotowym. Dodatek otrzymanego azotanu magnezu jest stosowany przy produkcji np. saletry amonowej.

Z publikacji skrótu do zgłoszenia patentowego CN107141172 ujawniony jest wynalazek dotyczący sposobu wytwarzania nawozu z mieszanek mineralnych przez spiekanie żużli ługowanych kwasem, czerwonego szlamu i brucytu, oraz pozostałości organicznych po produkcji biogazu na bazie roślin, węglanu potasu. Nawóz ma niski koszt produkcji i szeroki zakres zastosowania; przygotowany mineralny nawóz wieloskładnikowy ma znaczący wpływ na wzrost zarówno plonów jak i roślin. Brak informacji o wpływie brucytu na parametry jakościowe otrzymanego nawozu.

Z zgłoszenia patentowego MXPA05000029 znany jest wynalazek, który dotyczy sposobu otrzymywania wodorotlenku magnezu ($Mg(OH)_2$) z dolomitu i jego zastosowania jako składnika produktu do nawożenia. Wynalazek dotyczy także mieszanki różnych związków do otrzymywania produktu nawozowego, w tym magnezu, jako głównego elementu wspomagającego proces fotosyntezy. Preparat zawiera następujące pierwiastki: od około 50% do około 70%, ale korzystnie 64%, węglanu wapnia; od około 15% do około 40%, ale korzystnie 30% wodorotlenku magnezu (Brucite); od około 3% do około

10%, ale korzystnie 5% zeolitu. Podczas gdy dolomity mają niskie właściwości rozpuszczalności w wodzie, wodorotlenek magnezu jest rozpuszczalny w wodzie, a zatem jest przydatny jako nawóz rolniczy, który promuje proces fotosyntezy poprzez tworzenie chlorofilu i trifosforanu adenozy, przy czym ten ostatni jest cząsteczką zapewniającą energię biochemiczną. Zarówno związki chlorofilu, jak i trifosforanu adenozy zawierają magnez w jej składzie chemicznym, tak że, o ile roślina nie ma możliwości uzyskania magnezu, nie wytworzy trójfosforanu chlorofilu lub adenozy w odpowiednich ilościach, aby uzyskać dobre zbiory. Wskazane jest zatem dodanie na grunty uprawne kompozycji nawozowej, takiej jak składająca się z magnezu z dolomitu ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$), brucytu ($\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$), peryklazu (MgO), karnalitu ($\text{KCl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tachydrytu ($2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) lub magnezytu (MgCO_3).

Ze zgłoszenia patentowego CN1785914 znany jest nawóz z granulkami brucytu i sposób jego wytwarzania. Wspomniany sposób wytwarzania obejmuje następujące etapy: mieszanie brucytu, naturalnego siarczanu magnezu i lekkiego kalcynowanego magnezu, przy użyciu wody lub 5% (masy) roztworu kwasu cytrynowego jako środka wiążącego, mieszanie wszystkich materiałów, suszenie granulacyjne i pakowanie w celu uzyskania granulatu sferycznego, którego średnica wynosi 2–4 mm, w której zawartość wody jest mniejsza lub równa 1%, twardość wynosi 1,5–4 kg/cm², szybkość rozpadu jest większa lub równa 90%, zawartość masy MgO rozpuszczalnego w cytrynianie wynosi 53–62% i zawartość masy MgO rozpuszczalnej w wodzie wynosi 3–5%.

Zgłoszenie patentowe CN 104725165 ujawnia odporny na wilgoć, rozpuszczalny w kwasie cytrynowym nawóz o wysokiej szybkości rozpadu. Odporny na wilgoć rozpuszczalny w kwasie cytrynowym nawóz o wysokiej szybkości rozpadu charakteryzuje się tym, że zawiera następujące składniki w częściach wagowych: 12–15 części mocznika, 8–12 części mieszaniny organicznej, 3–5 części brucytu, 2–4 części kopolimeru organicznego, 0,6–0,8 części winylopirolidonu, 6–8 części alkoholu poliwinylowego, 0,8–1,2 części środka odpornego na wilgoć i 5–7 części wypełniacza.

