



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: Nauki inżynieryjno-techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Metody wprowadzania makroelementów do kompozycji nawozowych
zawierających azotan amonu**

Mgr Weronika Kubica

Promotor:

prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann

Promotor pomocniczy: dr inż. Maciej Kaniewski

Opiekun przemysłowy: dr inż. Ryszard Grzesik

Słowa kluczowe: *azotan amonu, fosfor, potas, nawozy, nawozy wieloskładnikowe NPK, granulacja azotanu amonu, technologie nawozów, makroskładniki nawozowe, mikroskładniki nawozowe, procesy i operacje jednostkowe w wytwarzaniu nawozów, bezpieczeństwo procesowe, HAZOP*

WROCLAW 2026

Dziękuję każdemu, za dobre słowo i zrozumienie przez cały czas powstawania tej pracy.

Przede wszystkim Panu Profesorowi Józefowi Hoffmannowi, za jego nieocenione wsparcie i cierpliwość podczas realizacji doktoratu oraz Panu Doktorowi Maciejowi Kaniewskiemu za wszystkie cenne uwagi.

Wdzięczność wyrażam Pani Profesor Krystynie Hoffmann za życzliwość i poświęcony czas.

Wielkie dzięki całemu Zespołowi Laboratorium AGRO oraz Centrum Badawczo-Rozwojowego Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A., za wsparcie w prowadzonych badaniach i wyrozumiałość.

Ukłony kieruję w stronę moich opiekunów przemysłowych – Doktora Ryszarda Grzesika, Inżyniera Krzysztofa Koziola oraz Doktor Ewy Pankalla za pozytywną motywację.

Szczególne podziękowania należą się Prezesom Grupy Azoty Kędzierzyn S.A za umożliwienie realizacji tego doktoratu.

Dziękuję Mężowi za niekończące się wsparcie oraz Córkom za zrozumienie, bez tego nie udałoby mi się przejść tej drogi.

Wreszcie, dziękuję moim Rodzicom - bez nich nie byłabym tym, kim jestem dzisiaj.

Dziękuję!

Streszczenie

Rozprawa doktorska pt. „Metody wprowadzania makroelementów do kompozycji nawozowych zawierających azotan amonu” dotyczy otrzymywania wieloskładnikowych nawozów na bazie azotanu amonu, uzupełnionych związkami fosforu i potasu oraz dodatkowo substancjami zawierającymi magnez, wapń i siarkę.

Tematyka rozprawy doktorskiej została dobrana po przeanalizowaniu doniesień literaturowych, zgłoszeń patentowych i przyznanych patentów, obowiązujących wymagań prawnych i środowiskowych oraz uwzględnieniu kierunków rozwoju w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. Rozprawa, realizowana była w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” na podstawie umowy nr M/0180/21/2021 zawartej pomiędzy Ministerstwem Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Grupą Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. oraz Politechniką Wrocławską w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Praca wykonywana była w Laboratorium Fizykochemii Nawozów Mineralnych w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej oraz w Laboratorium Agro w Departamencie Rozwoju i Inwestycji Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

Rozprawa doktorska została tradycyjnie podzielona na sześć integralnych części: wstęp, część literaturową, cel rozprawy, część doświadczalną, część wdrożeniową oraz podsumowanie i wnioski. Trzy pierwsze części stanowią część jawną pracy. Pozostała część rozprawy, z uwagi na potencjał wdrożeniowy, została objęta klauzulą „Tajemnica Przedsiębiorstwa” Grupy Azoty Kędzierzyn S.A.

Wstęp zawiera rys historyczny oraz opis wyzwań socjalnych, gospodarczych, technologicznych, przed którymi stoi współczesny przemysł nawozowy.

Część literaturowa rozprawy doktorskiej obejmuje siedem rozdziałów. W pierwszym rozdziale „Technologia produkcji nawozów na bazie azotanu amonu” przedstawiono właściwości fizykochemiczne azotanu amonu, opisano stosowane techniki i bezpieczeństwo procesowe wytwarzania, aplikacji i magazynowania tego typu nawozów. W rozdziale drugim „Światowa produkcja nawozów” scharakteryzowano polski i europejski rynek nawozowy. Zaprezentowano portfolio Grupy Azoty S.A. W kolejnym rozdziale „Rola nawożenia w uprawie roślin” określono rolę podstawowych i drugorzędnych makroskładników oraz mikroskładników pokarmowych. W rozdziale czwartym opisano produkcję wieloskładnikowych nawozów zawierających azotan amonu metodą ODDA oraz nawozów

mieszanych (bulk blending). W rozdziale piątym scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne i dostępność na rynku surowców będących źródłem fosforu, potasu, wapnia i magnezu. W rozdziale szóstym przedstawiono wymagania prawne dotyczące produkcji i obrotu nawozami wieloskładnikowymi na bazie azotanu amonu. Mając na uwadze charakter wdrożeniowy rozprawy, w rozdziale siódmym części literaturowej, w oparciu o bazy danych Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej i bazę patentową Europejskiego Urzędu Patentowego Espacenet wykonano analizę patentową chronionych rozwiązań powiązanych z realizowaną tematyką badawczo-wdrożeniową.

