

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237664**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430519**

(22) Data zgłoszenia: **08.07.2019**

(51) Int.Cl.
C05C 1/02 (2006.01)
C05G 1/00 (2006.01)
C05C 3/00 (2006.01)
C05G 1/08 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania nawozu azotowego z wypełniaczem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.07.2020 BUP 15/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.05.2021 WUP 10/21

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE KĘDZIERZYN
SPÓŁKA AKCYJNA,
Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ KRAWCZYŃSKI, Sosnowiec, PL
KONRAD ŻAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
PIOTR STAŃCZYK, Ostrożnica, PL
ANDRZEJ KAPUSTA, Dziergowice, PL
BARTOSZ MOSZOWSKI, Opole, PL
ROMAN MASZEROWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
EUGENIUSZ DBAJ, Kędzierzyn-Koźle, PL
ANDRZEJ BISKUPSKI, Wrocław, PL
PIOTR BISKUPSKI, Wrocław, PL
EWA PANKALLA, Głogówek, PL
KRZYSZTOF KOZIOL, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Marek

PL 237664 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nawozów, których głównym składnikiem jest azotan amonu.

Azotan amonu wchodzi w skład pięciu typów stałych nawozów azotowych typu WE, określonych w Ustawie o nawozach i nawożeniu i w Rozporządzeniu WE nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października w sprawie nawozów. Są to: 1 – nawozy typu azotanu amonu i azotanu amonu z wypełniaczem, 2 – nawozy typu siarczanoazotanu (saletrosiarczanu) amonu, 3 – nawozy typu siarczanoazotanu magnezu, 4 – nawozy typu nawozu azotowego z zawartością magnezu oraz 5 – nawozy typu siarczanoazotanu (azotanosiarczanu) amonu zawierającego inhibitor nitryfikacji. W skład nawozów typu azotanu amonu i azotanu amonu z wypełniaczem oprócz azotanu amonu mogą wchodzić wypełniacze, takie jak zmielony wapniak, siarczan wapnia, zmielony dolomit, siarczan magnezu oraz kizeryt. Z powyższego wynika, że magnezyt nie jest zalecany do stosowania w charakterze wypełniacza w nawozach typu azotan amonu. Nawozy typu azotanu amonu i azotanu amonu z wypełniaczem zawierają zwykle dodatki poprawiające własności uzyskiwanych produktów i/lub usprawniające proces granulacji nawozów. Najczęściej stosowanymi dodatkami do nawozów typu azotanu amonu i azotanu amonu z wypełniaczem są azotan magnezu, siarczany amonu, glinu magnezu i żelaza (II i III).

Magnezyt może być składnikiem czwartego typu nawozów typu WE określanego jako nawóz azotowy z zawartością magnezu. Nawozy tego typu powinny zawierać co najmniej: 19% N, z czego 6% to azot azotanowy, oraz 5% MgO całkowitego. W jego skład mogą wchodzić azotan amonu oraz sole magnezu, takie jak dolomit, węglan magnezu i/lub siarczan magnezu.

Powszechnie stosowanym dodatkiem poprawiającym własności saletry amonowej, zwłaszcza granulowanej wieżowo, jest azotan magnezu. Powoduje on ustabilizowanie IV odmiany fazowej azotanu amonu, dzięki czemu granule saletry zachowują swoją postać fizyczną i wykazują mniejszą skłonność do zbrylania podczas przechowywania. W amerykańskim zgłoszeniu wynalazku US4316736A1 ujawniono stabilizowany, granulowany azotan amonu (NH_4NO_3) otrzymany poprzez wprowadzenie roztworu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ do wodnego roztworu azotanu amonu i, jeśli zachodzi konieczność, dodanie mineralnego wypełniacza, następnie rozpylenie powstałego roztworu lub zawiesiny na rdzenie granul utrzymywanych w odstępach między sobą i utrzymywanych w strumieniu gorącego gazu o temperaturze rdzeni granul pomiędzy 120°C – 135°C , a następnie chłodzenie uzyskanych granul w taki sposób, aby w temp. 70°C i 50°C pozostały jednorodne. Dodatek wypełniacza stosuje się w ilości około 1,5% i jest on wprowadzany do roztworu azotanu amonu przed jego końcowym zatężaniem i przed granulacją metodą wieżową lub mechaniczną. Przedstawiony w opisie patentowym US4316736A1 sposób otrzymywania produktu zwiększa w istotny sposób higroskopijność produktu.

Podobne oddziaływanie wykazuje siarczan magnezu wprowadzany w takim samym etapie procesu jak azotan magnezu, lecz uważa się, że ten dodatek jest mniej skuteczny niż azotan magnezu (W. Pągowski i współautorzy, Pr. Nauk. ITN i NM PW. Nr 39, s. 35–42, 1994).

