

# Analiza rada cijevnog reaktora za proizvodnju amonijevog sulfata u postrojenju NPK-2

---

**Kultan, Igor**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:149:413937>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-08**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Igor Kultan

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Igor Kultan

ANALIZA RADA CIJEVNOG REAKTORA ZA PROIZVODNJU AMONIJEVOG  
SULFATA U POSTROJENJU NPK-2

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Igor Dejanović

prof. dr. sc. Nenad Bolf

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2019.

*Hvala!*

*Mom mentoru doc. dr. sc. Igoru Dejanoviću, na Vašem prenesenom znanju i korisnim savjetima kojima ste me vodili kroz ovaj rad. Veliko hvala na mentorstvu. Hvala Petrokemiji d.d. što mi je omogućila uvid u postrojenje i ustupila podatke za izradu diplomskog rada.*

*Ovaj diplomski rad posvećujem svojim roditeljima. Hvala vam na svemu što ste mi pružili tijekom mog studija. Tatjani, za mnogobrojna ohrabrenja i potporu. Hvala za sva zajednička učenja. Hvala mojim prijateljima i kolegama za svaki kolokvij i ispit koji ste proživljavali zajedno sa mnom.*

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je analiza rada cijevnog reaktora za proizvodnju amonijeva sulfata u postrojenju NPK-2 u Petrokemiji d.d. iz Kutine. U teorijskom dijelu rada dan je pregled vrsti, karakteristika te procesa proizvodnje gnojiva s naglaskom na amonijev sulfat. Uz to, opisano je djelovanje mineralnih gnojiva u primjeni te njihovo značenje u modernoj poljoprivredi. Poseban naglasak stavljen je na primjenu i djelovanje amonijeva sulfata. Cilj rada bilo je proučiti sintezu amonijeva sulfata i simulirati proces proizvodnje. Provedeno je simulacijsko istraživanje sinteze amonijeva sulfata pomoću procesnog simulatora CHEMCAD. U radu je razvijen model simulacije proizvodnje amonijeva sulfata za kapacitet proizvodnje od 15 t/h, te simulacija pročišćavanja otpadnih plinova pomoću skrubera.

Ključne riječi: *amonijev sulfat, simulacija, gnojiva, cijevni reaktor, skruberi*

## **ABSTRACT**

In this paper, an analysis of the operation of a tube reactor for the production of ammonium sulfate in the NPK-2 plant at Petrokemija d.d. from Kutina. The theoretical part of the paper gives an overview, characterization and processing of fertilizer production with emphasis on ammonium sulfate. In addition, the effect of mineral fertilizers in application and what is known in modern agriculture is described. Particular emphasis is placed on the example of the action of ammonium sulfate. The aim of the study was to study the synthesis of ammonium sulfate and to simulate the production process. A simulation study of ammonium sulfate synthesis using a CHEMCAD process simulator has been demonstrated. A simulation model for the production of ammonium sulfate was developed for a production capacity of 15 t / h, and a simulation of waste gas treatment using a scrubber.

**Keywords:** *ammonium sulfate, simulation, fertilizers, tube reactor, scrubbers*

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1 Uvod u biljna hranjiva i specifikacije gnojiva.....	2
2.2 Podjela gnojiva .....	3
2.2.1 Organska gnojiva .....	4
2.2.2. Mineralna gnojiva .....	6
2.3. Kompleksna gnojiva .....	9
2.3.1. Postupak s dušičnom kiselinom .....	9
2.3.2. Proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače .....	10
2.3.4. Granulacija u cijevnim reaktoru.....	12
2.3.4. Granulacija unutar rotirajućeg bubnja .....	13
2.4 Amonijev sulfat .....	13
2.4.1. Fizikalna i kemijska svojstva amonijeva sulfata.....	13
2.4.2. Upotreba amonijeva sulfata .....	15
2.4.3. Proizvodnja i potrošnja u svijetu i Europi .....	16
2.5. Postupci proizvodnje amonijeva sulfata .....	18
2.5.1. Proizvodnja sintetičkog amonijeva sulfata .....	20
2.5.2. Opis procesa.....	21
2.5.3 Uklanjanje otpadnih plinova .....	24
3. METODOLOGIJA .....	27
3.1 Modeliranje procesa u ChemCAD-u .....	27
3.1.2. Elektrolitski model .....	27
3.2 Materijali i pomoćni mediji.....	29
3.3 Simulacija proizvodnje amonijeva sulfata .....	30
3.3.1. Simulacija pročišćavanja otpadnih plinova .....	33
3.3.2. Analiza osjetljivosti.....	35

4. REZULTATI I RASPRAVA.....	37
4.1. Rezultati simulacije proizvodnje amonijeva sulfata .....	37
4.2. Rezultati simulacije čišćenja otpadnih plinova .....	43
5. ZAKLJUČAK.....	46
6. POPIS OZNAKA I PRILOZI.....	47
7. LITERATURA .....	49
8. ŽIVOTOPIS.....	52



## 1. UVOD

Moderna poljoprivredna proizvodnja u suvremenom svijetu nezamisliva je bez prihrane biljaka gnojidbom. Gnojidba se može provoditi organskim ili mineralnim gnojivima, ali mineralna gnojiva od sredine 20. stoljeća prevladavaju u upotrebi. Bez adekvatne gnojidbe nema visokih i stabilnih prinosa, potrebne kakvoće proizvoda niti profitabilnosti [1]. Određivanje doze gnojiva, vrste, vremena primjene te načina gnojidbe mora se temeljiti na znanstveno-stručnim spoznajama o raspoloživosti i odnosima hranjiva u tlu, fiziološkim potrebama biljke, ekonomičnosti proizvodnje te intenzitetu i smjeru utjecaja pojedinih čimbenika [1].

Amonijev sulfat anorganska je sol brojnih mogućnosti primjene. Najčešće se koristi kao mineralno gnojivo za prihranu bilja, ali koristi se i u procesima pročišćavanja vode te farmaceutskoj, biokemijskoj te industriji mliječnih proizvoda [2]. Amonijev sulfat je jednostavno dušično mineralno gnojivo koje dolazi u obliku granula sa sadržajem od 21% dušika te 24% sumpora, a značajna proizvodnja amonijeva sulfata započinje nakon razvoja tehnologije za komercijalnu proizvodnju amonijaka. Prednosti primjene amonijeva sulfata kao gnojiva su niska higroskopsnost, dobra fizikalna svojstva, kemijska stabilnost te velika učinkovitost u primjeni za prihranu tla.

Proizvodnja amonijeva sulfata može se odvijati na nekoliko načina, ali danas je najzastupljeniji izravno sintezom amonijaka i sumporne kiseline. Kemijska sinteza amonijeva sulfata vrlo je jednostavna i rezultat je intenzivne egzotermne reakcije neutralizacije sumporne kiseline i amonijaka [3].

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Uvod u biljna hranjiva i specifikacije gnojiva

Gnojivo je materijal koji osigurava jedan ili više kemijskih elemenata potrebnih za pravilan rast i razvoj biljaka. Najvažnija gnojiva su mineralna ili kemijska gnojiva, također postoje stajska gnojiva te biljni ostatci koji spadaju pod organska gnojiva. Mineralna gnojiva proizvedena su industrijskim procesima sa specifičnom svrhom. Gnojiva su ključna u današnjem poljoprivrednom sustavu kako bi se nadomjestili elementi koji su iscrpljeni iz tla dugogodišnjim iskorištavanjem [4]. Danas se mineralna gnojiva smatraju biljnom hranom što je posve pogrešno jer biljke procesom fotosinteze tvore hranu, odnosno energijom bogate šećere, a njihovom transformacijom i druge tvari potrebne za rast i razvoj biljke. Analogijom s ljudskim metabolizmom gnojiva možemo smatrati multivitaminskim dodatkom biljnoj hrani. Odnosno biljka koja nema dovoljno hranjivih tvari može preživjeti, ali kakvoća i visina prinosa neće biti zadovoljavajuća [1]. Biljkama je za rast i razvoj potrebno 17 biogenih elemenata koja nazivamo biljnim hranjivima. U najvećoj količini biljke trebaju ugljik i kisik koje usvajaju lišćem u procesu fotosinteze kao ugljični dioksid. Vodik dobivaju iz vode, a preostalih 14 elemenata biljke uglavnom usvajaju u mineralnoj formi iz tla. Prva tri mineralna elementa koje biljke trebaju u većim količinama su dušik (N), fosfor (P) i kalij (K), zbog svoje važnosti u ishrani biljaka nazivaju se glavnim elementima ishrane. Tih elemenata u tlu nema u dovoljno za visok i kvalitetan prinos u formi koje biljke mogu lako usvajati, dodaju se gnojidbom. U tablici 2.1. prikazani su biogeni elementi i njihovi raspoloživi oblici koje biljke mogu koristiti [5]. Kompleksnim gnojivima se nazivaju mineralna gnojiva koja imaju sva tri glavna elementa ishrane, a omjer koncentracije dušika, fosfora i kalija se naziva formulacija NPK gnojiva. Mineralna gnojiva dolaze u mnogo različitih oblika te svako ima svoje prednosti i mane. Prilikom primjene mineralnih gnojiva bitno se pridržavati tehnoloških uputa primjene. Previše kao i premalo gnojiva nije dobro za biljke, a posve je pogrešno mišljenje da ako malo gnojiva daje dobar učinak, onda veća količina još bolja, zbog toga je vrlo korisno imati analizu tla te gnojdbenu preporuku. Pretjerana količina gnojiva često sadrži puno više hranjiva od biljnih potreba, ali i njihovih mogućnosti usvajanja. Dio suvišnih hranjivih tvari prijeći će vremenom u manje raspoložive oblike, a previše usvojenih hranjivih tvari može uzrokovati oštećenja korijena i/ili lista. Uz to suvišna, posebno vodotopiva hranjiva isprat će se do razine podzemne vode te načiniti štetu okolišu [1].

Tablica 2.1. Biogeni elementi potrebni biljkama za razvoj te dostupni oblici.

Element	Raspoloživi oblik	Kategorija
Ugljik	CO <sub>2</sub>	Organski elementi koje biljke usvajaju iz zraka, vode i hranjivih tvari tla.
Vodik	H <sub>2</sub> O	
Kisik	O <sub>2</sub>	
Dušik	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Primarni makroelementi potrebni biljkama u većim količinama.
Fosfor	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Kalij	K <sup>+</sup>	
Kalcij	Ca <sup>2+</sup>	Sekundarni makroelementi potrebni biljkama u manjim količinama.
Magnezij	Mg <sup>2+</sup>	
Sumpor	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Bor	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Mikroelementi potrebni biljkama u malim količinama.
Klor	Cl <sup>-</sup>	
Bakar	Cu <sup>2+</sup>	
Željezo	Fe <sup>2+</sup> ; Fe <sup>3+</sup>	
Mangan	Mn <sup>2+</sup>	
Molibden	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Zink	Zn <sup>2+</sup>	
Nikal	Ni <sup>2+</sup>	

## 2.2 Podjela gnojiva

Danas postoji velik broj gnojiva, a ona se najčešće dijele prema podrijetlu, sastavu, vremenu unošenja, vrsti hranjivog elementa, agregatnom stanju i načinu djelovanja [6].

### Prema podrijetlu:

- **mineralna gnojiva** – najvećim dijelom su mineralne soli
- **organska gnojiva** – hranjiva su pretežno u organskom obliku i najčešće su prirodnog podrijetla (kompost, slama...)
- **organomineralna gnojiva** – smjesa organskih i mineralnih
- **bakterijska gnojiva** – sadrže bakterije koje transformiraju nepristupačne oblike hraniva u pristupačne

### **Prema vrsti hranjivog elementa:**

- dušična, fosforna, magnezijeva, borova, kalijeva, manganova, kalcijeva, cinkova, molibdenova, itd.

### **Prema vremenu unošenja:**

- **osnovna** – unose se pod brazdu
- **startna** – unose se neposredno prije ili za vrijeme sjetve
- **gnojiva za prihranu** – dodaju se tijekom vegetacije

### **Prema sastavu:**

- **pojedinačna** - sadrže jedan biogeni element
- **miješana** – fizička smjesa pojedinačnih gnojiva
- **kompleksna** – proizvod su kemijskih reakcija s dva i više biogenih elemenata

### **Prema agregatnom stanju:**

- **kruta** – granulirana, praškasta, peletirana
- **tekuća** – otopine i suspenzije gnojiva
- **plinovita** – pri atmosferskom tlaku su u plinovitom agregatnom stanju

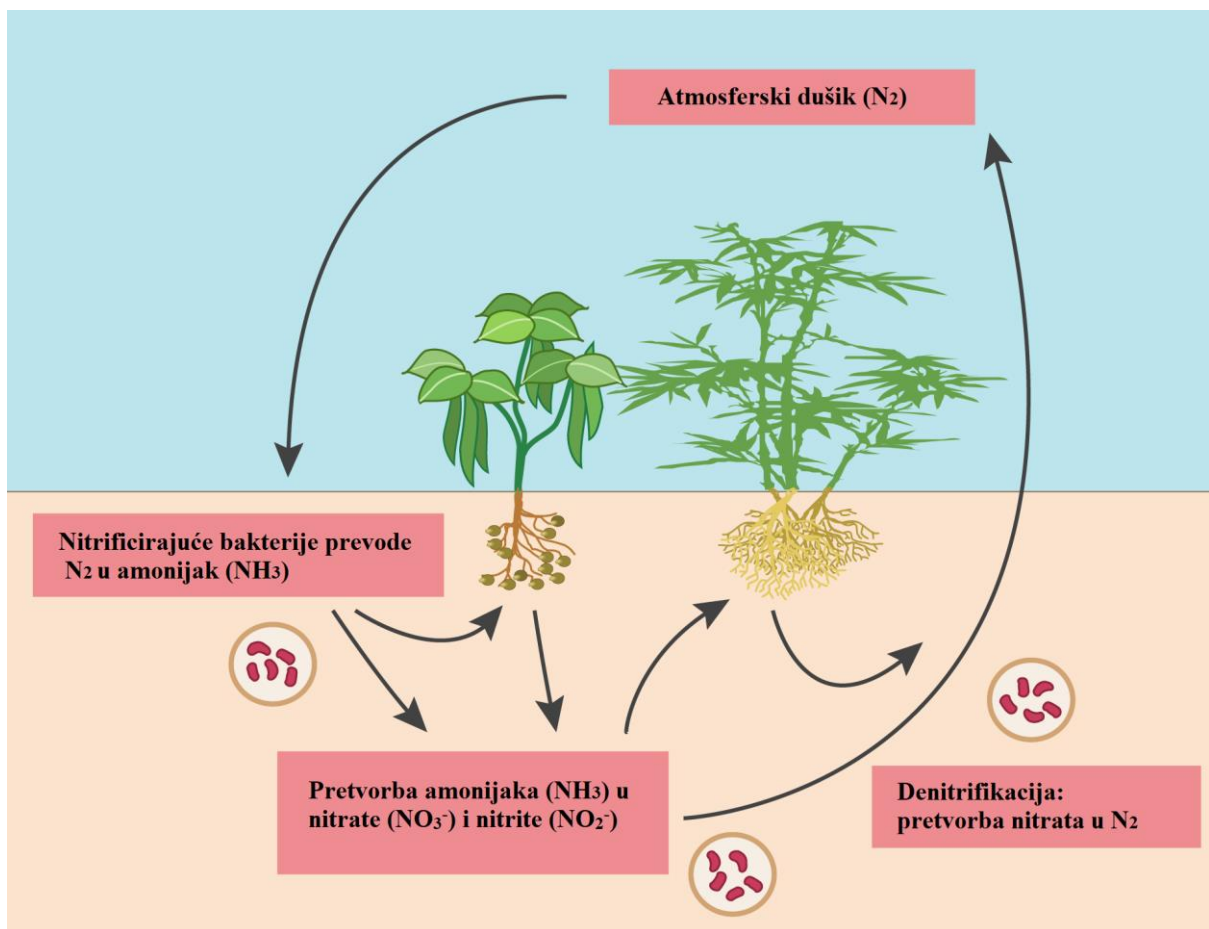
### **Prema načinu djelovanja:**

- **direktna gnojiva** – brzo se hidroliziraju do oblika koje biljke mogu apsorbirati
- **indirektna gnojiva** – sadrže biogene elemente, ali u obliku koji biljke ne mogu odmah usvojiti (humus, vapno), njihov utjecaj je dugoročan [6].

#### **2.2.1 Organska gnojiva**

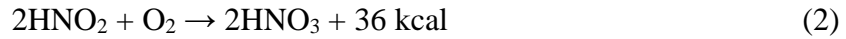
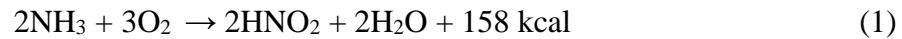
Organska gnojiva ili prirodna gnojiva su, po definiciji, svaki materijal čije podrijetlo je u potpunosti ili djelomično stvoreno od bića [7]. Sastoje se od hranjivih elemenata organskog podrijetla kao što su stajski gnoj, biljni i životinjski ostatci. Trenutno glavni izvori za organska gnojiva su treset, biljni i životinjski ostatci te komunalni otpad [8]. Na području Europe, Azije i Kine u prošlosti kao organsko gnojivo koristio se ljudski i životinjski otpad (fekalije). Uz to u Americi Indijanci su koristili mrtvu ribu za povećanje plodnosti tla na poljima. Najpoznatije organsko gnojivo je guano ili gvano odnosno zemljasta masa koja nastaje raspadanjem izmeta i lešina uginulih morskih ptica u dodiru sa zrakom i bez kontakta s vodom. Njegova najveća nalazišta su obale Južne Amerike, posebice Čilea i Perua. [9]. Razlog iz kojeg su se koristile

gore navedene tvari za gnojidbu je bio taj što su bogate dušikom koji je bazni element organskih i mineralnih gnojiva. Dušik iz atmosfere je dostupan samo biljkama koje sadrže nitrificirajuće (*Rhizobium leguminosarum*) bakterije (djetelina, grah i grašak), dok ostale biljke ga mogu koristiti samo u obliku ( $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{NH}_4^+$ ) iona otopljenih u tlu. Do sredine 20. stoljeća dušik se u tlu kontrolirao primjenom plodoreda, odnosno biljke koje sadrže nitrificirajuće bakterije su ga prevodile iz zraka u tlo te je dušik iduće godine bio dostupan biljkama namijenjenim za uzgoj (kukuruz, pšenica, riža). Proces kruženja dušika u tlu prikazan je na slici 2.1.