Część literaturowa rozprawy doktorskiej jest oparta w sumie na 163 pozycjach literaturowych, z czego 81 stanowią książki autorskie i artykuły naukowe, 38 patenty, 4 obowiązujące krajowe i europejskie wymogi prawne oraz 40 informacje ze źródeł internetowych. Z uwagi na ochronę własności intelektualnej i ewentualne zastosowanie w przemyśle, dostęp do informacji naukowo-badawczych i rozwiązań technologicznych dotyczących obszaru badawczego jest ograniczony i uwarunkowany interesami poszczególnych firm.

Na podstawie przeglądu literaturowego, analizy patentowej, obowiązujących przepisów prawnych, uwzględniając możliwość poszerzenia oferty handlowej i już istniejące w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. rozwiązania technologiczne, sformułowano temat rozprawy doktorskiej pt. „Metody wprowadzania makroelementów do kompozycji nawozowych zawierających azotan amonu”. Nadrzędnym celem rozprawy doktorskiej było opracowanie składu nowych nawozów wieloskładnikowych na bazie azotanu amonu, zawierających w swoim składzie azot, fosfor, potas, wapń, magnez i siarkę, do produkcji którego będą wykorzystywane istniejące instalacje produkcyjne w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. Rozprawa doktorska ma charakter naukowo – badawczy i użytkowy. Główny cel pracy zakłada kompleksowe opracowanie technologii nawozów wieloskładnikowych, wybranych w ramach badań laboratoryjnych, w kontekście możliwości przystosowania istniejącej infrastruktury produkcyjnej firmy. Cel części wdrożeniowej pracy zakładał, opracowanie założeń technologicznych i projektowych, wykonanie pogłębionej analizy bezpieczeństwa procesowego z wykorzystaniem metodyki HAZOP oraz szacunkowej efektywności ekonomicznej.

Część doświadczalną rozprawy doktorskiej podzielono na 5 rozdziałów. W pierwszym rozdziale opisano zastosowane, wybrane metody analityczne wymienione w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2019/2009, a także stosowane we współczesnych badaniach układów nawozowych. Wykorzystano następujące, wybrane metody analityczne:

- oznaczenie zawartości pierwiastków -P, K, Mg, Ca, S, Na, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, Cu, metodą indukcyjnie sprzężonej plazmy z optyczną spektroskopią emisyjną ICP-OES, przy użyciu spektrometru emisyjnego firmy Agilent 5800 VDV ICP-OES,
- oznaczanie zawartości węgla całkowitego metodą katalitycznego utleniania w wysokiej temperaturze z detekcją NDIR używając aparatu TOC-L CSN ASI-L Shimadzu Corporation,
- oznaczanie azotu metodą destylacyjną z wykorzystaniem aparatu KJELTEC 8400 FOSS,
- oznaczanie chlorków – metodą chromatografii jonowej,
- analiza termiczna metodą termogravimetryczną TGA w celu porównawczego określenia zmiany masy próbki w funkcji temperatury,
- analiza przemian fazowych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC w celu oceny stabilności termicznej oraz porównawczego określenia bezpieczeństwa procesowego.
- oznaczenia rozkładu wielkości granul metodą analizy sitowej,
- oznaczania higroskopijności przy użyciu komory klimatycznej,
- oznaczania gęstości nasypowej metodą wagową,
- oznaczenia wytrzymałości mechanicznej granul metodą pomiaru twardości.

W drugim rozdziale części doświadczalnej wykonano badania składu wytypowanych surowców zawierających związki N, P, K, Mg, Ca.

W rozdziale trzecim, uwzględniając rozbieżności w ofercie pomiędzy światowym i krajowym rynkiem nawozów wieloskładnikowych oraz brakiem krajowych wysokoazotowych nawozów NPK, opracowano składy nowych kompozycji nawozowych. Do dalszych badań, mając na uwadze skład surowców, zaproponowano 26 kompozycji nawozowych, w tym dwa nawozy dwuskładnikowe NK i 2 nawozy NP oraz 22 nawozy wieloskładnikowe NPK. Głównym źródłem azotu w kompozycjach był azotan amonu, a głównym fosforu i uzupełniającym azot MAP i DAP. Źródło potasu stanowił siarczan potasu. W badaniach wykorzystywano surowce o czystości technicznej nawozowej, AN, MAP i DAP, pozyskane z Grupy Azoty S.A., siarczan potasu firmy K+S Aktiengesellschaft, a dolomit z kopalni Libiąż.

