

# Proizvodnja jednostavnog mineralnog dušičnog gnojiva u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata

DOI: 10.15255/KUI.2016.041  
KUI-33/2017  
Originalni znanstveni rad  
Prispjelo 29. listopada 2016.  
Prihvaćeno 9. siječnja 2017.

Ovo djelo je dano na korištenje pod  
Creative Commons Attribution 4.0  
International License



N. Zečević,<sup>a</sup> M. Ljubičić,<sup>a</sup> J. Bjelić,<sup>a</sup> H. Lisac<sup>a</sup> i S. Valkov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Petrokemija d. d., Proizvodnja mineralnih gnojiva, Kutina, Hrvatska

<sup>b</sup>SNC Lavalin, Brisele, Belgija

## || Sažetak

Upotreba jednostavnih mineralnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji koja omogućavaju dostupnost više oblika i vrsta hranjiva sve je veći zahtjev ispred proizvođača mineralnih gnojiva. S ciljem zadovoljavanja tog zahtjeva jedno od potencijalnih rješenja je upotreba jednostavnih mineralnih gnojiva u obliku dvostruke soli. Za razliku od jednostavnih soli, u kojima su prisutni samo jedan kation i anion, dvostruke soli omogućavaju dostupnost dviju vrsta kationa i aniona koji ih međusobno povezuju u stabilnu kristalnu strukturu. Dvostruka sol u obliku amonijeva sulfonitrata jednostavno je dušično mineralno gnojivo kojim se omogućava istodobna primjena dušika u nitratnom i amonijskom obliku uz prisutnost sumpora u sulfatnom obliku. Upotrebom dvostruke soli amonijeva sulfonitrata ujedno se izbjegava i potencijalna opasnost zloupotrebe amonijeva nitrata kao eksplozivnog sredstva, budući da kristalna struktura dvostruke soli i prisutnost amonijeva sulfata kao inertnog spoja u potpunosti stabilizira jednostavno dušično mineralno gnojivo. Kemijskom reakcijom Barrettove otopine (smjesa amonijeva nitrata i tekućeg amonijaka), tekućeg amonijaka i sumporne kiseline u cijevnom reaktoru uspjela se provesti sinteza dvostruke soli amonijeva sulfonitrata, čija je zasićena otopina poslužila u procesu granulacije jednostavnog dušičnog mineralnog gnojiva. Prenamjenom tehnološkog postupka i postrojenja za proizvodnju kompleksnih mineralnih gnojiva NPK uspjelo se proizvesti jednostavno dušično mineralno gnojivo u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata s 26 % dušika i 15 % sumpora s proizvodnim kapacitetom 20 tona po satu.

## || Ključne riječi

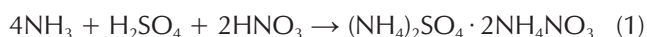
Amonijev sulfonitrat, cijevni reaktor, dvostruka sol, granulacija, jednostavno mineralno gnojivo

## 1. Uvod

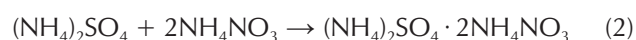
Solima općenito nazivamo spojeve nastale neutralizacijom kiselina s bazama. Soli međutim nastaju i drugačijim vrstama kemijskih reakcija, a ne samo neutralizacijom. Tako na primjer otapanjem metala u kiselinama nastaju odgovarajuće soli. Soli mogu nastati reakcijama ionske izmjene, otapanjem metalnih oksida u kiselinama i slično. Za razliku od soli, dvostruke soli ili dvosoli čine zasebnu grupu kemijskih spojeva. Kao što njihovo ime kazuje, nastaju iz dviju zasebnih soli s jednim zajedničkim ionom. Na primjer iz vodene otopine dobivene miješanjem otopina amonijeva sulfata i željezova(II) sulfata heksahidrata kristalizirat će amonijev željezov(II) sulfat heksahidrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sol koja je poznata pod nazivom Mohrova sol. Ovisno o vrstama soli koje ulaze u sastav dvostruke soli, iste se mogu podijeliti s obzirom na valenciju kationa na:<sup>1</sup>

1. dvostruke soli samo s jednovalentnim kationom sastava  $\text{M}^I\text{M}^I\text{A}^I\text{A}^I \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gdje je  $\text{M}^I = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \dots$
2. dvostruke soli s jednovalentnim i dvovalentnim kationom sastava  $\text{M}^I\text{M}^{II}\text{A}^I\text{A}^I \cdot \text{H}_2\text{O}$  gdje je  $\text{M}^I = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \dots$ , a  $\text{M}^{II} = \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \dots$
3. dvostruke soli s jednovalentnim i trovalentnim kationom sastava  $\text{M}^I\text{M}^{III}\text{A}^I\text{A}^I \cdot \text{H}_2\text{O}$  gdje je  $\text{M}^I = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \dots$ , a  $\text{M}^{III} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+} \dots$ , koji se još nazivaju alauni ili stipse.

Neutralizacijom amonijaka sa smjesom sumporne i dušične kiseline (1) ili kombinacijom soli amonijeva nitrata i amonijeva sulfata na odgovarajući način (2) moguće je proizvesti dvostruku sol koja sadrži istodobno dušik u nitratnom i amonijskom obliku.



ili



Navedenim načinom moguće je dobiti dvije različite dvostruke soli amonijeva sulfonitrata s množinskim omjerom 1 : 2 i 1 : 3,<sup>2</sup> pri čemu dvostruka sol množinskog omjera 1 : 1 nikada nije dokazana:<sup>3</sup>

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
2.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$

Agronomski potencijal dvostruke soli amonijeva sulfonitrata kao jednostavnog mineralnog gnojiva očituje se u sadržaju dušika od 26 % do 30 % koji se nalazi u oba dušična oblika nužna da bi ih biljke usvojile (2/3 u amonijskom obliku i 1/3 u nitratnom obliku) i sa sadržajem sumpora od 14 % do 16 % u sulfatnom obliku. Amonijev sulfonitrat deklariran kao gnojivo EZ<sup>9</sup> mora sadržavati minimalno 25 % dušika, pri čemu minimalni udio nitratnog dušika mora biti 5 %. Međusobno povezivanje soli amonijeva nitrata i amonijeva sulfata osigurava stabilnu kompleksnu kristalnu strukturu koja sprječava naknadno odvajanje amoni-

