Prilagodba postrojenja NPK-2 za proizvodnju amonijevog sulfata

Čović, Antonela

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:229322

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Čović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Čović

PRILAGODBA POSTROJENJA NPK-2 ZA PROIZVODNJU AMONIJEVOG SULFATA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Dr.sc. Ljubica Matijašević red. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:
dr.sc. Ljubica Matijašević red. prof., FKIT
dr.sc. Vesna Tomašić red. prof., FKIT
dr.sc. Gordana Matijašić izv. prof., FKIT

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljem se prof.dr.sc. Ljubici Matijašević na izvrsnom mentorstvu i predanosti tijekom pisanja ovog rada. Zahvaljujem se također Upravi Petrokemije Kutina d.o.o., gosp. Zlatku Babiću dipl.inž, gosp. Jovanu Bijeliću, dipl.inž. i mladoj inženjerki Martini Warde što su mi omogućili uvid u samo postrojenje NPK-2, tijek proizvodnje amonijevog sulfata kao i dostupnost materijala nužnih za izradu ovoga rada.

PRILAGODBA POSTROJENJA NPK-2 ZA PROIZVODNJU AMONIJEVOG SULFATA

Sažetak

U radu je dan pregled osnovnih znanja o gnojivima, podjeli, karakteristikama i upotrebi. Navedeni su postupci proizvodnje različitih vrsta gnojiva s posebnim osvrtom na prilagodbu postrojenja NPK2 za proizvodnju amonijevog sulfata kao gnojiva. Uz odobrenje Uprave Petrokemije omogućeno je upoznavanje postrojenja NPK2 na kojem je provedena prilagodba procesa za proizvodnju amonijevog sulfata. Osnovni cilj je bio osposobiti postojeću opremu prostrojenja FOKI i NPK-2 za proizvodnju granuliranog amonijevog sulfata uz maksimalno iskorištenje sve prateće opreme kako bi se troškovi sveli na minimum.

Uz cijeli niz problema koji su se javili tijekom probne proizvodnje, a navedeni su u radu, dobiveni amonijev sulfat je zadovoljavajuće kvalitete, tako da se može razmišljati o povećanju kapaciteta proizvodnje i plasmanu na tržište.

Ključne riječi: gnojiva, tehnologije proizvodnje gnojiva, amonijev sulfat, NPK, EFMA

ADAPTATION OF NPK2 PLANT FOR AMMONIUM SULPHATE PRODUCTION

Abstract

This paper work contains the basic knowledge about fertilizers, division, characterstics and application of fertilizers. It contains process of producing fertilizer but the main idea is adaptation of NPK2 plant for ammonium sulphate production. Onto permission of administration of *Petrokemija Kutina* is allowed to introduce us with the plant of NPK2 where is installed adaptation of FOKI and NPK2 plant for production of granulated ammonium sulphate along with maximum utilization all equipment to reduce costs. They had many problems during test production which is explained in this paper work. Ammonium sulphate is high-quality so they can think about increasing capacity and placement on market.

Key words: fertilizers, fertilizer production technology, ammonium sulphate, NPK, EFMA

Sadržaj

1.UVOD **1**

2. OPĆI DIO **2**

2.1 GNOJIVA 2

2.1.1 Organska gnojiva *2*

2.1.2 Mineralna gnojiva *3*

2.1.3 Dušična gnojiva proizvedena na bazi amonijaka *5*

2.1.4 Gnojiva visoke koncentracije hranjiva *6*

2.2 PROIZVODNJA I POTROŠNJA GNOJIVA U EUROPI I SVIJETU 11

2.3 PROIZVODNJA GNOJIVA U HRVATSKOJ 13

2.4 AMONIJEV SULFAT 18

2.4.1 Svojstva *18*

2.4.2 Amonijev sulfat kao gnojivo *20*

2.4.3 Proizvodnja i potrošnja u svijetu i Europi *21*

3. PROIZVODNJA AMONIJEVOG SULFATA **23**

3.1 DOBIVANJE 23

3.2 OGLEDNI PRIMJER 26

3.2.1 Opis procesa *27*

4. REZULTATI I RASPRAVA **30**

5. ZAKLJUČAK **36**

Skraćenice **36**

7. LITERATURA **38**

ŽIVOTOPIS **40**

1. UVOD

Gnojivo je mješavina različitih tvari koje se koriste za bolji rast i razvoj biljaka. Davnih dana su poljoprivrednici shvatili da se dodatkom organskog otpada i prirodnih mineralnih tvari (pepeo, kompost, riba, salitra) postiže bolja produktivnost zasađenih površina ili se iscrpljene površine vraćaju u početno stanje. Početak razvoja gnojiva počinje u 19. stoljeću kada je Justus von Liebig dao teorijske osnove proizvodnje ugljena i kada je John Bennett Lawes počeo proizvodnju fosfornih gnojiva. Njemački znanstvenik Liebig ukazao je na važnost elemenata nastalih u tlu od biljaka koje su korištene kao gnojivo. Prepoznao je važnost dušika kao mineralnog gnojiva, ali je smatrao da ga biljke dobivaju dovoljno iz zraka. Također Liebig se smatra prvim pokretačem proizvodnje mineralnih gnojiva. Godine 1840. predložio je da se životinjske kosti pretvorene u prah tretiraju sumpornom kiselinom radi dobivanja fosfora koji je neophodan biljkama. To je bio početak proizvodnje gnojiva kemijskim postupkom.

Do sredine 20. stoljeća većina proizvodnje gnojiva bazirala se na proizvodnji prirodnih (organskih) gnojiva. U drugoj polovici 20. stoljeća počela je proizvodnja mineralnih gnojiva koja se često nazivaju sintetska, umjetna ili kemijska, ali ispravan naziv je mineralna gnojiva, jer su osnovne komponente mineralnog porijekla. Organska gnojiva sadrže hranjive elemente u obliku organskih spojeva prirodnog podrijetla, a mineralna gnojiva su uglavnom mineralne soli osim uree koja je organski spoj, ali se u tlu pretvara u mineralni oblik dušika. Današnja proizvodnja gnojiva koristi visoku tehnologiju i nove kemijske postupke koje vode brigu o okolišu.

2. OPĆI DIO

2.1 Gnojiva

Sirovine koje se koriste za proizvodnju gnojiva su nafta, prirodni plin, loživo ulje, ugljen i fosfatna ruda. Nedostatak fosfatne rude i ugljena je taj što mogu mijenjati svoja svojstva i karakteristike za razliku od ostalih sirovina i samim tim utječu na proces proizvodnje. Biljke u najvećoj količini trebaju ugljik i kisik koji se procesom fotosinteze unose u biljku preko lišća pomoću ugljikovog dioksida iz atmosfere, a ostali elementi nalaze se u mineralnoj formi unutar Zemljine kore. Dostatnost sirovina za proizvodnju gnojiva kao i energije nužne za proizvodni proces, mogu biti problemi za dobivanje konačnog proizvoda. Najčešći mineral koji se koristi kao gnojivo je salitra (natrijev ili kalijev nitrat). Velika nalazišta su u pustim i sušnim kamenim depozitima na području Čilea. Iskopine se usitnjavaju, otopaju u vodi i pohranjuju u spremnike. Isparavanjem se stvara kristalni produkt poznat kao *Čileanski nitrat* koji sadrži 16% dušika i jedan je od najstarijih gnojiva isporučen na američko tržište 1860.godine.

Osnovna tri elementa koje biljke trebaju u pojačanoj količini su dušik (N), fosfor (P) i kalij (K), a nakon njih važni elementi su kalcij, sumpor, magnezij i mikrohranjiva.

Dušik je bazni element kod proizvodnje gnojiva i njegove zalihe su neiscrpne, jer je sastavni dio atmosfere koja sadrži $3{,}8 \cdot 10^{24}$ tona dušika. Fosfatna ruda je najzastupljeniji izvor fosfora i ima ga na svim kontinentima. Njegove zalihe kreću se između 60 i 65 mlrd tona. Najveća nalazišta fosfatne rude su na području Maroka, Kine, SAD-a, Jordana i Rusije.

Zalihe kalija su velike, jer su sastavni dio Zemljine kore, a nalaze se u blizini površinskih sedimenata. Najveća nalazišta kalija su u Sjevernoj Americi, Njemačkoj, Rusiji, Brazilu, Izraelu, Jordanu i Bjelorusiji. Gnojiva se dijele na organska (prirodna) i mineralna gnojiva, a mineralna gnojiva se dijele na miješana gnojiva (fizička smjesa dva ili više hranjiva) i kompleksna gnojiva (smjesa hranjiva nastala kemijskim postupkom).

2.1.1 Organska gnojiva

Organska gnojiva sadrže hranjive elemente organskog porijekla poput stajskog gnoja i biljnih i životinjskih ostataka. Životinjski i ljudski otpadi (fekalije) su dugo korišteni kao gnojivo osobito na području Europe, Azije i u nekim dijelovima Kine. Indijanci su koristili mrtvu ribu u

kukuruznim poljima kako bi povećali plodnost tla. U SAD-u i Europi korištenje fekalija na tla nije prihvaćeno, ali pogoni koriste sterilizaciju, uklanjanje teških metala i procese sušenja. Ostali organski materijali koji su se koristili kao gnojiva su *guano* (ptičji izmet), ostaci ribe i kostiju.

Bazni element i organskih i mineralnih gnojiva je dušik. Dušik je komponenta aminokiselina sastavnice bjelančevina, enzima, klorofila i nukleinskih kiselina. Iako je dušik dostupan u izobilju, samo mali broj biljaka ga koristi izravno iz zraka dok na primjer riža, kukuruz i pšenica ga moraju koristiti otopljenog u tlu. Do ranih 50-ih godina prošlog stoljeća najraširenija metoda za skupljanje dušika bila je primjena plodoreda i primjena organskog otpada. Plodored je zahtjevao da biljke koje sadrže nitrificirajuće bakterije (grašak, djetelina, grah) mogu koristiti elementarni dušik iz zraka. Tako bi dušik doveli do pšenice i kukuruza kojima je bio potreban kako gnojivo. Plodored se koristi u mnogim zemljama južne Saharske Afrike, zemlje u kojima je plodnost tla mala, a gnojiva preskupa. Moderna tehnologija ne radi pod takvim uvjetima i danas manje od 1% dušičnih gnojiva koriste ove izvore dušika.

2.1.2 Mineralna gnojiva

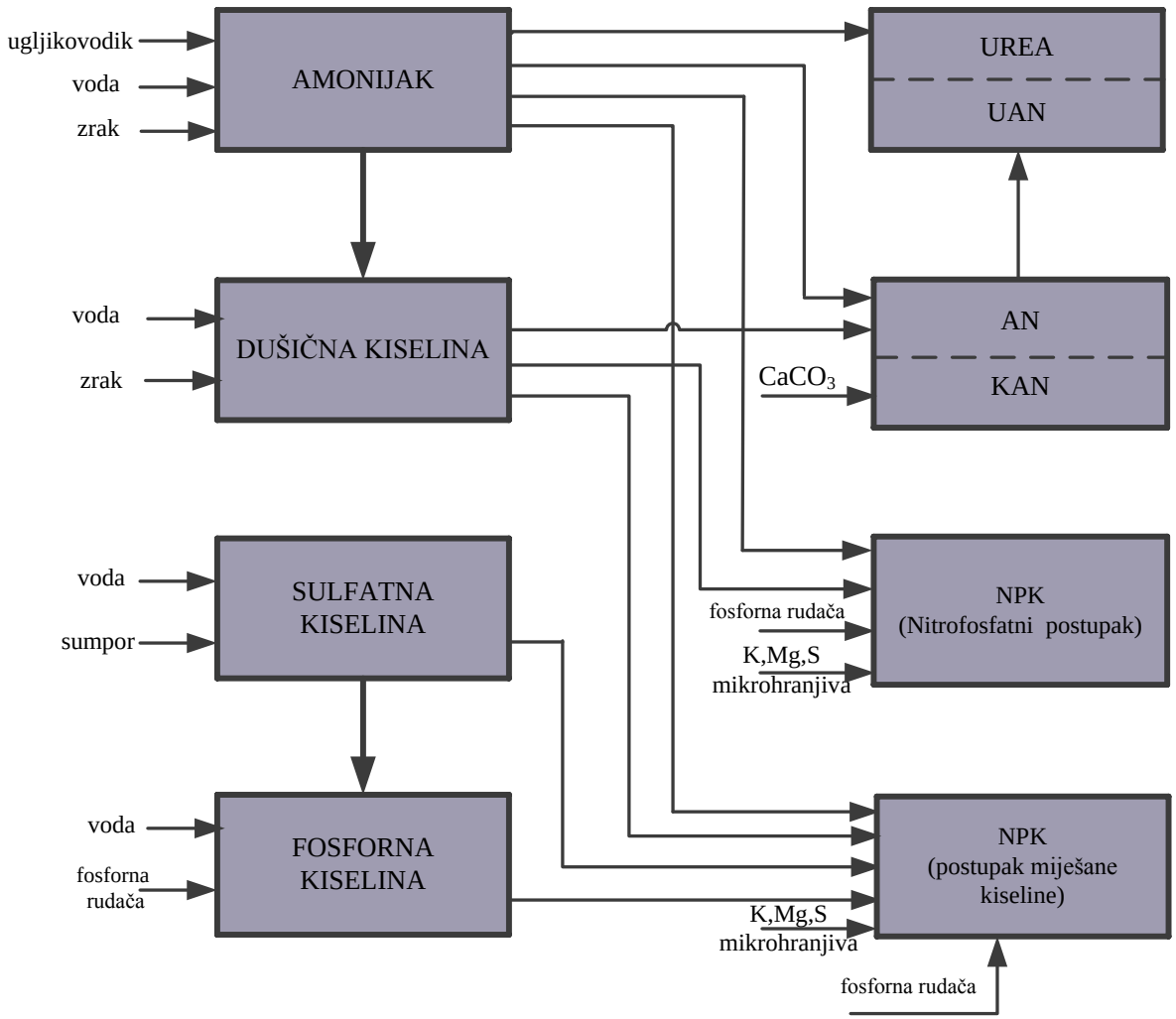
Mineralna gnojiva se proizvode fizičkim i kemijskim postupcima. Oko 90 % svjetske proizvodnje mineralnih gnojiva su dušična gnojiva nastala iz amonijaka koji se proizvodi sintezom H_2 iz prirodnog plina i N_2 iz zraka. Zalihe prirodnog plina su obilne. U nedostatku prirodnog plina, nafte ili loživog ulja za sintezu amonijaka zamjena može biti ugljen ili biomasa stajskih životinja.[1]