W rozdziale czwartym zamieszczono wyniki wstępnych badań analizy termicznej dla wybranych układów nawozowych, wykonane w celu oceny bezpieczeństwa procesowego oraz weryfikacji kompatybilności poszczególnych składników z AN.

Rozdział piąty części doświadczalnej obejmował wytwarzanie w skali laboratoryjnej zaproponowanych nowych mieszanek nawozowych oraz ich granulację. Otrzymane kompozycje nawozowe, przed i po granulacji, oceniono pod kątem właściwości użytkowych oraz ich stabilności. Kompozycje o zawartości azotu poniżej 16% mas. nie tworzyły granul przy zastosowaniu granulacji talerzowej pomimo wystarczającej stabilności termicznej. Dla pozostałych badanych układów otrzymano granulaty o wytrzymałości mechanicznej bezpośrednio po wytworzeniu wynoszącej od 19,09 do 34,55 N, a po 30 dniach od 51,35 do 82,55 N. Gęstość nasypowa otrzymanych nawozów wynosiła od 0,735 do 0,824 kg/dm³. Higroskopijność jako przyrost masy po 7 dniach (dobach) przy wilgotności 40% i w temperaturze 23°C wynosił od 0,016 do 0,1%, a przy wilgotności 70% od 3,0 do 10,0%. Analiza rozkładu uziarnienia otrzymanych nawozów dla frakcji 2-5 mm wynosiła od 92,21 do 97,00% mas. Badania stabilności termicznej dla nawozów granulowanych o zawartości powyżej 16% mas. N wykazują, że dodatek fosforanów amonu jak i siarczanu potasu powodują obniżenie temperatury topnienia, co wpływa na proces upłynnienia i wymaga zmian parametrów operacji granulacji badanych produktów w stosunku do parametrów granulacji obecnie wytwarzanych nawozów w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. Analizując przejścia fazowe azotanu amonu IV-III oraz III-II na wykresach DSC obserwujemy brak przejścia fazowego IV-III dla wszystkich badanych układów NK i NPK, a dla badanych układów o zawartości azotu powyżej 24% mas. nie obserwuje się przejść IV-III i III-II, co wskazuje, że dodatek siarczanu potasu wpływa korzystnie na bezpieczeństwo wytwarzania i magazynowania tego typu nawozów.

Część wdrożeniowa rozprawy obejmuje sześć rozdziałów. Założenia techniczne i procesowe technologii wytwarzania zaproponowanych, wybranych nawozów wieloskładnikowych, Analiza ryzyka, Bilans masowy otrzymywania nawozów NK, NP, NPK, Szacunkowa analiza finansowa wytwarzania nawozów NP, NK i NPK oraz Próby przemysłowe wytwarzania nawozów azotowo-fosforowych. w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A.

Rozdział pierwszy składa się z dwóch części obejmujących opis istniejących instalacji i technologii w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. oraz części drugiej, w której przedstawiono wstępne założenia opracowywanej technologii oraz konieczne modernizacje istniejącej instalacji. Aby umożliwić produkcję wieloskładnikowych nawozów o nowych opracowanych

składach należy, przygotować miejsca i warunki magazynowania i przygotowania surowców, zakupić węzeł transportu surowców i półproduktów. Zaprojektować, w istniejącym węźle granulacji sposób dozowania surowców oraz zmodernizować układ pomiarowo – kontrolny, w celu optymalizacji temperatury prowadzenia procesu granulacji, w odniesieniu do temperatury wprowadzanych surowców.

W rozdziale drugim części wdrożeniowej zamieszczono opracowaną analizę ryzyka, uwzględniającą ryzyko: wprowadzenia do produkcji surowców o obniżonej jakości, niejednorodności składu fizycznego i chemicznego surowców, poziomu zanieczyszczeń wpływających na bezpieczeństwo procesowe, koniunktury i dostępności surowców, sposobu magazynowania surowców i wyrobów gotowych, zmienności kosztów surowców i kosztów wytwarzania.

W rozdziale trzecim zamieszczono opracowane dla nowych kompozycji nawozowych NP, NK, NPK, bilanse masowe w postaci tabel i wykresów Sankey'a.

Szacunkowa analiza finansowa wytwarzania 7 przykładowych kompozycji nawozowych na bazie azotanu amonu zawierających MAP i siarczan potasu została zamieszczona w rozdziale czwartym. Ze względów finansowych najkorzystniej przedstawiała się kompozycja NPK 27-5-5 oraz NK 27-6.