<sup>\*</sup> Autor za dopisivanje: Nena Zečević, dipl. inž. kemije  
e-pošta: [nenad.zecevic@petrokemija.hr](mailto:nenad.zecevic@petrokemija.hr)

jeva nitrata i zloupotrebu u eksplozivne svrhe kao što je to slučaj kod amonijeva nitrata i kalcijeva amonijeva nitrata. Osim navedenih kemijskih karakteristika, dvostruka sol amonijeva sulfonitrata posjeduje izvanredne fizikalne karakteristike kao što su potpuna topljivost u vodi, velika otpornost na habanje s popratnom čvrstoćom i iznimno mala sklonost prema stvrdnjavanju, što osigurava sigurno skladištenje u dužem razdoblju. S ciljem osiguranja promjene proizvodnog asortimana i podrške poljoprivrednoj proizvodnji provedena je dodatna tehničko-tehnološka prilagodba postrojenja za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata kako bi se omogućila kontinuirana i stabilna proizvodnja jednostavnog dušičnog mineralnog gnojiva u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata.

## 2. Eksperimentalni dio

Postrojenje za proizvodnju kompleksnih mineralnih gnojiva NPK-a i MAP-a, koje je već prenamijenjeno za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata<sup>4</sup> dodatno je prilagođeno za proizvodnju jednostavnog dušičnog mineralnog gnojiva u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata. Postupak proizvodnje provodi se u posebno izvedenom cijevnom reaktoru pomoću rotirajućeg bubnja granulatora, rotirajućeg bubnja sušionika, rotirajućeg bubnja hladnjaka, sustava pranja otpadnih plinova, sustava sita, otprašivanja i transporta. Granulirani proizvod posjeduje sve potrebne fizikalno-kemijske značajke nužne za komercijalnu primjenu.

Osnovne promjene unutar prenamijenjenog postrojenja za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata provedene s ciljem proizvodnje dvostruke soli granuliranog amonijeva sulfonitrata bile su sljedeće:

1. izrada materijalno-energetske bilance svih medija uključenih u proces proizvodnje, s posebnim naglaskom na odvođenje topline egzotermne reakcije
2. rekonstrukcija cijevnog reaktora s ciljem postizanja odgovarajuće geometrije te odabir odgovarajućeg materijala otpornog na iznimno egzotermnu i korozivnu reakcijsku smjesu Barrettove otopine, tekućeg amonijaka i sumporne kiseline.

Tijekom proizvodnje dvostruke soli granuliranog amonijeva sulfonitrata ispitivana su njegova sljedeća fizikalno-kemijska svojstva: maseni sadržaj dušika, maseni udjel sumpora, pH, granulometrijski sastav, čvrstoća, maseni udjel prašine, sklonost prema stvrdnjavanju, vlaga, habanje, nasipna masa te UN test egzotermne samopodržavajuće reakcije gorenja mineralnih gnojiva koje sadrže nitate.<sup>8</sup>

Najveća promjena u odnosu na proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata<sup>4</sup> su rekonstrukcije cijevnog reaktora u dijelu uvođenja sirovine u obliku Barrettove otopine. Barrettova otopina sadrži 41 % dušika u obliku 67,5 % otopine amonijeva nitrata, 20,5 % slobodnog amonijaka i 12 % procesnog kondenzata.

S obzirom na to da je jednostavno mineralno gnojivo u obliku amonijeva nitrata poznato oksidacijsko sredstvo koji se može upotrebljavati i u eksplozivne svrhe, posebna pažnja posvetila se sintezi dvostruke soli kako bi se osiguralo

jednostavno mineralno gnojivo potpuno sigurno u poljoprivrednoj proizvodnji bez ikakve mogućnosti zloupotrebe kao eksplozivnog sredstva. Maseni sadržaj slobodnog amonijeva nitrata u jednostavnim i kompleksnim mineralnim gnojivima ograničen je sukladno klasifikaciji UN-a 5.1 na maksimalni maseni udjel 70 %.<sup>5,6</sup> Budući da oksidacijski potencijal izravno ovisi o kristalnom sastavu dvostruke soli amonijeva sulfonitrata, provedeno je ispitivanje množinskog omjera slobodnog amonijeva nitrata, slobodnog amonijeva sulfata te dvostrukih soli sastava  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$  difrakcijom rendgenskog zračenja na uzorku praha.

Difraktogram uzorka praha snimljen je na rendgenskom difraktometru PHILLIPS PW 1840 sljedećih karakteristika:

1. rendgenska cijev XRG 3100 s anodom Cu, radni napon cijevi 40 kV, struja zagrijavanja anode 50 mA
2. valne duljine izlaznog snopa rendgenskog zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$
3. omjer intenziteta  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$
4. vertikalni difraktometar
5. promjenljivi ulazni prorez s kompenzacijom  $\theta$
6. zakrivljeni grafitni monokromator za Cu  $K_{\alpha}$
7.  $0,2^\circ$  prijemni prorez
8. ksenonsko proporcionalno brojiilo
9. programski paket *Philips X'Pert Data Collector*® 1.3e.