Znany ze stanu techniki jest również sposób ujawniony w dokumencie patentowym RU2290391, który to sposób obejmuje otrzymywanie 87–93% roztworu azotanu amonu, jego gotowanie, mieszanie z węglanem wapnia lub węglanem magnezu lub dolomitu w obecności siarczanu magnezu i/lub azotanu, a następnie granulowanie i chłodzenie docelowego produktu. W pierwszym etapie procesu miesza się zakwaszony kwasem azotowym lub siarkowym stop azotanu amonu z surowcem węglanowym przy pH wynoszącym 1,5–3,0, a w drugim etapie prowadzi się amonizację i granulację, uzyskując produkt o niskiej zawartości azotanu wapnia i zwiększonej wytrzymałości granul o 5–50%. Z opisu tego sposobu wynika, że w trakcie procesu otrzymywania nawozu wytwarza się azotan i/lub siarczan magnezu, które według twórców pozytywnie oddziałują na własności produktu.

W opisie patentowym Pat. 86217 ujawniono sposób wytwarzania nawozu saletrzanego o zwiększonej zawartości magnezu. Według tego patentu można wytwarzać nawozy składające się z azotanu amonu i magnezytu o zawartości 18,4–31,8% N, a stosowany sposób granulacji to granulacja wieżowa. W opisie wynalazku nie ujawniono szczególnych zalet wytwarzanego nawozu poza zwiększoną zawartością magnezu w wyniku zamiany dolomitu magnezylem oraz poza ewentualnym zmniejszeniem skłonności do zbrylania produktu powodowanym przez wytwarzany w trakcie procesu azotan magnezu, bez podania danych potwierdzających efekty oddziaływania magnezytu w tym zakresie.

Znany jest również sposób otrzymywania nawozowej saletry amonowej o zawartości 32% N, stosowany od wielu lat w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. (Pat. 187188). Opis patentowy

dotyczy nawozu o zawartości 31,0–33,5% N, otrzymanego ze stopu azotanu amonu z zawartością siarczanu amonu oraz dolomitu, w instalacji granulacji mechanicznej. Według tego sposobu można otrzymać nawozy o założonych składach (31,0–33,5% N). Daje się jednak zauważyć spadek jakości produktu wraz ze wzrostem zawartości azotu w produkcie według naszych ostrych kryteriów oceny jakości, mimo iż odbiorcy nawozów z GA ZAK SA, na ogół, nie zgłaszają zastrzeżeń do jakości saletry o zawartości 32%N. W związku z tym, że GA ZAK SA dostarczają na rynek produkt o zawartości 32% N, a na rynku są także obecne produkty o zawartości 33,5% N pochodzące z innych wytwórni, GA ZAK SA podjęły próby poprawy własności saletry amonowej o zawartości 32% N i wytwarzania saletry amonowej o podwyższonej zawartości azotu aż do 34%.

Jednym z kryteriów decydujących o pozycji rynkowej nawozu mineralnego jest jego jakość. Cecha ta jest różnie definiowana w odniesieniu do różnych typów nawozów, ale dla większości nawozów można przyjąć, że nawóz o wysokiej jakości to taki wyrób, który charakteryzuje się wysoką zawartością składników pokarmowych dla roślin, stabilnym składem (niezależnym od czasu wytworzenia, jednolitym w całej masie) oraz korzystnymi własnościami użytkowymi ułatwiającymi jego aplikację. W przypadku nawozów azotowych zawierających azotan amonu do oceny jakości nawozów stosuje się, oprócz wyżej wymienionych, następujące kryteria: wytrzymałość granul na ściskanie, jednolitość uziarnienia i regularny kształt granul, higroskopijność, skłonność do zbrylania, retencję oleju, a także odporność na zmiany temperatury podczas przechowywania.