W rozdziale piątym przedstawiono wyniki przeprowadzonych w Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. prób przemysłowych otrzymywania nawozów azotowo-fosforowych na bazie MAP.

W rozdziale szóstym rozprawy doktorskiej zamieszczono wnioski i podsumowanie z wykonanych prac. Analizując wyniki badań, wstępnych opracowań technologicznych, przeprowadzonych analiz ryzyka i zrealizowanych w rzeczywistych warunkach prób przemysłowych, a także uwzględniając doświadczenie procesowe Grupy Azoty Kędzierzyn S.A. możliwe jest uzupełnienie oferty nawozowej o nowe, dotychczas niewytwarzane w kraju wysokoazotowe, wieloskładnikowe nawozy na bazie azotanu amonu zawierające w swoim składzie N, P, K oraz dodatkowo Mg, Ca i S.

Summary

The doctoral dissertation entitled “Methods of introducing macroelements into fertilizer compositions containing ammonium nitrate” concerns the production of multi-component fertilizers based on ammonium nitrate, supplemented with phosphorus and potassium compounds and additionally with substances containing magnesium, calcium, and sulfur.

The topic of the doctoral dissertation was selected after analyzing literature reports, patent applications and granted patents, applicable legal and environmental requirements, and taking into account the directions of development at Grupa Azoty Kędzierzyn S.A. The dissertation was carried out as part of the “Implementation Doctorate” program on the basis of agreement No. M/0180/21/2021 concluded between the Ministry of Science and Higher Education, Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A., and Wrocław University of Science and Technology in the field of engineering and technical sciences in the discipline of chemical engineering. The work was carried out at the Laboratory of Physical Chemistry of Mineral Fertilizers at the Department of Chemical Process Engineering and Technology at the Faculty of Chemistry of the Wrocław University of Technology and at the Agro Laboratory at the Development and Investment Department of Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

The doctoral dissertation has been traditionally divided into six integral parts: introduction, literature review, purpose of the dissertation, experimental part, implementation part, and summary and conclusions. The first three parts constitute the public part of the thesis. The remaining part of the thesis, due to its implementation potential, has been covered by the “Trade Secret” clause of Grupa Azoty Kędzierzyn S.A.

The introduction contains a historical overview and a description of the social, economic, and technological challenges facing the modern fertilizer industry.

The literature section of the doctoral dissertation comprises seven chapters. The first chapter, “Ammonium nitrate-based fertilizer production technology,” presents the physicochemical properties of ammonium nitrate and describes the techniques used and the process safety of the production, application, and storage of this type of fertilizer. The second chapter, “Global fertilizer production,” characterizes the Polish and European fertilizer markets. The portfolio of Grupa Azoty S.A. is presented. The next chapter, “The role of fertilization in plant cultivation,” defines the role of primary and secondary macronutrients and micronutrients. The fourth chapter describes the production of compound fertilizers containing ammonium nitrate using the ODDA method and mixed fertilizers (bulk blending). Chapter five characterizes the physicochemical properties and market availability of raw materials that are

sources of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium. Chapter six presents the legal requirements for the production and marketing of AN-based compound fertilizers. Given the implementation nature of the dissertation, Chapter 7 of the literature review, based on the databases of the Patent Office of the Republic of Poland and the Espacenet patent database of the European Patent Office, presents a patent analysis of protected solutions related to the research and implementation topics.

The literature section of the doctoral dissertation is based on a total of 163 literature items, of which 81 are books and scientific articles, 38 are patents, 4 are applicable national and European legal requirements, and 40 are information from online sources. Due to intellectual property protection and possible industrial applications, access to scientific and research information and technological solutions related to the research area is limited and subject to the interests of individual companies.

Based on a literature review, patent analysis, applicable legal regulations, taking into account the possibility of expanding the commercial offer and the technological solutions already existing in Grupa Azoty Kędzierzyn S.A., the topic of the doctoral dissertation was formulated: "Methods of introducing macroelements into fertilizer compositions containing ammonium nitrate". The primary objective of the doctoral dissertation was to develop the composition of new compound fertilizers based on ammonium nitrate, containing nitrogen, phosphorus, potassium, calcium, magnesium, and sulfur, for the production of which the existing production facilities at Grupa Azoty Kędzierzyn S.A. The doctoral dissertation is of a scientific, research, and utilitarian nature. The main objective of the work is to comprehensively develop the technology of compound fertilizers, selected in laboratory tests, in the context of the possibilities of adapting the company's existing production infrastructure. The objective of the implementation part of the work was to develop technological and design assumptions, perform an in-depth analysis of process safety using the HAZOP methodology, and estimate economic efficiency.