Ze zgłoszenia patentowego RU 2407721 znana jest metoda granulacji nawozu, która polega na powiększaniu ośrodków granulacji w postaci początkowego granulowanego nawozu oraz oddzielnym i jednoczesnym podawaniu składników ciekłych i stałych, które zapewniają dany końcowy skład produktu. Stosowanymi ośrodkami granulowania są granulki azotanu amonu, mocznika, nawozu NPK. Stosowanym składnikiem ciekłym jest roztwór wodny o temperaturze 90–110°C i zawierający 70–90% azotanu amonu lub karbamidu i 0,1–4,5% wagowych jednego dodatku wybranego spośród: siarczanu amonu, siarczanu potasu, magnezytu kaustycznego, fosforanu amonu, żelaza (III) tlenek, kwas borowy. Stosowanym składnikiem stałym jest węgiel wapnia, węgiel magnezu, siarczan potasu, fosforan amonu, siarczan amonu, mocznik, zeolit, wodorotlenek magnezu. Składniki ciekłe i stałe wprowadza się do granulatora w proporcji niezbędnej do ciągłego wiązania strumienia proszku na powierzchni granulek i minimalnego czasu kontaktu pomiędzy składnikami ciekłymi i stałymi. Wynalazek umożliwia uzyskanie nawozu o wysokiej wytrzymałości statycznej, odporności na ogrzewanie i chłodzenie oraz niskiego zbrylania.

Przedstawione rozwiązania opisują nawozy z zawartością brucytu, przy czym wskazują iż składnik ten wprowadzany jest do kompozycji nawozowych jako źródło łatwo przyswajalnego magnezu, nie wskazują iż składnik ten mógłby wpływać na parametry jakościowe nawozów azotowych.

Ideą niniejszego zgłoszenia patentowego jest możliwość otrzymywania nawozu azotowego, tj. saletrosiarczanu amonu, o ulepszonych właściwościach użytkowych, w jednym procesie produkcyjnym. Uzyskany granulat cechuje się zwiększoną odpornością na zbrylanie oraz wysoką twardością.

Według wynalazku sposób wytwarzania nawozu azotowego saletrosiarczanu amonu o ulepszonych właściwościach użytkowych, z roztworu azotanu amonu, krystalicznego lub zmielonego siarczanu amonu i mineralnych dodatków, w przemysłowym procesie produkcyjnym w wielostopniowym układzie reakcyjnym składającym się z węzła mieszania, w którym przygotowuje się zawiesinę siarczano-azotanu amonowego, z węzła granulacji gdzie produkt otrzymuje się metodą granulacji mechanicznej w wielostopniowym układzie granulacyjnym i z węzła suszenia produktu końcowego, z etapem wydzielania na sitach frakcji właściwej, którą chłodzi się i kondycjonuje, a frakcje stanowiące podziarno i nadziarno, zawraca do procesu granulacji, charakteryzuje się tym że, pulpę saletrosiarczanu amonowego o temperaturze 110–140°C, korzystnie 125–135°C, w której stężenie azotanu amonu wynosi 84–94%, a pH wynosi powyżej 4,5, kieruje się do węzła granulacji, do którego również wprowadza się mineralny wodorotlenek magnezu, korzystnie brucyt, w postaci pylistej, w ilości 2–4% oraz sól żelaza(II) w postaci pylistej, w ilości 0,5–1,5%, także jako mieszaninę tych składników, przy czym składniki te wprowadza

się do węzła granulacji w temperaturze otoczenia, w sposób ciągły, w ciągłym procesie mieszania i granulacji, a zawartość magnezu w produkcie gotowym wynosi od 2 do 4% wagowych, zawartość żelaza (II) w produkcie gotowym wynosi od 0,5 do 2,0% wagowych.

Korzystnie, jako mineralny wodorotlenek magnezu stosuje się brucyt i wprowadza się go do węzła granulacji w postaci pylistej – mączki o uziarnieniu 50–80 μm , korzystnie, gdy co najmniej 80% ziaren jest w rozmiarze, poniżej 50 μm .

Korzystnie, mineralny wodorotlenek magnezu dodawany jest do węzła granulacji w temperaturze otoczenia, korzystnie 20–35°C.

Korzystnie, sól żelaza(II) stanowi siarczan(VI) żelaza(II) i do układu granulacyjnego wprowadzany jest jako jednowodny siarczan(VI) żelaza(II) w postaci pylistej, korzystnie o uziarnieniu poniżej 50 μm .

Korzystnie, sól siarczanu(VI) żelaza(II) wprowadzana jest do węzła granulacji w postaci stałej lub w postaci zawiesiny.