Europsko udruženje proizvođača gnojiva EFMA (*European Fertilizer Manufacturers Association*) je izdala seriju knjižica (*booklet*-a) vezanih uz proizvodnju dušičnih gnojiva. Radi se o osam knjižica (*booklet*-a) koje osim opisa procesa, sadrže smjernice za primjenu najbolje dostupnih tehnika za povećanje djelotvornosti procesa kao i preporuke za postizanje zakonskih graničnih emisija onečišćujučih tvari. Sve je povezano s IPPC smjernicama za gnojiva.[2]

Tijek nastajanja dušičnih gnojiva, kojima je baza amonijak, dan je na slici 1 na kojoj se vidi osam proizvodnih procesa nužnih za dobivanje gnojiva određenih karakteristika.

Mineralna gnojiva se mogu sastojati od jednog ili više hranjivih elemenata čiji sadržaj i omjer može biti različit ovisno o vrsti tla i lokaciji na kojoj se primjenjuje.

Gnojiva mogu biti u krutom (praškasta i peletirana), tekućem (čiste otopine bez taloga i suspenzije) i plinovitom stanju. Praškasta i tekuća gnojiva se otapaju (razređuju) s vodom i pomoću posebnih uređaja za primjenu (sustavi za navodnjavanje, prskalice) se raspršuju po površini. Ovisno o agregatnom stanju djelovanje gnojiva je različito: tekuća gnojiva imaju prednost kod poticanja vegetacije, a granulirana gnojiva imaju prednost radi znatno duljeg djelovanja.[4]



Slika 1. Procesi kod proizvodnje gnojiva[2]

2.1.3 Dušična gnojiva proizvedena na bazi amonijaka

Bezvodni amonijak je kvalitetno gnojivo ako se dobro injektira u plinovitom stanju ispod površine tla na dubinu od 10-20 cm. Veže se adsorpcijski na kompleks tla i procesom nitrifikacije prelazi u dušični oblik. Upotrebljavao se u ranim 40-im godinama devetnaestog stoljeća u SAD-u, Kanadi, Meksiku i Danskoj. Amonijak je jeftini oblik fiksiranog dušika jer ne zahtjeva daljnu obradu. Bezvodni amonijak sadrži 86% dušika što je dvostruko više od sljedećeg najzastupljenijeg gnojiva, uree (46% N). Od proizvodnje do primjene u poljoprivredi amonijak mijenja fazno stanje od plinovitog do tekućeg oblika. Budući da je amonijak pri normalnom tlaku i temperaturi plin potrebni su dodatni postupci za prevođenje u tekući oblik, što zahtjeva posebnu opremu i primjenu određene zaštite. Da bi amonijak bio u tekućem stanju pri atmosferskom tlaku potrebno je amonijak ohladiti na -33ºC. Postrojenja koja se bave proizvodnjom i transportom amonijaka do mjesta uporabe su jako razvijeni u SAD-u. Najzastupljenija postrojenja za proizvodnju amonijaka nalaze se u Teksasu, Luisiani i Oklahomi odakle cijevima putuju do farmi na Srednjem zapadu SAD-a. Skladištenje se u proizvodnji i velikim terminalima provodi u tlačnim spremnicima, ali češće pri atmosferskom tlaku u hlađenim posudama. Hlađenje se odvija samo isparavanjem amonijaka, kompresijom pare i ponovnom kondenzacijom u kondenzatoru s rashladnom vodom. Velike količine amonijaka prevoze se rijekama i morima u tankerima s vlastitim rashladnim sustavom. Također upotrebljavaju se specijalizirani teretni vagoni kapaciteta 24 do 73 tone za transport amonijaka.

Hidratizirani amonijak je amonijak u vodenoj otopini, obuhvaća manje od 1% ukupnih dušičnih gnojiva i sadrži 20% dušika. Ima prednost ispred bezvodnog amonijaka zbog niskog tlaka isparavanja. To omogućuje rad s niskotlačnom opremom što pojednostavljuje izvedbu i smanjuje rizik. Nedostatak vodenog amonijaka kao gnojiva je nizak udio dušika koji ograničava prijevoz i povećava upotrebu dodatne opreme na polju. Uštrcava se ispod površine tla kako bi se ograničilo lako isparavanje.

Amonijev nitrat i urea čine najveći udio u industriji gnojiva, obuhvaćaju amonijev nitrat ili ureu bilo u čvrstom ili otopljenom obliku. Upotreba amonijevog nitrata je smanjena, jer se najčešće upotrebljava za izradu eksploziva. Koncentracija otopine amonijevog nitrata iznosi 75-85% pri 40-75ºC, a koncentracija uree iznosi 75% pri 93ºC. Za provođenje u čvrsti oblik

potrebno je smanjiti sadržaj vode na 1-2%. Granule mogu biti 2-4 mm, a procesi koncentriranja i solidifikacije zahtjevaju veliki utrošak energije. Amonijev nitrat i urea se koriste zajedno otopljeni u vodi kao gnojivo. Urea je najzastupljenije gnojivo iako se počeo proizvoditi 50-ih godina prošlog stoljeća, a prednost je u velikoj topljivosti u vodi. Amonijev nitrat u kontaktu s mineralnim i organskim uljem postaje zapaljiv i eksplozivan. Njegove prednosti su veća produktivnost i bolja raspodjeljenost po površini.

2.1.4 Gnojiva visoke koncentracije hranjiva

Gnojiva visoke koncentracije hranjiva sadrže dušik, fosfor i kalij (NPK). Fosfati amonijaka sadrže dušik i čine oko 20% ukupnih dušičnih gnojiva. Ova gnojiva imaju cijeli niz prednosti, kao što su: lakše skladištenje i transport, topljivost fosfora u vodi, dušika u amonijevom obliku, a kalija u obliku kalijevog klorida.[1]

NPK gnojiva se proizvode na četiri različita načina ovisno o vrsti sirovina:

- NPK gnojiva na bazi amonijevog fosfata (amonijevog nitrata)
- NPK gnojiva na bazi nitrofosfata (postupak miješane kiseline)
- NPK gnojiva na bazi nitrofosfata mehaničko miješanje pojedinih ili višehranjivih komponenata

Najzastupljenija gnojiva u Zapadnoj Europi su NP/NPK gnojiva dobivena dvama različitim postupcima (postupak sa dušičnom kiselinom i postupak sa sumornom kiselinom). NPK gnojiva sadrže dušik u obliku amonijaka i dušika, fosfor (P_2O_5) i kalij (K_2O). Sadržaj triju komponenata kreće se između 40% i 50%. Također mogu sadržavati magnezij, bor, sumpor i mikrohranjiva.

Najčešće korišteni postupci u proizvodnji NPK su slijedeći:

A) Postupak s dušičnom kiselinom[3]

Postupak s dušičnom kiselinom počinje otapanjem fosfatne rudače u dušičnoj kiselini prema reakciji:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 10HNO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5Ca(NO_3)_2 + HF \qquad (1)$$

Nastala smjesa sadrži previše kalcijevih iona što sprječava nastajanje P_2O_5, a hlađenjem kristala nastaje kalcij nitrat tetrahidrat (CNTH) prema reakciji:

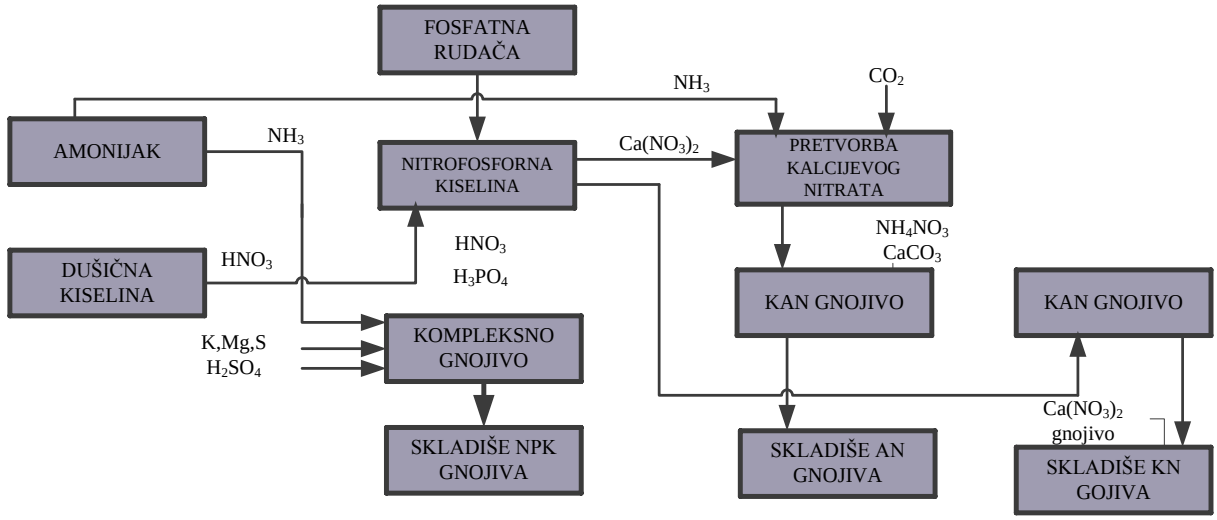
$$H_3PO_4 + HNO_3 + Ca(NO_3)_2 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + HNO_3 + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \qquad (2)$$

Otopina fosforne kiseline odvaja se filtracijom iz CNTH kristala, zanemarujući kalcijev nitrat i nitratnu kiselinu. Nitrofosforna kiselina neutralizira se amonijakom, pomiješa s kalijevom soli, sumporom ili mikrohranjivima i pretvara se u granulirani oblik u rotirajućem bubnju - granulatoru s fluidiziranim slojem za dobivanje čvrstog oblika gnojiva.

Na kristale kalcijeva nitrata otopljenih u otopini amonijevog nitrata djeluje se otopinom amonijevog karbonata prema reakciji:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2NH_4NO_3 \qquad (3)$$

Otopina se filitrira, a kristali kalcijevog karbonata koriste se u proizvodnji granuliranog KAN-a (kalcij-amonij-nitrat). Na slici 2 je prikazan postupak s dušičnom kiselinom.