The experimental part of the doctoral dissertation is divided into five chapters. The first chapter describes the selected analytical methods listed in Regulation (EC) No. 2019/2009 of the European Parliament and of the Council, as well as those used in contemporary research on fertilizer systems. The following selected analytical methods were used:

- determination of the content of elements -P, K, Mg, Ca, S, Na, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, Cu, by the inductively coupled plasma with optical emission spectroscopy ICP-OES method, using an Agilent 5800 VDV ICP-OES emission spectrometer,

- determination of total carbon content using the high-temperature catalytic oxidation method with NDIR detection using a TOC-L CSN ASI-L Shimadzu Corporation device,
- determination of nitrogen using the distillation method with a KIELTEC 8400 FOSS device,
- determination of chlorides – by ion chromatography,
- thermal analysis by thermogravimetric analysis (TGA) to comparatively determine the change in sample weight as a function of temperature,
- phase transition analysis by differential scanning calorimetry (DSC) to assess thermal stability and comparatively determine process safety,
- determination of particle size distribution using sieve analysis,
- determination of hygroscopicity using a climatic chamber,
- determination of bulk density using the weighing method,
- determination of mechanical strength of granules using the hardness measurement method.

In the second chapter of the experimental part, tests were carried out on the composition of selected raw materials containing N, P, K, Mg, and Ca compounds.

In the third chapter, taking into account the differences between the global and domestic markets for compound fertilizers and the lack of domestic high-nitrogen NPK fertilizers, new fertilizer compositions were developed. For further research, taking into account the composition of the raw materials, 26 fertilizer compositions were proposed, including two NK binary fertilizers, two NP fertilizers, and 22 NPK compound fertilizers. The main source of nitrogen in the compositions was ammonium nitrate, while the main source of phosphorus and supplementary nitrogen was MAP and DAP. Potassium sulfate was the source of potassium. The research used raw materials of technical fertilizer purity, AN, MAP, and DAP, obtained from Grupa Azoty S.A., potassium sulfate from K+S Aktiengesellschaft, and dolomite from the Libiąż mine.

Chapter four presents the results of preliminary thermal analysis tests for selected fertilizer systems, performed to assess process safety and verify the compatibility of individual components with AN.

The fifth chapter of the experimental part covered the laboratory-scale production of the proposed new fertilizer mixtures and their granulation. The obtained fertilizer compositions, before and after granulation, were evaluated in terms of their functional properties and stability. Compositions with a nitrogen content below 16% by weight did not form granules when using

disc granulation, despite sufficient thermal stability. For the remaining tested systems, granules with a mechanical strength immediately after production ranging from 19.09 to 34.55 N were obtained, and after 30 days from 51.35 to 82.55 N. The bulk density of the fertilizers obtained ranged from 0.735 to 0.824 kg/dm³. Hygroscopicity, defined as weight gain after 7 days (24 hours) at 40% humidity and 23°C, ranged from 0.016 to 0.1%, and at 70% humidity from 3.0 to 10.0%. The analysis of the particle size distribution of the fertilizers obtained for the 2-5 mm fraction ranged from 92.21 to 97.00% by weight. Thermal stability tests for granular fertilizers with a content of more than 16% by weight N fertilizers show that the addition of ammonium phosphates and potassium sulfate lowers the melting point, which affects the liquefaction process and requires changes in the granulation parameters of the tested products in relation to the granulation parameters of fertilizers currently produced by Grupa Azoty Kędzierzyn S.A. When analyzing the IV-III and III-II phase transitions of ammonium nitrate on the DSC graphs, we observe the absence of the IV-III phase transition for all tested NK and NPK systems, and for the tested systems with a nitrogen content above 24% by weight, no IV-III and III-II transitions are observed, which indicates that the addition of potassium sulfate has a positive effect on the production and storage safety of this type of fertilizer.

The implementation part of the dissertation consists of six chapters. Technical and process assumptions for the production technology of the proposed, selected compound fertilizers, Risk analysis, Mass balance for the production of NK, NP, and NPK fertilizers, Estimated financial analysis of the production of NP, NK, and NPK fertilizers, and Industrial trials of nitrogen-phosphorus fertilizer production at Grupa Azoty Kędzierzyn S.A.

The first chapter consists of two parts covering the description of existing installations and technologies at Grupa Azoty Kędzierzyn S.A. and the second part, which presents the preliminary assumptions of the technology being developed and the necessary modernization of the existing installation. In order to enable the production of multi-component fertilizers with newly developed compositions, it is necessary to prepare places and conditions for the storage and preparation of raw materials, and to purchase a transport hub for raw materials and semi-finished products. It is necessary to design a method of dosing raw materials in the existing granulation node and to modernize the measurement and control system in order to optimize the temperature of the granulation process in relation to the temperature of the raw materials introduced.