Z uwagi na sezonowość zużycia nawozów mineralnych oraz konieczność ciągłej pracy zakładów produkujących nawozy i półprodukty do ich wytwarzania, ważnym zagadnieniem jest stabilność własności fizykochemicznych produktów w wydłużonym czasie, od ich otrzymania do zużycia. Biorąc pod uwagę to, że nawozy azotowe są stosowane do zasilania upraw głównie w okresie wiosennym i letnim, powinny zachować swoje korzystne własności przez okres co najmniej jednego roku. W takim okresie nawozy powinny zachować sytkość i postać granul. Nie powinna także znacząco ulec pogorszeniu wytrzymałość granul na ściskanie ani też ich higroskopijność. W związku z tym, że nawozy saletrane są szczególnie wrażliwe na oddziaływanie czasu oraz zmiany temperatury, ocenia się ich odporność na szokowe (szybkie i częste) zmiany temperatury. Pozwala to bowiem skrócić czas oceny jakości produktów. Szczególnie ważnym zagadnieniem z punktu widzenia bezpieczeństwa jest to, czy podczas przechowywania nie ulega zmianom struktura granul, czego miarą mogą być, między innymi, pomiary wytrzymałości granul i retencji oleju bezpośrednio po wytworzeniu oraz po przechowywaniu, zwłaszcza w warunkach zmiennej temperatury, gdyż wskutek zmian struktury granul nawóz może stać się bardziej podatny na działanie bodźców zewnętrznych mogących powodować wybuch.

Przeprowadzono szereg prób przemysłowych wytwarzania saletry amonowej o zawartości 30,0, 32,0 i 34,0% N. Rozpatrywano możliwości poprawy własności saletry amonowej w wyniku zastosowania dodatków azotanu magnezu lub siarczanu magnezu, oraz w wyniku zmiany wypełniacza z dolomitu na magnezyt. Jako podstawowe kryterium oceny jakości wytwarzanych przyjęto odporność na szoki temperaturowe. Próby zastosowania dodatków azotanu magnezu wprowadzonego w postaci roztworu do stopu azotanu amonu i bezwodnego siarczanu magnezu wprowadzonego do węzła granulacji nie przyniosły pozytywnych wyników. W przypadku dodatku azotanu magnezu stwierdzono zjawisko pojawiania się nadmiernej ilości pyłów podczas procesu wytwarzania nawozu, którego to zjawiska nie udało się w istniejącym układzie technologicznym opanować. W przypadku bezwodnego siarczanu magnezu dodawanego do węzła granulacji okazało się, że przy wydłużonym czasie przechowywania saletra amonowa o zawartości 32,0% N z dodatkiem siarczanu magnezu wyraźnie zmniejsza odporność na szoki temperaturowe, znacznie bardziej niż saletra amonowa o tej samej zawartości azotu bez tego dodatku. Zrezygnowano więc z dalszych prób nad poprawą jakości saletry w wyniku stosowania dodatków azotanu i siarczanu magnezu, gdyż nieoczekiwanie okazało się, że ich zastosowanie powoduje pogorszenie jakości produktów.

Celem wynalazku jest uzyskanie nawozów typu azotanu amonu z wypełniaczem o bardziej urozmaiconych składach i o wyraźnie ulepszonych własnościach użytkowych, takich jak twardość granul, trwałość ich postaci i struktury podczas długotrwałego przechowywania, obniżona higroskopijność i zmniejszona skłonność do zbrylania w porównaniu z dotychczas wytwarzanymi nawozami.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania nawozu azotowego ze stopu azotanu amonu z zawartością 0,1–1,5% siarczanu amonu w odniesieniu do łącznej zawartości NH_4NO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w stopie oraz z wypełniacza węglanowego z wykorzystaniem metody granulacji mechanicznej **charakteryzujący się tym**, że do granulatora wprowadza się stop azotanu amonu o stężeniu 90–96% mas. zawartych

w nim soli oraz zmielony magnezyt w ilości 0,71–0,018 części masowych w stosunku do masy wprowadzonego azotanu amonu lub mieszaninę magnezytu i dolomitu w ilości 0,71–0,018 części masowych w stosunku do masy wprowadzonego azotanu amonu, po czym wytworzone granule suszy się, oddziela produkt o żądanym uziarnieniu, który kondycjonuje się; a niewymiarowe cząstki produktu, po ewentualnym rozdrobnieniu, zwraca do granulatora.

Korzystnie, sposobem według wynalazku otrzymuje się nawozy o zawartości 20,0–34,0% N i 1,0–17,0% magnezu w przeliczeniu na MgO.

W sposobie według wynalazku stosuje się stop azotanu amonu o pH wynoszącym 4,0–5,8.

Korzystnie stosuje się magnezyt w postaci mączki, której co najmniej 95% masowych ziaren ma średnicę poniżej 0,090 mm.

Opcjonalnie magnezyt jako wypełniacz w sposobie według wynalazku nie jest poddawany żadnym innym operacjom poza mieleniem i suszeniem.

Korzystnie stosuje się magnezyt o zawartości magnezu w przeliczeniu na MgO powyżej 35,0% mas., zawartości wapnia w przeliczeniu na CaO poniżej 3,0% mas., zawartości krzemu w przeliczeniu na SiO₂ poniżej 8,0% mas., zawartości glinu w przeliczeniu na Al₂O₃ poniżej 3,0% mas., zawartości żelaza w przeliczeniu na Fe₂O₃ poniżej 5,0% mas.

