

## Sposób otrzymywania nawozowego siarczanu amonu z roztworów poabsorpcyjnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania krystalicznego nawozowego siarczanu amonu z roztworów poabsorpcyjnych uzyskiwanych w procesie odsiarczania spalin metodą amoniakalną.

Odsiarczanie spalin metodą amoniakalną, z jednoczesnym wytwarzaniem pełnowartościowego nawozu azotowego zawierającego siarkę, jest korzystną alternatywą ograniczenia emisji tlenków siarki, azotu i chlorowcowodorów do atmosfery w stosunku do metody wapiennej, w której produktem jest gips, często o jakości nie gwarantującej zastosowania na rynku i kierowany na składowiska odpadów. Produktem absorpcji składników spalin w wodzie amoniakalnej jest wieloskładnikowy i wielofazowy układ: sole amonowe – woda z zanieczyszczeniami rozpuszczalnymi i stałymi, stąd jest głównie bezpośrednio wykorzystywany do produkcji nawozów granulowanych, których składnikiem jest siarczan amonu, jak w patencie DE-3733 319.

Siarczan amonu o wyższej czystości otrzymuje się na drodze krystalizacji wyparnej z wieloskładnikowego roztworu soli amonowych powstałego w procesie absorpcji. Poza składem chemicznym, ważną cechą jakościową produktu krystalicznego jest jego uziarnienie. Zależnie od zastosowania, wytwarza się produkt drobnokrystaliczny (<0,3 mm), przeznaczony zazwyczaj do kompaktowania, produkt średniego uziarnienia w granicach 0,3-1 mm używany głównie do bezpośredniego nawożenia i produkt gruboziarnisty o wielkości ziaren 1-4 mm, stosowany do sporządzania wieloskładnikowych mieszanek nawozowych na drodze blendingu. Należy podkreślić, że klasyfikowanie produktów krystalizacji na drobno-, średnio- i grubokrystaliczne jest umowne a nie wynika z definicji.

Krystaliczny siarczan amonu jest wytwarzany jako produkt uboczny w wytwórniach kaprolaktamu, w procesie absorpcji amoniaku z gazów koksowniczych kwasem siarkowym. Mechanizm krystalizacji siarczanu amonu z roztworu po absorpcji spalin w wodzie

amoniakalnej zasadniczo różni się od kinetyki procesu wytwarzania krystalicznego siarczanu amonu z roztworów odpadowych po produkcji kaprolaktamu o stabilnej zawartości głównego składnika, natomiast mocno zanieczyszczonych substancjami organicznymi. Również otrzymywanie krystalicznego siarczanu amonu z gazów koksowniczych zawierających amoniak na drodze reakcji chemicznej z kwasem siarkowym podlega innym zależnościom kinetycznym niż proces krystalizacji z roztworów po absorpcji, charakteryzującym się zróżnicowanym składem chemicznym i jednocześnie, o bardzo zmiennym w czasie, obciążeniem krystalizatora. Stałe kinetyczne indywidualne dla każdego procesu decydują o rozkładzie wielkości ziaren produktu krystalicznego przy założonej jego wydajności.

Znane jest rozwiązanie krystalizacji siarczanu amonu z roztworów, w którym średnia wielkość produkowanego kryształu w warunkach cyklicznych zmian parametrów procesu krystalizacji jest stabilna. Zgodnie z wynalazkiem JP 2000226211 rozkład ziarnowy kryształu siarczanu amonu zmienia się nie więcej niż o 20% wartości maksymalnej w obecności jonu sulfaminianowego (0,1 do 4%) oraz jonu metalu I-III wartościowego (0,001-1%). Wymagany dodatek, do środowiska krystalizacji, kwasu sulfaminowego lub jego soli amonowej oraz soli metalu I-III wartościowego czyni metodę mało przydatną w warunkach przerobu płynów przemysłowych.

Sposób według wynalazku US8663342 odnosi się do produkcji siarczanu amonu metodą krystalizacji z zawrotem do procesu krystalizacji części ługu macierzystego zawierającego kwasy organiczne i odzyskaniem siarczanu amonu z pozostałej części ługu macierzystego przez jego całkowite wysuszenie. Proces prowadzi do uzyskania produktu o zawartości 15-21% wag. azotu całkowitego, z czego 90% wag. występuje w postaci azotu amonowego. Taka czystość nie jest wystarczająca do zakwalifikowania produktu jako nawozu, spełniającego dyrektywę nawozową UE.

W metodach opisanych w patentach: WO2009077346, WO2009095361, WO2014040858, WO2014044593 klasyfikacja ziarnowa kryształu siarczanu amonu po krystalizacji jest elementem umożliwiającym otrzymanie produktu o wymaganym składzie granulometrycznym. W metodzie według wynalazku WO2009077346 kryształ o wielkości mniejszej od założonej jest usuwany z ługu macierzystego po sedymentacji zawiesiny produktu wyprowadzanego z krystalizatora typu DTB (Draft Tube Baffle) i ługu macierzystego po wirowaniu. Metoda według wynalazku WO2009095361, wprowadza dodatkowo etap wstępny krystalizacji, w której siarczan amonu otrzymuje się przez reakcję amoniaku z kwasem siarkowym. Sposób według wynalazku WO2014040858 polega na