Korzystnie, mineralny wodorotlenek magnezu i jednowodny siarczan(VI) żelaza(II) wprowadzany jest do układu granulacyjnego poprzez odrębny węzeł technologiczny w postaci odrębnych strumieni lub w postaci ujednorodnionej mieszaniny o stosunku wagowym mineralny wodorotlenek magnezu : jednowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) od 1–1 do 8–1, korzystnie 3,5–1 do 7–1.

Korzystnie mieszanina mineralnego wodorotlenku magnezu i jednowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) wprowadzana jest do węzła granulacji w postaci pylistej i ma stosunek wagowy od 3,5–1 do 7–1, a wielkość cząstek wynosi korzystnie poniżej 50 μm .

Nawóz azotowy typu saletrosiarczanu amonu, zawierający azotu powyżej 20% i siarki powyżej 2%, charakteryzuje się że, zawiera mineralny wodorotlenek magnezu i sól siarczanu(VI) żelaza(II) w postaci pylistej, przy czym zawartość mineralnego wodorotlenku magnezu wynosi od 2 do 4% wagowych w przeliczeniu na produkt gotowy, a zawartość soli siarczanu(VI) żelaza(II) wynosi od 0,5 do 2,0% wagowych w przeliczeniu na produkt gotowy, przy czym jako mineralny wodorotlenek magnezu zawiera brucyt.

Korzystnie, nawóz azotowy typu saletrosiarczanu amonu jako sól siarczanu(VI) żelaza(II) zawiera jednowodny siarczan(VI) żelaza(II).

Korzystnie, nawóz azotowy typu saletrosiarczanu został wytworzony sposobem opisanym powyżej.

Według wynalazku sposób wytwarzania nawozu azotowego – saletrosiarczanu amonu o ulepszonych właściwościach użytkowych jest oparty na głównych surowcach: roztworu azotanu amonu, pylistego/zmielonego siarczanu amonu, naturalnego zmielonego wodorotlenku magnezu, oraz siarczanu żelaza(II) jednowodnego, wykorzystywanych w przemysłowym procesie produkcyjnym w wielostopniowym układzie reakcyjnym składającym się z węzła mieszania, w którym przygotowuje się zawiesinę siarczanu amonu i azotanu amonu, z węzła granulacji i z węzła suszenia produktu, gdzie produkt końcowy otrzymuje się metodą granulacji mechanicznej w wielostopniowym układzie granulacyjnym z etapem wydzielenia na sitach frakcji właściwej, którą chłodzi się i kondycjonuje i sortowania na sitach frakcji stanowiących podziarno i nadziarno, które zwraca do procesu granulacji. Charakteryzuje się on tym że, pulpę saletrosiarczanu amonowego o temperaturze 110–140°C, korzystnie 125–135°C, w której stężenie azotanu amonu może zawierać się w przedziale 84–94%, a pH pulpy wynosi > 4,5, kieruje się do granulatora dwuwałowego wyposażonego w układ zwilżania jako granulator I stopnia i do tego granulatora I stopnia wprowadza się również mineralny wodorotlenek magnezu – brucyt oraz siarczan(VI) żelaza(II), każdy składnik osobno lub w mieszaninie tych składników o składzie dostosowanym do formuły nawozowej. Mieszanina mineralnego wodorotlenku magnezu – brucytu oraz siarczanu(VI) żelaza(II) wprowadzana jest do układu reakcyjnego w temperaturze otoczenia, w sposób ciągły w prowadzonym w sposób ciągły procesie mieszania. Następnie mieszanina reakcyjna kierowana jest do bębna granulacyjnego jako granulatora II stopnia, przy czym czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w bębnie granulacyjnym jest co najmniej dwa razy krótszy niż czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w węźle mieszania, korzystnie od 8 do 10 razy krótszy, następnie suszy się otrzymany produkt – nawóz, sortuje na sitach i chłodzi. Granule gotowego produktu saletrosiarczanu amonowego o określonej ziarnistości konfekcjonuje i kieruje do odbiorców.

Jako mineralny wodorotlenek magnezu stosuje się brucyt i wprowadza się go do granulatora dwuwałowego w postaci mączki o uziarnieniu < 1 mm, korzystnie co najmniej 80% ziaren jest w rozmiarze poniżej 50 μm .

Mineralny wodorotlenek magnezu dodawany jest do pierwszego stopnia granulacji w temperaturze otoczenia, korzystnie 20–35°C.