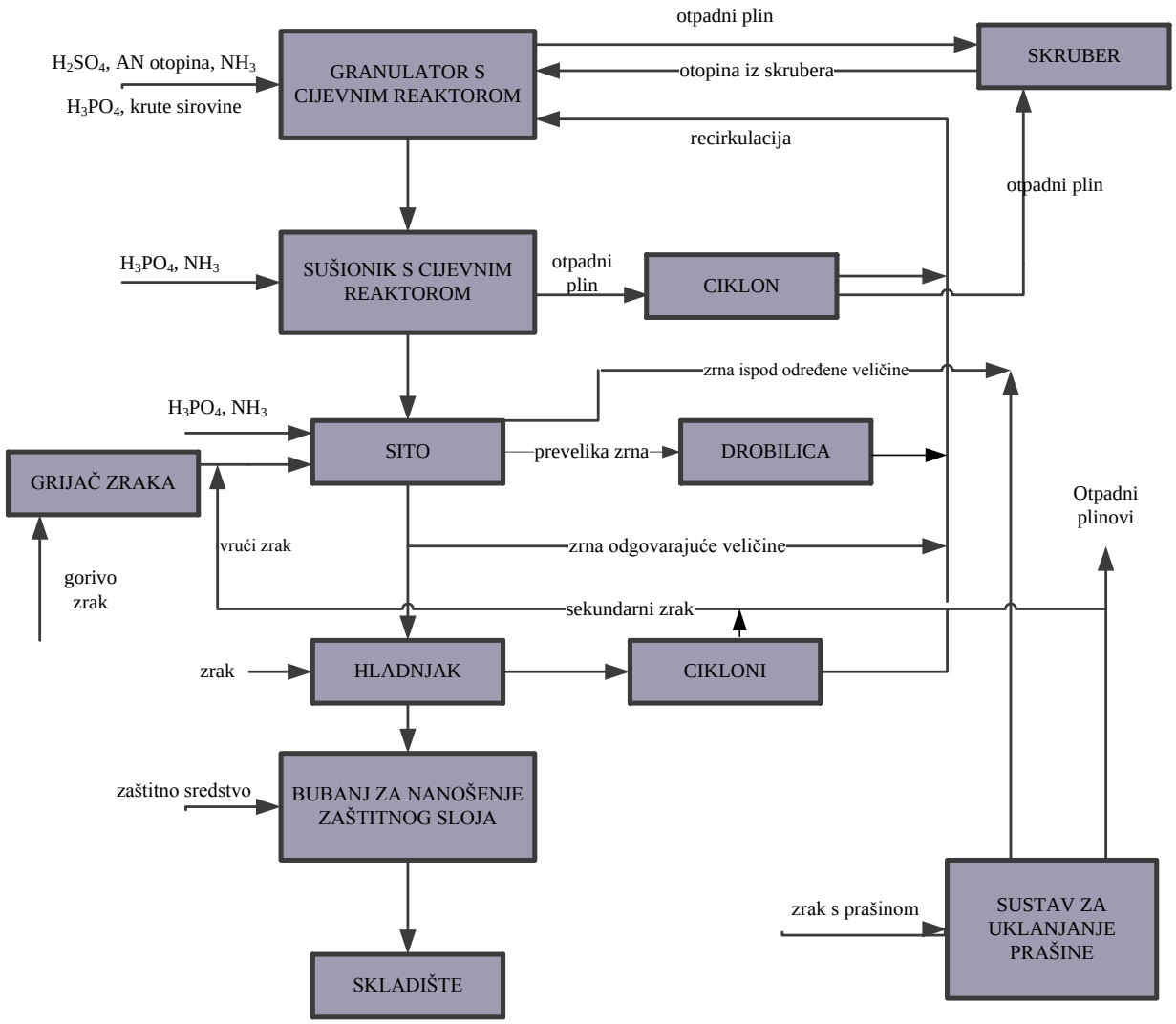
Slika 2. Postupak s dušičnom kiselinom[3]

Kod procesa proizvodnje NPK gnojiva postoje tri različita postupka:[2]

- granulacija s cijevnim reaktorom
- granulacija unutar rotirajućeg bubnja
- proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače

Granulacija s cijevnim reaktorom

Granulacija obuhvaća rad s jednim ili dva cijevna reaktora, gdje jedan je povezan s granulatorom, a drugi s sušionikom. Fosforna kiselina se u reaktoru neutralizira s tekućim amonijakom. Blok dijagram procesa dan je na slici 3. Proces je jednostavan za provesti.



Slika 3. Granulacija s cijevnim reaktorom

Kalijev klorid, kalijev sulfat i mikrohranjiva stavljaju se u granulator zajedno s otpadcima. Cijevni reaktor je izveden tako da se može instalirati unutar granulatora zajedno s ulazima za fosfornu kiselinu, dijelom amonijaka, sumpornu kiselinu i recikliranu skruber otopinu. Nastali MAP sadrži fine čestice koje prolaze kroz ciklon i sita i vraćaju se u granulacijski bubanj.

Granule se suše vrućim zrakom, a nastale granule su različitih veličina i oblika. One najveće se usitnjavaju u drobilici i vraćaju u granulator kako bi se smanjile na željenu veličinu. Granule željene veličine se hlade u rashladnom bubnju zadržavajući željeni oblik. U posebnom bubnju prekrivaju se zaštitnim slojem radi sprječavanja koksiranja. Plinovi iz granulatora i sušionika se odprašuju u ciklonima nakon čega odlaze u skruber s recirkulacijom otopine amonijevog fosfata.

Granulacija unutar rotirajućeg bubnja

Ovaj postupak koristi čvrste sirove materijale. Sastoji se od klasične granulacije. Sirovine poput kalijevog klorida, kalijevog sulfata, amonij fosfata stavljamo u granulator. Otopina amonijevog nitrata raspršuje se unutar granulatora. U granulatoru se može javiti i sumporna kiselina kao produkt amonizacije. Granule se suše u sušioniku.

B) Postupak s miješanom kiselinom

Proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače

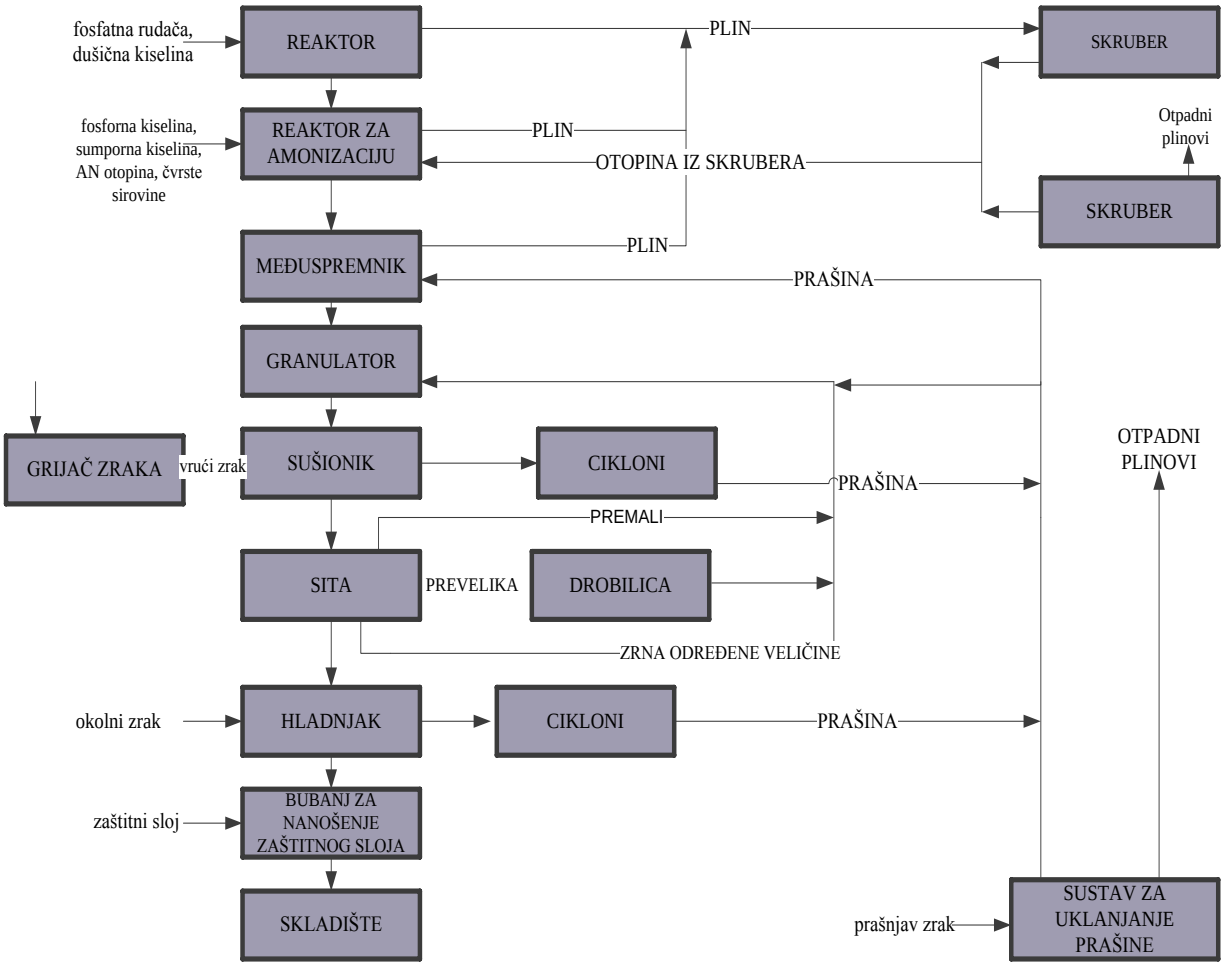
Postupak obuhvaća raspad fosfatne rudače djelovanjem dušične kiseline pri čemu nastaje fosforna kiselina i kalcijev nitrat. Kiseli plinovi (dušikovi oksidi) nastaju tokom procesa raspada. Otopine fosforne, sumporne i dušične kiseline kao i amonijev nitrat dodaju se nakon procesa raspada. Na kiselu suspenziju se djeluje plinovitim amonijakom, a nakon neutralizacije superfosfatima, amonijevim sulfatom i komponentama koje sadrže kalij i magnezij. Neke od ovih tvari mogu biti dodane i prije neutralizacije jer suspenzija mora imati pH između 5 i 6 kako bi sprječili nastanak vodikovog klorida. Na slici 4 prikazan je proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače. Proces obuhvaća granulaciju, sušenje, prosijavanje, hlađenje, premazivanje zaštitnim slojem. Granulacija se provodi u granulatoru. Nakon granulacije slijedi sušenje u sušioniku, granule se hlade u hladnjaku s fluidiziranim slojem ili rashladnom bubnju. Zaštitni sloj može biti organski aditiv ili anorganski prah. Plinovi iz procesa uklanjaju se u skruberu s raspršivanjem.

Uklanjanje plinova iz procesa amonizacije uključuje nekoliko koraka:

- zasićenje plinova
- uklanjanje aerosolova pod visokim tlakom u Venturi skruberima
- povećanje djelotvornosti

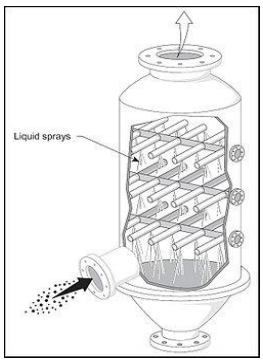
- pranje s otopinom iz skrubera

Plinovi iz sušionika prolaze kroz ciklone prije nego uđu u skruber. Poslije cirkulacije dio kapljevine ulazi u kolonu za odvajanje čvrstih tvari. Hladnjaci koriste atmosferski zrak ili kondenzatorski zrak. Topli zrak iz hladnjaka reciklira se na ulazu u sušionik. Iz sita i drobilica se uklanja prašina pomoći vrećastih filtera prije puštanja u atmosferu.[2]

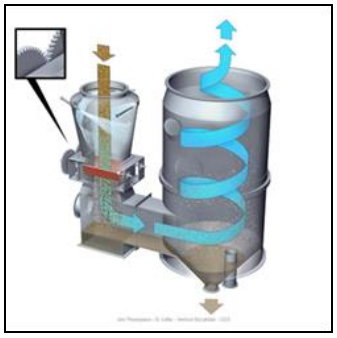


Slika 4. Proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače

Na slikama 5 i 6 dani su presjeci najčešće korištenih skrubera.