Slika 2.1. Proces kruženja dušika u tlu [10].

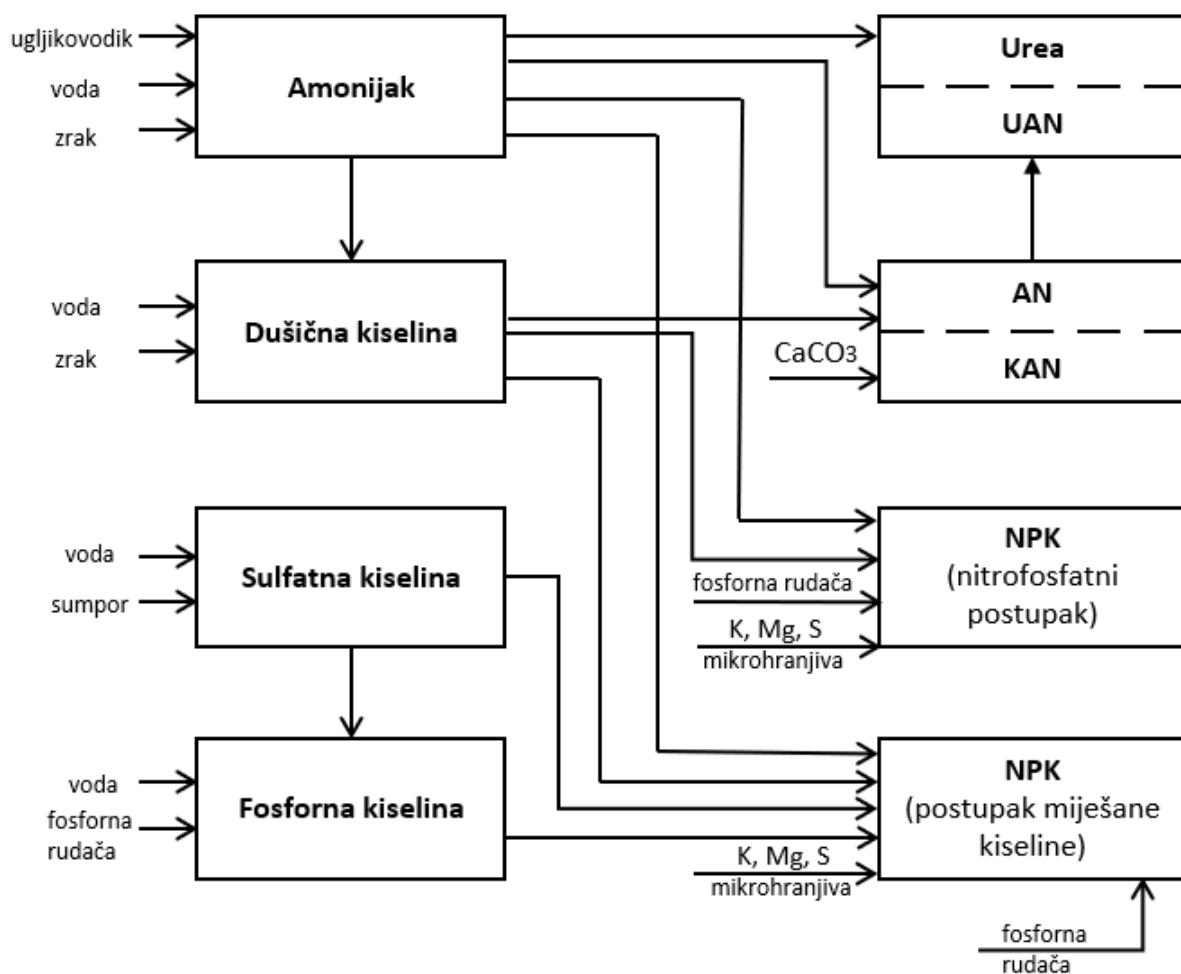
Kao što je prikazano na slici 2.1 dušične ili nitrogene bakterije koje žive u tlu te stvaraju simbiozu s mahunarkama mogu prevoditi atmosferski dušik ( $\text{N}_2$ ) u amonijak ( $\text{NH}_3$ ). U tlu postoje i bakterije koje razgrađuju različite dušične spojeve i tako oslobađaju potrebnu energiju za životne procese. Procesom nitrifikacije oksidiraju amonijak iz tla u 2 faze. Prvo nitritne bakterije (*Nitrosomonas*) oksidiraju amonijak u dušikastu kiselinu (1). Nakon toga nitrate bakterije (*Nitrobacter*) dušikastu kiselinu oksidiraju u dušičnu kiselinu (2).



Ukoliko u tlu nedostaje kisika, događa se nepoželjan proces denitrifikacije kojim se nitratni i nitritni dušik prevodi pomoću denitrificirajućih (*Bacterium denitrificans*) bakterija u molekularni dušik ili dušične okside nedostupne biljkama za korištenje [11].

### 2.2.2. Mineralna gnojiva

Mineralna gnojiva su soli dobivene preradom prirodnih materijala i proizvoda koji sadrže elemente neophodne za rast i razvoj biljaka, te za postizanje visokih i stabilnih prinosa. Osnovna svojstva mineralnih gnojiva su: koncentracija hranjiva (aktivne tvari, može sadržavati jedan ili više hranjivih elemenata, čiji sadržaj i omjer može biti različit ovisno o vrsti tla i lokaciji na kojoj se primjenjuje), granulacija (važna ujednačenost zbog ravnomjernog raspodjeljivanja), higroskopnost (sprječavanje sljepljivanja granula), fiziološka reakcija gnojiva (ovisi o elementu iz gnojiva koji ostaje u tlu; mogu biti kisela, neutralna te alkilna) te topivosti gnojiva (vrlo značajna zbog brzine djelovanja te usvajanja hranjivih elemenata) [12]. Kriterij po kojem se ocjenjuje vrijednost gnojiva je utjecaj na promjenu plodnosti tla preko kemijskih, fizikalnih ili bioloških promjena. Zbog primjene u velikim količinama dugogodišnja primjena mineralnih gnojiva utječe trajno na zakiseljenost ili alkalnost tla [13]. Mineralna gnojiva se mogu proizvesti fizikalnim i kemijskim postupcima. Danas oko 90% svjetske proizvodnje mineralnih gnojiva su dušična gnojiva nastala iz amonijaka. Sintaza amonijaka iz prirodnog plina prikazana je na slici 2.11 [14]. U skladu s primjenom najbolje dostupnih tehnika (BAT) za povećanje djelotvornosti procesa te preporuke za postizanje zakonskih graničnih emisija onečišćujućih tvari europsko udruženje proizvođača gnojiva (EFMA) izdalo je seriju knjižica s preporukama za postizanje istih [15]. Na slici 2.2 prikazani su potrebni reaktanti za proizvodnju danas najčešće upotrebljivanih gnojiva.



Slika 2.2. Procesi proizvodnje gnojiva [16].

### 2.2.2.1. Dušična gnojiva

Najšire korištena gnojiva i u odnosu prema fosforim i kalijским gnojivima imaju izražen *prinosotvorni* učinak. Upotreba dušičnih gnojiva znatno povisuje urod poljoprivrednih biljaka. Na proizvodnju dušičnih gnojiva godišnje se troši 2% svjetske potrošnje prirodnog plina [1]. Kao dušična gnojiva koriste se amonijski, nitratni, amidni i drugi organski i mineralni spojevi. Oblik dušika koji biljke dobivaju također je značajan, ali u tlu uz povoljne uvjete mikrobiološkom aktivnošću mineralni oblici dušika prelaze jedan u drugi. Odnosno nitrificirajuće bakterije za nekoliko dana prevode amonijski dušik u nitratni. (Slika 2.1.) Kod dušika u obliku amida prvo se pod utjecajem mikroorganizama i vlage u tlo amid hidrolizira do amonijskog dušika. Zbog brze transformacije dušika u tlu dolazi do njegovog ispiranja stoga se gnojidba dušičnim gnojivima provodi nekoliko puta što poskupljuje primjenu. Upravo iz tog razloga nastoji se pronaći dušično gnojivo s produženim djelovanjem kako bi ga biljke mogle

iskorištavati duž cijelog vegetacijskog razdoblja [17]. Najčešće upotrebljavana dušična gnojiva su: amonijev sulfat (AS), amonijev nitrat (AN), vapnenasto amonijev nitrat (KAN), natrijev nitrat (čilska salitra), kalcijev nitrat (norveška salitra), amonijev klorid, te urea koja je najkoncentriranije kruto dušično gnojivo s 46% dušika.

#### 2.2.2.2. Fosforna gnojiva

Fosfor je poslije dušika drugi glavni element ishrane biljaka. Dostupnost fosfora iz gnojiva biljkama ovisi o kemijskom obliku, odnosno topljivosti fosfata u vodenoj fazi tla. Zbog kemijskog vezivanja i vrlo slabe pokretljivosti u tlu te niske učinkovitosti fosforna gnojiva se rabe za osnovnu gnojidbu, dok se pri prihrani biljaka koristi u obliku kompleksnog gnojiva. Fosforna gnojiva se u pravilu ne primjenjuju po površini tla, jer će u istoj vegetacijskog godini iskoristiti vrlo mali dio dostupnog fosfora. Iz tog razloga suvremene tendencije u proizvodnji fosfornih gnojiva idu u smjeru da se postigne što veća koncentracija aktivne tvari. Za proizvodnju fosfornih gnojiva se kao sirovine koriste apatiti i fosforiti [1]. Proizvodnja fosfornih gnojiva se sastoji u prevođenju netopljivih oblika u biljci pristupačne oblike fosfora. Kemijska prerada sirovine izvodi se na tri osnovna načina:

- elektrokemijsko dobivanje elementarnog fosfora i njegova prerada u soli
- razlaganje sirovih fosfata jakim mineralnim kiselinama
- termička prerada sirovih fosfata ili drugih ruda koje sadrže dovoljno fosfora

Prema kemijskom obliku fosforne komponente gnojiva dijele se na: mljevene sirove fosfate, primarne kalcijeve fosfate (kalcijevi dihidrogensulfati), sekundarne kalcijeve fosfate (kalcijevi hidrogensulfati), te topljene i termofosfate [18].

#### 2.2.2.3. Kalijeva gnojiva

Kalij je uz dušik i fosfor treći glavni element ishrane biljaka. Proizvodnja 90% kalijevih gnojiva dobiva se oplemenjivanjem sirovih kalijevih soli iz prirodnih nalazišta [1]. To su vodotopiva gnojiva, ali kalijev ion se u tlu veže na adsorpcijski kompleks te djeluje produženo. Kalijeva gnojiva dijele se na sirove kalijeve soli (silvin (KCl), silvinit (KCl x NaCl) itd.), koncentrirana kalijeva gnojiva (dobivaju se preradom sirovih soli) te na smjese sirovih i koncentriranih kalijevih gnojiva. Prerada sirovih kalijevih soli u koncentrirana gnojiva izvodi se otapanjem u vodi te frakcijskom kristalizacijom. Frakcijska kristalizacija je moguća zbog različitih temperaturnih koeficijenata topljivosti pojedinih komponenti. Najčešće korištena kalijeva gnojiva su: kalijev klorid i kalijev sulfat [18].



## 2.3. Kompleksna gnojiva

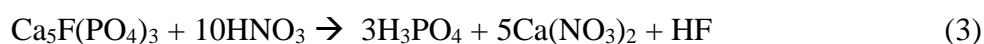
U skupinu kompleksnih mineralnih gnojiva ulaze pojedinačna gnojiva ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) čiji anion i kation sudjeluju u ishrani biljaka, te kompozicije različitih soli koje sadrže dva ili tri osnovna hranjiva elementa (NP, NK, PK i NPK). U pravilu složena mineralna gnojiva dobivaju se reakcijom nitratne, fosfatne ili sulfatne kiseline s amonijakom, prirodnim fosfatima, kalijevim ili amonijevim solima [1]. Primjena kompleksnih mineralnih gnojiva je najčešće u obliku granula homogenog sastava. Sadržaj kompleksnih gnojiva izražava se kao maseni omjer N :  $\text{P}_2\text{O}_5$  :  $\text{K}_2\text{O}$  pri čemu se omjer naziva formulacija gnojiva, a ukupan sadržaj aktivne tvari koncentracija mineralnog gnojiva. NPK gnojiva imaju brojne prednosti u odnosu na ostala mineralna gnojiva, a one su: lakše skladištenje i transport, topljivost fosfora u vodi, dušika u amonijevom obliku, a kalija u obliku kalijevog klorida [14].

Proizvodnja NPK gnojiva odvija se na dva načina:

- postupak dušičnom kiselinom
- postupak miješane kiseline

### 2.3.1. Postupak s dušičnom kiselinom

Proizvodnja NPK gnojiva pomoću postupka s dušičnom kiselinom započinje otapanjem fosfatne rudače u dušičnoj kiselini prema reakciji (3):

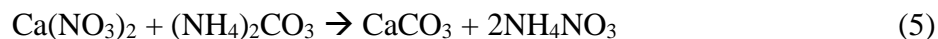


Smjesa produkata sadrži previše kalcijevih iona što onemogućuje nastajanje  $\text{P}_2\text{O}_5$ , a hlađenjem kristala nastaje kalcij nitrat tetrahidrat (CNTH) prema reakciji (4):

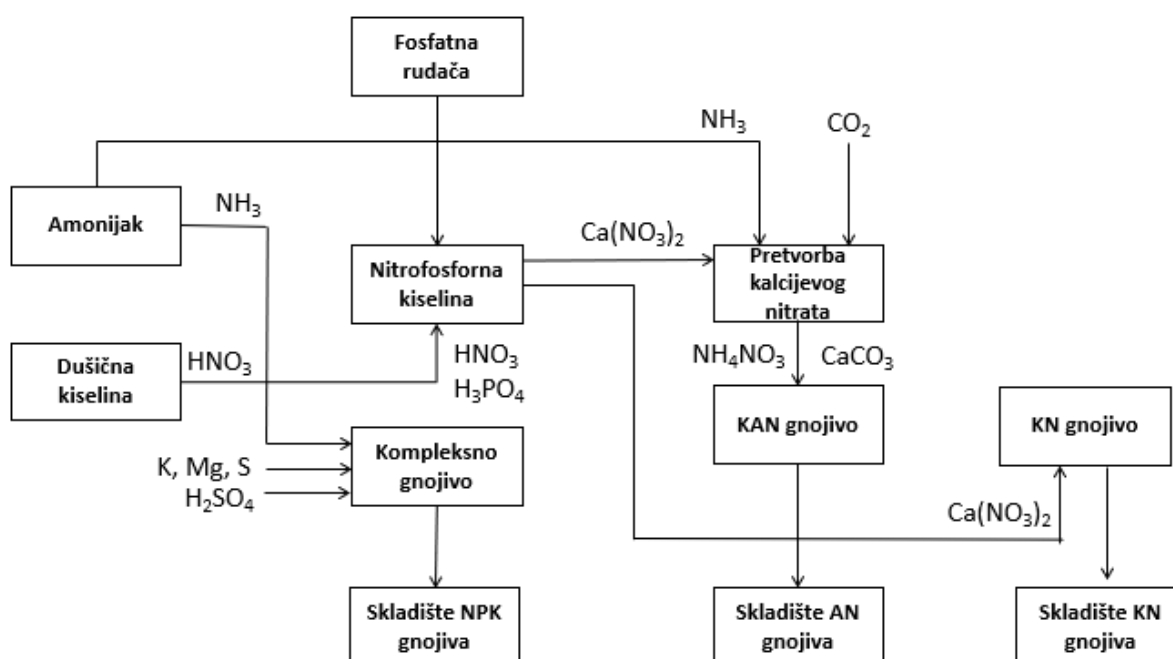


Nakon toga se otopina fosforne kiseline odvaja filtracijom iz CNTH kristala, zanemarujući kalcijev nitrat i nitratnu kiselinu. Amonijakom se provodi neutralizacija nitrofosforne kiseline, te se pomiješa s kalijevom soli, sumporom ili mikrohranjivima i pretvara se u granulirani oblik u rotirajućem bubnju – granulatoru s fluidiziranim slojem za dobivanje čvrstog oblika gnojiva.

Kristalima kalcijevog nitrata otopljenima u otopini amonijeva nitrata dodaje se otopina amonijeva karbonata prema reakciji (5):



Otopina se filtrira, a kristali kalcijevog karbonata koriste se u proizvodnji granuliranog KAN-a (kalcij – amonij – nitrat). Na slici 2.3 prikazana je blok shema postupka proizvodnje NPK gnojiva postupkom s dušičnom kiselinom [16].