The second chapter of the implementation part contains a risk analysis that takes into account the risk of: the introduction of raw materials of reduced quality into production, the heterogeneity of the physical and chemical composition of raw materials, the level of

contamination affecting process safety, the economic situation and availability of raw materials, the method of storage of raw materials and finished products, and the variability of raw material and manufacturing costs.

Chapter three contains mass balances in the form of tables and Sankey diagrams developed for new NP, NK, and NPK fertilizer compositions.

An estimated financial analysis of the production of seven sample fertilizer compositions based on ammonium nitrate containing MAP and potassium sulfate is presented in Chapter 4. For financial reasons, the most advantageous compositions were NPK 27-5-5 and NK 27-6.

Chapter five presents the results of industrial trials conducted at Grupa Azoty Kędzierzyn S.A. on the production of nitrogen-phosphorus fertilizers based on MAP.

Chapter six of the doctoral dissertation contains conclusions and a summary of the work performed. Analyzing the results of research, preliminary technological studies, risk analyses, and industrial trials conducted under real conditions, and taking into account the process experience of Grupa Azoty Kędzierzyn S.A., it is possible to supplement the fertilizer offer with new, previously unproduced in the country, high-nitrogen, multi-component fertilizers based on ammonium nitrate containing N, P, K and additionally Mg, Ca, and S.

Spis treści

1. Wstęp	15
2. Część literaturowa.....	17
2.1 Technologia produkcji nawozów na bazie azotanu amonu.....	17
2.1.1 Właściwości fizykochemiczne azotanu amonu	17
2.1.1.1 Odmiany krystalograficzne azotanu amonu	18
2.1.1.2 Charakterystyk rozkładu termicznego.....	19
2.1.2 Proces wytwarzania azotanu amonu.....	21
2.1.3 Bezpieczeństwo procesowe wytwarzania nawozów na bazie azotanu amonu	29
2.1.4 Produkcja nawozów saletranych z dodatkami	32
2.1.5 Podsumowanie.....	33
2.2 Światowa produkcja nawozów	34
2.2.1 Europejscy producenci nawozów i ich oferta.....	35
2.2.2 Rynek nawozowy w Polsce	36
2.2.3 Oferta Grupy Azoty S.A.	38
2.2.4 Podsumowanie.....	41
2.3 Rola nawożenia w uprawie roślin	41
2.3.1 Makroskładniki pokarmowe, charakterystyka, pobieranie objawy, niedoboru	42
2.3.1.1 Azot	42
2.3.1.2 Fosfor	43
2.3.1.3 Potas	44
2.3.1.4 Siarka.....	44
2.3.1.5 Magnez	44
2.3.1.6 Wapń.....	45
2.3.1.7 Sód.....	45
2.3.2 Mikroskładniki pokarmowe, charakterystyka, pobieranie objawy, niedoboru.....	46
2.3.2.1 Żelazo	46
2.3.2.2 Cynk	46
2.3.2.3 Mangan.....	46
2.3.2.4 Miedź.....	47
2.3.2.5 Bor	47
2.3.2.6 Molibden	47
2.3.2.7 Chlor.....	48
2.3.3 Podsumowanie.....	48

2.4	Produkcja wieloskładnikowych nawozów zawierających azotan amonu	48
2.4.1	Wieloskładnikowe nawozy produkowane w procesie ODDA	50
2.4.2	Nawozy mieszane - bulk blending.....	52
2.4.3	Podsumowanie.....	53
2.5	Surowce stanowiące źródło makroskładników w kompozycjach nawozowych	54
2.5.1	Surowce zawierające fosfor	54
2.5.2	Surowce zawierające potas	57
2.5.3	Surowce zawierające wapń.....	57
2.5.4	Surowce zawierające magnez.....	58
2.5.5	Podsumowanie.....	59
2.6	Wymagania prawne dotyczące wytwarzania nawozów wieloskładnikowych na bazie azotanu amonu	60
2.7	Przegląd patentowy	64
2.7.1	Podsumowanie.....	66
3.	Wykaz zastosowanych skrótów	67
4.	Spis tabel.....	68
5.	Spis rysunków	68
6.	Bibliografia	70
7.	Dorobek naukowy.....	81

1. Wstęp

Według danych zamieszczonych przez ONZ światowa populacja ludności już w listopadzie 2022 roku osiągnęła 8 mld, w chwili obecnej wynosi około 8,2 mld, a w roku 2037 wzrośnie do 9 mld. Konsekwencją tego wzrostu jest konieczność zapewnienia odpowiedniej ilości żywności. W związku z ograniczonymi zasobami rolniczymi, w celu zwiększenia produkcji żywności konieczne jest zwiększenie poziomu plonowania. Jednym ze sposobów wzrostu plonowania roślin jest nawożenie upraw [1,2]. Zastosowanie nawozów w produkcji roślinnej odpowiada za produkcję 50% żywności na świecie. W roku 1962 z 1 ha powierzchni uprawnych można było wykarmić 2 osoby, obecnie ta sama powierzchnia, przy zastosowaniu odpowiedniego nawożenia, wystarcza do wyżywienia 5 osób [3].