Slika 5. Skruber s raspršivanjem[7]



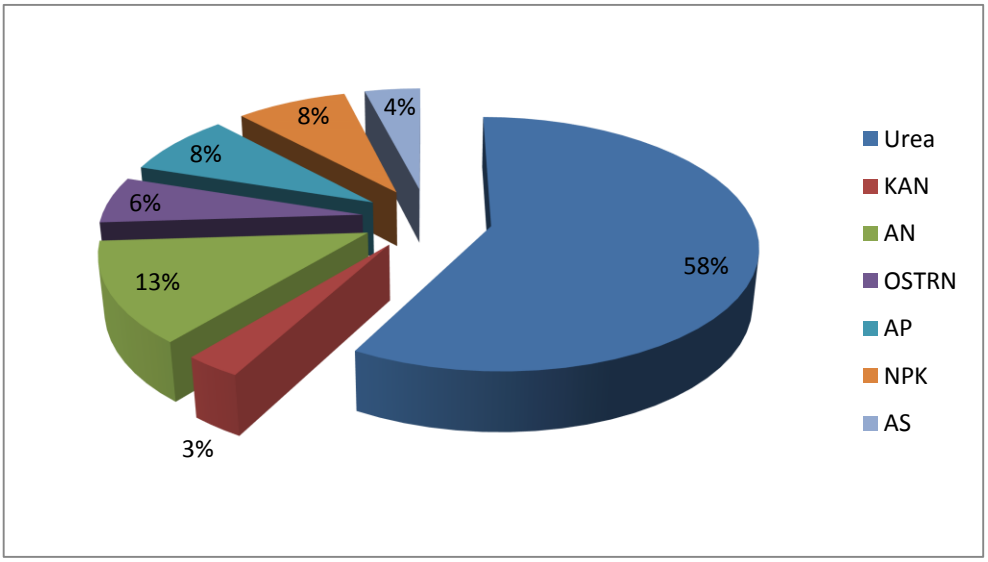
Slika 6. Venturi skruber[8]

2.2 Proizvodnja i potrošnja gnojiva u Europi i svijetu

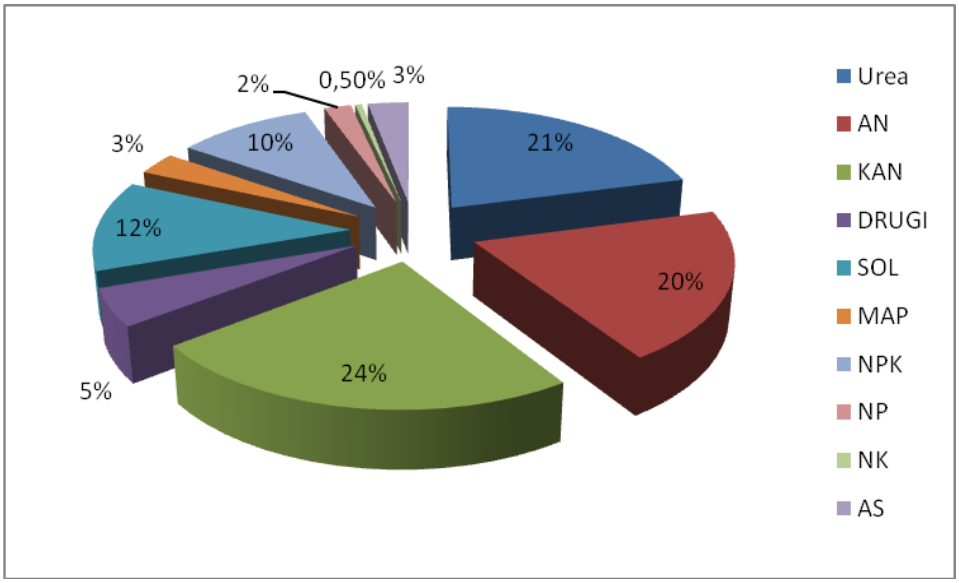
Veliki problem u svijetu 60-tih godina prošlog stoljeća je bila glad, koja je utjecala na povećanu proizvodnju u poljoprivredi i to planiranom gnojidbom. Kako se povećavao broj stanovnika na Zemlji tako je i proizvodnja žitarica rasla i to sa 866 milijuna mt u 1961. godini do 2433 milijuna mt u 2010. godini. Najveći porast proizvodnje žitarica je u Aziji (riža) i sub-saharskoj Africi. Procjenjeno je da je za 1 hektar proizvodnje riže utrošeno 56% gnojiva i oko 30% u ukupnoj proizvodnji žitarica.

UN predviđa porast stanovništva u sljedećih 20 godina s 6,8 milijardi na 9.2 milijardi 2050. godine. Taj porast najviše će se osjetiti u gradovima koji će biti u potrazi za većim izvorima hrane pretežno mesa. Zbog većih cijena energije, geopolitičke situacije i neizvjesnog pristupa nafte počet će se s proizvodnjim biogoriva. Poljoprivrednici će morati proizvoditi više biljaka ukoliko ne bude više šuma. To će dovesti do porasta upotrebe gnojiva, ali se mora paziti da prevelika upotreba ne bi ugrozila ljudske živote i okoliš.

Na slikama 7 i 8 prikazana je proizvodnja i potrošnja gnojiva u Europi i svijetu.



Slika 7. Proizvodnja dušičnih gnojiva u 2013. godini



Slika 8. Potrošnja gnojiva u EU 2013./2014.

Organizacija UN-a za hranu i poljoprivredu, FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) je zajedno sa organizacijama koje se bave gnojivima, 2011. dala projekcije ponude i potražnje gnojiva za period 2011 - 2015. Na tablici 1 prikazane su svjetske potražnje hranjivim gnojivima.

Tablica 1. Svjetske potražnje za hranjivim gnojivima (2011. – 2015.)

Godina	2011	2012	2013	2014	2015
Fosfat (P_2O_5)	41 679	42 562	43 435	44 245	45 015
Dušik (N)	105 348	107 374	109 299	111 109	112 909
Kalij (K_2O)	28 679	29 682	30 683	31 594	32 453
Ukupno (N + P_2O_5 + K_2O)	175 706	179 618	183 417	186 948	190 377

Prema podacima FAOSTAT-a iz 2013. godine najveći izvoznici mineralnih gnojiva su bili Kina i Rusija, najveći uvoznici Indija i SAD-a, a najveći svjetski proizvođači i potrošači su bili Indija, Kina i SAD.[1]

2.3 Proizvodnja gnojiva u Hrvatskoj[5]

U Hrvatskoj najveći proizvođač gnojiva je tvornica *Petrokemija* iz Kutine. Proizvodi ih uporabom atmosferskog dušika, kisika, prirodnih mineralnih sirovina i prirodnog plina.

Tvrtka *Vitaflora* iz Čačinaca bavi se distribucijom i proizvodnjom tekućih gnojiva i poboljšivača tla. Koriste tehnologije mikronizacije i aktivacije kamenih minerala (kalcit, zeolit).

Tvrtka *Adriatica Dunav* iz Vukovara proizvela je u 2011. godini 130.000 t mineralnih gnojiva, a 2013. godine 250.000 t koje plasiraju na tržište Istočne Europe.

Državni zavod za statistiku je 2003. godine zabilježio 279.235 poljoprivrednih površina s upotrebom mineralnih gnojiva i 190.113 površina s upotrebom organskih gnojiva. Ukupna poljoprivredna površina koja koristi mineralna gnojiva u Hrvatskoj iznosi 544.331,81 ha, a organska gnojiva koriste se na 914,22 hektara poljoprivrednih površina. Najviše se gnojiva upotrebljava na poljoprivrednim površinama u Slavoniji (83.1%), a najmanje u gorskoj Hrvatskoj (20.8%). U razdoblju od 2002.-2011. godine smanjena je upotreba mineralnih gnojiva, izuzev 2007. godine. Od 2007.-2011. povećana je potrošnja mineralnih gnojiva koji su pokazatelj intenzivnosti poljoprivrede na nekom području.

Petrokemija – Kutina[6]

Petrokemija iz Kutine je najveći proizvođač gnojiva u Hrvatskoj. Proizvodnja je počela 1968. godine (1.faza), a 1983. (2.faza) proizvodnje gnojiva. Danas se u Petrokemiji proizvode mineralna gnojiva (90%), glina, čađa i ostali proizvodi.

U tablici 2 dana je ostvarena proizvodnja gnojiva u Petrokemiji iz Kutine, a u tablici 3 dana je potrošnja mineralnih gnojiva za razdoblje 2002.-2011.[5]

Tablica 2. Ostvarena proizvodnja gnojiva u Petrokemiji u razdoblju 2007.-2012.[5]

Godina	Proizvodnja (10^3 t)	Bazni indeksi proizvodnje (2007.=100)	Lančani indeksi proizvodnje
2007	1.362	100	0
2008	1.261	92.6	92.6
2009	957	70.3	75.9
2010	1.249	91.7	130.5
2011	1.253	92	100.3
2012	1.125	82.6	89.8

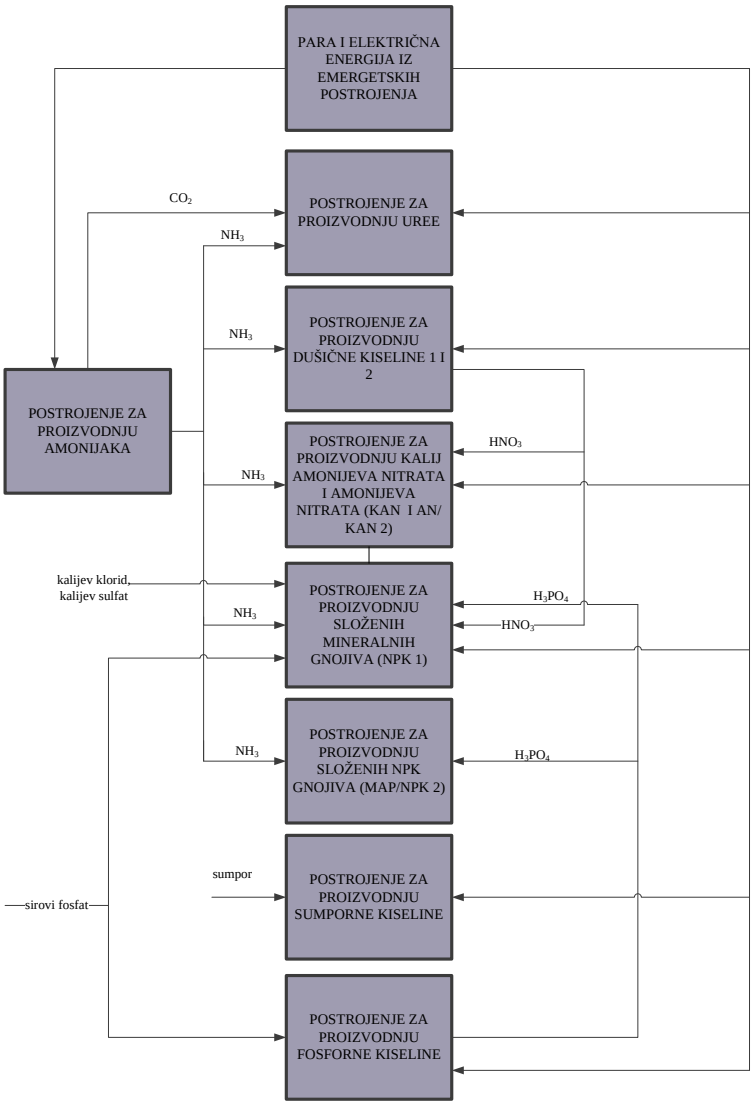
Tablica 3. Potrošnja mineralnih gnojiva u Hrvatskoj u razdoblju 2002.-2011.[5]

Godina	Potrošnja (t)	Bazni indeksi proizvodnje (2002.=100)	Lančani indeksi proizvodnje
2002	410.81	100	0
2003	391.79	95.4	95.4
2004	382.028	93	97.5
2005	366.534	89.2	95.9
2006	364.476	88.7	99.4
2007	413.9	100.8	113.6
2008	401.164	97.7	96.9
2009	337.028	82	84
2010	307.255	74.8	91.2
2011	278.872	67.9	90.8

U Petrokemiji se proizvode sljedeća gnojiva:

- jednostavna tekuća mineralna gnojiva (UAN N 30)
- jednostavna dušična mineralna gnojiva (urea N 46, KAN N 27, AN N 33,5)
- ukapljeni amonijak, sumporna kiselina, dušična kiselina, amonijačna voda, porozni AN niske i visoke gustoće, fosforna kiselina
- složena mineralna gnojiva s mikrohranjivima NP i NPK

Tehnološka povezanost procesa proizvodnje gnojiva dana je na slici 9.