Siarczan(VI) żelaza(II) do układu granulacyjnego wprowadzany jest jako jednowodny siarczan(VI) żelaza(II), a jego uziarnienie jest < 1 mm, korzystnie w postaci pylistej.

Jeżeli mineralny wodorotlenek magnezu i jednowodny siarczan(VI) żelaza(II) wprowadzany jest do granulatora I stopnia bezpośrednio w postaci ujednoliconej mieszaniny, mieszanina ta jest wytwarzana w osobnym węźle technologicznym.

Wszystkie doprowadzane do granulatora surowce, zostają ze sobą dokładnie wymieszane. Do granulatora podawany jest również zawrót produktu (nad- i podziarno) przy pomocy przenośnika taśmowego. Tworzenie się granul nawozu zachodzi w wyniku mechanicznej pracy łopatek granulatora oraz przez nawarstwianie się pulpy saletrosiarczanu amonu i dodatków na ziarenkach zawrotu. Otrzymany wilgotny i gorący granul o temperaturze $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$ i wilgotności $1,5\text{--}2,5\%$ H_2O , podajnikiem wibracyjnym rynnowym kierowany jest do bębna granulacyjnego, służącego do zaokrąglania i utwardzania pozostałych granul. Bęben granulacyjny I° pracuje bez przedmuchu powietrza z płynną regulacją obrotów. Mineralny wodorotlenek magnezu w postaci – brucyt i jednowodny siarczan(VI) żelaza(II) podawane są do układu reakcyjnego ze zbiornika/zbiorników dodatków poprzez układ ważąco-dozujący w stałym stosunku do przepływu stopu azotanu amonu.

Suszenie granulatu

W suszarce bębnowej zachodzi proces suszenia wilgotnych granul nawozu za pomocą podgrzanego powietrza z podgrzewacza, do zawartości wody odpowiedniej dla danego produktu. Powietrze z suszarki zawierające pył nawozu kierowane jest do baterii cyklonów, gdzie następuje oddzielenie gazu od pyłu. Suchy produkt opuszczający suszarkę kierowany jest na stację sit.

Przesiewanie i kruszenie granul

W operacji tej oddziela się granulki o grubości $2 \div 6$ mm od nad- i podziarna. Stacja sit podzielona jest na dwie jednakowe linie: sita nadziarna oddzielające nadziarno od strumienia produktu. Nadziarno podawane jest do młynów, gdzie ulega rozdrobnieniu do średnicy poniżej 5 mm, a następnie przenośnikiem taśmowym zawrotu zawracane jest z powrotem do granulatora.

Sita produktu oddzielają frakcje podziarna o średnicy poniżej 2 mm od produktu gotowego o uziarnieniu $2 \div 6$ mm. Podziarno z sit podawane jest na przenośnik taśmowy zawrotu, który kieruje go z powrotem do granulatora. Gotowy produkt taśmą produktu podawany jest do chłodziarki fluidalnej.

Chłodzenie produktu

W chłodziarce fluidalnej produkt chłodzony jest osuszonym i ochłodzonym powietrzem. Powietrze zasysane z atmosfery wentylatorem przechodzi przez filtr i chłodnicę powietrza. W chłodziarce fluidalnej gotowy produkt zostaje schłodzony do temperatury poniżej 30°C , a następnie przy pomocy podajników taśmowych podawany jest do węzła kondycjonowania i dalej do magazynowania i/lub konfekcjonowania.

Uzyskany w procesie według wynalazku nawóz cechuje się wysoką odpornością na zbrylanie, a także wysoką twardością granul.

Wynalazek został przedstawiony na schemacie Fig. 1 i w przykładach wykonania, które nie ograniczają zakresu ochrony.

Przykład 1

Do granulatora wprowadzono pulpę saletrosiarczanową o zawartości azotanu amonu $65\text{--}69,9\%$ wag. i $24\text{--}27\%$ wag. siarczanu amonu, w temperaturze 130°C , a także $2\text{--}4\%$ brucytu o temperaturze otoczenia i uziarnieniu poniżej 1 mm, korzystnie poniżej 0,3 mm, a także $0,5\text{--}1,5\%$ jednowodnego siarczanu żelaza o temperaturze otoczenia, oraz zawrót technologiczny z procesu, o temp. ok. 80°C . Udział zawrotu w stosunku do pulpy mieści się w zakresie od 2:1 do 3:1. Mieszaninę poddano procesowi granulacji dwuetapowej w granulatorze dwuwałowym – granulator I stopnia i następnie w bębnie granulacyjnym, po czym po wysuszeniu, oddzieleniu nadziarna i podziarna skierowano do chłodzenia i natrysku preparatem przeciw zbrylaniu. Uzyskany nawóz charakteryzował się zwiększoną w stosunku do produktu bez dodatków twardością granul (ok. 10 kG w porównaniu do ok. 5 kG) i zmniejszoną skłonnością do zbrylania (0 kG w porównaniu do ok. 50 kG) – w warunkach prowadzenia testu nawóz nie uległ zbryleniu z wytworzeniem stożka.