Opcjonalnie udział masowy dolomitu w mieszaninie z magnezylem wynosi od 0,0 do 0,8.

Korzystnie, zawartość magnezu w dolomicie w przeliczeniu na MgO wynosi co najmniej 18% mas.

Cel wynalazku został osiągnięty w wyniku zastosowania jako wypełniacza magnezytu, bez wstępnej jego obróbki, poza zmieleniem, odpowiedniego doboru techniki i parametrów granulacji oraz doboru odpowiedniego składu stopu azotanu amonu użytego do procesu.

W wyniku realizacji procesu otrzymywania nawozów zgodnie z wynalazkiem uzyskuje się produkty o lepszych właściwościach użytkowych, o zwiększonej zawartości azotu i magnezu (w wyniku użycia surowca magnezowego o około dwukrotnie większej zawartości magnezu) i o wysokiej zawartości magnezu łatwo dostępnego dla roślin.

Wynalazek obejmuje otrzymywanie nawozów na bazie azotanu amonu i magnezytu o składach określonych dla nawozów typu nawozu azotowego z zawartością magnezu oraz nawozów na bazie tych samych składników głównych (azotan amonu i magnezyt) lecz bogatszych w azot i uboższych w magnez. Minimalna zawartość magnezu na poziomie 5,0% (w przeliczeniu na MgO) w postaci najbardziej skoncentrowanego surowca magnezowego jakim jest magnezyt, wyznacza maksymalną zawartość azotu na poziomie 31,2, a największe zalety magnezytu jako składnika nawozów zawierających azotan amonu ujawniły się przy jego mniejszych zawartościach w nawozie. W związku z tym, że dla części składów nawozów objętych wynalazkiem zawartość azotu przekracza 28%, a praktycznie cały azot zawarty w nawozie pochodzi z azotanu amonu, w niniejszym opisie traktujemy nawóz będący przedmiotem wynalazku jako nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu, a więc jako nawóz, dla którego obowiązują wyższe wymagania niż dla nawozu typu nawóz azotowy z zawartością magnezu. Należy przy tym dodać, że z uwagi na brak magnezytu w wykazie dopuszczalnych wypełniaczy dla takich nawozów, nie można używać znaku nawóz WE dla nawozu o wyższej zawartości azotu niż około 32% (dla niższej zawartości azotu będzie to nawóz WE typu nawóz azotowy z zawartością magnezu).

Pozytywne wyniki przyniosło zastosowanie magnezytu jako wypełniacza przy produkcji saletry amonowej o zawartości 30–34,0% N, a także nawozów o niższej zawartości azotu. Okazało się, że przy praktycznie niezmiennych parametrach procesowych, przy użyciu magnezytu jako wypełniacza można wytwarzać nawozy wysokoazotowe na bazie azotanu amonu, które wykazują lepsze właściwości, takie jak wytrzymałość na ściskanie i odporność na szoki temperaturowe, niż nawozy o takiej samej zawartości azotu, lecz z wypełniaczem dolomitowym. Stwierdzono także, że otrzymane w trakcie prób produkty wykazują dopuszczalną w ustawodawstwie nawozowym retencję oleju dla nawozów azotowych o wysokiej zawartości azotu, niższą niż produkty z wypełniaczem dolomitowym o zbliżonej zawartości azotu.

Okazało się również, że zamiana wypełniacza dolomitowego lub jego częściowe zastąpienie magnezylem przynosi zaskakujące i nieoczywiste efekty. Powoduje znaczące efekty w zakresie poprawy jakości produktów na bazie azotanu amonu, które mają znaczenie nie tylko dla producentów i odbiorców nawozów, ale także dla bezpieczeństwa publicznego. W wyniku stosowania wynalazku można otrzymywać produkty o wyższej koncentracji składników pokarmowych dla roślin, jakimi są azot i magnez (przy tej samej zawartości azotu około dwukrotnie wyższa zawartość magnezu). Dzięki poprawie właściwości

można dokładniej aplikować nawóz przy mniejszych nakładach na robociznę. Przechowywane nawozy dłużej utrzymują korzystne własności, dzięki czemu są trudniejsze do pobudzenia do pożaru czy też wybuchu przez czynniki zewnętrzne (pożar magazynu, uderzenie itp.). Ponadto otrzymane sposobem według wynalazku nawozy trudniej przetworzyć na produkty o zwiększonej skłonności do wybuchu, dzięki czemu trudniej je wykorzystać do celów terrorystycznych.