Za kvalitativnu identifikaciju uzorka primijenjena je difrakcijska baza podataka *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, *Newton Square, Pa*. Snimanje je provedeno na aluminijskom nosaču u području kutova  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $80^\circ$ , s korakom snimanja od  $0,02^\circ 2\theta$  i vremenom ekspozicije od 1,7 s. Za određivanje kvantitativnog sastava jednostavnog mineralnog gnojiva primijenjena je usporedba s bazom podataka Reference Intensity Ratios standardnih spojeva amonijeva nitrata, amonijeva sulfata te dvostrukih soli sastava  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

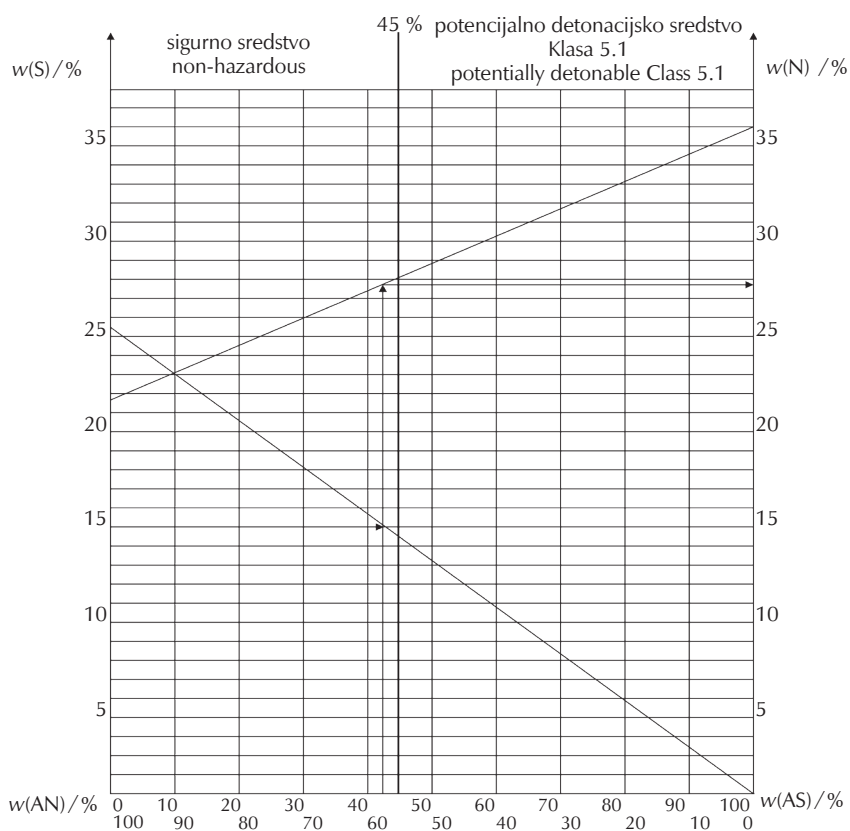
## 3. Rezultati i rasprava

Dušik se od strane većine poljoprivrednih kultura izravno usvaja u nitratnom obliku za razliku od drugih oblika dušika koji moraju proći postupak nitrifikacije u tlu.<sup>7</sup> Nitratni oblik dušika najučinkovitije se može osigurati jednostavnim mineralnim gnojivima na bazi amonijeva nitrata. Za učinkovitu i praktičnu poljoprivrednu primjenu maseni sadržaj dušika u jednostavnim mineralnim gnojivima na bazi amonijeva nitrata nalazi se u području od 26 % do 34,5 %. Budući da maseni sadržaj dušika ovisi o masenom sadržaju amonijeva nitrata, potrebno je uzeti u obzir i sve ostale potencijalne opasnosti prilikom uporabe takvog materijala. Naime, amonijev nitrat s obzirom na svoja oksidacijska svojstva može se upotrebljavati i za druge svrhe osim za prihranu poljoprivrednih biljnih kultura. Osim kao mineralno gnojivo, velike količine amonijeva nitrata upotrebljavaju se i kao industrijski eksploziv. Kako bi se u potpunosti smanjila njegova zloupotreba kao eksplozivnog sredstva propisana su određena pravila<sup>5,6</sup> koja se moraju obvezat-

no poštivati. Dvostruka sol u obliku amonijeva sulfonitrata omogućava izbjegavanje zloupotrebe amonijeva nitrata kao eksplozivnog sredstva, uz usporednu primjenu jednostavnog mineralnog gnojiva na bazi dušika u nitratom obliku. Amonijev sulfonitrat predstavlja dvostruku sol amonijeva nitrata i amonijeva sulfata u različitim množinskim omjerima s masenim sadržajem dušika ne manjim od 26 %.<sup>2</sup> S obzirom na poznate tehnološke uvjete proizvodnje, dvostruke soli amonijeva sulfonitrata moguće je proizvesti samo dvije vrste dvostruke soli  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ , čiji su množinski omjeri amonijeva nitrata u odnosu na amonijev sulfat u području od 1 : 2 do 1 : 3. Svjetski proizvođači mineralnih gnojiva danas primjenjuju različite tehnološke postupke proizvodnje amonijeva sulfonitrata, koji uključuju većinom postupke otapanja kristala amonijeva sulfata ili neutralizaciju sumporne kiseline s amonijakom u talini amonijeva nitrata. Dobivena zasićena smjesa se nakon toga prevodi u konačni kruti oblik postupkom priliranja ili granuliranja. Izravna reakcija dušične kiseline, sumporne kiseline i amonijaka proizvodi ogromnu količinu topline koju je iznimno teško kontrolirati. Osim navedenog, zasićena smjesa ima iznimno velik korozivni potencijal. Radi toga izravna neutralizacija unutar reakcijske posude iznimno je ograničavajuća, pa su i tehnološki postupci teško primjenjivi na industrijskoj razini. Isto tako, kako bi se dobio proizvod vrhunskih fizikal-

no-kemijskih karakteristika, u jednom dijelu tehnološkog procesa nužno je dodavati i odgovarajući aditiv.