/Slika 9. Tehnološka povezanost procesa proizvodnje gnojiva

Tvornice za proizvodnju gnojiva emitiraju u zrak plinoviti amonijak, dušikove okside, prašinu, fluoride (HF, SiF_4), sumporove okside, aerosol amonijeve soli, kiselu izmaglicu, radijaciju. Otpadne vode iz industrije sadrže dušik, kalij, sumpor, fosfat, natrij, silicij, fluor. Čvrsti otpad može biti pepeo pirita, kalcijev karbonat, fosforov gips, topljive soli od rafinerijske prerade kalijevog karbonata, pijesak, plastične vreće.[17]

Radi zaštite okoliša u Petrokemiji proveden je cijeli niz mjera za smanjenje emisija u okoliš. Najveći problem su emisije amonijaka, dušikovih i fosfornih oksida, fluorida i prašine. Značajne aktivnosti za smanjenje emisija u okoliš sprovedena su na slijedećim postrojenjima.[6]

Rekonstrukcija sekcije sinteze amonijaka na postrojenju Amonijak 2

Postrojenje za proizvodnju amonijaka projektirala je američka tvrtka "Pullman Kellog Ltd". Proces s sinteznim reaktorom temelji se na aksijalnom strujanju kroz tri katalitička sloja i međuslojnom hlađenju injektiranjem hladnog sinteznog plina. U Petrokemiji provodi se uklanjanje amonijaka i vodika iz otpadnih plinova procesa sinteze amonijaka. Sintezni plin se kontinuirano otpušta i odvodi u sustav za loženje peći. Spaljivanjem amonijaka i vodika smanjuje se kapacitet proizvodnje amonijaka i povećava koncentracija dušikovih oksida u dimnim plinovima. Poboljšanje procesa obuhvaća membransku separaciju za rekuperaciju H_2 i stripiranje amonijačne vode s ciljem vraćanja NH_3 u proces. Amonijak se iz struje plina odvaja u visokotlačnom skruberu apsorpcijom u vodi. Amonijačna voda obrađuje se stripiranjem na 40 bara, a ispareni amonijak ukapljuje u kondenzatoru s rashladnom vodom. Plinovi koji ne sadrže amonijak odvode se u membranske separatore u obliku šupljikavih vlakana koji propuštaju vodik i vraćaju ga u proces proizvodnje amonijaka.

Smanjenje emisije amonijaka na postrojenju NPK 1

Emisije koje nastaju na prostrojenju NPK 1 su amonijak, nitrozni plinovi, prašina i fluoride. U 21 serijski spojenim reaktorima nastaju otpadni plinovi koji zajedno s prašinom odlaze u sustav za pranje plinova. Plinovi prolaze kroz dva sloja punila u protustruji s deioniziranom vodom i recirkulirajućom otopinom s dna kolone. Deioniziranom vodom se uklanjaju fluoridi i dušikovi oksidi. Pranjem alkalnih plinova smanjuje se sadržaj amonijaka. Uklanjanje se provodi deioniziranom vodom, a djelotvornost procesa se povećava neutralizacijom u vodi apsorbiranog

amonijaka s dušičnom kiselinom prilikom čega nastaje amonijev nitrat. Na slici 10 prikazano je postrojenje za rekuperaciju NH_3 i H_2 kod procesa proizvodnje amonijaka.



Slika 10. Postrojenje za rekuperaciju NH_3i H_2 [6]

Smanjenje emisije NO_x iz otpadnog plina na postrojenju DUKI 1

Na postrojenju za proizvodnju dušične kiseline dodana je jedinica za niskotemperaturnu selektivnu katalitičku redukciju dušikovih oksida u otpadnom plinu nastalog dvotlačnim procesom proizvodnje dušične kiseline. Redukcija se provodi heterogenim katalizatorom TiO_2/WO_3 nanesenim na nosač Al_2O_3 u obliku pčelinjeg saća. Upotrebom ukapljenog amonijaka izbjegava se proces isparavanja i predgrijavanja što je ekonomski i energetski učinkovitije. Na slici 11 prikazan je sustav za uklanjanje dušikovih oksida na postrojenju dušična kiselina 1.



Slika 11. Jedinica za uklanjanje dušikovih oksida na postrojenju DUKI 1

Tablica 4. Usporedba emisije u zrak prije i nakon rekonstrukcije postrojenja[6]

Onečišćujuća tvar	Sadašnja prosječna vrijednost emisije na ispustu		Očekivane vrijednosti emisije na ispustu nakon rekonstrukcije		GVE od 31.12.2009. - 31.12.2015.	
	mg/m^3	kg/t	mg/m^3	kg/t	mg/m^3 kg/t	
Prašina	90	0,620	80	0,560	225	-
Amonijak	229	1,59	100	0,712	300	-

Tablica 5. Usporedba emisija u vodotok prije i nakon rekonstrukcije postrojenja[6]

Naziv ispusta	Onečišćujuća tvar	Sadašnja vrijednost emisije na ispustu		Očekivana vrijednost emisije na ispustu nakon rekonstrukcije	
		mg/L	kg/t	ppm	kg/t
Urea	**Amonijak**	57	0,000031	<5	-
	Urea	142	0,000077	<5	-

Daljni planovi Petrokemije su smanjenje emisije amonijaka u zrak korištenjem vodene pare, smanjenje emisije NO_x uklanjanjem amonijaka iz niskotlačnog otpadnog plina sinteze i smanjenje emisije NO_x ugradnjom low NO_x plamenika na postrojenju Amonijak 2. Na postrojenju Urea 2 planirano je smanjenje emisije amonijaka i uree u okoliš te na postrojenju NPK 1 planirano je pranje plinova iz procesa granulacije.

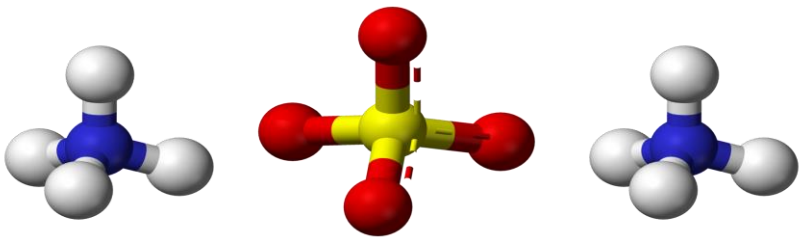
2.4 Amonijev sulfat

2.4.1 Svojstva

Amonijev sulfat je rasprostranjeno i prvo dušično gnojivo za uzgoj žitarica. Danas se rjeđe koristi, ali se zbog dobre topljvosti koristi u raznim poljoprivrednim kulturama. pH mu se kreće od 5-6 što znači da se radi o kiselom gnojivu pogodnim za alkalna tla. Osim za gnojidbu koristi se u pjenama za zaštitu od požara, kožarstvu, tekstilnoj i farmaceutskoj industriji te se dodaje u proizvodnji kruha kao regulator kiselosti.[18] Amonijev sulfat kemijske formule $(NH_4)_2SO_4$, tvori bezbojne rompske-bipiramidalne kristale čija veličina ovisi o prisutnosti malih količina tvari u

otopini koje kristaliziraju. Pri grijanju otpušta amonijak te se ispod temperature taljenja pretvara u amonijhidrogensulfat. U 100 grama vode otapa se 70,6 g soli na 0ºC, a 103,8 g na 100ºC.[9] Koristi se na tlu gdje osim dušika nedostaje i sumpora. Upotrebljava se u uzgoju riže. Osim amonijevog sulfata koji se dobiva reakcijom amonijaka i sumporne kiseline, koristi se i amonijev sulfat koji se u industriji umjetnih vlakana dobiva sintezom kaprolaktama.[10]

Na slici 12 prikazan je 3-D model amonijevog sulfata, a na slikama 13 i 14 prikazani su oblici u kojima se javlja amonijev sulfat.



Slika 12. 3-D prikaz molekule amonijevog sulfata[11]



Slika 13. Amonijev sulfat u granulama[12]



Slika 14. Amonijev sulfat u obliku kristala[13]

Svojstva amonijevog sulfata su dana u tablici 6.

Tablica 6. Svojstva amonijevog sulfata[14]

Svojstva	
Kemijska formula	$(NH_4)_2SO_4$
Molarna masa	132.14 g/mol
Pojavljivanje	bijele higroskopne granule ili kristali
Gustoća	1.769 g/cm^3 (20°C)
Točka ledišta	235-280°C
Topljivost u vodi	70.6 g/100 mL(0°C)
	74.4 g/100 mL (20°C)
	103.8 g/100 mL (100°C)
Topljivost	netopljiv u alkoholu, acetonu i eteru
Veličina	2-5 mm
Sumpor (%)	23
Dušik (%)	20,5±0,3
Vlaga(%)	2,0
Kritična relativna vlažnost	79.2% (30°C)

2.4.2 Amonijev sulfat kao gnojivo

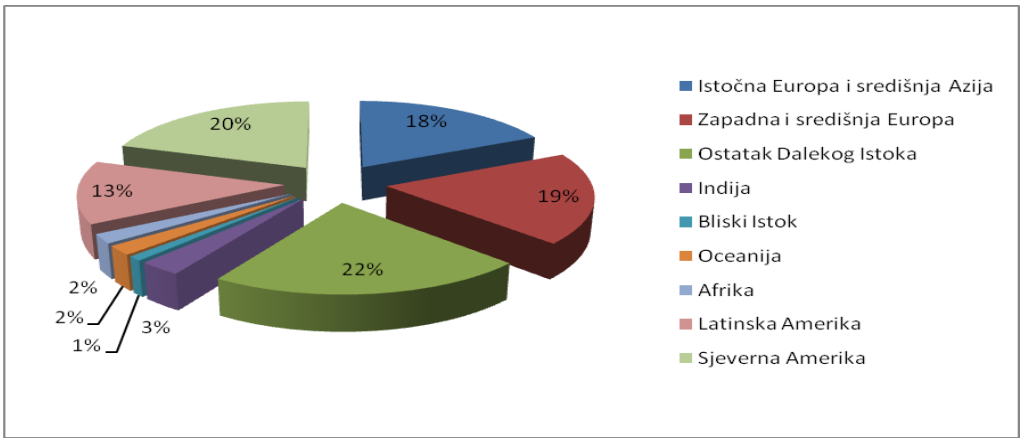
Amonijev sulfat proizvodi se preko 150 godina. Prva proizvodnja počinje izdvajanjem amonijaka u procesu proizvodnje željeza. Dobiva se reakcijom sumporne kiseline i zagrijanog amonijaka. Veličina kristala određivala se kontrolom reakcijskih uvjeta. Kad je željena veličina dosegnuta oni se suše i prosijavaju do specifične veličine. Neki su presvučeni zaštitnim slojem radi spriječavanja nastajanja prašine i koksiranja. Boja se kreće od bijele do bež. Prodaje se kao topljiv kristal koji ima dobra skladišna svojstva. Otopina koja sadrži otopljeni amonijev sulfat dodaje se u herbicide kako bi se poboljšao rast trave. Posebno se koristi ako zalihe vode sadrže Mg, Ca, Na.[18]

Amonijev sulfat koristi se samostalno ili kao sastojak miješanih gnojiva. Sastoji se od 20% amonijskog dušika, 24% sumpora u obliku granula. Koristi se za ishranu uljarica (uljna repica, suncokret), leguminoza (soja, grah,grašak), kupusnjače, lukovičasto povrće. Sumpor ima veliku ulogu u ishrani vinove loze, hrena i duhana koji stvaraju aromatične tvari. Sumpor povećava

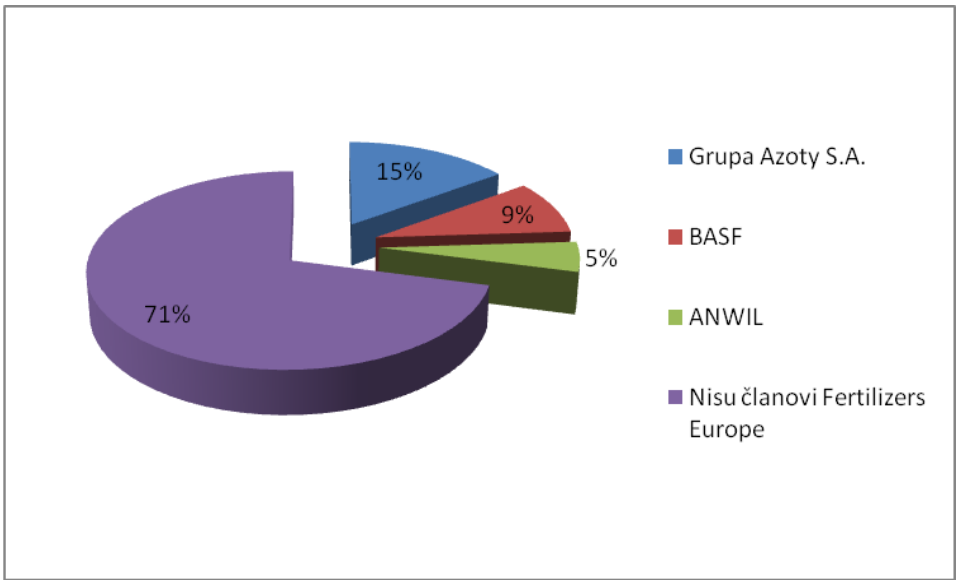
otpornost biljke na sušu, visoke ili niske temperature, povećava sadržaj ulja i proteina u biljci, koristi se na alkalnim i slabo alkalnim tlima. Na alkalnim tlima povećava dostupnost i pohrana fosfora koji se oslobađa iz teško topivih kalcijevih fosfata i oslobađanja mikroelemenata (B, Zn, Fe,Mn). Gnojivo je otporno na ispiranje, isparavanje i denitrifikaciju, amonijski dušik se veže u tlu i smanjuje ispiranje i primjenjuje se na područjima s više padalina. Biljke uzimaju više amonijskog dušika nego sulfatnih iona koji zaostaju u tlu i procesom nitrifikacije stvaraju sumpornu kiselinu. Ukoliko imamo neutralna ili kisela tla potreban nam je proces kalcizacije kako bi izbjegli dodatnu kiselost tla. Primjenjuje se u obliku granula 2-3 puta godišnje, najčešće za vrijeme gnojidbe u jesen. Prednosti amonijevog sulfata su niska higroskopnost, dobra fizikalna i kemijska svojstva, dobra učinkovitost na poljima. Tvar bijele, žute ili sive boje, duže djeluje u tlu od dušičnih gnojiva, nije za površinsku primjenu nego se dubljom obradom unosi u tlo.[15]