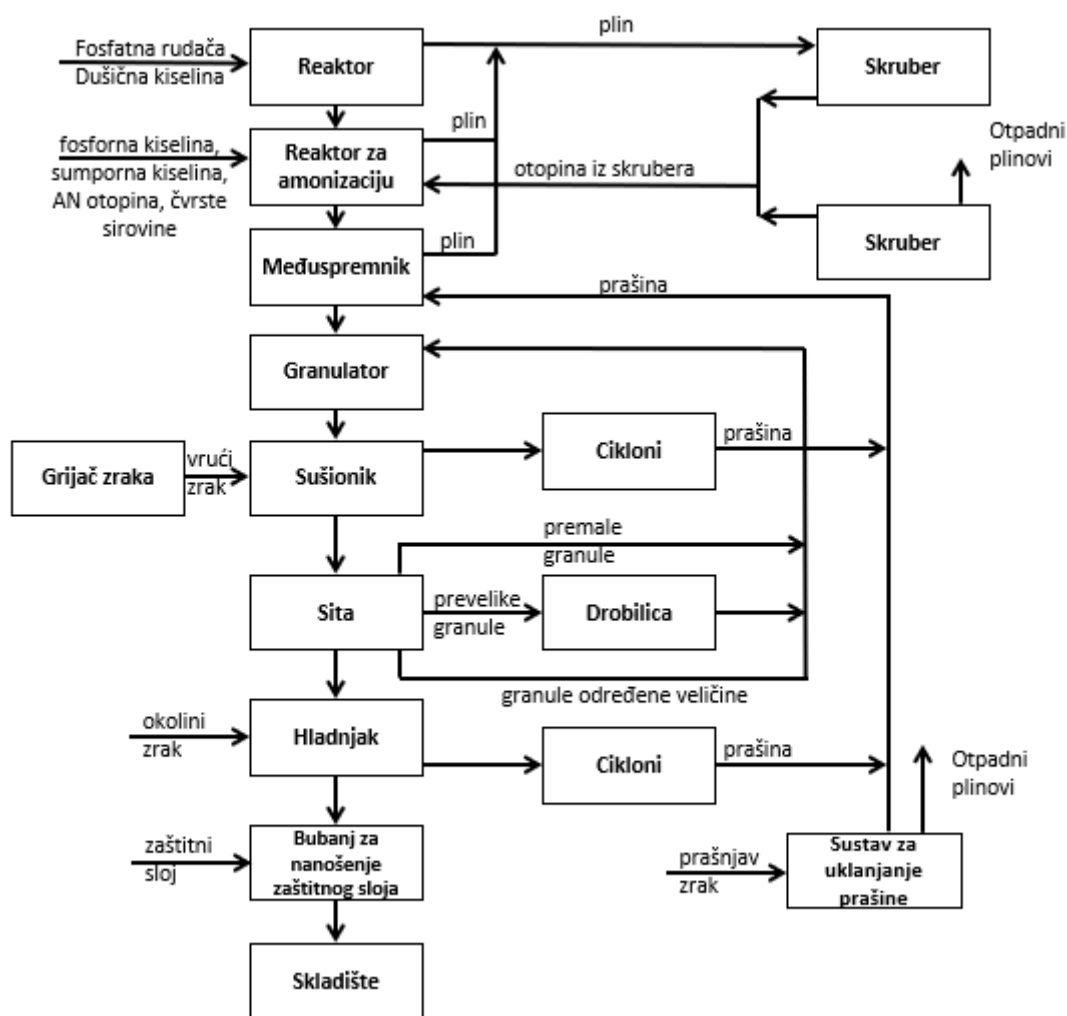


Slika 2.3. Postupak proizvodnje NPK pomoću postupka dušične kiseline [16].

### 2.3.2. Proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače

Drugi najčešće korišten način za proizvodnju NPK gnojiva je proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače. Postupak započinje raspadom fosfatne rudače djelovanjem dušične kiseline pri čemu nastaje fosforna kiselina i kalcijev nitrat. Dušikovi oksidi nastali tokom procesa raspada odvođeni se na skruber. Nakon procesa raspada dodaju se otopine fosforne, sumporne i dušične kiseline (miješane kiseline) te amonijev nitrat. Na zakiseljenu suspenziju djeluje se plinovitim amonijakom, a nakon neutralizacije dodaju se superfosfati, amonijev sulfat i komponente koje sadrže kalij i magnezij. Ovi reaktanti se mogu dodati i prije neutralizacije amonijakom jer suspenzija mora imati pH između 5 i 6 kako bi se spriječio nastanak vodikovog klorida [15]. Na slici 2.4 prikazana je blok shema procesa miješane

kiseline s raspadom fosforne rudače. Proces proizvodnje obuhvaća granulaciju, sušenje, prosijavanje, hlađenje te premazivanje zaštitnim slojem. Nakon granulacije u granulatoru, provodi se sušenje u sušioniku, hlađenje granula u hladnjaku s fluidiziranim slojem ili rashladnom bubnju. Završni korak u proizvodnji je nanošenje zaštitnog sloja. Uklanjanje otpadnih plinova odvija se u skruberima s raspršivanjem [15]. Plinovi iz sušionika prolaze kroz ciklone prije ulaska 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 pomoću vrećastih filtera prije otpuštanja u atmosferu [19].

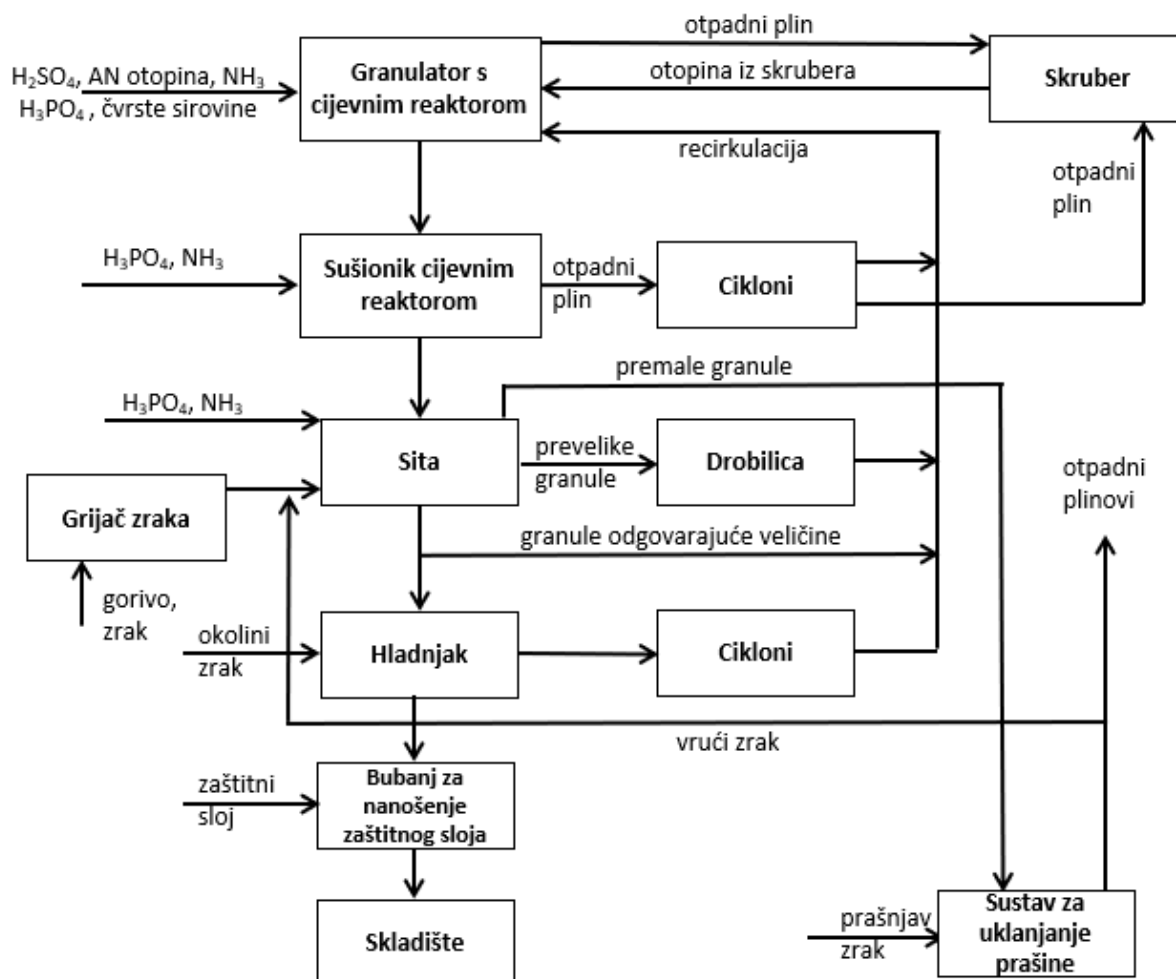


Slika 2.4. Proces miješane kiseline s raspadom fosfatne rudače [16].

Prilikom proizvodnje mineralnih gnojiva granulacija je bitan korak ključan za dobivanje homogenih krutih čestica koje utječu na kvalitetu samog gnojiva. Proizvodnja NPK gnojiva može se odvijati u na dva načina:

### 2.3.4. Granulacija u cijevnim reaktoru

Ovaj način granulacije obuhvaća rad s jednim ili dva cijevna reaktora, gdje je jedan unutar granulatora, dok je drugi u sušioniku. Blok shema procesa prikazana je na slici 2.5. Fosforna kiselina neutralizira se u cijevnom reaktoru s tekućim amonijakom, dok se kalijev klorid, kalijev sulfat i mikrohranjiva dodaju u granulatoru. Cijevni reaktor smješten je unutar granulatora te se u njega izravno dodaju fosforna kiselina, amonijak, sumporna kiselina te reciklirana skruber otopina. Nastaje MAP (monoamonij fosfat) koji sadrži fine čestice koje prolaze kroz ciklon i sita te se vraćaju u granulacijski bubanj. Granule iz granulatora se suše vrućim zrakom, te se zbog različitih veličina usitnjavaju u drobilici. Granule zadovoljavajuće veličine se hlade u rashladnom bubnju, a u zadnjem koraku se prekrivaju zaštitnim slojem. Otpadni plinovi iz granulatora i sušionika se odvođuju u ciklone, a nakon toga u skruber s recirkulacijom amonijeva fosfata.



Slika 2.5. Proizvodnja NPK pomoću granulacije u cijevnom reaktoru [19].

### 2.3.4. Granulacija unutar rotirajućeg bubnja

Ovo je postupak koji se sastoji od klasične granulacije, a koristi sirove čvrste materijale. Sirovine za proizvodnju NPK, kalijev klorid, kalijev sulfat, amonij fosfat dovode se granulator. Otopina amonijeva nitrata raspršuje se unutar granulatora. Nastale granule se suše u sušioniku, a ostatak procesa je isti kao i kod granulacije u cijevnom reaktoru [15].

## 2.4 Amonijev sulfat

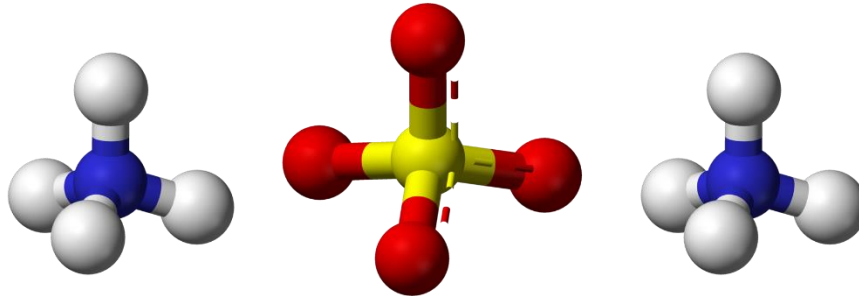
Amonijev sulfat kemijske formule:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , je anorganska sol brojnih mogućnosti primjene. Najčešće se koristi kao mineralno gnojivo za prihranu tla ili u procesu pročišćavanja vode. Uz to koristi se i farmaceutskoj i biokemijskoj industriji, te u industriji mliječnih proizvoda kao komponenta za proizvodnju tijesta, također može se naći kao sastojak u sredstvima za gašenje požara i za zaštitu od plamena [2]. Mineralno gnojivo amonijeva sulfata za prihranu tla dolazi u obliku granula obično sa sadržajem od 21% dušika te 24% sumpora. Proizvodnja amonijeva sulfata provodi se preko 150 godina, a postaje popularna početkom 20. stoljeća nakon omogućavanja komercijalne proizvodnje amonijaka u većim količinama [20]. Danas se amonijev sulfat rjeđe koristi zbog intenzivnije primjene mineralnih gnojiva s većim sadržajem dušika (urea, amonijev nitrat te njihove kombinacije), a izvor sumpora biljkama postaju sumporovi oksidi nastali onečišćenjem zraka [3]. Kemijska sinteza amonijeva sulfata vrlo je jednostavna reakcija i rezultat je egzotermne reakcije sumporne kiseline i amonijaka prikazana je jednadžbom broj 6.



### 2.4.1. Fizikalna i kemijska svojstva amonijeva sulfata

Amonijev sulfat je kao gnojivo pogodno za primjenu u raznim poljoprivrednim kulturama zbog dobre topljivosti, a pH mu se kreće od 5-6 što govori o tome da je pogodan za korištenje na alkalnim tlima. Pri kristalizaciji amonijev sulfat tvori bezbojne rompske-bipiramidalne kristale. Zagrijavanjem otpušta amonijak te se ispod temperature taljenja pretvara u amonijhidrogensulfat. Na 100 grama vode otapa se 70,6 grama soli na 0°C, a pri

100°C otapa se 103,8 grama. Na slici 2.6 prikazan je 3D model molekule amonijeva sulfata, na slici 2.7 granule, a na slici 2.8 kristali. U tablici 2.2 prikazana su svojstva amonijeva sulfata.



Slika 2.6. 3D model amonijeva sulfata [21].



Slika 2.7. Granule amonijeva sulfata [22].



Slika 2.8. Kristali amonijeva sulfata [23].

Tablica 2.2. Fizikalna i kemijska svojstva amonijeva sulfata [24].

<b>Kemijska formula</b>	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
<b>Molekularna masa</b>	132,14 g/mol
<b>Izgled</b>	Čvrsta tvar pri 20 °C i 1013 hPa: ortorombni kristali ili granule
<b>Veličina</b>	0,1 -5,0 mm
<b>Boja</b>	bijela
<b>Miris</b>	Bez mirisa.
<b>pH</b>	5-6
<b>Talište/ledište</b>	> 280 °C pri 1013 hPa.
<b>Zapaljivost</b>	Nije zapaljivo.
<b>Tlak pare</b>	$4,05 \times 10^{-9}$ hPa pri 25 °C.
<b>Relativna gustoća</b>	1,77 g/cm <sup>3</sup> pri 25 °C.
<b>Topljivost</b>	767 g/l pri 25 °C.
<b>Dušik</b>	20 % +/- 0,3
<b>Sumpor</b>	24 %
<b>Vlaga</b>	2 %

#### 2.4.2. Upotreba amonijeva sulfata

Amonijev sulfat se proizvodi preko 150 godina te je u prošlosti bio najzastupljenije dušično gnojivo, ali danas se koristi u relativno malom postotku zbog velikog porasta potrošnje uree i amonijeva nitrata. Glavna prednost amonijeva sulfata kao gnojiva je niska higroskopnost, dobra fizikalna svojstva, kemijska stabilnost te velika učinkovitost u primjeni za prihranu tla. Najveći nedostatak amonijeva sulfata je nizak sadržaj dušika (21 %) što uzrokuje povećanje troškova kod pakiranja, skladištenja i transporta. Kao rezultat niskog sadržaja dušika troškovi korištenja amonijeva sulfata su veći u usporedbi s ureom ili amonijevim nitratom [2]. Osnovni postupak za dobivanje amonijeva sulfata je reakcija sumporne kiseline i zagrijanog amonijaka, a veličina kristala određuje se kontrolom reakcijskih uvjeta. Nakon dosega željene veličine kristala oni se suše i prosijavaju. Amonijev sulfat se može primjenjivati kao topljiv kristal ili otopina. Kao kristal koristi se za prihranu bilja, a kao otopina se dodaje u herbicide kako bi se poboljšao rast bilja [2]. Također, amonijev sulfat se može primjenjivati u granulama samostalno ili kao sastojak miješanih gnojiva. U obliku granula sadrži 20 % dušika te 24 % sumpora. Primarno se koristi za ishranu uljarica (uljana

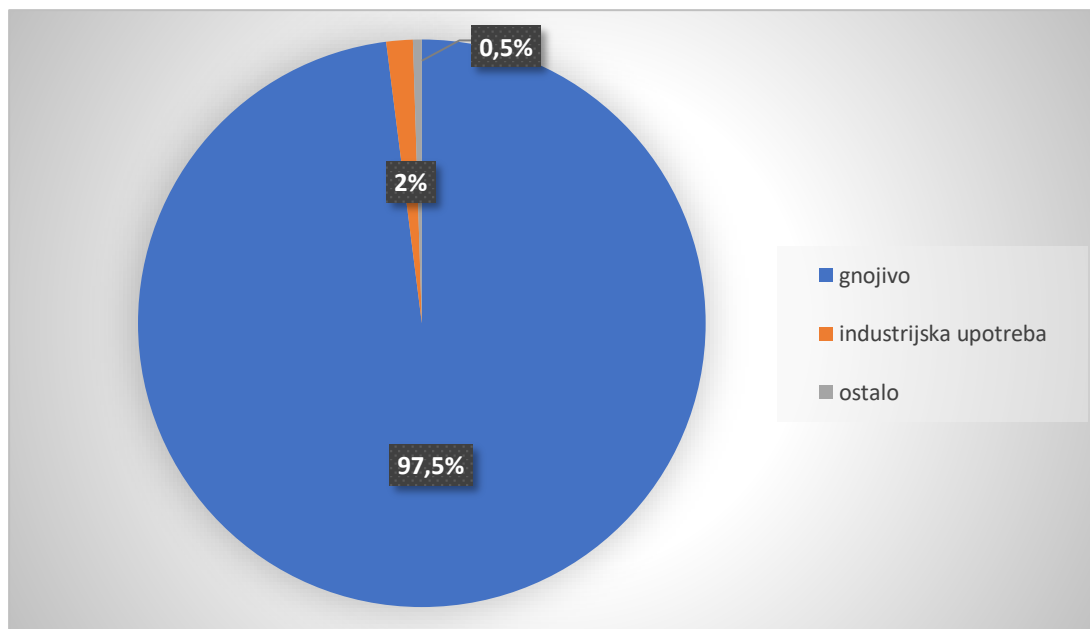
repica i suncokret), leguminoza (soja, grah, grašak) te povrća. Sumpor iz gnojiva povećava otpornost biljke na sušu, povećava sadržaj ulja i proteina u biljci, a posebno veliku ulogu ima u ishrani vinove loze, duhana te hrena. Amonijev sulfat ima najveću primjenu na alkilnim i slabo alkilnim tlima gdje povećava dostupnost i pohranu fosfora. Fosfor se u tlu nalazi u obliku teško topivih kalcijevih fosfata i uz pomoć sumpora povećava se njegova dostupnost biljkama. Uz to sumpor iz amonijeva sulfata pomaže pri oslobađanju mikroelemenata (B, Zn, Fe i Mn) iz tla te tako pomaže biljkama u rastu i razvoju. Amonijev sulfat kao gnojivo je otporno na ispiranje, isparavanje te denitrifikaciju. Amonijski dušik iz gnojiva se veže u tlu te smanjuje ispiranje gnojiva što je pogotovo važno, ako se primjenjuje u područjima s velikom godišnjom količinom padalina. Biljke za prehranu koriste više amonijskog dušika nego sulfatnih iona koji zaostaju u tlu te procesom nitrifikacije stvaraju sumpornu kiselinu. Stvaranjem sumporne kiseline u tlo dolazi do kiseljenja tla što ne pogoduje uzgoju bilja. Kako bi se zaustavio proces kiseljenja tla na polja se dodaje kalcijev karbonat u procesu kalcizacije. Kalcijev karbonat neutralizira sumpornu kiselinu te sprječava snižavanje pH tla. Glavne prednosti upotrebe amonijeva sulfata su sljedeće: niska higroskopnost, dobra fizikalna i kemijska svojstva te visoka učinkovitost u prihrani bilja. Za razliku od NPK i uree, amonijev sulfat se ne primjenjuje površinski nego dubinski. Gnojivo se raspršuje po poljima najčešće u jesen te se obradom tla unosi dublje u tlo gdje počinje dugoročno djelovanje [25].