inicjonowaniu krystalizacji wyparnej siarczanu amonu z roztworu o stężeniu bliskim nasycenia, który doprowadzany jest do krystalizatora zawierającego zawiesinę szczepionki, to jest kryształami siarczanu amonu o średnim rozmiarze mniejszym od 1,4 mm (preferowany zakres to 0,8 – 1,2 mm). Średni rozmiar kryształu wyprowadzanego z krystalizatora wynosi, co najmniej, 1,4 mm. W dalszej kolejności, produkt poddawany jest klasyfikacji ziarnowej na frakcje: grubo- i drobnoziarnistą po czym część tej ostatniej jest zawracana jako szczepionka do krystalizatora. Wydajność krystalizacji jest zmniejszona w stosunku do przypadku stosowania roztworu nasyconego do krystalizacji, w wyniku dodatkowego obciążenia krystalizatora odparowaniem wody, koniecznego do uzyskania stanu nasycenia roztworu. Podobnie w sposobie produkcji krystalicznego siarczanu amonu według WO2014044593 klasyfikacja ziarnowa wraz z zawrotami podziarna przeprowadzana jest wielokrotnie w obrębie układu do krystalizacji, a wzrost średniego rozmiaru ziarna produktu uzyskiwany jest przez rozpuszczanie części produktu drobnoziarnistego. Wymienione metody opierają się na wielu operacjach segregacji ziarnowej kryształu, co obniża wydajność instalacji do krystalizacji, zwiększa koszty wytwarzania i w efekcie ogranicza konkurencyjność metody, a w konsekwencji, możliwość zastosowania w praktyce przemysłowej.

Celem wynalazku jest opracowanie procesu krystalizacji z roztworu po absorpcji spalin w wodzie amoniakalnej, który prowadzi do otrzymywania krystalicznego siarczanu amonu o wymaganym składzie,  $\geq 20\%$  azotu amonowego, oraz ustabilizowanym, bez konieczności stosowania operacji przesiewania produktu po suszeniu, uziarnieniu, przy zmiennej charakterystyce surowca do krystalizacji i fluktuacji jego dopływu do krystalizatora. Średnia wielkość produktu krystalizacji powinna mieścić się w zakresie 0,3 – 1,5 mm, korzystnie 0,5 – 1,2 mm.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór poabsorpcyjny po oczyszczeniu od fluoru i usunięciu kryształów poddawany jest krystalizacji poprzez kontrolowane odparowanie rozpuszczalnika, tak aby różnica temperatur pomiędzy czynnikiem grzewczym a roztworem wrzącym w krystalizatorze była mniejsza niż 30 K, a różnica temperatur pomiędzy roztworem opuszczającym podgrzewacz a roztworem wrzącym w krystalizatorze była mniejsza niż 5 K, przy czym krotność zawrotu ługów macierzystych powinna mieścić się w granicach od 1 do 10, korzystnie 5-7.

Sposób według wynalazku opisano bliżej w przykładach.

### **Przykład I**

Do krystalizatora wyparnego o pojemności roboczej 2 dm<sup>3</sup> doprowadzano w sposób ciągły 21 dm<sup>3</sup>/h roztworu siarczanu amonu nasyconego w temperaturze 55°C z domieszkami azotanu, chlorku amonu i śladową zawartością fluorku amonu. Całkowita zawartość azotu amonowego w roztworze do krystalizacji wynosiła 9,2%. Proces krystalizacji prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 114,2°C. Temperatura roztworu cyrkulującego przez zewnętrzny podgrzewacz na wlocie do krystalizatora wynosiła 116,9°C, temperatura czynnika grzewczego doprowadzanego do podgrzewacza – 140°C. W sposób półciągły co pół godziny odbierano zawiesinę produktu, część ługu macierzystego zwracano do krystalizacji, zachowując stały poziom zawiesiny w krystalizatorze. W warunkach czterokrotnego zawrotu roztworu macierzystego do krystalizacji, otrzymano produkt o zawartości 21% azotu amonowego. Średni rozmiar kryształów siarczanu amonu wynosił 1,2 mm.

### **Przykład II**

Do krystalizatora opisanego w przykładzie 1 doprowadzano w sposób ciągły 30 dm<sup>3</sup>/h roztworu nasyconego siarczanu amonu o temperaturze 55°C. Całkowite stężenie roztworu wynosiło 8,5% azotu amonowego. Proces krystalizacji prowadzono w temperaturze 91,5°C pod ciśnieniem niższym o 40% od ciśnienia atmosferycznego. Temperatura roztworu dopływającego do krystalizatora wynosiła 95°C, temperatura czynnika grzewczego – 121°C. Zawiesinę odbierano w taki sam sposób jak w podano w przykładzie 1, a zawrót ługu macierzystego był dziesięciokrotny. Średni rozmiar kryształu siarczanu amonu o zawartości 20,4% azotu amonowego wynosił 0,7 mm.

**RZECZNIK PATENTOWY**

*mgr inż. Jeremi Marszałek*  
nr wpisów 757

**Z-CIA DYREKTORA ODDZIAŁU**  
ds. technicznych i marketingu  
**PROKURENT**

*Marta Bodzek-Kochel*  
dr inż. Marta Bodzek-Kochel

**DYREKTOR ODDZIAŁU**  
**PROKURENT**

*Bożenna Pisarska*  
dr inż. Bożenna Pisarska prof. nadzw.

**Instytut Nowych Syntez Chemicznych**  
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach  
ul. Sowińskiego 11  
44-101 G L I W I C E  
REGON 000041619