Szczegółowe dane ilustrujące efekty stosowania sposobu będącego przedmiotem wynalazku ilustrują przykłady wykonania 1–6.

Przykład 1

Do węzła granulacji mechanicznej instalacji przemysłowej wytwarzającej nawozy saletrzone skierowano 32,0 ton/h stopu azotanów o zawartości 89,5% NH_4NO_3 i 0,50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 21,30 ton/h mączki magnezytowej oraz 62,4 ton/h zawrotu niewymiarowego produktu (podziarna i rozdrobniona nadziarna). W wyniku granulacji, suszenia i klasyfikacji wysuszonego półproduktu uzyskano 50,3 ton produktu o uziarnieniu 2,0–5,0 mm oraz 62,4 ton zawrotu, który skierowano do węzła granulacji. Użyty do procesu magnezyt zawierał 39,7% magnezu w przeliczeniu na MgO. Uzyskany produkt wykazuje zawartość 20,0% N i 16,81% magnezu w przeliczeniu na MgO. Średnica zastępcza uzyskanego produktu wynosi 3,65 mm, a średnia wytrzymałość na ściskanie frakcji produktu o uziarnieniu 3,15–4,00 mm wynosi 76,9 N/granulę. Partię produktu przechowywano przez okres miesiąca w big bagu. Pobraną z tej partii próbkę poddano szokowym zmianom temperatury (50°C/25°C). Okazało się, że po 15 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość granul wynosiła 49,0 N/granulę i nie stwierdzono widocznych objawów degradacji granul, takich jak spękania czy też obecność pyłu. Po 25 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość na ściskanie wynosiła 30,4 N/granulę i pojawiły się 2 cm³ pyłu.

Próbka nawozu wytworzonego w tej samej instalacji o zawartości 20,11% N i 8,02% magnezu w przeliczeniu na MgO, lecz otrzymanego z użyciem dolomitu jako wypełniacza wykazała odpowiednio: wytrzymałość na ściskanie po miesięcznym przechowywaniu w big bagu wynosiła 76,4 N/granulę; po 15 cyklach zmian temperatury wytrzymałość na ściskanie wyniosła 24,4 N/granulę i stwierdzono obecność 3 cm³ pyłu; po 25 cyklach zmian temperatury wytrzymałość granul na ściskanie spadła do 15,8 N/granulę i pojawiło się 16 cm³ pyłu.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że nawóz otrzymany z udziałem magnezytu wykazuje wyraźnie większą odporność na szoki temperaturowe niż nawóz otrzymany z udziałem dolomitu.

Przykład 2

Do węzła granulacji mechanicznej instalacji przemysłowej wytwarzającej nawozy saletrzone skierowano 35,0 ton/h stopu azotanów o zawartości 94,0% NH_4NO_3 i 0,20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5,95 ton/h mączki magnezytowej oraz 70,1 ton/h zawrotu niewymiarowego produktu (podziarna i rozdrobniona nadziarna). W wyniku granulacji, suszenia i klasyfikacji wysuszonego półproduktu uzyskano 39,05 ton produktu o uziarnieniu 2,0–5,0 mm oraz 70,1 ton zawrotu, który skierowano do węzła granulacji. Użyty do procesu magnezyt zawierał 40,6% magnezu w przeliczeniu na MgO. Uzyskany produkt wykazuje zawartość 29,50% N i 6,19% magnezu w przeliczeniu na MgO. Średnica zastępcza uzyskanego produktu wynosi 3,67 mm, a średnia wytrzymałość na ściskanie frakcji produktu o uziarnieniu 3,15–4,00 mm wynosi 82,8 N/granulę. Partię produktu przechowywano przez okres miesiąca w big bagu. Pobraną z tej partii próbkę poddano szokowym zmianom temperatury (50°C/25°C). Okazało się, że po 15 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość granul wynosiła 57,0 N/granulę i nie stwierdzono widocznych objawów degradacji granul, takich jak spękania czy też obecność pyłu. Po 25 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość na ściskanie wynosiła 41,7 N/granulę i nie stwierdzono pyłu. Retencja oleju wyniosła 1,48%.