### **2.4.3. Proizvodnja i potrošnja u svijetu i Europi**

Mogućnosti primjene amonijeva sulfata su brojne, primjenjuje u poljoprivrednoj, farmaceutskoj, biokemijskoj te tekstilnoj industriji. Najveća potražnja za amonijevim sulfatom je u poljoprivrednoj industriji kao gnojivom što uzrokuje najveći rast globalnog tržišta amonijeva sulfata. Također upotreba amonijeva sulfata kao komponente za pročišćavanje vode, te kao sredstva za gašenje i sprječavanje požara uzrokuje rast potražnje na globalnom tržištu. Čimbenici koji koče razvoj globalnog tržišta amonijeva sulfata su stroge vladine regulative u Europskoj uniji te Americi zbog toga što prekomjerna upotreba amonijeva sulfata u tlu mogu uništiti usjeve, a duža izloženost amonijevom sulfatu može uzrokovati bolesti povezane s plućima. Danas je globalno tržište amonijeva sulfata podijeljeno na temelju oblika, primjene i regije. Na temelju oblika dijeli se na kruti i tekući oblik, na temelju primjene dijeli se gnojiva, industrijsku uporabu, kemijsku proizvodnju, stočnu hranu te građevinske

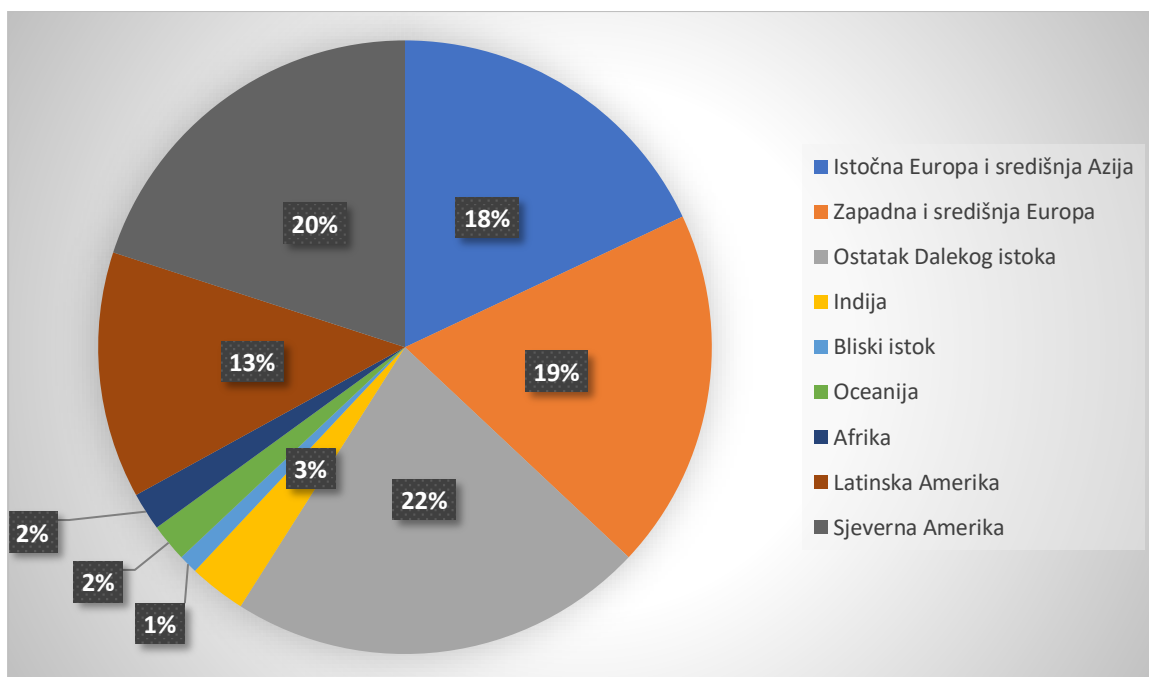


materijale. Treba napomenuti da segment gnojiva ostvaruje najveći udio primjene amonijeva sulfata te tako i najveće prihode na globalnom tržištu. Što se vidi na prikazu slike 2.9 [26].



Slika 2.9. Područja primjene amonijeva sulfata [26].

Na temelju regije globalno tržište amonijeva sulfata podijeljeno je na Sjevernu Ameriku, Europu, Aziju, Pacifik, Latinsku Ameriku, Bliski istok i Afriku. Najveća potrošnja amonijeva sulfata je u azijsko-pacifičkoj regiji zbog povećane potražnje i potrošnje amonijeva sulfata u sektoru poljoprivrede. Drugo najveće tržište za amonijev sulfat je u Sjevernoj Americi zbog velikog broja proizvođača. Najveći proizvođači amonijeva sulfata su sljedeće tvrtke: Novus International, Inc., Sumitomo Chemical Co., Ltd., Helm AG, Evonik Industries AG, ArcelorMittal SA, Tereos SA, Agrium Inc., Domo Chemicals GmbH, Saudi Basic Industries Corporation, i Arkema Group [26]. Kada se gleda udio amonijeva sulfata u odnosu na ostala gnojiva on iznosi između 3% i 4%. Najveća proizvodnja je u istočnoj Aziji (22%), Sjevernoj Americi (20%), zatim u zapadnoj i središnjoj Europi (19%), istočnoj Europi i Aziji (18%) te ostatak u ostalim regijama u svijetu [19]. Na slici 2.10 prikazan je grafikon koji prikazuje proizvodnju amonijeva sulfata po regijama



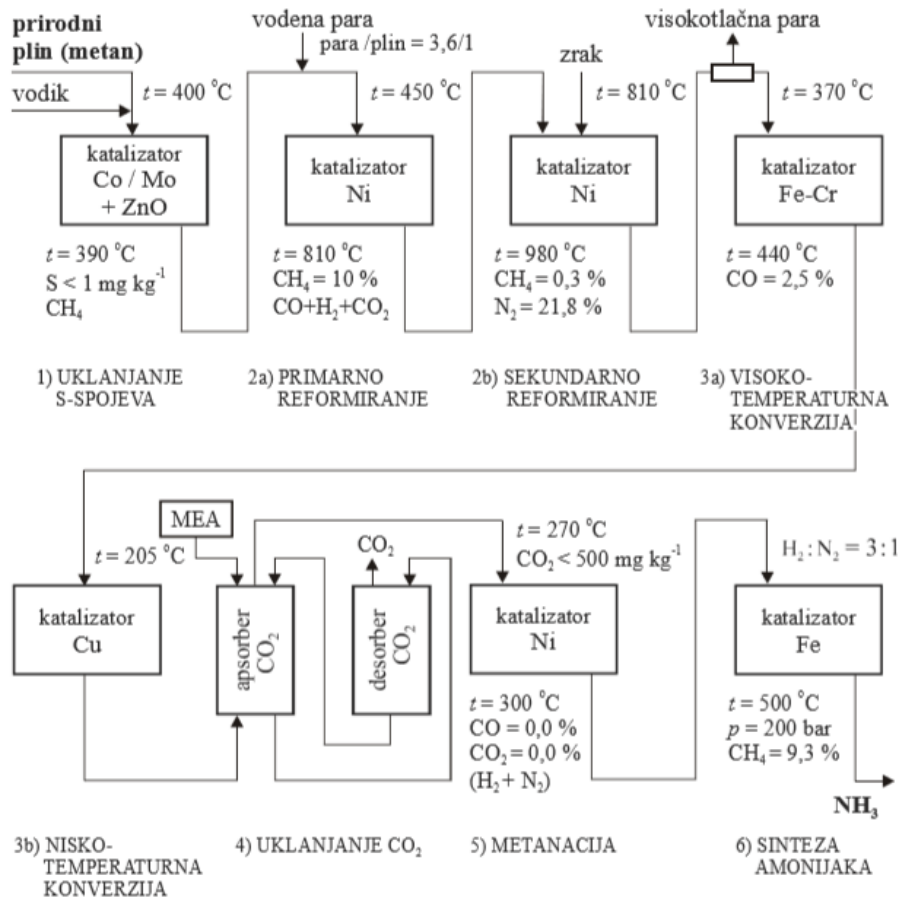
Slika 2.10. Proizvodnja amonijeva sulfata po regijama [19].

## 2.5. Postupci proizvodnje amonijeva sulfata

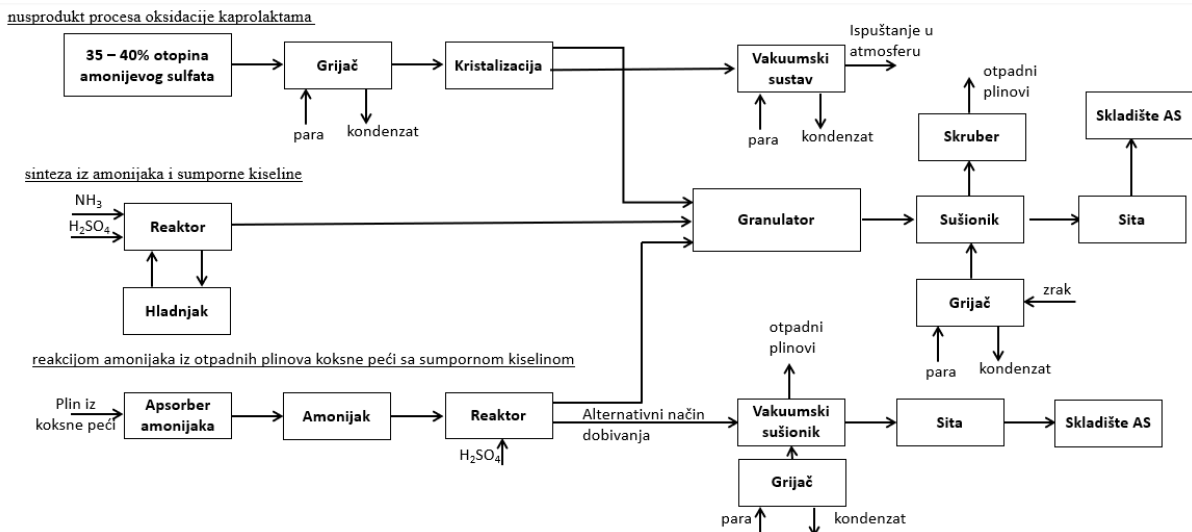
Amonijev sulfat ( $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ ) se obično koristi kao gnojivo, dobiveno iz prirodnog plina. Na slici 2.11 prikazan je postupak dobivanja amonijaka iz prirodnog plina. Nakon toga se dodatkom različitih spojeva dobiva amonijev sulfat [27]. Približno 90% amonijeva sulfata se dobiva pomoću tri različita postupka:

- nusprodukt procesa oksidacije kaprolaktama
- reakcijom amonijaka iz otpadnih plinova koksne peći sa sumpornom kiselinom
- izravna sinteza amonijaka i sumporne kiseline.

Sva tri postupka proizvodnje prikazana su shematski na slici 2.12. Ostatak amonijeva sulfata se proizvodi kao nusprodukti proizvodnje nikla ili metil-metakrilata te ispiranjem amonijaka sumpornom kiselinom prilikom proizvodnje čelika [28].



Slika 2.11. Prikaz tijeka proizvodnje amonijaka od sinteznog plina [29].



Slika 2.12. Procesni dijagram proizvodnje amonijeva sulfata [27].

Proizvodnja amonijeva sulfata iz amonijaka nastalog kao nusprodukta iz koksne peći sa sumpornom kiselinom je najstariji postupak, te se zbog povećane potražnje gnojiva amonijeva sulfata brzo odustalo od takve proizvodnje. Godine 1960. počela je proizvodnja

amonijaka kao nusprodukta procesa oksidacije kaprolaktama. Amonijev sulfat se proizvodio iz gipsa te se miješao sa koncentriranom otopinom amonijeva karbonata. Amonijak koji je nastao kao nusprodukt procesa oksidacije kaprolaktama uvodi se s ugljikovim dioksidom u otopinu, te nastaje amonijev karbonat (7).



Kalcijev karbonat se istaloži, a produkt amonijev sulfat zaostaje u otopini jednadžba 8 [30].



Kada se amonijev sulfat proizvodi u kristalnom obliku onda obuhvaća reakciju kristalizacije te kristalizacije isparavanjem. Kristalizacijom iz sumporne kiseline i amonijaka reakcija koja stvara prezasićenu otopinu amonijeva sulfata te taloženje se događa unutar kristalizatora. U procesu kristalizacije isparavanjem, dovodi se toplina kako bi se uklonila voda iz nezasićene otopine. Proces isparavanja se koristi u 90% slučajeva proizvodnje amonijeva sulfata. U industriji se najčešće za kristalizaciju koriste: prisilna kristalizacija, kristalizacija u difuzoru s pregradama te Oslo kristalizacija u fluidiziranom sloju. Na primjeru iz jednadžbe (8) otopina amonijeva sulfata kristalizira cirkuliranjem kroz isparivač. Zatim se kristali amonijeva sulfata od otopine odvajaju centrifugiranjem. Kod procesa proizvodnje kaprolaktama otopina se odvodi u taložni spremnik kako bi se smanjio udio vode nakon centrifugiranja. Otopina se zatim vraća razrijeđenom amonijevom sulfatu. Kristali dalje rastu u sušioniku s fluidiziranim slojem ili u sušioniku sa rotirajućim bubnjem. Također, u postrojenjima s visokim pećima umjesto centrifuga i sušionika mogu se koristiti rotacijski vakuum filteri. Kristali se nanose na filter te se uklanjaju kao produkt. Kristali amonijeva sulfata se ne prosijavaju, iako sadrže čestice različitih veličina [31].

### 2.5.1. Proizvodnja sintetičkog amonijeva sulfata

Danas je najzastupljeniji postupak za industrijsku proizvodnju sintetičkog amonijeva sulfata izravno sintezom amonijaka i sumporne kiseline. Kemijska sinteza amonijeva sulfata vrlo je jednostavna i rezultat je intenzivne egzotermne reakcije neutralizacije sumporne kiseline i amonijaka kao što je ranije prikazano u jednadžbi (6) [3]. Reakcija se odvija unutar cijevnog

reaktora, a zbog velike brzine dolazi do nastajanja amonijeva hidrogen sulfata ( $[\text{NH}_4]\text{HSO}_4$ ) [32]. Nastajanje amonijeva hidrogen sulfata nije poželjna reakcija stoga se dodaju amonijak i sumporna kiselina naknadno u rotirajućem bubanju granulatora kako bi se amonij hidrogen sulfat potpuno pretvorio u amonijev sulfat [33]. Zbog velike topline koja se razvija reakcijom neutralizacije amonijaka i sumporne kiseline ova reakcija je vrlo poželjna za potrošnju otpadnih vodenih tokova koji sadrže amonijak i sumpornu kiselinu kao onečišćujuće tvari [3]. Amonijev sulfat koji je proizveden kao sporedni proizvod prilikom proizvodnje metilmetakrilata, kaprolaktama te pri proizvodnji čelika u obliku je sitnih kristalića manjih od 0,1 mm. U takvom kristalnom obliku je iznimno sklon stvrdnjavanju što otežava njegovu primjenu u poljoprivrednoj proizvodnji. Osim toga takav amonijev sulfat je često onečišćen teškim metalima (npr. nikal) koji negativno utječe na razvoj poljoprivrednih kultura [3]. Zbog toga se javlja potreba za proizvodnjom amonijeva sulfata u obliku granula veličine 2 do 5 mm (Slika 2.7). U obliku granula amonijev sulfat je iznimno primjenjiv u postupcima miješanja jednostavnih mineralnih gnojiva (amonijev nitrat, urea, MAP/DAP, kalijev klorid, i dr.) što je danas učestala praksa u poljoprivrednoj proizvodnji.