2.4.3 Proizvodnja i potrošnja u svijetu i Europi[24]

Udio amonijevog sulfata kao gnojiva u odnosu na ostala gnojiva kreće se između 3 i 4 %, u Europi i Svijetu. Najveća proizvodnja je u istočnoj Aziji (22%), Sjevernoj Americi (20%), slijedi zapadna i središnja Europa (19%), istočna Europa i Azija (18%), a ostatak pripada ostatku svijeta. Na slici 15 prikazan je udio proizvodnje amonijevog sulfata po regijama u svijetu, a u tablici 7 dana je potrošnja amonijevog sulfata u zemljama EU, a na slici 16 amonijev sulfat u kapacitetima proizvođača EU 28.



Slika 15. Udio regija u proizvodnji amonijevog sulfata



Slika 16. Amonijev sulfat u kapacitetima proizvođača EU 28

Tablica 7. Potrošnja amonijevog sulfata u zemljama EU (uključujući Norvešku i Švicarsku)

Zemlja	AT	BELU	BG	HR	CY	CZ	DK	EE	FI	FR	DE	GR	HU	IE	IT
2011/12	1	4	-	-	0	10	6	-	-	18	69	11	2	2	30
2012/13	2	4	-	-	0	9	6	-	-	21	58	11	1	1	28
2013/14	2	4	-	-	0	9	6	-	-	21	58	10	1	1	29

Tablica 7. nastavak

Zemlja	LV	LT	MT	NL	PL	PT	RO	SK	SI	ES	SE	UK	EU28	NO	CH
2011/12	8	9	0	2	35	4	4	1	-	42	0	40	**297**	-	1
2012/13	10	10	0	2	38	4	6	1	-	58	0	40	**310**	-	1
2013/14	12	8	0	2	36	4	4	2	-	56	0	40	**305**	-	1

3. PROIZVODNJA AMONIJEVOG SULFATA

3.1 Dobivanje

Najstariji način proizvodnje amonijevog sulfata je reakcijom amonijaka iz amonijačne vode sa sumpornom kiselinom. Ukoliko industrija ima svoje zalihe sumpora, sumporne kiseline ili sumporovog dioksida često iz njih proizvodi amonijev sulfat. U nedostatku tih sirovina proizvodi se amonijev sulfat iz sadre ili anhidrita:

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \quad (4)$$

Amonijev sulfat koristi se u kožarstvu i proizvodnji plastičnih masa.[10]

Prva proizvodnja amonijevog sulfata bila je reakcija amonijaka, sporednog produkta iz peći za proizvodnju koksa sa sumpornom kiselinom. Pošto je potražnja za amonijevim sulfatom kao gnojivom rasla počelo se s proizvodnjom amonijevog sulfata miješajući sintetski amonijak i sumpornu kiselinu. Od 1960. godine amonijak se dobivao kao nusproizvod procesa oksidacije kaprolaktama koji se bio medij u proizvodnji najlona. Metoda se koristila za proizvodnju amonijevog sulfata iz gipsa koja je miješana s koncentriranom otopinom amonijevog karbonata (proizvedena uvodeći amonijak i ugljikov dioksid u vodeni medij). Kalcijev karbonat se istaloži, a amonijev sulfat ostane u otopini:

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 \quad (5)$$ [16]

Kristali amonijevog sulfata stvaraju se cirkulacijom otopine amonijevog sulfata kroz isparivač. Kristali se odvajaju centrifugiranjem. U procesu proizvodnje kaprolaktama produkt se odvodi u taložni spremnik kako bi se smanjio udio vode nakon centrifugiranja. Neutralna smjesa se vraća razrjeđenom amonijevom sulfatu. Kristali se hrane ili u sušioniku s fluidiziranim slojem ili u sušioniku s rotirajućim bubnjem. Sušionik s fluidiziranim slojem se grije parom dok sušionici s rotirajućem bubnjem koriste etilno ulje ili prirodni plin. U sporednim postrojenjima u visokim pećima umjesto centrifuga i sušionika mogu se koristiti rotacijski vakuum filtri. Sloj kristala se nanosi na filter i uklanja kao produkt. Ovi kristali se ne prosijavaju iako sadrže čestice različitih veličina.[19]

Amonijev sulfat se proizvodi u kristalnom obliku, a obuhvaća reakciju kristalizacije i kristalizaciju isparavanjem. U reakciji kristalizacije iz sumporne kiseline i amonijaka reakcija koja stvara prezasićenu otopljenu supstancu i taloženje kristala događa se unutar kristalizatora. U procesu kristalizacije isparavanjem, otopina je nezasićena, dovodi se toplina kao bi se uklonila voda pri čemu nastaje prezasićena otopina potrebna za proces kristalizacije. Proces isparavanja se koristi u 80-90% slučajeva proizvodnje amonijevog sulfata. Najčešće korišteni oblici industrijske kristalizacije su:

- prisilna kristalizacija
- kristalizacija u difuzoru s pregradama
- *Oslo* kristalizacija u fluidiziranom sloju

Prislini cirkulacijski kristalizator

Kristalizator s prisilnom kristalizacijom se primjenjuje za mješane suspenzije i uklanjanje miješanih produkata. Sastoji se od kristalizatora i vanjske cirkulacijske pumpe čija je brzina protoka osigurana propelerskom pumpom, dopunjena omotačem i izmjenjivačem topline.

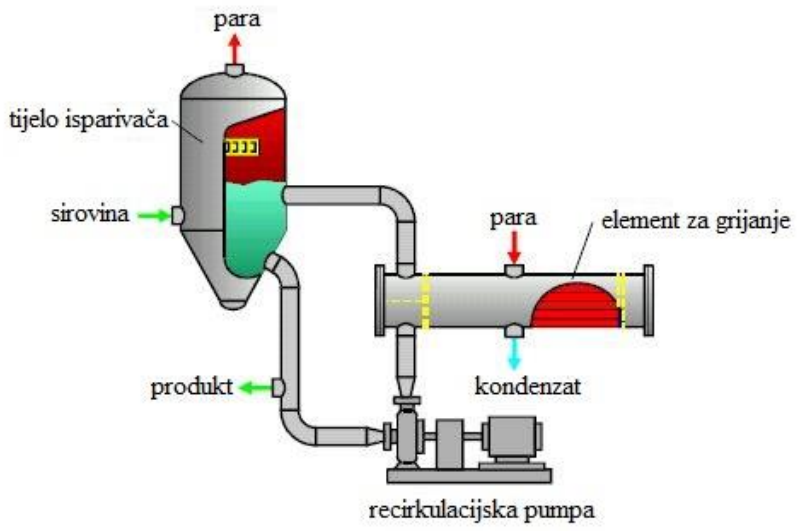
Difuzor sa pregradama

Difuzor sa pregradama je oprema dizajnirana za dobivanje homogenih i sirovih kristala. Sastoji se od kristalizatora gdje se kristali suspendirani u smjesi polagano miješaju pomoću difuzora sa pregradama okruženi prstenastim štitom odakle se tok smjese s finim kristalima u suspenziji ekstrahira i šalje u izmjenjivač topline.

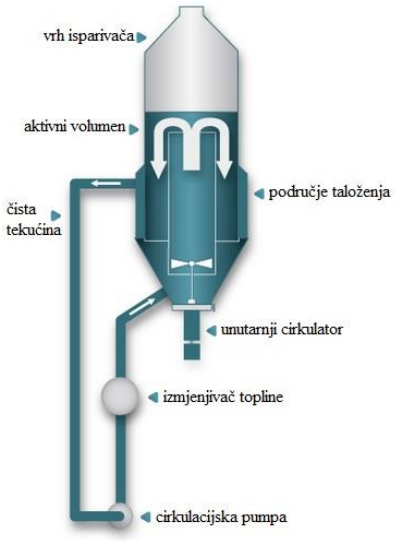
***Oslo* kristalizacija**

U *Oslo* kristalizatoru suspenzija rastućih kristala odvodi se u fluidizirani sloj gdje se svi kristali, osim fino oblikovanih, uklanjaju. Fluidizirana otopina prolazeći vanjskim cirkulatorom ne sadrži kristale od sredine taloženja do dna kristalizatora što smanjuje sekundarnu nukleaciju. [20]

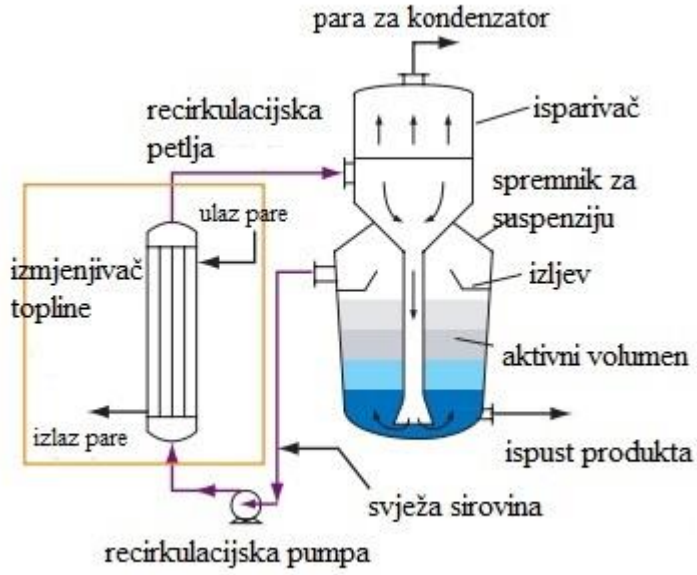
Na slikama 17, 18 i 19 pokazani su navedeni kristalizatori.



Slika 17. Kristalizator s prisilnom cirkulacijom[21]



Slika 18. Difuzor s pregradama[22]



Slika 19. *Oslo* kristalizator[23]

U doticaju s tlom amonijev sulfat se razdvaja na amonijak i sumpor. Ako ostane na površini tla u alkalnim uvjetima prelazi u plinoviti oblik. Na toplim tlima mikrobi pretvaraju amonijak u dušik procesom nitrifikacije prema jednadžbi:

$$2NH_4^+ + SO_2 \longrightarrow 2NO_3^- + 2H_2O + 4H^+ \qquad (6)$$

Tijekom ove reakcije otpušta se H+ koji utječe na smanjenje pH. Amonijev sulfat ima oksidacijsko djelovanje na tlo tijekom procesa nitrifikacije, ali ta kiselost ne dolazi od sumpora. Zanimljiva je činjenica da će se sav dušik iz amonijevog sulfata pretvorit u elementarni dušik, a iz amonijevog nitrata samo polovica se pretvara u elementarni dušik.[18]

3.2 Ogledni primjer[23]

Za analizu je odabrana proizvodnja amonijevog sulfata u Petrokemiji Kutina. U Petrokemiji se provodi proizvodnja amonijevog sulfata na postrojenju MAP_NPK 2 (monoamonijev fosfat) koji se upotrebljava kad je sustav prazan. Postrojenje se koristi za proizvodnju gnojiva postupkom miješane kiseline. Za samu proizvodnju bila je nužna prilagodba postrojenja pri čemu se javio cijeli niz problema koji su se uspješno rješavali tijekom probne proizvodnje.