Uzimajući u obzir preporuke i pravila oko uporabe jednostavnih mineralnih gnojiva na bazi amonijeva nitrata, poznato je, ako je sadržaj amonijeva nitrata veći od 70 %, da je proizvod zabranjen za upotrebu kao mineralno gnojivo,<sup>5,6</sup> što je prikazano i na slici 1. Međutim, dodatkom inertnih materijala u obliku soli amonijeva sulfata, amonijeva sulfata i prirodnih materijala na bazi dolomita, gipsa ili vapna moguće je smanjiti oksidacijski i eksplozivni potencijal amonijeva nitrata. Ako je sadržaj amonijeva nitrata manji od 45 %, tada se takvo mineralno gnojivo više ne smatra eksplozivnim sredstvom. Različiti maseni omjeri amonijeva nitrata u odnosu na amonijev sulfat koji osiguravaju sigurnu primjenu sukladno preporukama prikazani su na slici 1. Komercijalno dostupna jednostavna mineralna gnojiva u obliku amonijeva sulfonitrata uglavnom se sastoje od podjednakih omjera slobodnog amonijeva sulfata i dvostrukih soli množinskih omjera 1 : 2 i 1 : 3. Kako raste sadržaj dušika u nitratom obliku, što je slučaj za dvostruku sol množinskog omjera 1 : 3, povećava se oksidacijski i eksplozivni potencijal. Do navedenog dolazi i unatoč činjenici da je amonijev nitrat interkristalno povezan s inertnim amonijevim sulfatom. Određeni podatci pokazuju da, ukoliko je sadržaj dvostruke soli omjera 1 : 3 veći od 5 %, tada se značajno povećava oksidacijski i eksplozivni potencijal



Slika 1 – Eksplozivna svojstva smjese amonijeva nitrata i amonijeva sulfata kod različitih masenih udjela

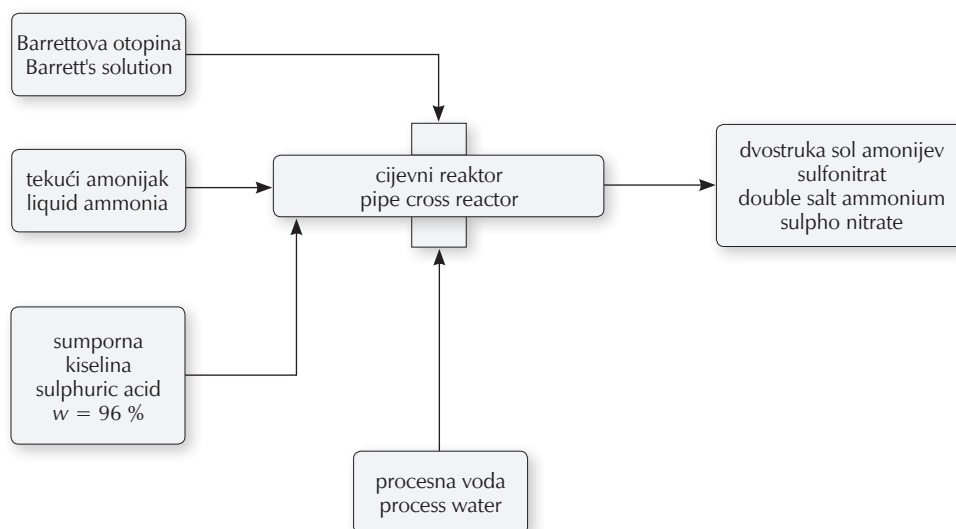
Fig. 1 – Detonable properties of pure mixtures of ammonium nitrate and ammonium sulphate at different mass fractions

takvog materijala. Da bi se izbjegla sinteza dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3, potrebno je provoditi izravnu sintezu amonijeva sulfata iz amonijaka i sumporne kiseline uz uvođenje taline amonijeva nitrata sa sadržajem amonijeva nitrata ispod 70 %. Istodobno je potrebno osigurati što kraće vrijeme zadržavanja reakcijske smjese unutar reakcijske posude. Bitan procesni parametar je i sadržaj vode unutar reakcijske smjese koja se uvodi radi odvođenja topline. Maseni sadržaj vode manji od 2 % uzrokuje povećanje masenog udjela dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3, pri čemu više amonijeva nitrata ostaje neizreagirano. Idealni maseni sadržaj vode u reakcijskoj smjesi trebao bi biti 5 %, što će osigurati maksimalnu reakciju amonijeva nitrata s amonijevim sulfatom i posljedično tome maksimalni sadržaj dvostruke soli množinskog omjera 1 : 2 i minimalni sadržaj dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3.<sup>2</sup> Kako bi se provela sinteza jednostavnog mineralnog gnojiva u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata te osiguralo jednostavno mineralno gnojivo bez opasnosti zloupotrebe kao eksplozivnog sredstva, potrebno je u tehnološkom procesu zadovoljiti sljedeće procesne uvjete:

1. maseni udjel ukupnog dušika u dvostrukoj soli mora biti minimalno 26 %
2. maseni udjel amonijeva nitrata u dvostrukoj soli mora biti maksimalno 45 %
3. maseni udjel dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3, odnosno  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$  u jednostavnom mineralnom gnojivu smije biti maksimalno 5 %
4. maseni udjel vode u mokrim granulama na izlazu iz sustava za prevođenje u kruti oblik mora biti minimalno 3 %, a poželjno je 5 %.

S ciljem daljnjeg proširenja proizvodnog asortimana na bazi sumpora kao sekundarnog hranjivog elementa i osiguranja novog granuliranog jednostavnog mineralnog gnojiva koje sadrži dušik u nitratnom i amonijskom obliku, uzima-

jući u obzir sve navedene procesne parametre, postojeće prilagođeno postrojenje za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata dodatno se prilagodilo za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfonitrata. Kao jedna od sirovina za proizvodnju dvostruke soli amonijeva sulfonitrata iskoristila se mogućnost proizvodnje Barrettove otopine na postrojenju za proizvodnju kalcijeva amonijeva nitrata kao jednog od proizvodnih postrojenja u proizvodnom kompleksu Petrokemije d. d. Barrettova otopina proizvodi se izravnom reakcijom amonijaka i dušične kiseline, pri čemu ona sadrži 41 % ukupnog dušika, a predstavlja otopinu amonijeva nitrata s masenim udjelom 67,5 %, dok je maseni udjel slobodnog amonijaka 20,5 %. Barrettova otopina pokazala se kao idealna sirovina za proizvodnju dvostruke soli amonijeva sulfonitrata jer osigurava otopinu amonijeva nitrata masenog udjela ispod 70 %. S masenim udjelom amonijeva nitrata ispod 70 % zadovoljavaju se osnovne tehnološke pretpostavke vezane za proizvodnju dvostruke soli amonijeva sulfonitrata. Naime, u konačnom proizvodu osiguran je sadržaj amonijeva nitrata ispod propisane vrijednosti od 45 %. Osim toga, osigurana je zadovoljavajuća masena koncentracija amonijeva nitrata za otapanje amonijeva sulfata uz unošenje dovoljne količine procesne vode kako bi se maksimalno smanjila sinteza dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3. Barrettova otopina na postrojenju za proizvodnju kalcijeva amonijeva nitrata može se proizvoditi u usporednom radu s proizvodnjom kalcijeva amonijeva nitrata čime se ne narušava materijalna bilanca proizvodnog kompleksa te se skladišti u odgovarajući metalni spremnik. S navedenog postrojenja Barrettova se otopina pomoću odgovarajuće pumpe transportira do postrojenja za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata. Prilagođeno postrojenje za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata moralo se dodatno prilagoditi samo u dijelu cijevnog reaktora, dok je ostala tehnološka oprema u postrojenju ostala nepromijenjena. Prilagođeni dio postrojenja za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfonitrata prikazan je blok-shemom na slici 2.