### 2.5.2. Opis procesa

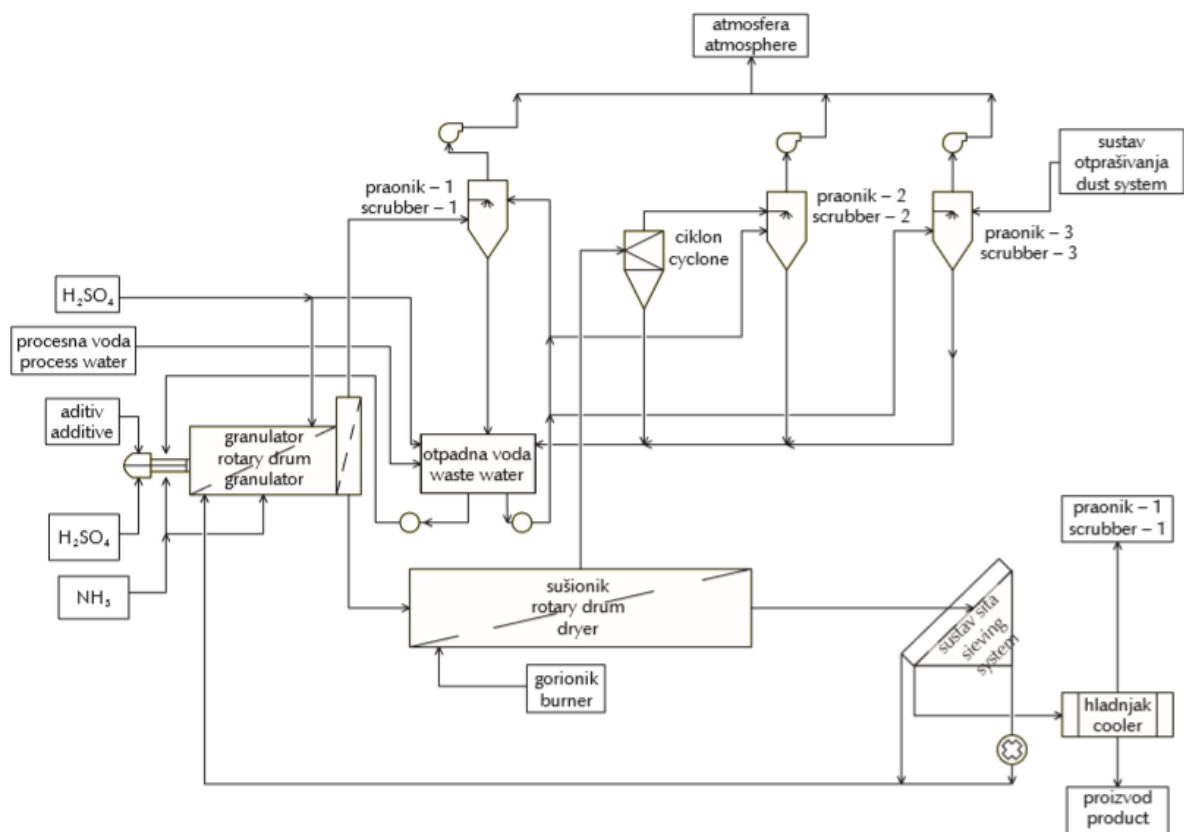
Na slici 2.13 prikazana je procesna shema postrojenja za proizvodnju sintetičkog granuliranog amonijeva sulfata. Prilikom proizvodnje amonijeva sulfata potrebni su slijedeći materijali i energenti:

Sirovine:

- Krute sirovine: MAP (monoamonijev fosfat za inicijalni start)
- Tekuće sirovine: DEKA (dekarbonizirana) voda, amonijak, sumporna kiselina
- Aditivi: 30% otopina aluminijeva sulfata (aditiv za granuliranje),aminsko ulje (aditiv protiv stvrdavanja)

Energenti:

- prirodni plin,
- para 4 i 12 bara
- instrumentalni i servisni zrak
- električna energija 380 i 3000 volti [19]



Slika 2.13. Procesna shema postrojenja za proizvodnju sintetičkog granuliranog amonijeva sulfata [3].

Prilikom pokretanja proizvodnje amonijeva sulfata za pokretanje granulatora koristi se MAP zbog lakše granulacije od dušičnih gnojiva te služi kao podloga 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 pušnog transportera dozira u granulator [19]. Proizvodnja granuliranog amonijeva sulfata započinje dodavanjem tekućeg amonijaka i DEKA vode, sumporne kiseline te skrubirajuće tekućine u cijevni reaktor smješten u granulatoru. Maseni omjer amonijaka i sumporne kiseline je (N:S = 1:1,145). Također u cijevni reaktor je potrebno dodati i aditiv za granuliranje odnosno 30% otopinu aluminijeva sulfata. Reakcija sinteze amonijeva sulfata se provodi pri tlaku od 2,5 – 3,5 bara i temperaturu od 160 °C. U cijevnom reaktoru nastaje i amonijev hidrosulfat koji nije poželjan produkt. Da bi sav amonijev hidrosulfat prešao u amonijev sulfat u granulatoru se dodatno dodaje tekući amonijak kako bi se završila reakcija. Zbog iznimno egzotermne reakcije sinteze nastaje velika količina vodene pare koja završava u granulatoru. Para i neizreagirani amonijak se pomoću ventilatora odvede na skruber gdje se odvaja amonijak

koji se vraća recirkulacijom kao skrubirajuća tekućina na početak procesa. Nastali kruti amonijev sulfat granulira u rotacijskom bubnju, gdje se i namještaju potrebni pH, temperatura i vlažnost. Nakon granulatora vlažne granule amonijeva sulfata odvođe se u sušionik gdje se vlažnost smanjuje s početnih 3.5% na 1%. Osušene granule amonijeva sulfata odlaze na prosijavanje gdje se granule manje od 3 mm odvajaju kao prašina, a komercijalne (3-5 mm) i veće od 5 mm odvođe se na hlađenje. Komercijalne granule amonijeva sulfata se prosijavaju od većih granula u dvoetažnom situ. U završnom koraku komercijalna frakcija odvodi se na zauljivač gdje se dodaju aditivi na bazi amina zbog poboljšavanja skladišnih svojstava [19]. U tablici 2.3 prikazani su ostvareni utrošci sirovina i energenata pri proizvodnom kapacitetu od 20 t/h amonijeva sulfata. Dok su u tablici 2.4 prikazane fizikalne i kemijske značajke granuliranog amonijeva sulfata.

Tablica 2.3. Potrošnja sirovina i energenata za proizvodnju 20t/h amonijeva sulfata [3].

<b>Sirovina i procesni medij</b>	<b>Utrošeno za proizvodnju</b>
<i>m</i> (amonijak) / t	0,233
<i>m</i> (sumporne kiseline) / t	0,642
<i>m</i> (aditiv za granulaciju) / t	0,038
$W_{el}$ / MWh	0,045
<i>m</i> (para 12 bar) / t	0,041
<i>m</i> (para 4 bar) / t	0,030
$V_{ISO}$ (prirodni plin) / m <sup>3</sup>	22,792
<i>m</i> (procesna voda) / t	0,55
$V_{ISO}$ (instrumentalni zrak) / m <sup>3</sup>	20,000
<i>m</i> (sredstvo protiv stvrdnjavanja) / kg	1,430

Tablica 2.4. Fizikalno kemijska svojstva granuliranog amonijeva sulfata [3].

<b>w (ukupni dušik) / %</b>	20,08
<b>w (ukupni sumpor) / %</b>	23,68
<b>w (aditiv za granulaciju) / %</b>	0,37
<b>w (vlaga) / %</b>	0,33
<b>w (<math>d &gt; 5 \text{ mm}</math>) / %</b>	1,30
<b>w (<math>3,35 \text{ mm} &lt; d &lt; 5 \text{ mm}</math>) / %</b>	23,10
<b>w (<math>2 \text{ mm} &lt; d &lt; 3,35 \text{ mm}</math>) / %</b>	70,80
<b>w (<math>1 \text{ mm} &lt; d &lt; 2 \text{ mm}</math>) / %</b>	4,80
<b>w (<math>d &lt; 1 \text{ mm}</math>) / %</b>	0,00
<b>w (sredstvo protiv stvrdnjavanja) / %</b>	0,12
<b>čvrstoća granula / bar</b>	64,00
<b>w (habanje granula) / %</b>	0,52
<b>w (prašina) / %</b>	0,08
<b>F (stvrdavanje) / N</b>	3,00
<b><math>\rho</math> / <math>\text{kg m}^{-3}</math></b>	950,00

### 2.5.3 Uklanjanje otpadnih plinova

Skruberi ili ispirajući su uređaji prikupljanje krutih čestica uslijed kontaktiranja onečišćenog plina s kapljevnom, odnosno to su uređaji za mokro otprašivanje. [34] Postoje razne vrste skrubera: sa raspršivanjem ili kolonski skruber, ciklonski skruber, skruber s punjenim slojem, skruber s pregradama, venturijski skruber te mehanički skruber. Unatoč brojnim izvedbama princip rada svakog skrubera je isti: u donji dio skrubera uvodi se onečišćeni plin koji struji prema gornjem dijelu skrubera. Voda iz mlaznica dispergirana u obliku kiše stvara vodenu zavjesu s kapljicama. Nastaju aglomerati sitnih čestica prašine i kapi koji se uz pomoć inercijskih sila uklanjaju iz struje plina i zajedno padaju u taložnu komoru. Plin koji prolazi kroz vodenu zavjesu izlazi pročišćen na vrhu skrubera [34]. Učinkovitost skrubera je oko 65-75 %, a povećava se ako se skruberi u donjem dijelu ispune odgovarajućim materijalom. Zbog vezanja nečistoća na materijal ispune povećava se učinkovitost za 10-20%. Treba napomenuti da brzina strujanja plina ne smije biti prevelika (1-5 m/s), kako plin ne bi odnosio kapljice tekućine. Zbog toga se pri vrhu skrubera postavljaju odvajači kapljica. [34] Učinkovitost skrubera također ovisi i o kapljevima za skrubiranje, u tablici 2.5 prikazane su najčešće otopine za skrubiranje i čestice koje uklanjaju.

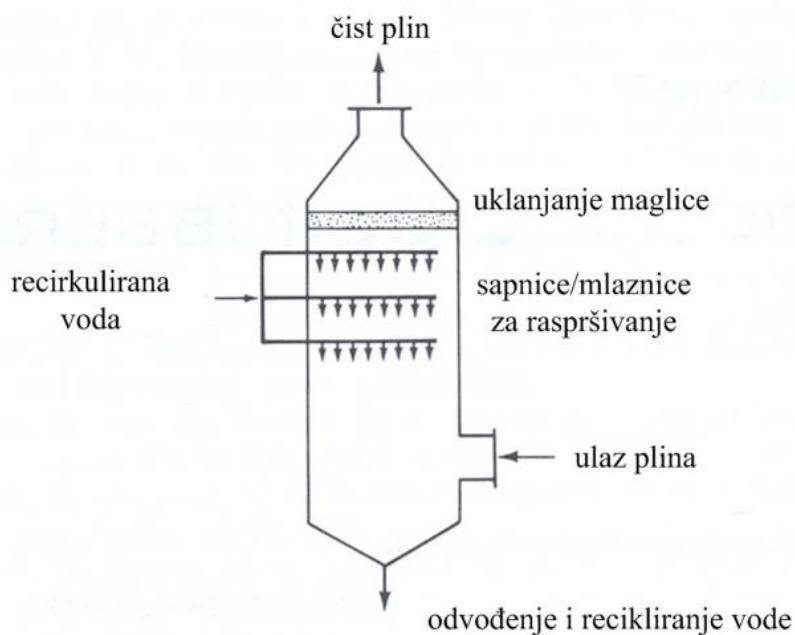


Tablica 2.5. Najčešće korištene kapljevine za skrubiranje i tvari koje se njima uklanjaju.

Kapljevina za skrubiranje	Tvari koje se uklanjaju
Voda	Amonijak, halidi i dr.
Alkalne otopine	Kisele komponente, SO <sub>2</sub> , fenoli
Alkalno – oksidacijske otopine	ClO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Natrijev tetrasulfat (N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )	Živa
Kisele otopine	Amonijak, amini
Otopina monoetanol amina i dietanolamina	H <sub>2</sub> S

Potreba za kapljevinom u procesu skrubiranja je otprilike 1-3 litre kapljevine po 1 m<sup>3</sup> plina, može biti i veća.

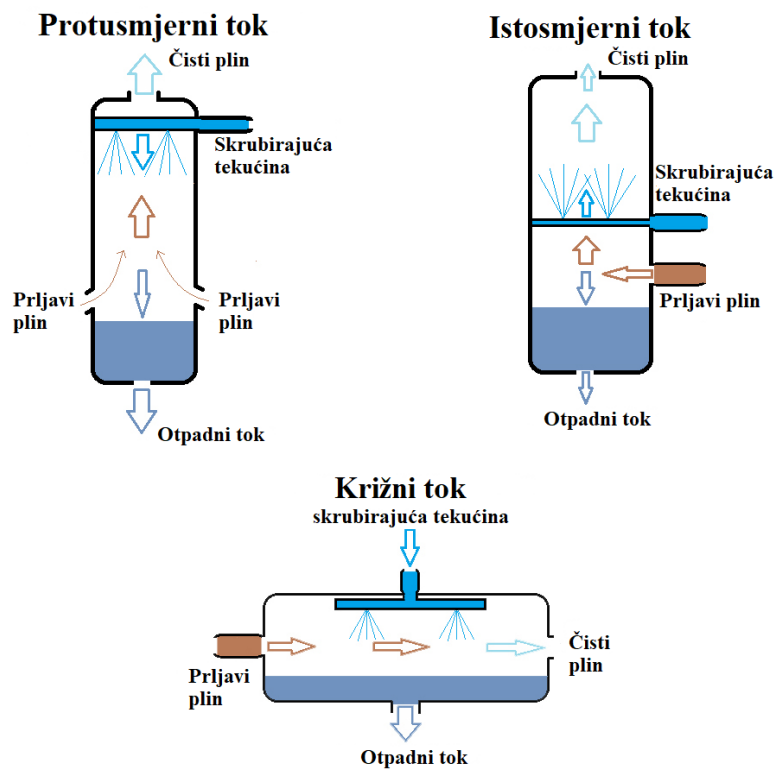
U procesu proizvodnje amonijeva sulfata otpadni plinovi iz granulatora: para, neizreagirani amonijak te prašina odvođe se ventilatorima na pročišćavanje u kolonske skrubere s raspršivanjem. Na slici 2.14 prikazan je kolonski skruber s raspršivanjem.



Slika 2.14. Princip rada kolonskog skrubera sa raspršivanjem [34].

Otpadni plinovi iz granulatora dovode se u kontakt s vodenom otopinom sulfatne kiseline koja služi kao skrubirajuća tekućina. Veličina kapljica regulira se primjenom mlaznica da se postigne zadovoljavajuća površina kontakta, a krute čestice se moraju ukloniti iz vode koja recirkulira kroz sustav kako bi se spriječilo njihovo začepljivanje. Kolone za skrubiranje

razlikuju se prema smjeru protoka plina u odnosu na tekućinu. Tako postoje protusmjerni, istosmjerni i križni tokovi, prikazani na slici 2.15 [35]. Kod protusmjernog toka u skruberu plin i tekućina prolaze u suprotnim smjerovima, a glavna prednost protusmjernog toka je konstantna pokretačka sila u cijeloj koloni. Kod istosmjernog toka u skruberu plin i tekućina se kreću u istom smjeru. Takvi skruberi su manje učinkoviti od protustrujnih, ali njihova glavna prednost je da su pogodni za velike protoke plina i kapljevine što je kod proizvodnje amonijeva sulfata slučaj. Uz to se koriste kao inicijalni skruberi kada plin treba ohladiti ili djelomično odvojiti prije protustrujnog skrubiranja. Također, imaju kompaktniju konstrukciju te su pogodni za skućene prostore. Kod križnih skrubera plin i kapljevina prolaze jedna kroz drugu. Nakon čišćenja kapljice padaju prema dnu, dok pročišćeni plin izlazi gore.



Slika 2.15. Mogući tokovi plina i kapljevine u skruberima [35].

### 3. METODOLOGIJA

Cilj ovog rada je razviti model te simulirati proces proizvodnje amonijeva sulfata u postrojenju NPK-2 tvrtke Petrokemija Kutina. U CHEMCAD-u je napravljena simulacija proizvodnje  $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$  miješanjem  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pomoću miješalice zbog nedostatka eksperimentalnih podataka o kinetici reakcije proizvodnje  $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ . Također, zbog nastanka  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  provedena je analiza koliko dodatne količine  $\text{NH}_3$  je minimalno potrebno dodati u granulator kako bi se reakcija nastanka  $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$  provela do kraja. Uz to izvedena je simulacija pročišćavanja otpadnih plinova u skruberima. Nužni podatci za početak simulacije su radni tlak, temperatura te količina i sastav ulaznih struja. Sama simulacija proizvodnje  $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$  napravljena je na podacima Petrokemije Kutina za kapacitet proizvodnje od 15 t/h.

#### 3.1 Modeliranje procesa u ChemCAD-u

Programski sustav CHEMCAD tvrtke *Chemstations Inc.* služi za simulaciju procesa kemijske industrije. Programski paket se sastoji od sučelja za grafičko opisivanje procesa koji sadrži velik broj modela uređaja, baze podataka kemijskih spojeva, velikog broja termodinamičkih modela i procesnih jedinica. Programom je moguće simulirati kontinuirane, šaržne i polukontinuirane procese koji mogu biti dinamički ili stacionarni [36]. Jednadžbe koje opisuju svaku jediničnu operaciju (modul) se rješavaju jedna za drugom (sekvencijalno). Recirkulacijske petlje se rješavaju iterativno. [37]

##### 3.1.2. Elektrolitski model

Programski sustav CHEMCAD sadrži modele i baze podataka za rješavanje reakcija koje sadržavaju elektrolitske procese. Može izračunati utjecaj ionizacije na ponašanje faza u otopini, odrediti pH otopine, te izračunati stupanj ionizacije.