Próbkę nawozu otrzymanego w tej samej instalacji o zawartości 30,1% N i 2,5% magnezu w przeliczeniu na MgO, lecz otrzymanego z użyciem dolomitu jako wypełniacza wykazała odpowiednio: wytrzymałość na ściskanie po miesięcznym przechowywaniu w big bagu wynosiła 70,4 N/granulę; po 15 cyklach zmian temperatury wytrzymałość na ściskanie wyniosła 34,2 N/granulę i nie stwierdzono obecności pyłu; po 25 cyklach zmian temperatury wytrzymałość granul na ściskanie spadła do 27,4 N/granulę i nie stwierdzono obecności pyłu. Retencja oleju wyniosła 1,78%.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że nawóz otrzymany z udziałem magnezytu wykazuje mniejszą retencję oleju i większą odporność na szoki temperaturowe niż nawóz otrzymany z udziałem dolomitu. Oznacza to, że nawóz z wypełniaczem magnezytowym wykazuje lepsze własności niż nawóz z wypełniaczem dolomitowym, który jest jednoznacznie określany jako nawóz o dobrych własnościach.

Przykład 3

Do węzła granulacji mechanicznej instalacji przemysłowej wytwarzającej nawozy saletrzone skierowano 30,0 ton/h stopu azotanu amonu o zawartości 93,0% NH_4NO_3 i 0,75% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,42 ton/h mączki magnezytowej oraz 51,0 ton/h zawrotu niewymiarowego produktu (podziarna i rozdrobnionego nadziarna). W wyniku granulacji, suszenia i klasyfikacji wysuszonego półproduktu uzyskano 30,7 ton produktu o uziarnieniu 2,0–5,0 mm oraz 51,0 ton zawrotu, który skierowano do węzła granulacji. Użyty do procesu magnezyt zawierał 35,0% magnezu w przeliczeniu na MgO . Uzyskany produkt wykazuje zawartość 31,96% N i 2,80% magnezu w przeliczeniu na MgO . Średnica zastępcza uzyskanego produktu wynosi 3,77 mm, a średnia wytrzymałość na ściskanie frakcji produktu o uziarnieniu 3,15–4,00 mm wynosi 88,9 N/granulę. Partię produktu przechowywano przez okres miesiąca w big bagu. Pobraną z tej partii próbkę poddano szokowym zmianom temperatury ($50^\circ\text{C}/25^\circ\text{C}$). Okazało się, że po 15 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość granul wynosiła 34,4 N/granulę i nie stwierdzono widocznych objawów degradacji granul, takich jak spękania czy też obecność pyłu. Po 25 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość na ściskanie wynosiła 23,7 N/granulę i pojawiły się ślady pyłu. Retencja oleju wyniosła 2,21%.

Próbkę nawozu wytworzonego w tej samej instalacji o zawartości 32,05% N i 1,44% MgO , lecz otrzymanego z użyciem dolomitu jako wypełniacza wykazała odpowiednio: wytrzymałość na ściskanie po miesięcznym przechowywaniu w big bagu wynosiła 59,4 N/granulę; po 15 cyklach zmian temperatury wytrzymałość na ściskanie wyniosła 23,0 N/granulę i stwierdzono obecność 1 cm^3 pyłu; po 25 cyklach zmian temperatury wytrzymałość granul na ściskanie spadła do 18,4 N/granulę i pojawiło się 12 cm^3 pyłu. Retencja oleju wyniosła 2,61%.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że nawóz otrzymany z udziałem magnezytu sposobem według wynalazku wykazuje wyraźnie mniejszą retencję oleju i większą odporność na szoki temperaturowe niż nawóz otrzymany z udziałem dolomitu. Oznacza to, że wykazuje lepsze własności niż nawóz o zbliżonej zawartości azotu lecz zawierający dolomit zamiast magnezytu.

Przykład 4

Do węzła granulacji mechanicznej instalacji przemysłowej wytwarzającej nawozy saletrzone skierowano 32,0 ton/h stopu azotanu amonu o zawartości 1094,0% NH_4NO_3 i 0,35% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1,84 ton/h mączki magnezytowej oraz 54,2 ton/h zawrotu niewymiarowego produktu (podziarna i rozdrobnionego nadziarna). W wyniku granulacji, suszenia i klasyfikacji wysuszonego półproduktu uzyskano 32,1 ton produktu o uziarnieniu 2,0–5,0 mm oraz 54,2 ton zawrotu, który skierowano do węzła granulacji. Użyty do procesu magnezyt zawierał 35,0% magnezu w przeliczeniu na MgO . Uzyskany produkt wykazuje zawartość 32,80% N i 2,01% magnezu w przeliczeniu na MgO . Średnica zastępcza uzyskanego produktu wynosi 3,77 mm, a średnia wytrzymałość na ściskanie frakcji produktu o uziarnieniu 3,15–4,00 mm wynosi 74,3 N/granulę. Partię produktu przechowywano przez okres miesiąca w big bagu. Pobraną z tej partii próbkę poddano szokowym zmianom temperatury ($50^\circ\text{C}/25^\circ\text{C}$). Okazało się, że po 15 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość granul wynosiła 32,5 N/granulę i nie stwierdzono widocznych objawów degradacji granul, takich jak spękania czy też obecność pyłu. Po 25 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość na ściskanie wynosiła 24,2 N/granulę i pojawiły się ślady pyłu. Retencja oleju wyniosła 2,55%.