Slika 2 – Blok-shema prilagođenog dijela postrojenja za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata za potrebe proizvodnje dvostruke soli amonijeva sulfonitrata

Fig. 2 – Block scheme of revamped facility for production of granulated ammonium sulphate nitrate

Upotrebljavajući prilagođeni oblik cijevnog reaktora i svu ostalu procesnu opremu u postrojenju uz Barrettovu otopinu kao izvor otopine amonijeva nitrata te tekući amonijak i sumpornu kiselinu masenog udjela minimalno 96 %, ostvarena je proizvodnja dvostruke soli amonijeva sulfonitrata s ukupnim proizvodnim kapacitetom od 20 tona po satu. Temperatura i apsolutni tlak unutar cijevnog reaktora bili su konstantni tijekom cjelokupnog procesa proizvodnje, a nalazili su se u području od 130 °C do 140 °C, odnosno 1,35 bar do 1,40 bar. Količina procesne vode koja se uvodi u cijevni reaktor kontrolira se tako da su zadovoljeni navedeni temperaturni uvjeti s masenim udjelom u mokrim granulama u području od 3 % do 5 %. Količina vlage u mokrim granulama uvijek je bila iznad 3 %, kako bi se u potpunosti smanjio sadržaj dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3 koja ima značajno veći oksidacijski potencijal u usporedbi s dvostrukom soli množinskog omjera 1 : 2.<sup>2</sup> Nakon što su uspostavljeni stabilni procesni parametri, dokazivanje potrošnje sirovina i procesnih medija na ciljnom proizvodnom kapacitetu od 20 tona po satu provedeno je tijekom razdoblja od 72 sata. U tablici 1 prikazani su planirani i ostvareni trošci sirovina i procesnih medija

za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata, pri čemu se uspješno proizvelo 1440 t konačnog proizvoda. Iz ukupne količine proizvedenog granuliranog amonijeva sulfonitrata uzet je homogeni uzorak na kojem su ispitana sva fizikalno-kemijska svojstva nužna za poljoprivrednu primjenu. U tablici 2 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva dvostruke soli amonijeva sulfonitrata. Dobivena fizikalno-kemijska svojstva prikazana u tablici 2 ukazuju na iznimno stabilno jednostavno mineralno gnojivo prilagođeno za praktičnu uporabu u poljoprivrednoj proizvodnji. Jednostavno mineralno gnojivo u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata osigurava dva hranjiva potpuno topljiva u vodi; dušik u amonijskom i nitratnom obliku te sumpor u sulfatnom obliku. Isto tako osigurane su izvrsne fizikalne karakteristike za dulje razdoblje skladištenja. Osim fizikalno-kemijskih karakteristika, proveden je test egzotermne samopodržavajuće reakcije gorenja mineralnih gnojiva koja sadrže nitratre sukladno preporukama testa UN<sup>5,6</sup> s ciljem provjere eksplozivnih svojstava konačnog proizvoda. Provedbom testa egzotermne samopodržavajuće reakcije gorenja ustanovilo se da proizvedeno jednostavno mineralno gnojivo u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata ne gori.

Tablica 1 – Planirani i ostvareni trošci sirovina i procesnih medija za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfonitrata

Table 1 – Planned and achieved consumptions of raw materials and utilities for production of granulated ammonium sulphate nitrate

Sirovina i procesni medij Raw material and utility	Planirano Planned	Ostvareno Achieved	Odnos/% Ratio/%
$m(\text{Barrettova otopina, } 67,5\% \text{ NH}_4\text{NO}_3)/t$ $m(\text{Barrett's solution, } 67,5\% \text{ NH}_4\text{NO}_3)/t$	0,612	0,615	100,49
$m(\text{amonijak})/t$ $m(\text{ammonia})/t$	0,105	0,110	104,76
$m(\text{sumporna kiselina, } 96\%)/t$ $m(\text{sulphuric acid, } 96\%)/t$	0,490	0,490	100,00
$m(\text{aditiv za granulaciju})/t$ $m(\text{granulator additive})/t$	0,004	0,004	100,00
$W(\text{električna energija})/MWh$ $W(\text{electrical power})/MWh$	0,045	0,045	100,00
$m(\text{para, } 12 \text{ bar})/t$ $m(\text{steam, } 12 \text{ bar})/t$	0,050	0,041	82,69
$m(\text{para, } 4 \text{ bar})/t$ $m(\text{steam, } 4 \text{ bar})/t$	0,030	0,030	100,00
$V(\text{prirodni plin, STP})/m^3$ $V(\text{natural gas, STP})/m^3$	9,000	22,792	253,25
$m(\text{procesna voda})/t$ $m(\text{process water})/t$	0,550	0,550	100,00
$V(\text{instrument zrak, STP})/m^3$ $V(\text{instrument air, STP})/m^3$	20,00	20,000	100,00
$m(\text{sredstvo protiv stvrdnjavanja})/kg$ $m(\text{anti caking agent})/kg$	1,500	1,430	95,51