Za rješavanje elektrolitskih reakcija CHEMCAD nudi sljedeće mogućnosti:

- izbor korištenje prividnih ili pravih komponenata za simuliranje sustava

U CHEMCAD-u postoje dva pristupa za izbor sastava struje u elektrolitskom modelu: model prividnih komponenti i model pravih komponenti. Kod modela prividnih komponenti sastav smjese izražava se pomoću molekula prije rješavanja elektrolitskih kemijskih reakcija. U modelu pravih komponenti sastav smjese izražava se pomoću „pravih vrsta“ odnosno molekula i iona koje postoje pri rješavanju elektrolitskih reakcija. Korisnik sam određuje koji model će koristiti izborom komponenti. Ukoliko se odaberu molekularne komponente CHEMCAD će

koristiti model prividnih komponenti, dok ukoliko se odaberu molekule i ioni CHEMCAD koristi model pravih komponenti. Treba napomenuti da ukoliko kemijska reakcija koja se simulira sadrži neke hlapljive komponente može se koristiti samo model pravih komponenti [36].

- određivanje konstanti kemijske ravnoteže

Kemijska ravnoteža je stanje u reakcijskom sustavu, pri kojem se koncentracije reaktanata i produkata ne mijenjaju tijekom vremena [38]. Kemijska ravnoteža je stupanj do kojega povratne kemijske reakcije napreduju, stanje kada se brzine unaprijedne i unazadne kemijske reakcije izjednače. Izračun konstanti kemijskih ravnoteža računa se za svaku reakciju posebno, a prikazan je jednadžbom (9)

$$K = \frac{i\Pi_P (Y_{iP})^{\nu_{iP}} (m_{iP})^{\nu_{iP}}}{i\Pi_R (Y_{iR})^{\nu_{iR}} (m_{iR})^{\nu_{iR}}} \quad (9)$$

gdje je:

$K$  – termodinamička konstanta kemijske ravnoteže, funkcija temperature i tlaka

$i\Pi_P, i\Pi_R$ , - koeficijenti aktiviteta ili koeficijent fugacitivnosti

$\gamma_{iP}, \gamma_{iR}$ , - stehiometrijski koeficijenti reaktanata i produkata

$m_{iP}, M_{iR}$  – molalnost ili za plinove parcijalni tlak [36]

- izbor metode za određivanje koeficijenata aktiviteta između Pitzerove ili modificirane NRTL metode

Proračun koeficijenata aktiviteta provodi se pomoću Pitzerove ili modificirane NRTL metode. U CHEMCAD-u se provode proračuni ravnoteža neovisno radi li se o jednokomponentnoj ili višekomponentnoj smjesi, te jesu li komponente prisutne u parnoj, tekućoj ili krutoj fazi [37].

## 3.2 Materijali i pomoćni mediji

Prije simuliranja procesa proizvodnje amonijeva sulfata potrebno je znati koje su sirovine i pomoćni mediji na raspolaganju, kako bi se u skladu s mogućnostima simuliralo proizvodno postrojenje koje zadovoljava tražene uvjete. Sirovine potrebne za proizvodnju amonijeva sulfata u količini od 15 t/h prikazane su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sirovine za proizvodnju amonijeva sulfata.

Procesni tok	NH <sub>3</sub> (aq)	Skrubirajuća tekućina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dodatni NH <sub>3</sub>	Granulat
Temperatura / °C	15	68	10	15	15
Tlak / bar	19	10	5	19	19
Ukupni protok / kg/h	3269	7289	9641	864	871
NH <sub>3</sub> / kg/h	2537,8	-	-	864	-
H <sub>2</sub> O / kg/h	731,2	5220	386	-	610
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	-	-	9255	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	-	-	-	-	-
(NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub> / kg/h	-	1729	-	-	-
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / kg/h	-	-	-	-	261

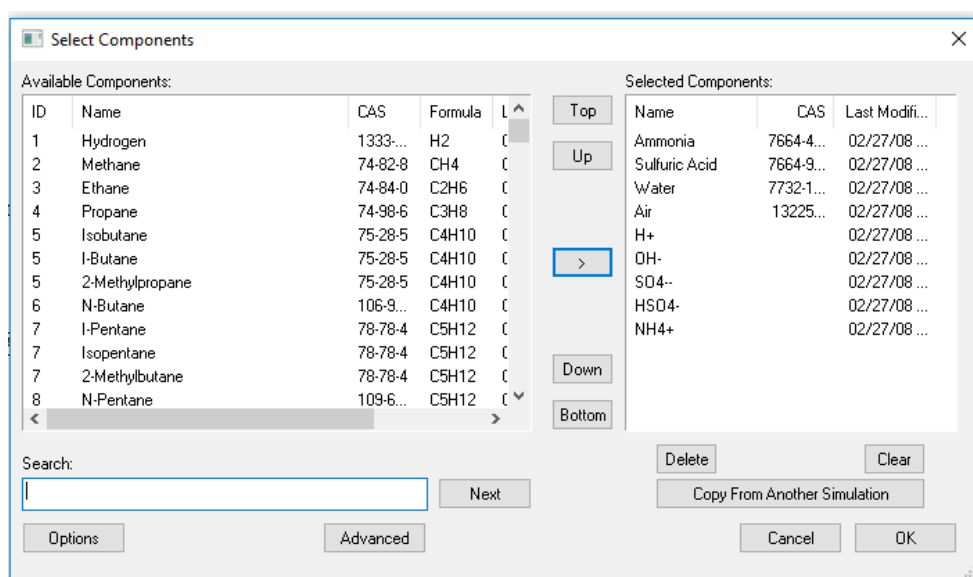
Od pomoćnih materijala koristi se atmosferski zrak koji se dodaje u granulator, te topli zrak koji se dodaje u sušionik zbog smanjivanja udjela vlage. Važnu ulogu u procesu ima povratni tok (recycle) sitne frakcije i prašine u granulator. Povratni tok sitne frakcije koristi se kao podloga na koju se našpricava lug iz cijevnog reaktora nakon čega se formiraju granule amonijeva sulfata u granulatoru. U tablici 3.2 prikazani su sastavi i protoci zraka te povratne frakcije.

Tablica 3.2. Pomoćne sirovine za proizvodnju amonijeva sulfata.

Procesni tok	Atmosferski zrak	Vrući zrak	Povratni tok (recycle)
Temperatura / °C	15	200	101
Tlak / bar	1	5	1
Ukupni protok / kg/h	31921	75952	75000
NH <sub>3</sub> / kg/h	-	-	-
H <sub>2</sub> O / kg/h	235	-	752
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	-	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	-	-	70994
(NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub> / kg/h	-	-	3255
Zrak / kg/h	31687	74540	-

### 3.3 Simulacija proizvodnje amonijeva sulfata

U programu CHEMCAD simulirana je proizvodnja amonijeva sulfata na temelju podataka bilanci tvari iz tablice 3.1 i 3.2 Zbog nedostatka podataka o samoj kinetici reakcije nastanka amonijeva sulfata umjesto modela za cijevni reaktor korištene su miješalice. Prvi korak kod simulacije proizvodnje je odabir komponenti što je prikazano na slici 15.



Slika 3.1. Odabir komponenti.

Nakon odabira komponenti, program predlaže odgovarajući termodinamički model. Termodinamički model može se promijeniti ovisno o literaturi ili iskustvu. Zbog prisustva amonijaka i sumporne kiseline odabran je elektrolitski model. U navedenoj simulaciji postoje četiri kemijske reakcije, a CHEMCAD za svaku proračunava konstantu ravnoteže  $K$  prema jednadžbi (10).

$$\ln(K_{eq}) = A + B/T + C(\ln(T)) + DT + ET^2 \quad (10)$$

U tablici 3.3 prikazane su kemijske reakcije koje se odvijaju u sustavu sa svojim koeficijentima. Reakcije disocijacije sumporne kiseline nisu povratne stoga nemaju koeficijente.

Tablica 3.3. Kemijske reakcije u sustavu s koeficijentima.

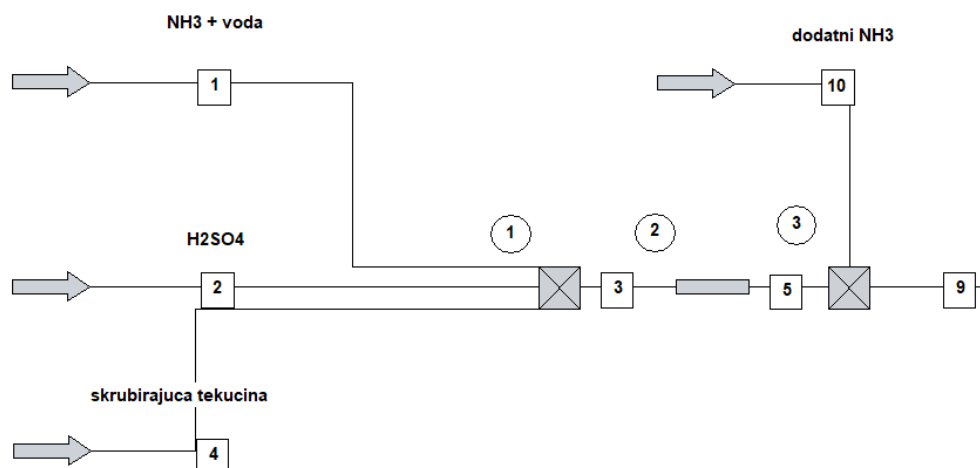
Kemijska reakcija	A	B	C	D	E
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	140,932	-13445,9	-22,4773	-	-
$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$	2,76	-3335,7	1,4971	-0,03706	-
$H_2SO_4 \leftrightarrow HSO_4^- + H^+$	-	-	-	-	-
$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$	-	-	-	-	-

Prije početka simulacije definiraju se pojne smjese koje ulaze u cijevni reaktor. Na slici 3.2 prikazani izbornici pojnih struja u koje se unose podatci o svojstvima struja, odnosno vrijednosti temperature, tlaka, ukupnog protoka te masenih protoka komponenti.

Stream No.	Stream Name	Temp C	Pres bar	Vapor Fraction	Enthalpy MJ/h	Total flow	Total flow unit	Comp unit
1	NH3 + voda	15	19	0	-22303.19	3268.999	kg/h	kg/h
2	H2SO4	10.00001	5	0	-84065.73	9640.857	kg/h	kg/h
4	skrubirajuca	68.00001	10	0	-100060.8	7288.988	kg/h	kg/h

Slika 3.2. Sastavi i svojstva pojnih struja.

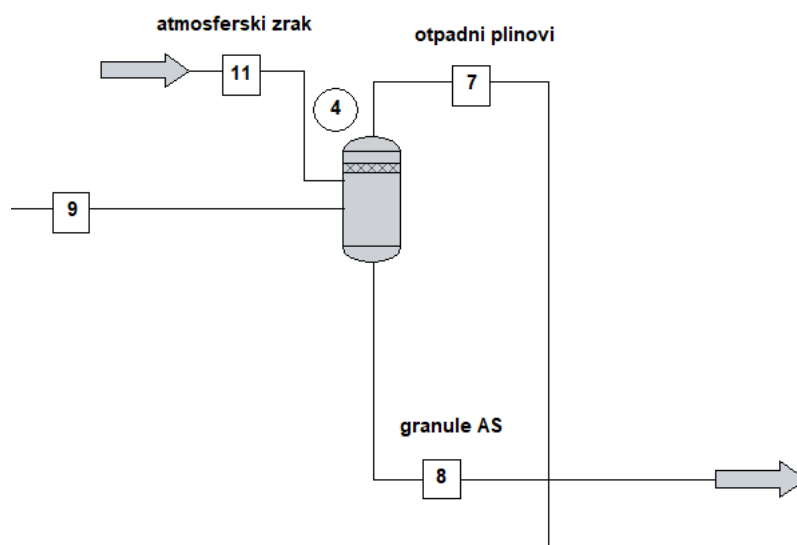
Definiranjem sastava i svojstava pojedinih smjesa one se miješaju u miješalici koja simulira cijevni reaktor. Zbog nastanka amonijeva hidrogensulfata u samom granulatoru se dodaje dodatni tekući amonijak. Na slici 3.3 prikazana je model cijevnog reaktora te granulatora za proizvodnju amonijeva sulfata.



Slika 3.3. Procesna shema cijevnog reaktora i granulatora za proizvodnju amonijeva sulfata.

Nakon simulacije proizvodnje amonijeva sulfata, provedena je simulacija odvajanja produkta od otpadnih plinova koji odlaze na čišćenje u istosmjerni skruber. Pomoću flash posude simulirano je odvajanje produkta amonijeva sulfata od otpadnih plinova. Zbog iznimno egzotermne reakcije sinteze nastaje velika količina vodene pare koja završava u granulatoru. Para i neizreagirani amonijak se pomoću atmosferskog zraka odvede na skruber gdje se odvaja amonijak koji se vraća recirkulacijom kao skrubirajuća tekućina na početak procesa. Produkt nakon odvajanja odlazi u sušionik te dalje na prosijavanje, te pakiranje. Na slici 3.4 prikazana je simulacija odvajanja produkta od otpadnih plinova.

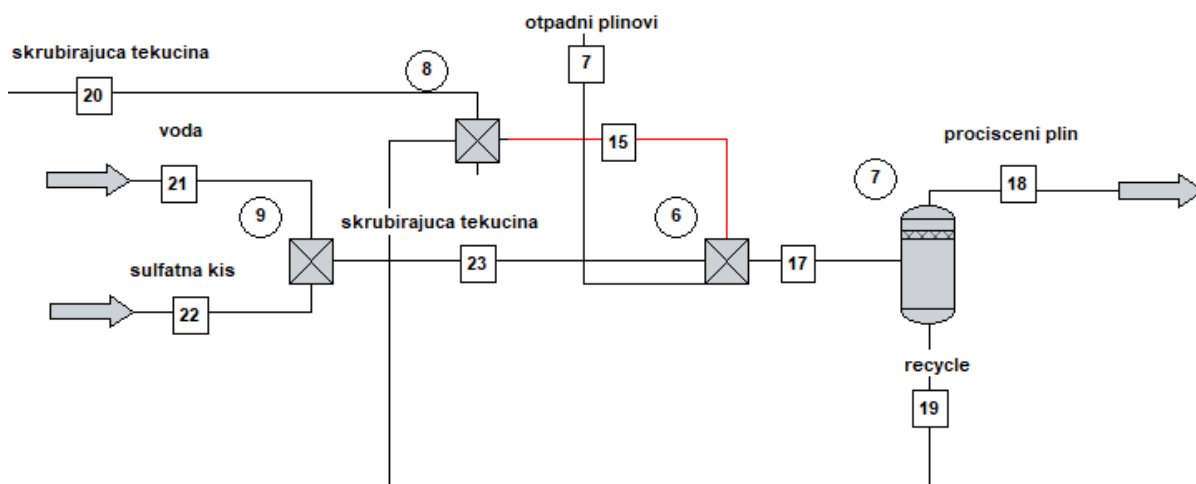




Slika 3.4. Odvajanje granula amonijeva sulfata od otpadnih plinova.

### 3.3.1. Simulacija pročišćavanja otpadnih plinova

Nakon odvajanja produkta otpadni plinovi nastali u granulatoru te neizreagirani amonijak odlaze na pročišćavanje u skrubere. Otpadni plinovi odlaze na inicijalno skrubiranje u istosmjerni skruber. Istosmjerno skrubiranje provodi se iz razloga jer je pogodno za velike protoke plina i kapljevine, te nakon toga plinovi odlaze na protustrujni skruber na daljnje čišćenje. Petrokemija Kutina pročišćavanje otpadnih plinova iz postrojenja amonijeva sulfata provodi na tri skrubera, inicijalni istosmjerni te nakon toga dva protusmjerna. Sustav skrubiranja je projektiran za pročišćavanje otpadnih plinova iz više postrojenja stoga se u ovoj simulaciji zbog idealnosti sustava simulirao samo inicijalni istosmjerni skruber iz kojeg se vraća skrubirajuća tekućina na početak procesa. Na slici 3.5 prikazana je shema simulacije pročišćavanja otpadnih plinova pomoću skrubera.



Slika 3.5. Shema simulacije pročišćavanja otpadnih plinova.

Skruber je simuliran pomoću flash posude (procesna oprema broj 7 na slici 3.5), a skrubirajuća tekućina nastaje miješanjem vode i sulfatne kiseline (struje 21 i 22) u miješalici broj 9. Otpadni plinovi iz granulatora (struja 7) miješaju se sa skrubirajućom tekućinom (struja 23) i povratom iz skrubera (struja 15) u miješalici broj 6 zbog potreba simulacije, te ulaze u skruber. Nakon pročišćavanja plinova, pročišćeni plin (struja 18) izlazi na vrhu skrubera, dok se povratni tok (struja 19) dijeli na povrat skrubirajuće tekućine na početak reakcije, a dio se vraća u skruber kao recycle (struja 15). U tablici 3.4 prikazan je sastav skrubirajuće tekućine za pročišćavanje otpadnih plinova.

Tablica 3.4. Sastav skrubirajuće tekućine.