Próbkę nawozu otrzymanego w tej samej instalacji o zawartości 32,65% N i 1,23% magnezu w przeliczeniu na MgO , lecz otrzymanego z użyciem dolomitu jako wypełniacza wykazała odpowiednio: wytrzymałość na ściskanie po miesięcznym przechowywaniu w big bagu wynosiła 65,4 N/granulę; po 15 cyklach zmian temperatury wytrzymałość na ściskanie wyniosła 22,2 N/granulę i stwierdzono obecność 3 cm^3 pyłu; po 25 cyklach zmian temperatury wytrzymałość granul na ściskanie spadła do 15,8 N/granulę i pojawiło się 16 cm^3 pyłu. Retencja oleju wyniosła 3,01%.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że nawóz otrzymany sposobem według wynalazku z udziałem magnezytu wykazuje mniejszą retencję oleju i wyraźnie większą odporność na szoki temperaturowe niż nawóz otrzymany z udziałem dolomitu.

Przykład 5

Do węzła granulacji mechanicznej instalacji przemysłowej wytwarzającej nawozy saletrzone skierowano 30,0 ton/h stopu azotanu amonu o zawartości 95,9% NH_4NO_3 i 0,10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,80 ton/h mączki magnezytowej oraz 48,3 ton/h zawrotu niewymiarowego produktu (podziarna i rozdrobnionego nadziarna). W wyniku granulacji suszenia i klasyfikacji wysuszonego półproduktu uzyskano 29,6 tony/h produktu o uziarnieniu 2,0–5,0 mm oraz 48,3 ton/h zawrotu, który skierowano do węzła granulacji. Użyty do procesu magnezyt zawierał 45,1% magnezu w przeliczeniu na MgO . Uzyskany produkt wykazuje

zawartość 34,05% N i 1,22% magnezu w przeliczeniu na MgO. Średnica zastępcza otrzymanego produktu wynosi 3,80 mm, a średnia wytrzymałość na ściskanie frakcji produktu o uziarnieniu 3,15–4,00 mm wynosi 2080,6 N/granulę. Partię produktu przechowywano przez okres miesiąca w big bagu. Pobraną z tej partii próbkę poddano szokowym zmianom temperatury (50°C/25°C). Okazało się, że po 15 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość granul wynosiła 31,9 N/granulę i nie stwierdzono widocznych objawów degradacji granul, takich jak spękania czy też obecność pyłu. Po 25 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość na ściskanie wynosiła 18,9 N/granulę i pojawiły się ślady pyłu. Retencja oleju wyniosła 2,73%.

Próbkę nawozu otrzymanego w tej samej instalacji o zawartości 33,65% N i 0,67% magnezu w przeliczeniu na MgO, lecz wytworzonego z użyciem dolomitu jako wypełniacza wykazała odpowiednio: wytrzymałość na ściskanie po miesięcznym przechowywaniu w big bagu wynosiła 63,9 N/granulę; po 15 cyklach zmian temperatury wytrzymałość na ściskanie wyniosła 26,3 N/granulę i stwierdzono obecność 3 cm³ pyłu; po 25 cyklach zmian temperatury wytrzymałość granul na ściskanie spadła do 13,0 N/granulę i pojawiło się 20 cm³ pyłu. Retencja oleju wyniosła 3,48%.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że nawozy otrzymane sposobem według wynalazku z udziałem magnezytu wykazują wyraźnie niższą retencję oleju i większą odporność na szoki temperaturowe niż nawozy otrzymane z udziałem dolomitu o podobnej zawartości azotu (przykłady 2–5). Oznacza to, że z punktu widzenia jakości uzyskiwanych produktów jest uzasadnione uruchomienie produkcji nawozów na bazie azotanu amonu i magnezytu.