Tablica 2 – Fizikalno-kemijska svojstva granuliranog amonijeva sulfonitrata

Table 2 – Physicochemical properties of granulated ammonium sulphate nitrate

Fizikalno-kemijsko svojstvo Physicochemical property	Vrijednost Value
w(ukupni dušik)/% w(total nitrogen)/%	26,07
w(dušik amonijskom N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )/% w(nitrogen ammonia N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )/%	19,74
w(dušik nitratni N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/% w(nitrogen nitrate N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/%	6,33
w(ukupni sumpor)/% w(total sulphur)/%	15,57
w(aditiv za granulaciju)/% w(granulation additive)/%	0,05
w(vlaga)/% w(moisture)/%	0,30
w(granula dimenzija > 5 mm)/% w(granule sizes > 5 mm)/%	1,5
w(granula dimenzija od 3,35 mm do 5 mm)/% w(granule sizes from 3.35 mm to 5 mm)/%	22,3
w(granula dimenzija od 2 mm do 3,35 mm)/% w(granule sizes from 2 mm to 3.35 mm)/%	72,7
w(granula dimenzija od 1 mm do 2 mm)/% w(granule sizes from 1 mm to 2 mm)/%	3,5
w(granula dimenzija < 1 mm)/% w(granule sizes < 1 mm)/%	0,0
w(sredstvo protiv stvrdnjavanja)/% w(anti caking agent)/%	1,21
p(čvrstoća granula)/bar p(granule strength)/bar	77
w(habanje granula)/% w(granule attrition)/%	0,35
w(sadržaj prašine)/% w(dust content)/%	0,08
F(sklonost prema stvrdnjavanju)/N F(caking tendency)/N	9
ρ(nasipna gustoća)/kg m <sup>-3</sup> ρ(bulk density)/kg m <sup>-3</sup>	920
t(test zapaljenja)/min t(combustion test)/min	nezapaljiv non combustible

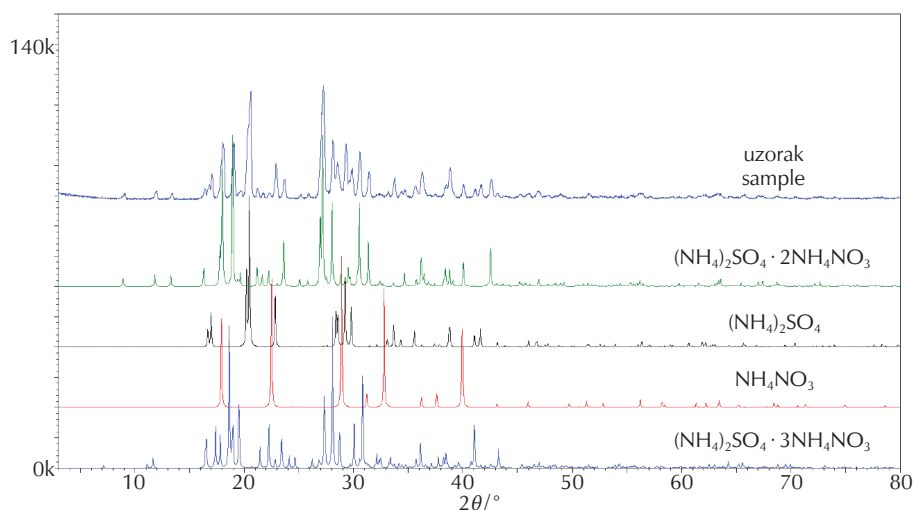
Kako bi se dodatno potvrdio utjecaj vode na sadržaj dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3 te potvrdio kvalitativno-kvantitativan sastav jednostavnog mineralnog gnojiva amonijeva sulfonitrata, provedeno je ispitivanje uzorka praha rendgenskom difrakcijom praha na sustavu PHILLIPS PW 1840. Dobiveni i očitani rezultati uspoređeni su s bazom podataka *Reference Intensity Ratios* standardnih spojeva amonijeva nitrata, amonijeva sulfata te dvostrukih soli sastava (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Ispitivani uzorci sadržavali su različite masene udjele vode koji se kontrolira količinom uvedene procesne vode u ci-

jevni reaktor s ciljem zadovoljavanja temperaturnog područja od 130 °C do 140 °C, odnosno isti je održavan u području od 2,5 % do 6,0 %. Uzorak s masenim sadržajem vode manji od 2,5 % nije bio ispitivan zbog opasnosti od nekontrolirane egzotermne reakcije unutar cijevnog reaktora i njegova oštećivanja. Rezultati ispitivanja masenog udjela slobodnog amonijeva sulfata, slobodnog amonijeva nitrata i dvostrukih soli množinskog omjera 1 : 2 i 1 : 3 u ovisnosti o masenom udjelu vode prikazani su tablici 3 i na slikama 3 i 4.

Tablica 3 – Kvalitativno-kuantitativna analiza dvostruke soli amonijeva sulfonitrata provedenog rendgenskom difrakcijom praha na sustavu PHILLIPS PW 1840

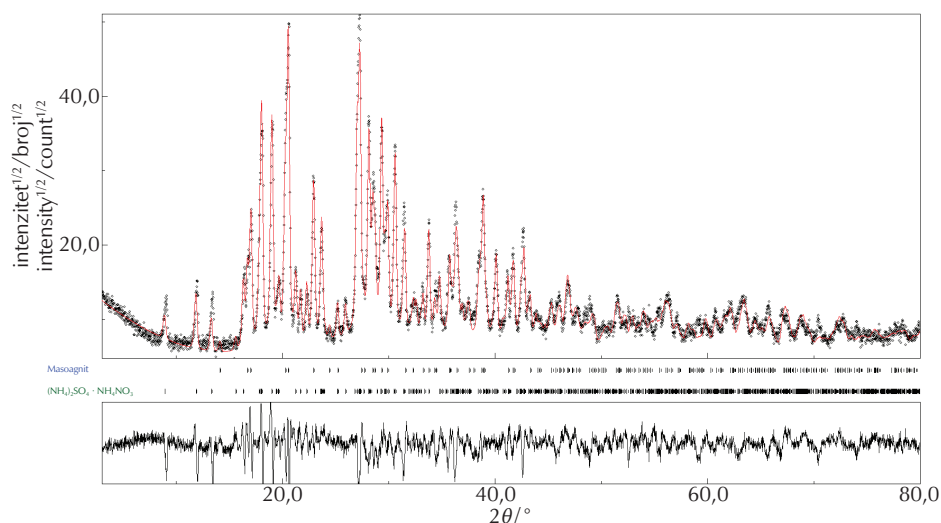
Table 3 – Qualitative and quantitative analysis of double salt of ammonium sulphate nitrate performed by X-ray diffraction system PHILIPS PW 1840 on powdered sample