Justus von Liebig, opracował w 1840 roku teorię mineralnego odżywiania roślin, wg której rolnictwo musi się opierać na zależnościach w zakresie potrzeb pokarmowych roślin. Kolejne odkrycia wpływu soli mineralnych na wzrost i plonowanie roślin oraz i ich użycie do nawożenia gleby potwierdzały rolę substancji mineralnych w odżywianiu. Wiek XIX i początek XX przyniosły rozwój przemysłu nawozowego. W 1913 roku uruchomiono w Oppau instalację do produkcji amoniaku metodą Habera-Boscha, która była krokiem milowym w dalszym rozwoju produkcji azotowych związków nieorganicznych. Dostępność amoniaku umożliwiła produkcję, na szeroką skalę kwasu azotowego wg procesu Ostwalda i na jego bazie azotanu amonu. Początkowo był on stosowany głównie jako materiał wybuchowy, jednak po I wojnie światowej pozostałe zapasy przeznaczono do wykorzystania w rolnictwie. Pierwsze nawozy wieloskładnikowe były prostymi mieszankami guana, superfosfatu, siarczanu amonu, chlorku potasu i odpadów organicznych. Pierwsze prace naukowo-przemysłowe nad rozwojem nawozów wieloskładnikowych można datować na rok 1769, kiedy to opracowano metodę otrzymywania kwasu fosforowego w wyniku działania kwasem siarkowym na popiół kostny. W 1846 roku w Liverpoolu rozpoczęto przemysłową produkcję superfosfatu mineralnego, który przez kolejne lata był głównym produktem przerobu fosforytów. Obecnie fosforyty wykorzystywane są głównie do produkcji kwasu fosforowego, który stanowi podstawowy surowiec do produkcji wieloskładnikowych nawozów [4-6].

Aktualnie przemysł nawozowy dąży do opracowywania i produkowania nawozów, które spełniają wymagania poszczególnych roślin i zapewnią wysokie plonowanie, a jednocześnie umożliwiają jak najmniejsze straty składników odżywczych. Obecne trendy na rynku nawozowym uwzględniają europejskie programy, m.in. strategię „Zielony Ład”, „Od pola do stołu” oraz „Gospodarka o obiegu zamkniętym”. Głównym celem tych strategii jest

zmniejszenie strat składników pokarmowych oraz ograniczenie stosowania nawozów, o co najmniej 20%, przy jednoczesnym zapewnieniu plonowania na obecnym poziomie. Jednocześnie czynione są starania w celu ograniczenia zużycia zasobów naturalnych. Zaletą nawozów wieloskładnikowych jest możliwość dostosowania składu nawozu do potrzeb żywieniowych roślin, optymalizacja kosztów transportu oraz aplikacji. Produkcja tego rodzaju nawozów musi mieć uzasadnienie ekonomiczne, np. w postaci wykorzystania istniejącej infrastruktury produkcyjnej. Coraz więcej wytwórni produkuje sezonowe, specjalistyczne nawozy o właściwościach i składzie dostosowanym do potrzeb żywieniowych roślin w zależności od fazy rozwojowej. W tych celach wykorzystuje się również nawozy wieloskładnikowe NPK o różnych składach oraz różnych źródłach azotu.

Strategia Grupy Azoty S.A. zakłada wprowadzanie do oferty nowych produktów o unikalnych właściwościach, dedykowanych określonym uprawom. Plany B+R realizowane i opracowywane w spółce obejmują technologie produkcji nawozów o różnych składach i właściwościach. Grupa Azoty Kędzierzyn S.A., gdzie w części realizowana jest rozprawa doktorska, ma w tym swój znaczny udział. Na przestrzeni ostatnich lat udoskonaliła i opatentowała proces wytwarzania stabilnej granulacji saletry amonowej o zawartości azotu 32% oraz 33,5% mas. W Grupie Azoty Kędzierzyn S.A. wytwarza się nawozy z dodatkiem siarki oraz boru, jak również dedykowane do nawożenia lasów. Prowadzone są badania i próby otrzymywania nowych nawozów o unikalnych właściwościach. W ostatnich latach opatentowano technologię nawozów saletrzanych z mikroelementami. Grupa Azoty prowadzi od lat program „Grunt to wiedza”, w ramach którego rolnicy kupujący nawozy spółki mogą poddać swoją glebę badaniom na zawartość składników odżywczych. Umożliwia to dostosowanie dawek nawozów do rzeczywistej zasobności gleby w składniki odżywcze oraz potrzeb żywieniowych uprawianych roślin. Uzupełnieniem prowadzonych badań jest tematyka niniejszej rozprawy „Metody wprowadzania makroelementów do kompozycji nawozowych zawierających azotan amonu”.