Przykład 6

Do węzła granulacji mechanicznej instalacji przemysłowej wytwarzającej nawozy saletrzone skierowano 32,0 ton/h stopu azotanu amonu o zawartości 94,0% NH₄NO₃ i 0,30% (NH₄)₂SO₄, 1,00 tonę/h mączki magnezytowej, 0,85 tony/h mączki dolomitowej oraz 52,0 ton/h zawrotu niewymiarowego produktu (podziarna i rozdrobnionego nadziarna). W wyniku granulacji, suszenia i klasyfikacji wysuszonego półproduktu uzyskano 32,15 tony produktu o uziarnieniu 2,0–5,0 mm oraz 52,0 tony zawrotu, który skierowano do węzła granulacji. Użyty do procesu magnezyt zawierał 40,0% magnezu w przeliczeniu na MgO, a dolomit 19,0% magnezu w przeliczeniu na MgO. Uzyskany produkt wykazuje zawartość 32,80% N i 1,75% magnezu w przeliczeniu na MgO. Średnica zastępcza otrzymanego produktu wynosi 3,68 mm, a średnia wytrzymałość na ściskanie frakcji produktu o uziarnieniu 3,15–4,00 mm wynosi 70,4 N/granulę. Partię produktu przechowywano przez okres miesiąca w big bagu. Pobraną z tej partii próbkę poddano szokowym zmianom temperatury (50°C/25°C). Okazało się, że po 15 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość granul wynosiła 29,4 N/granulę i nie stwierdzono widocznych objawów degradacji granul, takich jak spękania czy też obecność pyłu. Po 25 cyklach zmian temperatury średnia wytrzymałość na ściskanie wynosiła 19,9 N/granulę i pojawiły się ślady pyłu. Retencja oleju wyniosła 2,70%.

Próbkę nawozu otrzymanego w tej samej instalacji o zawartości 32,05% N lecz wytworzonego z użyciem tylko dolomitu jako wypełniacza wykazała odpowiednio: wytrzymałość na ściskanie po miesięcznym przechowywaniu w big bagu wynosiła 65,4 N/granulę; po 15 cyklach zmian temperatury wytrzymałość na ściskanie wyniosła 22,2 N/granulę i stwierdzono obecność 3 cm³ pyłu; po 25 cyklach zmian temperatury wytrzymałość granul na ściskanie spadła do 15,8 N/granulę i pojawiło się 16 cm³ pyłu. Retencja oleju wyniosła 3,01%.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że nawóz otrzymany sposobem według wynalazku z udziałem mieszaniny magnezytu i dolomitu wykazuje wyraźnie mniejszą retencję oleju i większą odporność na szoki temperaturowe niż nawóz otrzymany z udziałem samego dolomitu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nawozu azotowego ze stopu azotanu amonu z zawartością 0,1–1,5% siarczanu amonu w odniesieniu do łącznej zawartości NH₄NO₃ i (NH₄)₂SO₄ w stopie oraz z wypełniacza węglanowego z wykorzystaniem metody granulacji mechanicznej, **znamienny tym**, że do granulatora wprowadza się stop azotanu amonu o stężeniu 90–96% mas. zawartych w nim soli oraz zmielony magnezyt w ilości 0,71–0,018 części masowych w stosunku do masy wprowadzonego azotanu amonu lub mieszaninę magnezytu i dolomitu w ilości 0,71–0,018 części masowych w stosunku do masy wprowadzonego azotanu amonu, po czym wytworzone

granule suszy się, oddziela produkt o żądanym uziarnieniu, który kondycjonuje się, a niewymiarowe cząstki produktu, po ewentualnym rozdrobnieniu, zwraca do granulatora.

2. Sposób otrzymywania nawozu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymuje się nawozy o zawartości 20,0–34,0% N i 1,0–17,0% magnezu w przeliczeniu na MgO.
3. Sposób otrzymywania nawozu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stop azotanu amonu o pH wynoszącym 4,0–5,8.
4. Sposób otrzymywania nawozu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się magnezyt w postaci mączki, której co najmniej 95% masowych ziaren ma średnicę poniżej 0,090 mm.
5. Sposób otrzymywania nawozu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się magnezyt, który nie jest poddawany żadnym innym operacjom poza mieleniem i suszeniem.
6. Sposób otrzymywania nawozu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się magnezyt o:
 - zawartości magnezu w przeliczeniu na MgO powyżej 35,0% mas.,
 - zawartości wapnia w przeliczeniu na CaO poniżej 3,0% mas.,
 - zawartości krzemu w przeliczeniu na SiO₂ poniżej 8,0% mas.,
 - zawartości glinu w przeliczeniu na Al₂O₃ poniżej 3,0% mas.,
 - zawartości żelaza w przeliczeniu na Fe₂O₃ poniżej 5,0% mas.
7. Sposób otrzymywania nawozu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że udział masowy dolomitu w mieszaninie z magnezylem wynosi od 0,0 do 0,8.
8. Sposób otrzymywania nawozu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawartość magnezu w dolomicie w przeliczeniu na MgO wynosi co najmniej 18% mas.