Uzorak br. Sample no.	w/%						H <sub>2</sub> O u proizvodu H <sub>2</sub> O in product
	ulaz H <sub>2</sub> O charged H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 3NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		
1	2,50	22,0	65,0	11,0	2,0	0,68	
2	3,50	22,0	72,0	5,0	1,0	0,65	
3	4,50	23,0	72,0	3,0	2,0	0,69	
4	5,50	21,0	75,0	3,0	1,0	0,70	
5	6,00	24,0	71,0	3,0	2,0	0,71	



Slika 3 – Usporedba rendgenskog difraktograma uzorka (plavo) i referencijskih difraktograma soli (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (zeleno), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (crno), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (crveno), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (plavo)

Fig. 3 – Comparison survey X-ray diffraction patterns between sample (blue), and referential X-ray diffraction patterns of the following salts (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (green), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (black), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (red), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (blue)



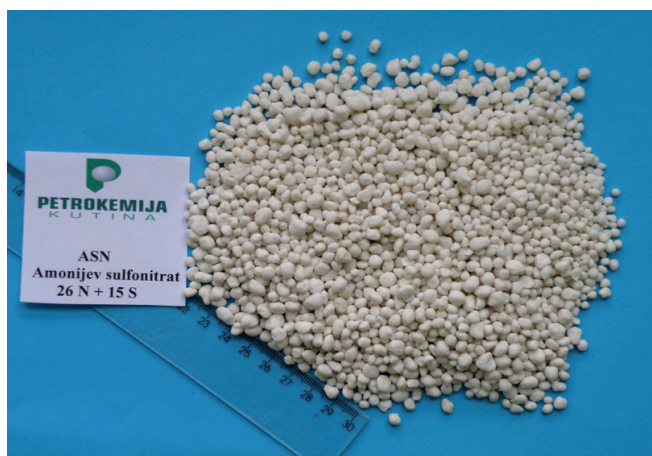
Slika 4 – Usporedba snimljenog (crne točke) i računatog difraktograma (crvena linija) polikristalnog uzorka prema kojoj je računat preliminarni maseni omjer identificiranih faza prikazanih u tablici 3

Fig. 4 – Comparison survey of scanned (black dots) and calculated (red dots) crystalline samples which served for calculation of mass ratio given in Table 3

Iz podataka je vidljivo da kako maseni udjel vode u smjesi za granulaciju raste prema idealnoj vrijednosti od 5 % tako se smanjuje udjel dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3. Isto tako je vidljivo da kod kritičnog masenog udjela vode od 2,5 % dolazi do znatnog porasta masenog udjela dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3.

Na uzorku koji je sadržavao početni maseni udjel vode od 2,5 % laboratorijski je određen test UN egzotermne samopodržavajuće reakcije gorenja koji je pokazao da je do samozapaljenja uzorka došlo nakon 5 min, pri čemu je uzorak izgorio nakon 186 s. Navedeno dokazuje da povećanjem masenog udjela dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3 iznad 5 % dolazi do samozapaljenja kao i u slučaju jednostavnog mineralnog gnojiva na bazi amonijeva nitrata.

Konačni proizvod jednostavnog mineralnog gnojiva u obliku dvostruke soli dobiven postupkom granuliranja zasićene otopine amonijeva sulfata i amonijeva nitrata prikazan je na slici 5.



Slika 5 – Prikaz granuliranog amonijeva sulfonitrata  
Fig. 5 – Appearance of granulated ammonium sulphate nitrate

#### 4. Zaključak

U vrijeme sve prisutne globalizacije suočavamo se sa sve većim zahtjevima za primjenom mineralnih gnojiva u gnojidbi poljoprivrednih kultura s ciljem povećanja proizvodnje hrane. Da bi se ostvarilo navedeno, biljkama je potrebno osigurati osim tri primarna makroelementa (N, P, K) i sekundarne makroelemente (Ca, Mg, S) te mikroelemente. Dušik poljoprivredne kulture najučinkovitije usvajaju u nitratnom obliku. Radi navedenog, od proizvođača mineralnih gnojiva traže se mineralna gnojiva koja obvezatno sadrže što je moguće veći maseni sadržaj dušika u nitratnom obliku. Jednostavna mineralna gnojiva na bazi amonijeva nitrata idealna su mineralna gnojiva koja mogu zadovoljiti traženi uvjet, ali istodobno posjeduju ograničenja s obzirom na potencijalnu zloupotrebu kao eksplozivna sredstva. Kako bi se ipak zadovoljili uvjeti poljoprivrednih proizvođača, a istodobno maksimalno smanjila opasnost od zloupotrebe u eksplozivne svrhe, moguće je upotrebljavati jednostavno mineralno gnojivo na bazi amonijeva nitrata u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata. Provedenim tehnološkim postupcima unutar prenamijenjenog postrojenja za proizvodnju granuliranog amonijeva sulfata osigurani su tehnološko-tehnički uvjeti proizvodnje dvostruke soli amonijeva sulfonitrata. Uzimajući u obzir sve procesne parametre, uspjelo se proizvesti jednostavno mineralno gnojivo u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata s minimalnim sadržajem slobodnog amonijeva nitrata i dvostruke soli množinskog omjera 1 : 3 kao spojeva koji posjeduju velik oksidacijski potencijal te omogućavaju uporabu kao eksplozivnog sredstva. Dokazanim proizvodnim kapacitetom od 20 tona po satu proizvedeno je jednostavno mineralno gnojivo u obliku dvostruke soli amonijeva sulfonitrata s masenim sadržajem dušika od 26 % u amonijskom i nitratnom obliku te masenim sadržajem sumpora od 15 % u sulfatnom obliku. Postignute fizikalne karakteristike osiguravaju proizvod koji se može skladištiti dulje razdoblje bez narušavanja kvalitete. Istodobno, dobiveni proizvod uopće ne pokazuje potencijal prema gorenju, odnosno u potpunosti je nezapaljiv, što mu omogućava sigurnu primjenu bez bojazni od zloupotrebe kao eksplozivnog sredstva.