3.2.1 Opis procesa

Za proizvodnju amonijevog sulfata potrebni su slijedeći materijali i energenti:

Materijali

- Krute sirovine: MAP (za inicijalni start kad je sustav prazan)
- Tekuće sirovine: DEKA(dekarbonizirana) voda, amonijak, sumporna kiselina
- Aditivi: aminsko ulje (aditiv protiv stvrdavanja) i 30% otopina aluminijevog sulfata (aditiv za granuliranje)

Energenti

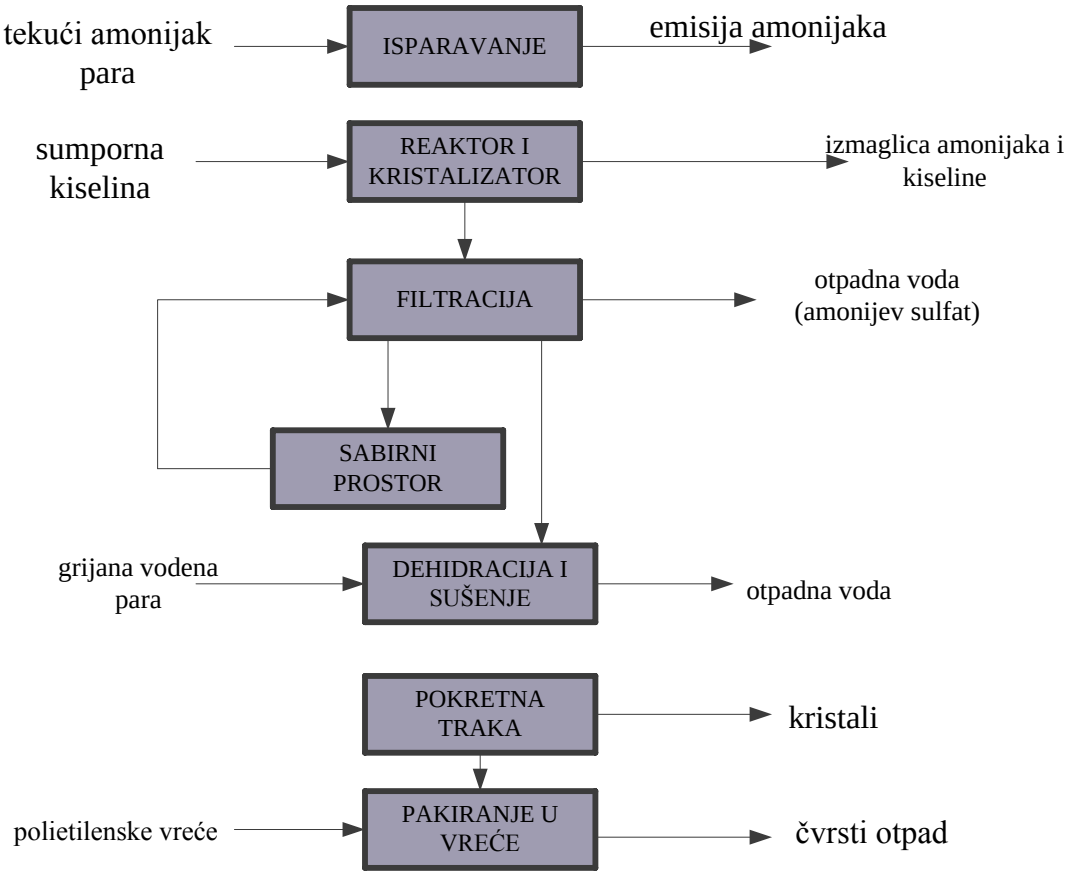
- prirodni plin,
- para 4 i 12 bara
- instrumentalni i servisni zrak
- električna energija 380 i 3000 volti

Za start granulatora koristi se MAP (fosfatno gnojivo) jer se lakše granulira od dušičnog gnojiva i služi kao baza za dodavanje tekućih sirovina u granulator. Iz skladišta MAP se pomoću trake dovodi do mlina za mljevenje granulirane sirovine i nakon toga odlazi do postrojenja NPK-2 gdje se preko bunkera, vage i pužnog transportera dozira u granulator. Reakcija dobivanja granuliranog amonijevog sulfata odvija se u cijevnom reaktoru unutar granulatora. U reaktor se uvodi smjesa tekućeg amonijaka i DEKA vode, skrubirajuća tekućina i sumporna kiselina u masenom omjeru (N:S=1:1,145) kako bi nastao amonijevhidrogensulfat i tako spriječila kristalizacija u cijevnom reaktoru. Prije skrubirajuće tekućine dodaje se otopina aluminijevog sulfata kao aditiva za granuliranje. Reakcija se provodi pri tlaku od 4-5 bara i temperature 160ºC. Isparavanjem vode nastaje velika količina pare koja završava u granulatoru. Posljednja faza nastajanja amonijevog sulfata odvija se u granulatoru dodavanjem amonijaka posebnim cjevovodom pri čemu amonijevhidrogensulfat prelazi u amonijev sulfat. Smjesa otpadnih plinova koji sadrže neizreagirali amonijak i paru pomoću ventilatora se isisava i odlazi u skruber.

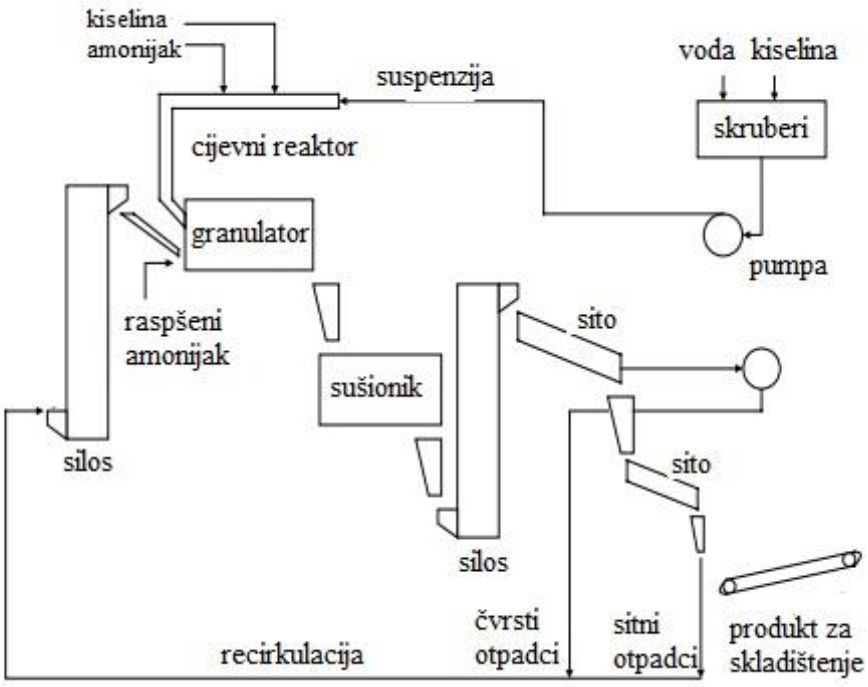
Proces granulacije odvija se u rotacijskom bubnju (granulatoru). Nakon punjenja mljevenim MAP-om dodaje se još tekući amonijak, sumporna kiselina i po potrebi para, a na bazni materijal

se raspršuje smjesa iz reaktora. Namještaju se potrebni pH, temperatura i vlažnost i okretanjem granulatora stvaraju se granule amonijevog sulfata.

Granulirano vlažno gnojivo se odvodi u sušionik gdje mu se vlažnost s početnih 3,5% smanjuje na 1%. Nakon toga gnojivo odlazi na prosijavanje gdje sitne čestice (< 3mm) odlaze u spremnik prašine, a komercijalne (3-5mm) i krupne (iznad 5mm) odlaze na hlađenje u hladnjak. U hladnjaku se gnojivo hladi, a ugrijani zrak preko ciklona uvodi u skruber za pranje. Ohlađena komercijalna i krupna frakcija šalje se na završno prosijavanje gdje se komercijalna odvaja od krupnije i zaostalog dijela sitne frakcije pomoću dvoetažnog sita. Komercijalna frakcija odvodi se na zauljuvač gdje mu se dodaju aditivi za stvrdnjavanje za bazi amina radi poboljšanja skladišnih svojstava zatim se odvodi na trakastu vagu gdje se važe i pomoću traka odvodi u skladište. Blok shema procesa proizvodnje amonijevog sulfata dana je na slici 20, a procesna shema na slici 21.



Slika 20. Proces proizvodnje amonijevog sulfata



Slika 21. Procesna shema proizvodnje amonijavog sulfata[19]

4. REZULTATI I RASPRAVA

Kod prilagodbe postrojenja za proizvodnju amonijevog sulfata na postrojenju MAP/NPK-2 u *Petrokemiji Kutina d.o.o.* dana su dva prijedloga.

1. Prvi stupanj neutralizacije provodio bi se u postojećem reaktoru MAP-a, nakon čega se otopina dozira u reaktor gdje se provodi završna neutralizacija prije naštpricavanja luga amonijevim sulfatom na bazni materijal u granulatoru. To rješenje zahtjeva manja ulaganja, ali ne osigurava kvalitetniju proizvodnju što predstavlja opasnost radi konkurencije na tržištu. Za taj prijedlog potrebno je dograditi cjevovod skrubirajuće tekućine do reaktora MAP-a i pumpu ispod reaktora koja bi dozirala tekućinu iz reaktora u reaktor u kojemu je projektni nadtlak 3,5 bara.

2. U drugom prijedlogu predlaže se gradnja spremnika koji bi se koristio za predneutralizaciju otopine koja bi se dozirala u reaktor MAP-a gdje bi se provela neutralizacija prije naštpricavanja luga amonijevim sulfatom na bazni materijal u granulatoru. Ovo rješenje zahtjeva velika ulaganja zbog dogradnje spremnika, ali se postiže bolja kvaliteta NPK proizvoda tako da bi postrojenje moglo proizvoditi i amonijev sulfat i NPK gnojiva i tako rješiti problem postizanja godišnjeg kapaciteta. U spremnik treba dovesti sumpornu kiselinu i amonijak. Ovaj prijedlog zadovoljava sigurnosni rizik i lakše je izvodljiv, jer kraj mjesta spremnika prolaze cijevi za sumpornu kiselinu i amonijak.

Probna proizvodnja[24]

Probna proizvodnja amonijevog sulfata u *Petrokemiji Kutina d.o.o.* započela je na razini 50% ciljanog kapaciteta (7,5 t/h amonijevog sulfata) pri čemu je došlo do burne reakcije amonijaka i sumporne kiseline. Protok sumporne kiseline bio je manji od 5 t/h čime je smanjena mogućnost povećanja kapaciteta proizvodnje, a uzrok tome je propusnost regulacijskog ventila. Došlo je do propuštanja plašta reaktora radi korozije na stijenci plašta reaktora s unutarnje strane, s obzirom da je cijevni reaktor načinjen od materijala koji je neotporan na uvjete u reaktoru. Uvođenjem amonijaka i skrubirajuće tekućine u reaktor došlo je do površinske deformacije cijevi i korozije. Na slikama 22 i 23 prikazani su rezultati korozijskog djelovanja na unutrašnje stijenke reaktora i cijevi.

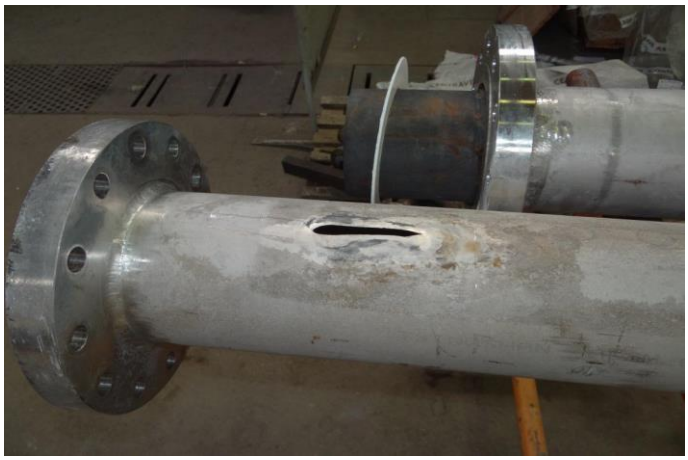


Slika 22. Unutarnja strana plašta reaktora s korozijom stijenke



Slika 23. Korozijsko oštećenje vrhova cijevi

Prilikom ulaska tekućeg amonijaka u sumpornu kiselinu pod visokim tlakom dolazi do udara amonijaka u nasuprotnu cijev, nastaje amonijev hidrogensulfat i amonijev sulfat na plaštu cijevi skrubirajuće tekućine pri čemu nastaje visoka lokalna temperatura zbog egzotermne rekacije i velike brzine korozije. Umetanjem grafitno-teflonskih umetaka u zoni reakcije željelo se smanjiti toplinsko opterećenje. Radi agresivnih uvjeta u reaktoru došlo je do oštećenja plašta reaktora što se vidi na slici 24.