Przykład 2

Do granulatora wprowadzono pulpę saletrosiarczanową o zawartości azotanu amonu $40\text{--}45\%$ wag. i $50\text{--}57\%$ wag. siarczanu amonu, w temperaturze 130°C , a także $2\text{--}4\%$ brucytu o temperaturze otoczenia i uziarnieniu poniżej 1 mm, korzystnie poniżej 0,3 mm, a także $0,5\text{--}1,5\%$ jednowodnego siarczanu

żelaza o temperaturze otoczenia oraz zawrót technologiczny z procesu, o temp. ok. 80°C. Udział zawrotu w stosunku do pulpy mieści się w zakresie od 2: 1 do 3:1. Mieszaninę poddano procesowi granulacji dwuetapowej w granulatorze dwuwalcowym – granulator I stopnia i następnie w bębnie granulacyjnym, po czym po wysuszeniu, oddzieleniu nadziarna i podziarna skierowano do chłodzenia natrysku preparatem przeciw zbrylaniu. Uzyskany nawóz charakteryzował się wysoką twardością granul (ok. 8 kG) i brakiem skłonności do zbrylania – w warunkach prowadzenia testu nawóz nie uległ zbryleniu z wytworzeniem stożka.

Przykład 3

Według wynalazku otrzymano saletrosiarczan amonowy, który zawiera: 30% N, 7% S i około 2% MgO.

Skład nawozu:

Azotan amonu	65–69,9% wag.
Siarczan amonu	24–27% wag.
Brucyt	3,5% wag.
Jednowodny siarczan żelaza	0,6% wag.

Przykład 4

Wypracowano optymalny skład saletrosiarczanu amonowego, który zawiera: 26% N i 13% S.

Skład nawozu:

Brucyt	2% wag.
Jednowodny siarczan żelaza	0,5% wag.
Azotan amonu	40–45% wag.
Siarczan amonu	50–57% wag.

Tabela 1. Zestawienie parametrów jakościowych nawozów uzyskanych według wynalazku.

Nazwa	Zawartość magnezu Mg [%]	Zawartość żelaza Fe [%]	Twardość ¹ [kG]	Zbrylanie ² [kG]
Saletrosiarczan amonowy wg przykładu 1	0,62	0,13	8,3	Nawóz nie zbryla się
Saletrosiarczan amonowy wg przykładu 2	0,84	0,16	10,3	Nawóz nie zbryla się
Saletrosiarczan amonowy nawóz bez dodatku brucytu i siarczanu(VI) żelaza(II)	-	-	5,0	51

¹ Średnia siła konieczna do rozkruszenia 50 granul o średnicy ziarna 4 mm.

² Średnia siła konieczna do rozkruszenia walca powstałego po obciążeniu naważki nawozu w termostatowanej formie.

Nawozy uzyskane sposobem według wynalazku charakteryzują się wyższą wytrzymałością granul (w stosunku do nawozu bez dodatków), a także nie ulegają niekorzystnemu zjawisku zbrylania. Cechy te są pożądane przez rolników, gdyż ułatwiają składowanie nawozów, również w przedłużonym okresie czasu. Dodatkowo brak zbrylenia nawozów i wysoka twardość granulatu ułatwia stosowanie nawozu – jego załadunki do siewnika i równomierną aplikację na polu, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia rolnictwa precyzyjnego. Dodatkowo brak zbrylania i wysoka twardość granul ułatwiają operacje logistyczne – długie magazynowanie nawozu i transport na dalekie odległości, a także ograniczają straty wynikłe z konieczności rozbrylania i generowania pyłu ze ścierającego się nawozu.