Procesni tok	voda (21)	sulfatna kiselina (22)
Temperatura / °C	15	10
Tlak / bar	5	5
Ukupni protok / kg/h	4194	1185
H <sub>2</sub> O / kg/h	4194	47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	-	1138

### 3.3.2. Analiza osjetljivosti

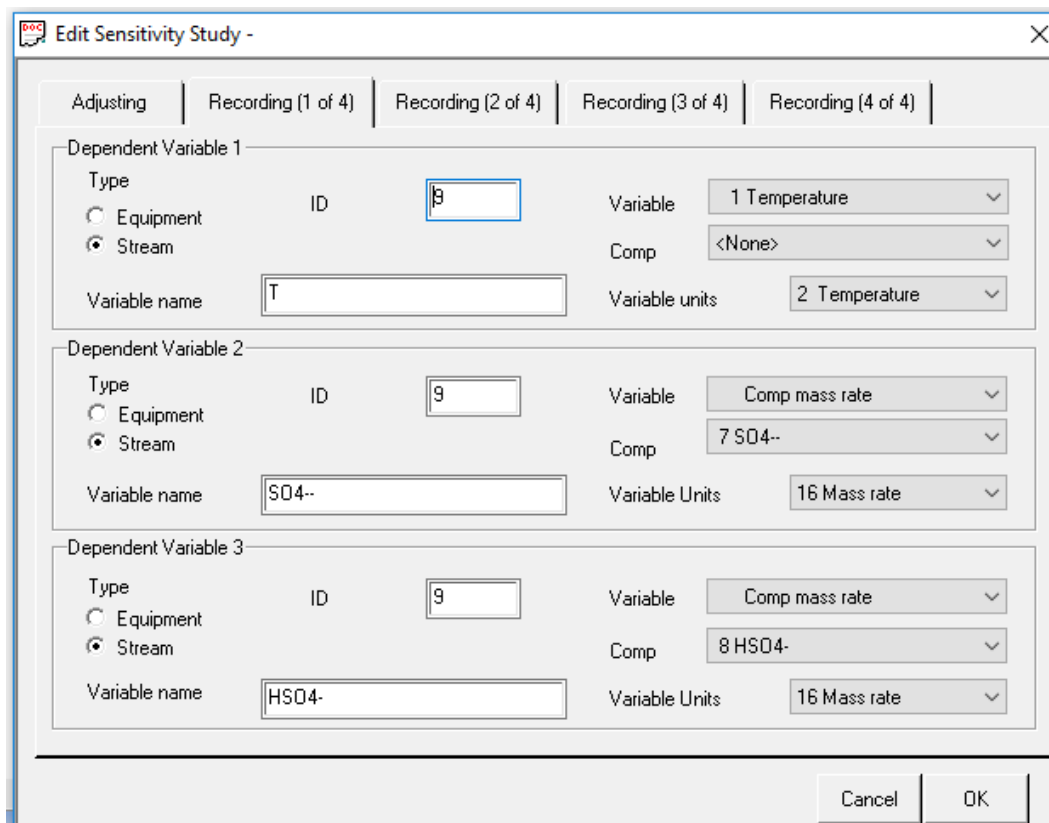
Provedbom simulacije analize osjetljivosti (*Sensitivity Study*) omogućuje se praćenje utjecaja nezavisnih varijabli, koje definira korisnik, na odabrane zavisne varijable. Na slici 3.6 prikazan je izbornik analize osjetljivosti u CHEMCAD-u. U izborniku *Adjust* zadaju se nezavisne varijable koje mogu pripadati modelu struje (*Stream*) ili opreme (*Equipment*). Specifikacija zavisnih varijabli provodi se unutar izbornika *Recording* što je prikazano na slici 3.6. Nakon unošenja podataka i pokretanja simulacije, rezultati se mogu prikazati grafički i tabelarno.

U izborniku *Adjust* zadaju se nezavisne varijable, koje mogu pripadati modelu opreme (*Equipment*) ili struje (*Stream*). Moguće je zadati najviše dvije nezavisne varijable s pripadajućim rasponom vrijednosti i brojem koraka.

Zavisne varijable specificiraju se unutar izbornika *Recording*, što je prikazano na slici 3.7. Nakon unošenja podataka i pokretanja simulacije, rezultati se mogu prikazati grafički i tabelarno.

The screenshot shows the 'Edit Sensitivity Study' dialog box. It features a tabbed interface with tabs for 'Adjusting', 'Recording (1 of 4)', 'Recording (2 of 4)', 'Recording (3 of 4)', and 'Recording (4 of 4)'. The 'Adjusting' tab is currently selected. The dialog is divided into two main sections for defining independent variables. The first section, 'Independent Variable 1', includes radio buttons for 'Equipment' (unselected) and 'Stream' (selected). The 'ID' field is set to '10'. The 'Variable' dropdown menu is set to '6 Total mass rate'. The 'Comp' dropdown menu is set to '<None>'. The 'Variable name' field contains the text 'Amonijak'. The 'Variable Units' dropdown menu is set to '16 Mass rate'. Below these fields, it specifies 'Vary this variable from 300 to 3000 in 28 equal steps.' The second section, 'Independent Variable 2 (optional)', has radio buttons for 'Equipment' (selected) and 'Stream' (unselected). The 'ID' field is empty. The 'Variable' dropdown menu is set to '<None>'. The 'Comp' dropdown menu is set to '<None>'. The 'Variable name' field is empty. The 'Variable Units' dropdown menu is set to '0 No unit'. Below these fields, it specifies 'Vary this variable from [ ] to [ ] in [ ] equal steps.' At the bottom right of the dialog, there are 'Cancel' and 'OK' buttons.

Slika 3.6. Prikaz izbornika analize osjetljivosti za definiranje nezavisnih varijabli.



Slika 3.7. Prikaz izbornika analize osjetljivosti za definiranje zavisnih varijabli.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati simulacije proizvodnje amonijeva sulfata

Na temelju modela izvedenog u CHEMCAD-u rezultati simulacije proizvodnje amonijeva sulfata nakon cijevnog reaktora prikazani su u tablici 4.1.

Tablica 4.1: Rezultati simulacije proizvodnje amonijeva sulfata na izlazu iz cijevnog reaktora.

Procesni tok	Izlaz iz cijevnog reaktora
Temperatura / °C	198,63
Tlak / bar	5
Udio parne faze / %	35,22
pH	2,78
Ukupni protok / kg/h	20199,05
NH <sub>3</sub> / kg/h	0,975
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	0
H <sub>2</sub> O / kg/h	6336,99
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / kg/h	5467,73
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / kg/h	5343,22
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / kg/h	3050,12

Reaktanti potrebni za proizvodnju amonijeva sulfata prikazani su u tablici 3.1, dok je shema simulacije cijevnog reaktora prikazana na slici 3.3. Na temelju dobivenih rezultata simulacije, potvrđuje se da je reakcija proizvodnje amonijeva sulfata iznimno egzotermna što se očituje u povećanju temperature u cijevnom reaktoru s početnih 35 °C na 198,63 °C. Također, egzoternost reakcije pokazuje udio parne faze što pokazuje da je sva voda tijekom reakcije prešla u vodenu paru. Vrijednost pH na izlazu iz reaktora pokazuje da je dobivena smjesa vrlo kisela. Na temelju dobivenih masenih protoka vidljivo je da su amonijak (0,975 kg/h) i sumporna kiselina (0 kg/h) izreagirali do kraja, ali dobivanje velikih količina hidrogensulfata (5343,22 kg/h) ukazuje na nastanak amonijeva hidrogensulfata koji nije poželjan produkt. Zbog nastanka amonijeva hidrogensulfata naknadno se u granulatoru mora dodati amonijak kako bi sav amonijev hidrogensulfat prešao u amonijev sulfat i time se završila reakcija.

U simulaciji su se pomoću modula *pipe sizing and rating* računali uvjeti u cijevnom reaktoru čiji su rezultati prikazani u tablici 4.2. Također određena su svojstva smjese u cijevnom reaktoru te su ti rezultati prikazani u tablici 4.3.

Tablica 4.2. Uvjeti u cijevnom reaktoru.

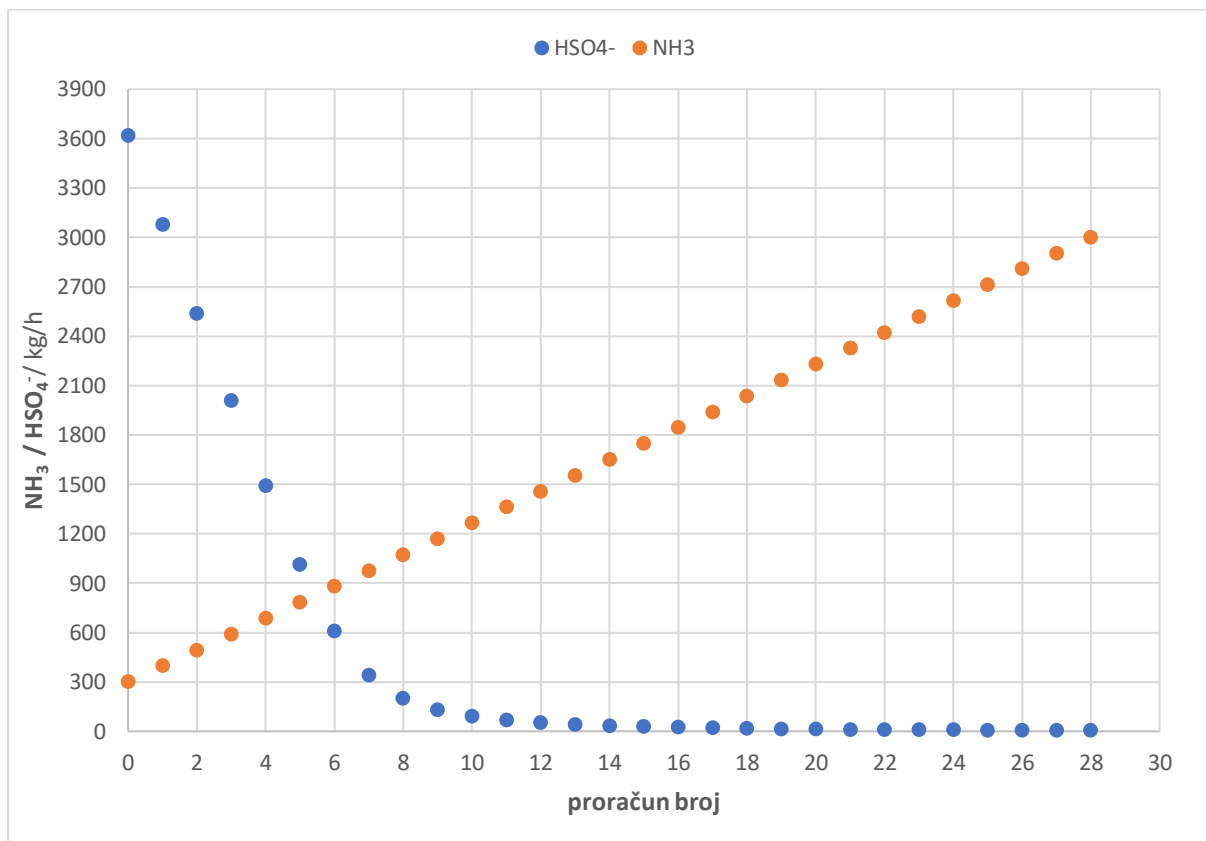
<b>Promjer reaktora / m</b>	0,15
<b>Dužina reaktora / m</b>	5
<b>Pad tlaka u reaktoru / bar</b>	0,018
<b>Tlak na izlasku iz reaktora / bar</b>	4,982
<b>Reynolds parne faze</b>	585220
<b>Reynolds kapljevine</b>	948303
<b>Brzina prolaska smjese kroz reaktor / m/s</b>	27,09

Tablica 4.3. Svojstva smjese cijevnom reaktoru.

<b>Protok parne faze / kg/h</b>	4015,71
<b>Protok kapljevine / kg/h</b>	16183,30
<b>Gustoća parne faze / kg/m<sup>3</sup></b>	2,35
<b>Gustoća kapljevine / kg/m<sup>3</sup></b>	1517,76
<b>Viskoznost parne faze / Pa s</b>	$1,62 \times 10^{-5}$
<b>Viskoznost kapljevine / Pa s</b>	$4,02 \times 10^{-5}$
<b>Površinska napetost / N/m</b>	0,0184

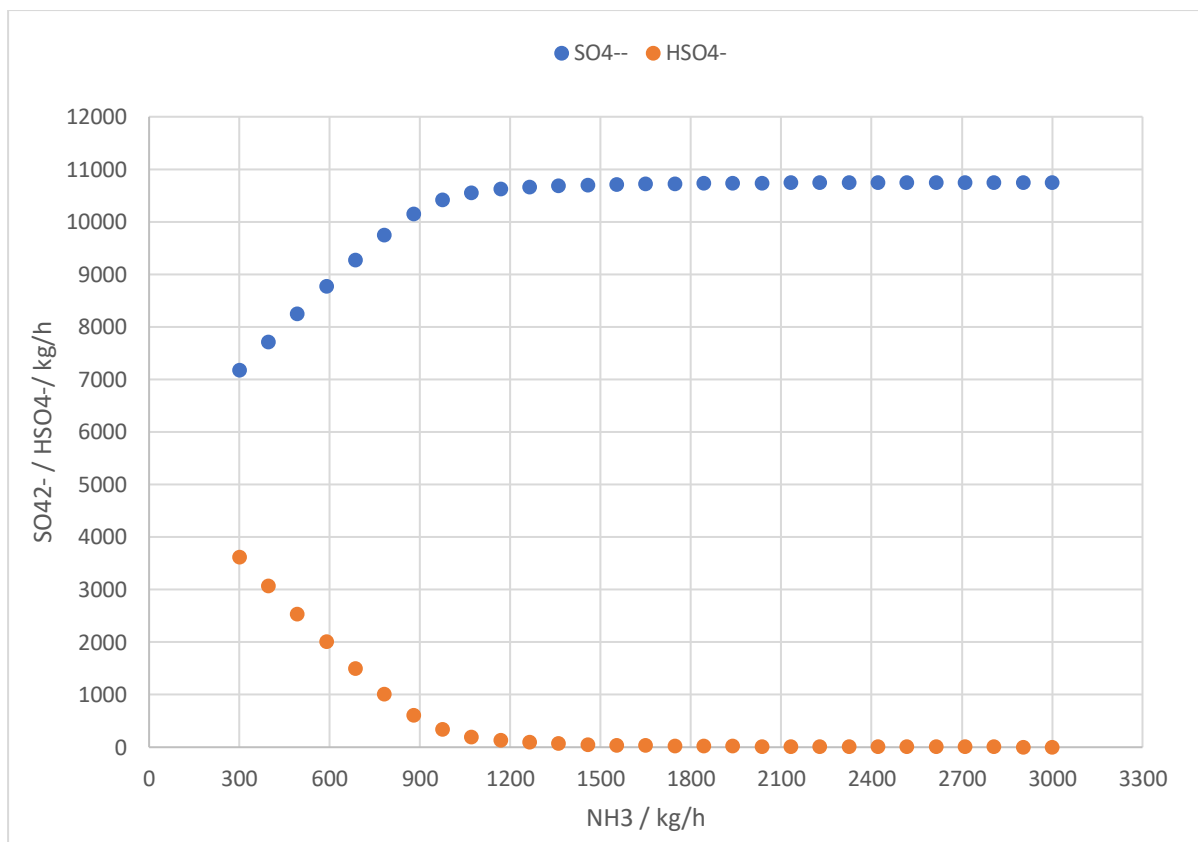
Zbog nastanka amonijeva hidrogensulfata u granulatu se naknadno dodaje amonijak kako bi amonijev hidrogensulfat prešao u amonij sulfat. Određivanje količine amonijaka koja se treba dodati u granulatu da bi sav amonijev hidrogensulfat prešao u amonij sulfat provedeno je uz pomoć analize osjetljivosti (*Sensitivity Study*). Provedbom simulacije analize osjetljivosti omogućuje se praćenje utjecaja nezavisnih varijabli, koje definira korisnik, na odabrane zavisne varijable. Na slici 3.6 prikazana je nezavisna varijabla maseni protok amonijaka čiji se protok mijenja od 300 kg/h do 3000 kg/h u 28 koraka. Zavisne varijable čije se vrijednosti prate prikazane su na slici 3.7, u ovom slučaju to su maseni protoci sulfatnog i hidrogensulfatnog iona. Pomoću analize osjetljivosti pratilo se kako povećanje masenog protoka amonijaka utječe na pretvorbu hidrogensulfatnog u sulfatni ion.

Na slici 4.1 grafički je prikazan utjecaj povećanja masenog protoka  $\text{NH}_3$  sa 300 kg/h na 3000 kg/h u 28 koraka utječe na smanjenje količine  $\text{HSO}_4^-$  iona. Iz grafa se vidi da se povećanjem masenog protoka amonijaka smanjuje količina hidrogensulfatnog iona.



Slika 4.1. Utjecaj povećanja masenog protoka  $\text{NH}_3$  na smanjenje količine  $\text{HSO}_4^-$  iona.

Na slici 4.2. prikazano je usporedno povećanje količine sulfatnog iona, te smanjenje količine hidrogensulfatnog iona u ovisnosti o povećanju masenog protoka amonijaka od 300 kg/h na 3000 kg/h.



Slika 4.2. Promjena količine  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HSO}_4^-$  iona s povećanjem masenog protoka  $\text{NH}_3$ .

U tablici 4.4 prikazani su izračunati podatci analize osjetljivosti. Kao što se vidi iz grafova na slikama 4.1 i 4.2 povećanje masenog protoka  $\text{NH}_3$  uspješno potiče pretvorbu  $\text{HSO}_4^-$  u  $\text{SO}_4^{2-}$  ion, odnosno pretvorbu nepoželjnog amonijeva hidrogensulfata u poželjan produkt amonijev sulfat. Iz tablice 4.4. se vidi da u 9 koraku pri količini dodanog amonijaka od 1167,86 kg/h dolazi do zadnjeg značajnog povećanja količine stvorenog sulfatnog iona, odnosno nastaje 10627,7 kg/h dok hidrogensulfata u sustavu zaostaje samo 129,144 kg/h. Naravno daljnim povećanjem amonijaka smanjuje se količina hidrogensulfata, ali to ekonomski nije isplativo jer nastaje neznatno manje poželjnog produkta. Upravo iz tog razloga odabrana je ova količina amonijaka za naknadno dodavanje u simulaciji.