Slika 24. Korozijsko oštećenje plašta reaktora

Pod utjecajem razrjeđene sumporne kiseline i visoke temperature nastale egzotermnom reakcijom amonijaka i sumporne kiseline, došlo je također do korozijskog oštećenja cijevi za uvođenje skrubirajuće tekućine .

Rješenja

Za sprečavanje daljnih oštećenja uzrokovanih korozijom napravljena su sljedeća unaprijeđenja na reaktoru:

- Plašt je obložen grafitno-teflonskim umetcima, a čela reaktora PTFE pločama
- Na gornjoj polovici glave reaktora, između čela i priključka za sumpornu kiselinu, je ugrađen priključak za manometar sa zaštitom od običnog PTFE
- Plašt reaktora izrađen je od 4 segmenta međusobno spojenih s tri prirubnička spoja (glava, rep s termoelementom, drugi dio repa, zadnji segment s izlaznim otvorom za smjesu), 3 pregrade za miješanje izrađene i ugrađene kod prirubničkih spojeva
- Klizni otvor na izlazu reaktora koji je oštećen zamjenjen je klipom obloženim teflonom

Probna proizvodnja nastavljena je s ciljem povećanja udjela dušika s 19% na 20% čime bi se dobio čisti amonijev sulfat i povećanjem kapaciteta proizvodnje na 63% (225 t/d). Rastom kapaciteta na 73% (260 t/d) postignut je željeni udio dušika (20,06%) i sumpora (23,95%).

Javljaju se problemi loše granulacije, a uzrok tome je bio nedostatak amonijevog sulfata čije je doziranje zaustavljeno zbog propuštanja međupogonskog cjevovoda. Pregledom izlaznog otvora na reaktoru je primjećena jedna odlomljena PTFE pregrada koja je imala oštećenja i deformacije. Došlo je do povećanja brzine protjecanja na tim mjestima i oštećenja uslijed erozije materijala. Na slici 25 vidi se oštećenja nađena na odlomljenoj pregradi u reaktoru.



Slika 25. Oštećenja na odlomljenoj pregradi u reaktoru

Povećanjem kapaciteta na 112%, ugradnjom pregrada u reaktoru i smanjenjem izlaznog otvora reaktora povećalo se vrijeme zadržavanja u reaktou što je utjecalo na porast temperature što je zahtjevalo veću količinu skrubirajuće tekućine za kontrolu temperature. Došlo je do stvaranja pare koja nije mogla kontinuirano izlaziti nego se javio proboj pare na izlaznom otvoru reaktora.

Pregledom reaktora uočeno je da je plašt grafitno-teflonskog umetka pretrpio oštećenja na mjestima preklopa i došlo je do kontakta reaktorske smjese i materijala plašta reaktora te do korozijskog oštećenja i proboja medija izvan reaktora.

U tablici 8 prikazane su kemijske karakteristike amonijevog sulfata iz probne proizvodnje, a u tablici 9 ostvaren i planirani normativi u probnoj proizvodnji amonijevog sulfata. U tablici 10 vidimo fizikalne karakteristike iz probne prozivodnje amonijevog sulfata.

Tablica 8. Kemijske karakteristike kvalitete amonijevog sulfata iz probne proizvodnje

Karakteristika kvalitete	MIN	MAX	Prosječna analiza	Proizvodne granice
Vlaga	0.17	0.71	0.33	0.0 - 0.5
Dušik ukupni	19.53	20.53	20.08	19.7 - 20.3
Sumpor ukupni	23.42	23.95	23.68	23.64 - 24.36
Al ukupni	0.36	0.4	0.38	0.2 - 0.45
Amini			1.15	1.0 - 2.0
Granulometrijski sastav (%)				
> 5.0 mm	0	6.3	1.29	0 - 5
3.35 - 5.00 mm	5.3	44.5	23.1	30 - 100
2.0 - 3.35 mm	49.6	90.2	70.8	0 - 65
1.0 - 2.0 mm	0.1	24.3	4.8	0 - 4
< 1.0 mm	0	1	0.06	0 - 2

Tablica 9. Planirani i ostvareni normativi u probnoj proizvodnji amonijevog sulfata

Vrsta sirovine	Jed./mj.	Utrošeno	Normativi		Omjer
			ostvareni	planirani	ostvareni/planirani, %
Amonijak	T	568	0.233	0.259	89.77
Sumporna kiselina	T	1568.6	0.642	0.753	85.27
Aluminijev sulfat	t	97.1	0.038	0.036	104.27
MAP - Rusija	t	95.7	0.039		
Ukupno dušika	t	500.8	0.205	0.205	99.99
Električna energija	MWh	109.935	0.045	0.045	100
Para 4 bara	t	73	0.03	0.03	99.6
Para 12 bara	t	101	0.041	0.05	82.69
Prirodni plin	m^3	55682	22.792	9000	253.25
	GJ	1922	0.787	0.311	253.25
DEKA voda	t	1343	0.55	0.55	99.95
Industrijski zrak	Sm^3	48860	20 000	20 000	100
Servisni zrak	Sm^3	14658	6000	6000	100
Prerada otpada	t	165			

Tablica 10. Fizikalne karakteristike iz probne proizvodnje amonijevog sulfata

KARAKTERISTIKA KVALITETE	MIN	MAX	PROSJEK	GRANICE PROIZVODNJE
Statička čvrstoća, bar	51	71	64	40 min
Habanje, % (m/m)	0.25	0.92	0.52	1.5 max
Prašnjavost, g/t	296	1492	793	1000 max
Stvrdnjavanje, N	0	7	3	15 max
Nasipna gustoća s potresanjem, kg/m^3			1051	0
Nasipna gustoća bez potresanja, kg/m^3			951	0
Statički nasipni kut			32	0

Tijekom probne proizvodnje javljao se cijeli niz problema koji su se rješavali u hodu, proizvedeno je 2200 tona amonijevog sulfata, a u komercijalne svrhe 1900 tona.

5. ZAKLJUČAK

- U radu je dan pregled osnovnih podataka o karakteristikama, vrsti i procesima proizvodnje gnojiva, s posebnim osvrtom na amonijev sulfat.
- Uz odobrenje Uprave Petrokemije omogućeno je upoznavanje postrojenja NPK2 na kojem je provedena prilagodba postrojenja za proizvodnju amonijevog sulfata.
- Osnovni cilj Petrokemije je bio osposobiti postojeću opremu prostrojenja FOKI i NPK-2 za proizvodnju granuliranog amonijevog sulfata uz iskorištenje postojeće opreme *Petrokemije* kako bi se troškovi sveli na minimum.
- Stečena su saznanja o niskim ulaganjima, što je dovelo do rizičnih postupaka prilikom odabira materijala za opremu koja su pretpjela znatna oštećenja uzrokovana agresivnošću same reakcije prilikom probne proizvodnje.
- Sam cijevni reaktor za proizvodnju MAP-a ne može se primjeniti u proizvodnji amonijevog sulfata, jer se radi o agresivnoj egzotermnoj reakciji amonijaka i sumporne kiseline u odnosu na reakciju fosforne kiseline i amonijaka, tako da su se u toku probne proizvodnje provodile modifikacije reaktora.
- Uz sve probleme koji su se javljali tijekom probne proizvodnje kvaliteta amonijevog sulfata kao gnojiva je zadovoljavajuća i nalazi svoje mjesto na tržištu.

Skraćenice

AN – amonij nitrat gnojivo, *eng. Ammonium Nitrate*

ANWIL – tvrtka iz Poljske koja se bavi proizvodnjom gnojiva

AP – amonijv fosfat gnojivo, *eng. Ammonium Phosphate*

AS – amonijev sulfat, *eng. Ammonium Sulphate*

BASF – Njemačka multinacionalna kemijska kompanija

CNTH – kalcij nitrat tetrahidrat, *eng. Calcium Nitrate Tetrahydrate*

DEKA – dekarbonizirana voda

DUKI – dušična kiselina postrojenje u *Petrokemiji Kutina*

EFMA – Europsko udruženje proizvođača gnojiva, *eng. European Fertilizer Manufacturers Association*

FAO – Oganizacija za hranu i poljoprivredu, *eng. Food and Agriculture Organisation*

FOKI – fosfatna kiselina postrojenje u *Petrokemiji Kutina*

IPPC – *Integrated Pollution, Prevention and Control*

NK – nitrat kalij gnojivo

NP – nitrat fosfor gnojivo

NPK – nitrat fosfor kalij gnojivo

PTFE – politetrafluoretilen ploče, *eng. PolyTetraFluoroEthylene*

UAN – urea amonij nitrat gnojivo, *eng. urea and ammonium nitrate*

7. LITERATURA

1. Roy A.H., *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*,Volume 2, 12th edition, Springer, 2012., 959-997

2. *Production of NPK fertilizers by the mixed acid route*, 2000, EFMA, Brussells, Belgium, 7,9-13;22

3. *Production of NPK fertilizer by the nitrophosphate route*, 2000, EFMA, Brussells, Belgium, 8-9

4. Vladimir i Vesna Vukadinović, *Osnovno o gnojivima i gnojidbi*, iz knjige *Ishrana bilja* (2011.) i Vladimir Vukadinović i Blaženka Bertić, *Filozofija gnojidbe* (2013.),Osijek, 2014.

5. Gugić J., Duvančić M., Šuste M., Grgić I., Didak S., *Proizvodnja i potrošnja gnojiva u Republici Hrvatskoj*, Agroeconimia Croatica, 4(1) (2014.) 32-35

6. *Petrokemija d.d.- tvornica gnojiva, Kutina*, Kem. Ind., 60(10) (2011) 520-534

7 . https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Cntrcrtspraytow.jpg/250px-Cntrcrtspraytow.jpg (05.06.2015.)

8. http://www.jt-techart.com/images-tech-art/025-Venturi-Scrubber-w.jpg (05.06.2015.)

9. *Tehnička enciklopedija* 3 (Č-E), Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1969., 500

10. *Tehnička enciklopedija* 6 (G-K), Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1979., 136

11. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5d/Ammonium-sulfate-3D-balls.png/220px-Ammonium-sulfate-3D-balls.png (03.07.2015.)

12 . http://img.diytrade.com/cdimg/773637/6561064/0/1217834847/ammonium_sulfate.jpg (03.07.2015)

13. http://www.jiudinghk.com/i/amsul-crystal-1.jpg (03.07.2015.)

14. https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_sulfate (03.07.2015.)

15. http://www.petrokemija.hr/Portals/0/AS_LETAK.pdf (18.06.2015.)

16. *Encyclopedia of chemical technology*, 3rd edition, Volume 2, John Wiley & Sons, 1978., Kanada

17. *Part 1. The Fertilizers Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues*, Mineral fertilizer production and the environment, United Nations Published, 1996, 47-48

18. *Ammonium Sulphate*, Internation Plant Nutrition Institute, No. 12, Georgia, SAD,

19. *Emission Estimation Tehnique Manual for Ammonium Sulphate Manufacturing*: *The Plant and Process Brochure,* Incitec, 1998, Gibson Island Works, Brisbane, Queensland

20. Hoffman G., Paroli E., Van Esch J, *Crystaization of Ammonium Sulphate: State of the Art and New Developments,* GEA Messo GmbH, Duisburg, Njemačka

21.http://www.tappsa.co.za/archive2/APPW_2004/Title2004/Enhanced_forced_circulation/2004-33fig2.jpg 02.08.2015.

22. http://2.imimg.com/data2/WN/SF/IMFCP-2299162/draft-20tube-20baffel-20crystallizer-2-500x500.jpg 02.08.2015.

23.http://img.weiku.com//waterpicture/2012/7/7/6/OSLO_crystallizer_crystal_evaporator_634772388928845453_1.jpg 02.08.2015.

24. Interni materijali Petrokemije

ŽIVOTOPIS

Ja, Antonela Čović, rođena sam 14. studenog 1992. u Vinkovcima. Završila sam Osnovnu školu Mate Lovraka u Petrinji nakon čega upisujem Opću gimnaziju u Petrinji. Gimnaziju sam završila 2011. godine nakon čega upisujem preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. U rujnu 2015. godine izradila sam Završni rad na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu pod mentorstvom prof.dr.sc Ljubice Matijašević. Naslov završnog rada je *Prilagodba postrojenja NPK-2 za proizvodnju amonijevog sulfata.*