W przedmiotowym rozwiązaniu zdefiniowano surowce. Cechą nowości jest wprowadzenie do układu granulacji kompozycji dodatków wewnętrznych – brucytu i jednowodnego siarczanu żelaza, które powodują stabilizację struktury kryształów soli podwójnych 1:2 i 1:3 w nawozie, przez co uzyskuje się produkt o wyższej twardości oraz nie zachodzą w nim przemiany krystaliczne zwiększające zbrylanie. W efekcie nie zachodzi rozpad granul nawozu oraz uzyskuje się produkt jednorodnym składzie, o wysokiej twardości granul, niskim poziomie pylenia zachowując bezpieczeństwo techniczne procesu.

Kolejną cechą nowości jest sposób przygotowania surowców. Autorzy proponują sporządzenie gotowej, ujednoliconej mieszanki, zawierającej odpowiednie składniki w optymalnej ilości, a następnie granulację tak przygotowanej mieszaniny w granulatorze, przy czym wszystkie czynności realizowane są w jednym procesie produkcyjnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu azotowego – saletrosiarczanu amonu o ulepszonych właściwościach użytkowych, z roztworu azotanu amonu, krystalicznego lub zmielonego siarczanu amonu i mineralnych dodatków, w przemysłowym procesie produkcyjnym w wielostopniowym układzie reakcyjnym składającym się z węzła mieszania, w którym przygotowuje się zawiesinę siarczanoazotanu amonowego, z węzła granulacji gdzie produkt otrzymuje się metodą granulacji mechanicznej w wielostopniowym układzie granulacyjnym i z węzła suszenia produktu końcowego, z etapem wydzielenia na sitach frakcji właściwej, którą chłodzi się i kondycjonuje, a frakcje stanowiące podziarno i nadziarno, zawraca do procesu granulacji, **znamienny tym**, że, pulpę saletrosiarczanu amonowego o temperaturze 110–140°C, korzystnie 125–135°C, w której stężenie azotanu amonu wynosi 84–94%, a pH wynosi powyżej 4,5, kieruje się do węzła granulacji, do którego również wprowadza się mineralny wodorotlenek magnezu, korzystnie brucyt, w postaci pylistej w ilości 2–4% oraz sól żelaza(II) w postaci pylistej w ilości 0,5–1,5%, także jako mieszaninę tych składników, przy czym składniki te wprowadza się do węzła granulacji w temperaturze otoczenia, w sposób ciągły, w ciągłym procesie mieszania i granulacji, a zawartość magnezu w produkcie gotowym wynosi od 2 do 4% wag., a zawartość żelaza(II) w produkcie gotowym wynosi od 0,5 do 2,0% wag.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mineralny wodorotlenek magnezu stosuje się brucyt i wprowadza się go do węzła granulacji w postaci pylistej – mączki o uziarnieniu 50–80 µm, korzystnie gdy co najmniej 80% ziaren jest w rozmiarze, poniżej 50 µm.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mineralny wodorotlenek magnezu dodawany jest do węzła granulacji w temperaturze otoczenia, korzystnie 20–35°C.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól żelaza(II) stanowi siarczan(VI) żelaza(II) i do układu granulacyjnego wprowadzany jest jako jednowodny siarczan(VI) żelaza(II) w postaci pylistej, korzystnie o uziarnieniu poniżej 50 µm.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól siarczanu(VI) żelaza(II) wprowadzana jest do węzła granulacji w postaci stałej lub w postaci zawiesiny.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mineralny wodorotlenek magnezu i jednowodny siarczan(VI) żelaza(II) wprowadzany jest do układu granulacyjnego poprzez odrębny węzeł technologiczny w postaci odrębnych strumieni lub w postaci ujednoliconej mieszaniny o stosunku wagowym mineralny wodorotlenek magnezu : jednowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) od 1–1 do 8–1, korzystnie 3,5–1 do 7–1.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanina mineralnego wodorotlenku magnezu i jednowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) wprowadzana jest do węzła granulacji w postaci pylistej i ma stosunek wagowy od 3,5–1 do 7–1, a wielkość cząstek wynosi korzystnie poniżej 50 µm.
8. Nawóz azotowy typu saletrosiarczanu amonu, zawierający azotu powyżej 20% i siarki powyżej 2%, **znamienny tym**, że zawiera mineralny wodorotlenek magnezu i sól siarczanu(VI) żelaza(II) w postaci pylistej, przy czym zawartość mineralnego wodorotlenku magnezu wynosi od 2 do 4% wagowych w przeliczeniu na produkt gotowy, a zawartość soli siarczanu(VI) żelaza(II) wynosi od 0,5 do 2,0% wagowych w przeliczeniu na produkt gotowy.
9. Nawóz azotowy typu saletro siarczanu amonu według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako mineralny wodorotlenek magnezu zawiera brucyt.