Tablica 4.4. Podatci izračuna analize osjetljivosti.

Korak	Maseni protoci [kg/h]		
	Amonijak	SO4--	HSO4-
0	300,0	7175,2	3617,8
1	396,4	7711,9	3075,5
2	492,9	8244,4	2537,5
3	589,3	8769,2	2007,2
4	685,7	9278,6	1492,4
5	782,1	9754,2	1011,8
6	878,6	10154,1	607,7
7	975,0	10420,2	338,8
8	1071,4	10558,4	199,2
<b>9</b>	<b>1167,9</b>	<b>10627,7</b>	<b>129,1</b>
10	1264,3	10665,6	90,8
11	1360,7	10689,0	67,2
12	1457,1	10704,2	51,8
13	1553,6	10714,9	41,0
14	1650,0	10722,7	33,2
15	1746,4	10728,5	27,3
16	1842,9	10733,0	22,7
17	1939,3	10736,5	19,2
18	2035,7	10739,4	16,3
19	2132,1	10741,7	13,9
20	2228,6	10743,6	12,0
21	2325,0	10745,2	10,4
22	2421,4	10746,5	9,1
23	2517,9	10747,6	7,9
24	2614,3	10748,6	6,9
25	2710,7	10749,4	6,1
26	2807,1	10750,1	5,4
27	2903,6	10750,7	4,8
28	3000,0	10751,2	4,3

Nakon završetka reakcije u granulatoru, granule odlaze na sušenje u sušionik i odvajanje po veličini. Nastali otpadni plinovi odvođe se na čišćenje u skruber. Na slici 3.4 prikazano je odvajanje granula amonijeva sulfata od otpadnih plinova. Konačan rezultat proizvedenih granula amonijeva sulfata na izlasku iz sušionika prikazan je u tablici 4.5.

Tablica 4.5. Rezultati simulacije proizvodnje amonijeva sulfata na izlazu iz sušionika.

<b>Procesni tok</b>	<b>Izlaz iz sušionika</b>
<b>Temperatura / °C</b>	146,37
<b>Tlak / bar</b>	4,98
<b>Udio parne faze / %</b>	0
<b>pH</b>	4,38
<b>Ukupni protok / kg/h</b>	16347,75
<b>NH<sub>3</sub> / kg/h</b>	9,55
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / kg/h</b>	0
<b>H<sub>2</sub>O / kg/h</b>	1540,25
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / kg/h</b>	10746,76
<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> / kg/h</b>	8,80
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / kg/h</b>	4041,63

Iz rezultata prikazanih u tablici 4.5. vidimo da su se količine amonijaka i hidrogensulfatnog iona smanjile na zanemarive rezultate u usporedbi s količinom produkta. Produkta amonijeva sulfata ima oko 15 tona što je bila zadana količina kad se ulazilo u simulaciju proizvodnje. Vode je zaostalo u znatnoj količini, ali zbog nemogućnosti simuliranja sušionika to je prihvatljiva količina.

## 4.2. Rezultati simulacije čišćenja otpadnih plinova

Nakon odvajanja produkta od otpadnih plinova, isti se odvođe na skrubiranje. Otpadni plinovi se pročišćavaju te se dio vraća na početak procesa kao skrubirajuća tekućina. Sastav otpadnih plinova koji ulaze u skruker prikazan je u tablici 4.6.

Tablica 4.6. Sastav otpadnih plinova prije skrubiranja.

Procesni tok	Otpadni plinovi
Temperatura / °C	146,37
Tlak / bar	4,98
Udio parne faze / %	1
Ukupni protok / m <sup>3</sup> /h	30850,17
Ukupni protok / kg/h	36752,27
NH <sub>3</sub> / kg/h	222,3013
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	0
H <sub>2</sub> O / kg/h	4843,63
Zrak / kg/h	31686,35
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / kg/h	0
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / kg/h	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / kg/h	0

Iz podataka u tablici 4.6. se vidi da plin koji dolazi na pročišćavanje je na visokoj temperaturi (146,37 °C) s visokim udjelom amonijaka (9483 ppm). Otpadni plin se u istosmjernom skruberu pročišćava sa tekućinom za skrubiranje čiji je sastav prikazan u tablici 3.4. Također, skruker ima povratnu struju (recycle) koja se dio vraća u skruker, a dio se odvođa na početak procesa kao povratni tok. Shema simulacije skrubiranja prikazana je na slici 3.5. U stvarnosti na postrojenju za proizvodnju amonijeva sulfata postoje tri skrubera od kojih je prvi istosmjerni, a ostala dva protusmjerna. Istosmjerni skruker služi kao priprema za pročišćavanje za ostala dva skrubera, odnosno on snižava temperaturu otpadnih plinova prije ulaska u protustrujni skruker. Također, na istim skruberima se odvija pročišćavanje otpadnih plinova s različitih postrojenja stoga se ti podatci nisu uzimali u obzir pri simulaciji. U CHEMCAD-u zbog idealnosti uvjeta dovoljan je jedan skruker da bi se očistili otpadni plinovi stoga daljnje simuliranje skrubera nije imalo smisla. U tablici 4.7 je prikazan sastav otpadnih plinova nakon skrubiranja.

Tablica 4.7. Sastav pročišćenih plinova.

Procesni tok	Pročišćeni plinovi
Temperatura / °C	105,55
Tlak / bar	4,96
Udio parne faze / %	1
Ukupni protok / m <sup>3</sup> /h	31564,51
Ukupni protok / kg/h	37338,61
NH <sub>3</sub> / kg/h	0,001027
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / kg/h	0
H <sub>2</sub> O / kg/h	5654,03
Zrak / kg/h	31686,58

Iz tablice 4.7 se vidi da je otpadni plin pročišćen na zadovoljavajuć način, odnosno koncentracija amonijaka se smanjila na 0,04 ppm što je daleko ispod dopuštene granice od 30 ppm. Treba napomenuti da se u simulaciji radi o idealnom slučaju što je uzrokovalo ovako dobar rezultat skrubiranja. Skruber ima povratnu struju čiji se dio odvodi na početak procesa kao skrubirajuća tekućina, njen sastav je prikazan u tablici 4.8.

Tablica 4.8. Sastav povratnog toka.

Procesni tok	Povrat na početak procesa
Temperatura / °C	105,55
Tlak / bar	4,96
Udio parne faze / %	0
Ukupni protok / kg/h	4791,24
H <sub>2</sub> O / kg/h	3429,24
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / kg/h	149,80
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / kg/h	974,89
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / kg/h	235,42

Uz simulaciju pročišćavanja otpadnih plinova provedeno je i dimenzioniranje skrubera za pročišćavanje plinova. Dimenzioniranje je napravljeno u CHEMCAD-u pomoću opcije *sizing*, a rezultati su prikazani u tablici 4.9. Detaljniji podatci o skruberu navedeni su u prilogu ovog rada.

Tablica 4.9. Podatci o dimenzijama skrubera.

<b>Protok parne faze / kg/h</b>	37340,08
<b>Protok kapljevite faze / kg/h</b>	20994,54
<b>Protok parne faze / m<sup>3</sup>/h</b>	8893,15
<b>Protok kapljevite faze / m<sup>3</sup>/h</b>	18,74
<b>Unutarnji promjer skrubera / m</b>	1,22
<b>Visina skrubera / m</b>	3,43
<b>Debljina stijenke / m</b>	0,0095
<b>Volumen skrubera / m<sup>3</sup></b>	4,48
<b>Vrijeme zadržavanja / min</b>	5

## 5. ZAKLJUČAK

U radu provedena je analiza rada cijevnog reaktora za proizvodnju amonijeva sulfata u postrojenju NPK-2. Prije početka rada, uz odobrenje Petrokemije omogućeno je upoznavanje postrojenja NPK-2 te upoznavanje s procesom proizvodnje amonijeva sulfata.

U teorijskom dijelu rada dan je pregled osnovnih podataka o karakteristikama, vrsti i procesima proizvodnje gnojiva. Poseban naglasak stavljen je na primjenu i djelovanje amonijeva sulfata. Cilj rada bilo je proučiti sintezu amonijeva sulfata i simulirati proces proizvodnje.

Simulacija proizvodnje amonijeva sulfata provedena je u programu CHEMCAD. Simulacija je izvedena na temelju podataka o bilanci tvari koje je ustupila Petrokemija, a u prilogu rada nalaze se PFD, P&I dijagrami, te bilance tvari.

Zbog nedostataka podataka o kinetici same reakcije između amonijaka i sumporne kiseline, simulacija je izvedena pomoću elektrolitskog modela. Proučavan je razlog nastanka amonijeva hidrogensulfata u cijevnom reaktoru, te je zaključeno da nastaje zbog nedovoljno dobrog miješanja u cijevnom reaktoru, što u CHEMCAD-u nije moguće simulirati. Iz tog razloga provedena je analiza osjetljivosti koja je provedena kako bi se utvrdila dodatna količina amonijaka koju se mora dodati u granulator kako bi izreagirao sav amonijev hidrogensulfat u amonijev sulfat.

Uz simulaciju proizvodnje amonijeva sulfata simulirano je i pročišćavanje otpadnih plinova u skruberima, te dimenzioniranje samog skruberu. Navedeno istraživanje poslužit će Petrokemiji za moguće unaprjeđenje procesa proizvodnje amonijeva sulfata.

## 6. POPIS OZNAKA I PRILOZI

$w$	maseni udio
$W_{el}$	električna snaga
$V_{ISO}$	standardni volumen
$M$	molarna masa
$\rho$	gustoća
$d$	promjer
$K$	termodinamička konstanta kemijske ravnoteže, funkcija temperature i tlaka
$iI_P$	koeficijenti aktiviteta produkta ili koeficijent fugacitivnosti produkta
$iI_R$	koeficijenti aktiviteta reaktanta ili koeficijent fugacitivnosti reaktanta
$\gamma_{iP}$	stehiometrijski koeficijenti produkta
$\gamma_{iR}$	stehiometrijski koeficijenti reaktanata

## SKRAĆENICE

NPK	kompleksno gnojivo dušika, fosfora i kalija
EFMA	European Fertilisers Manufacturers Association
UAN	otopina uree i amonijevog nitrata
KAN	kalcij amonij nitrat
CNTH	kalcij nitrat tetrahidrat
MAP	monoamonij fosfat
DAP	diamonij fosfat
DEKA	dekarbonizirana voda
NRTL	Non-Random Two Liquid model
PFD	process flow diagram
P&ID	piping and instrumentation diagram

Preliminary Vertical Vessel Sizing for Unit # 7

Loadings and Properties

	Vapor		Liquid
Flowrate	37340.0747	kg/h	20994.5441 kg/h
Flowrate	8893.1473	m3/h	18.7355 m3/h
Density	4.1987	kg/m3	1120.5755 kg/m3
K constant	0.1327	m/sec	
Min disengaging height	1.2192	m	
Min liq to inlet height	0.4572	m	
Mist eliminator	0.1524	m	
Design pressure	5.9578	bar	
Allowable stress	1035.2482	bar	
Shell joint efficiency	1.0000		
Head joint efficiency	1.0000		
Head type	Ellipsoidal		
Corrosion allowance	0.0032	m	
Vessel density	7833.4128	kg/m3	
Weight percent allowance	20.0000		
Inside diameter ID	1.2192	m	
V_max	2.1631	m/sec	
Surge time	1.0000	min.	
Retention time	5.0000	min.	
High liquid level HLL	1.6048	m	
Normal liquid level NLL	1.3373	m	
Length	3.4336	m	
Length / Diameter ratio	2.8163		
Shell thickness	0.0095	m	
Head thickness	0.0095	m	
Shell weight	988.9452	kg	
Head weight	314.0862	kg	
Total weight (empty)	1303.0313	kg	
Total vessel volume	4.4830	m3	
Total weight (full)	6326.6192	kg	
Total weight (full) w/allow.	6587.2256	kg	



## 7. LITERATURA

1. V. Vukadinović, V. Vukadinović, Ishrana bilja, 3. izmijenjeno i dopunjeno izdanje, Osijek, Poljoprivredni fakultet Osijek, 2011. str. 7-9; 247-303.
2. Ammonium Sulphate, Internation Plant Nutrition Institute, No. 12, Georgia, SAD
3. N. Zečević, M. Ljubičić, J. Bjelić, H. Lisac, S. Valkov, Proizvodnja sintetičkog granuliranog amonijeva sulfata, Stručni rad, Kemija u industriji, Vol. 65, No. 1-2, 2016.
4. NPTEL online lecture: Introduction to Plant nutrients, Fertilizer specifications, Terminology and Definitions, 2012. URL: <https://nptel.ac.in/courses/103107086/1> (pristup: 19.5.2019.)
5. V. Vukadinović, B. Bertić, Filozofija gnojidbe - sve što treba znati o gnojidbi Osijek, Autorska naklada, 2013. str. 20-31.
6. I. Jug, Nastavni materijali iz kolegija Supstrati i gnojidba, Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
7. M. Salah, M. El-Haggar: Sustainable Industrial Design and Waste Management, Elsevier Academic Press, Cairo, Egypt, 2007. str. 223-260.
8. C. Hongzhang, Integrated industrial lignocellulose biorefinery chains, Elsevier Ltd. Beijing, China, 2015. str. 78.
9. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=23618> (pristup 21.5.2019.)
10. URL: <https://www.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/the-nitrogen-cycle> (pristup 21.5.2019.)
11. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=16714> (pristup 21.5.2019.)
12. Heinrich W. Scherer. "Fertilizers" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000, Wiley-VCH, Weinheim
13. G. J. Leigh (2004). The world's greatest fix: a history of nitrogen and agriculture. Oxford University Press US. pp. 134–139
14. Roy A.H., Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Volume 2, 12th edition, Springer, 2012., 959-997
15. Production of NPK fertilizers by the mixed acid route, 2000, EFMA, Brussels, Belgium, 7,913;22
16. Production of NPK fertilizer by the nitrophosphate route, 2000, EFMA, Brussels, Belgium, 8-9

17. Y. P. Abrol: Nitrogen in Higher Plants. Research Studies in Botany, Vol 6. Research Studies Press, Somerset, England. 1990.
18. Finick, A. (1982.): Fertilizers and Fertilization. Introduction and Practical Guide to Crop Fertilization. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
19. A. Čović, Prilagodba postrojenja NPK-2 za proizvodnju amonijeva sulfata, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
20. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), Fertilizer Manual, Kluwer Academic Publisher, 1998., str. 242–248.
21. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium\\_sulfate#/media/File:Ammonium-sulfate-3D-balls.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_sulfate#/media/File:Ammonium-sulfate-3D-balls.png) (pristup 19.5.2019.)
22. URL: <https://i0.wp.com/www.gnojidba.info/wp-content/uploads/2016/01/Amonij-sulfat-granulirani.png> (pristup:19.5.2019.)
23. URL: <https://5.imimg.com/data5/UN/GJ/MY-9680722/ammonium-sulphate-crystals-500x500.jpg> (pristup 19.5.2019.)
24. Sigurnosno tehnički list PetrokemijAS, Petrokemija Kutina, 2015.
25. URL: [http://www.petrokemija.hr/Portals/0/AS\\_LETAK.pdf](http://www.petrokemija.hr/Portals/0/AS_LETAK.pdf) (pristup: 10.06.2019.)
26. MRFR: Ammonium Sulfate Market Research Report - Forecast to 2026, April 2019.
27. National Pollutant Inventory; Emission Estimation Technique Manual for Ammonium Sulfate Manufacturing; 1999.
28. U. S. Environmental Protection Agency, Ammonium Sulfate Manufacture: Background Information For Proposed Emission Standards, EPA-450/3-79-034a, Research Triangle Park, NC, December 1979.
29. A. Jukić, Nastavni materijali iz kolegija Naftni i petrokemijski proizvodi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
30. Kirk – Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 3rd edition, Volume 2, John Wiley & Sons, Kanada, 1978.
31. Emission Estimation Tehnique Manual for Ammonium Sulphate Manufacturing: The Plant and Process Brochure, Incitec, Gibson Island Works, Brisbane, Queensland, 1998.
32. W. Burns, Ammonium Sulphate – Ammonium Bisulphate Fertilizer and Method of Making, U.S. Patent 3,351,455, 1967.
33. M. Fischbein, T. Brown, High quality granular Ammonium Sulphate production, International Fertilizer Association, Paris, France, 1988., str. 1–14.

34. D. Vrsaljko, Nastavni materijali iz kolegija Procesna oprema, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
35. URL: <https://emis.vito.be/en/techniekfiche/gas-scrubbing-general> (pristup: 11.8.2019.)
36. Chemstations Inc., ChemCAD Version 6 – User guide, SAD, 2007.
37. I. Dejanović, Nastavni materijali iz kolegija Projektiranje 1, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
38. P. Atkins, L. Jones, Chemical Principles: The Quest for Insight (2. izd.); W. H. Freeman, 2007, USA

## 8. ŽIVOTOPIS

Igor Kultan [REDACTED] Srednju školu Marka Marulića u Slatini upisao je 2010. godine, smjer opća gimnazija. 2014. godine upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemijsko inženjerstvo. Prediplomski studij na matičnom fakultetu završio je 13.9.2017. obranom završnog rada pod naslovom: Sinteza separacijskog niza kojeg je izradio pod mentorstvom doc. dr. sc. Igora Dejanovića. Na istom fakultetu nastavlja diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko procesno inženjerstvo gdje je trenutno student druge godine. Od akademske godine 2017./2018. obnaša dužnost studentskog pravobranitelja na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Na matičnom fakultetu radi kao demonstrator na kolegijima: Mjerenje i vođenje procesa, Primjena i programiranje računala, Modeliranje procesa te Projektiranje. U akademskoj godini 2018./2019. dobitnik je rektorove nagrade za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici u tehničkom području za časopis Reaktor ideja.