## Popis kratica i simbola

### List of abbreviations and symbols

$F$	– sklonost prema stvrdnjavanju, N – caking tendency, N
$m$	– masa, t, kg – mass, t, kg
MAP	– Monoamonijev fosfat – Monoammonium phosphate
NPK	– dušik, fosfor, kalij – nitrogen, phosphorus, potassium
STP	– standardni tlak (101 325 Pa) i temperatura (15 °C) – standard pressure (101 325 Pa) and temperature (15 °C)
$W$	– električna energija, MWh – electric energy, MWh
$p$	– tlak, bar – pressure, bar
$T$	– vrijeme, min, s – time, min, s
$V$	– obujam, m <sup>3</sup> – volume, m <sup>3</sup>
$w$	– maseni udjel, % – mass content, %
$\rho$	– nasipna gustoća, kg m <sup>-3</sup> – bulk density, kg m <sup>-3</sup>
$\theta$	– difrakcijski kut, ° – diffraction angle, °

## Literatura

### References

1. B. Korpar-Čolig, M. Sikirica, V. Marić, Praktikum iz opće kemije, III. izdanje, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zagreb, 1991., str. 161–162.
2. R. E. Hihghsmith, J. A. Kweeder, S. T. Correale, Ammonium Sulfate Nitrate, U.S. Patent 6,689,181 B2, February 10 (2004).
3. A. Nikonova, Characterization of Ammonium Sulfate Nitrate, Zhurnal Prikladnoi Khimii **15** (6) (1942) 437–446.
4. N. Zečević, M. Ljubičić, J. Bjelić, H. Lisac, S. Valkov, Proizvodnja sintetičkog granuliranog amonijevog sulfata, Kem. Ind. **65** (1-2) (2016) 39–46, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2015.032>.
5. UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations. (2009), Sixteenth edition, United Nations, ISBN 978-92-1-139136-7.
6. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006
7. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), Fertilizer Manual, Kluwer Academic Publisher, 1998, str. 242–248.
8. ADN 2011, European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Inland Waterways, ISBN 978-3-609-69337-8.
9. Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers, Official Journal of the European Union, (2003) L304/17.

## EXTENDED ABSTRACT

### Production of Straight Nitrogen Fertilizer as a Double Salt of Ammonium Sulphate Nitrate

Nenad Zečević,<sup>a\*</sup> Mato Ljubičić,<sup>a</sup> Jovan Bjelić,<sup>a</sup> Hrvoje Lisac,<sup>a</sup> and Svetoslav Valkov<sup>b</sup>

Fertilizer producers are facing the imperative imposed from agricultural production in the sense of using straight fertilizers which will ensure availability of more than one of the nutrients in different chemical forms. In order to meet these requirements, one of the potential solutions is the use of straight mineral fertilizers in the form of double salt. Double salts can be produced with direct neutralization reaction between different acids and alkalis. Double salt in the form of ammonium sulphate nitrate represents a straight nitrogenous fertilizer, which enables simultaneous application of nitrogen in nitrate and ammonia form, and the presence of sulphur in sulphate form. In addition, usage of a double salt of ammonium sulphate nitrate helps avoid the potential danger of misusing ammonium nitrate as an explosive agent, since the crystalline structure of the double salt and presence of ammonium sulphate like an inert compound completely stabilize the matrix of ammonium sulphate nitrate. The potential explosive properties of different mixtures of ammonium nitrate and ammonium sulphate are shown in Fig. 1. To satisfy all process conditions for proper production of double salt ammonium sulphate nitrate and to avoid potential explosive properties of the final material, used was the system of adapted pipe cross reactor shown in Fig. 2. The chemical reaction between Barrett's solution, liquid ammonia and sulphuric acid in the pipe cross reactor ensures the synthesis of double salt of ammonium sulphate nitrate whose saturated slurry serves in the granulation process for obtaining the straight nitrogen fertilizer.

Planned and achieved consumptions of raw materials and utilities for production of granulated ammonium sulphate nitrate are shown in Table 1. Straight nitrogenous mineral fertilizers in the form of double salt of ammonium sulphate nitrate represents an ideal replacement for straight nitrogenous fertilizers based on ammonium nitrate, since it ensures the availability of nitrogen and sulphur as the main nutrients in all forms necessary for plant uptake, while avoiding potential abuse for explosive purposes. The aforementioned properties are shown in Table 2. To completely verify the chemical content of ammonium nitrate and double salt of the amount ratio 1 : 3, an X-ray diffraction survey of the powdered sample was conducted, the results of which are shown in Table 3 and Figs. 3 and 4. From the same it can be concluded that the final product possesses the ideal weight content of ammonium nitrate and minimum weight content of double salt with amount ratio 1 : 3 as potential explosive precursor. The appearance of the final product is shown in Fig. 3. The revamping procedure of the technological process and facility for the production of compound NPK fertilizers manages the production process of simple nitrogenous mineral fertilizer of double salt of ammonium sulphate nitrate with mass fraction of nitrogen 26 % and 15 % of sulphur, and subsequent nameplate capacity of 20 tons per hour. The final product in the shape of double salt of ammonium sulphate nitrate satisfies all requirements imposed from the agricultural side simultaneously ensuring prevention of misuse as an explosive agent.

#### Keywords

*Ammonium sulphate nitrate, double salt, straight fertilizer, granulation, pipe cross reactor*

<sup>a</sup> Petrokemija Plc.,  
Fertilizer production,  
Kutina, Croatia

<sup>b</sup> SNC Lavalin, Brussels, Belgium

Original scientific paper  
Received October 29, 2016  
Accepted January 9, 2017