10. Nawóz azotowy typu saletro siarczanu amonu według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako sól siarczanu(VI) żelaza(II) zawiera jednowodny siarczan(VI) żelaza(II).
11. Nawóz azotowy typu saletro siarczanu amonu według zastrz. 8 **znamienny tym**, że został wytworzony sposobem określonym w zastrzeżeniach 1–7.

Rysunek

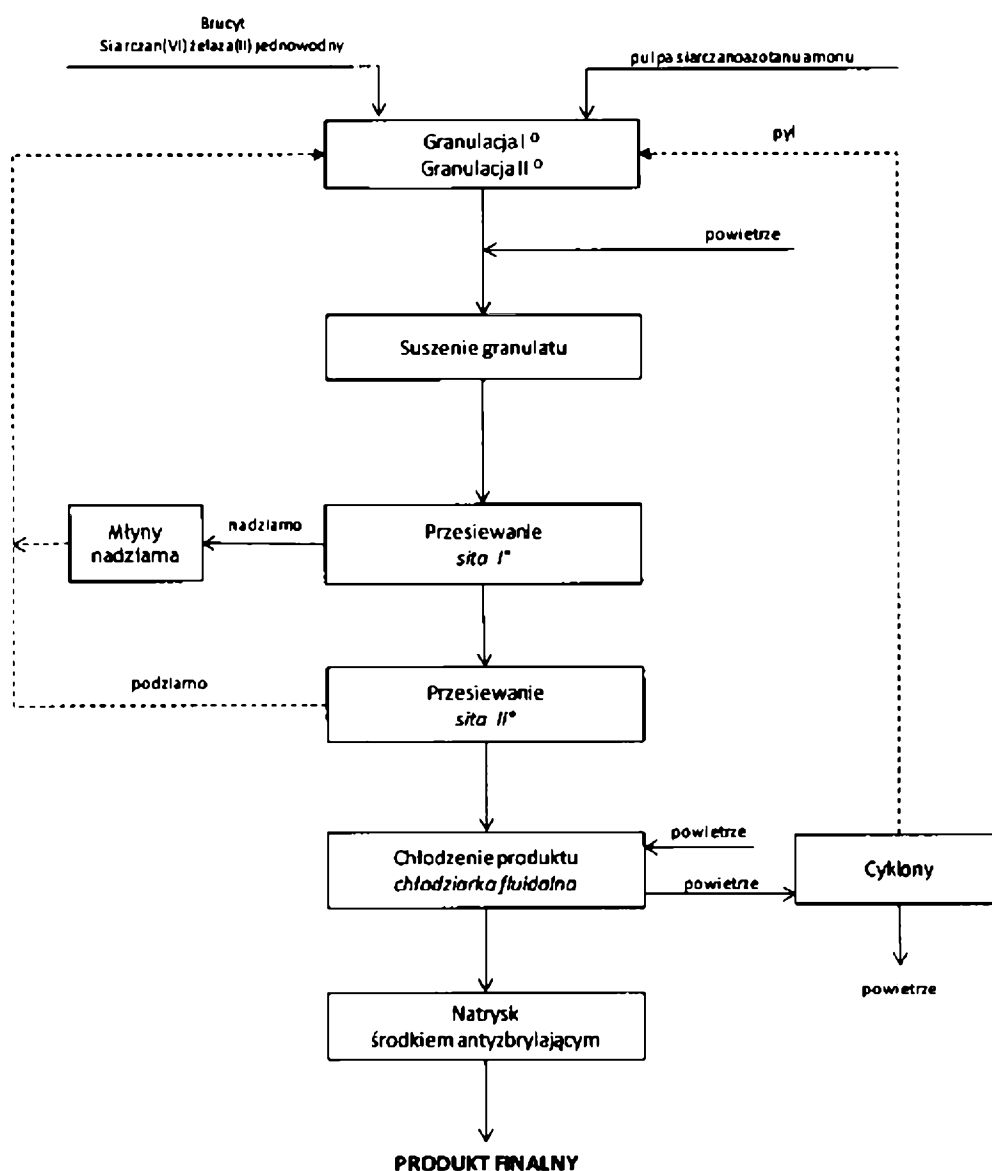


Fig. 1