Ostatnie lata dla rynku nawozowego były czasem gwałtownych zmian. Koszty surowców (gazu, soli potasowych, fosforytów, energii), osobowe cechowały się dużą zmiennością i wpływały na kondycję Grupy Azoty Kędzierzyn S.A. Powodem zawirowań finansowych i gospodarczych były m.in. problemy związane z COVID-19, wojna w Ukrainie i cła nałożone na surowce z Rosji. Aktualnie Spółka dostosowuje się do zmieniającej się sytuacji gospodarczo-finansowej. Przewidując dalszy rozwój firmy oraz wzrastające w kolejnych latach zużycie podstawowych makroskładników celowe jest prowadzenie prac nad otrzymywaniem wieloskładnikowych nawozów.

2. Część literaturowa

2.1 Technologia produkcji nawozów na bazie azotanu amonu

Azotan amonu (AN) to związek chemiczny, który ze względu na swoje właściwości użytkowe, jest powszechnie stosowany w przemyśle chemicznym, pomimo zagrożeń jakie niesie za sobą jego wytwarzanie, transport i przechowywanie. Ze względu na obecność jonów amonowego i azotanowego jest bardzo dobrym źródłem azotu dla roślin. Jego silne właściwości utleniające powodują, że znalazł również zastosowanie w produkcji materiałów wybuchowych. Rocznie na świecie wytwarza się około 25 mln Mg azotanu amonu [7,8].

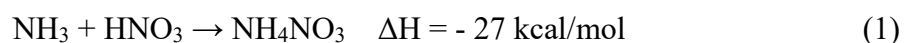
2.1.1 Właściwości fizykochemiczne azotanu amonu

Azotan amonu jest białym, krystalicznym ciałem stałym, bardzo łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Rozpuszczanie azotanu amonu w wodzie jest procesem endotermicznym, dlatego może być stosowany jako mieszanina oziębiająca. Rozpuszczalność AN wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Azotan amonu charakteryzuje się dużą higroskopijnością wzrastającą wraz ze wzrostem temperatury otoczenia. Cecha ta jest szczególnie niekorzystna podczas przechowywania w warunkach wysokiej temperatury i wilgotności, ponieważ powoduje zbrylanie się AN. Dodanie do AN substancji niewykazujących właściwości higroskopijnych (np. fosforytów, dolomitu, siarczanu amonu) powoduje obniżenie higroskopijności, a w efekcie poprawę właściwości użytkowych. Temperatura topnienia czystego azotanu amonu wynosi 169,5°C. Temperatura topnienia technicznego AN zależy od wilgotności. W tab.1 zamieszczono zależność temperatury topnienia czystego AN w zależności od wilgotności. Na wysokość temperatury topnienia AN mają również wpływ dodatki m.in. substancje zmniejszające higroskopijność [9-11].

Tab. 1. Zależność temperatury topnienia czystego AN od wilgotności [11].

Wilgotność azotanu amonu [% mas.]	Temperatura topnienia [°C]
0	169,6
0,1	167,8
0,2	166,6
0,5	163,2

Azotan amonu jest wytwarzany z amoniaku i kwasu azotowego w wyniku wysoko egzotermicznej reakcji zgodnie z równaniem 1:



Powszechnie produkowane są dwa rodzaje azotanu amonu. Techniczny produkt (porowaty), wykorzystywany jako kluczowy składnik środków wybuchowych lub materiałów wybuchowych o dużej mocy i nawozowy. Nawozy na bazie AN są najbardziej znanym produktem chemicznym wykorzystywanym w rolnictwie. AN stosowany w nawozach różni się tylko nieznacznie pod względem właściwości fizykochemicznych od gatunku technicznego (charakteryzuje się niższą porowatością, wyższą gęstością, niewielką różnicą w wielkości cząstek). Nawozy na bazie azotanu amonu są klasyfikowane jako nawozy azotowe proste, w których azot jest głównym składnikiem odżywczym roślin (nawozy AN, mieszanki azotanu wapnia i amonu (CAN)), mieszanki siarczanu amonu/azotanu amonu (ASN)) oraz nawozy wieloskładnikowe (złożone lub mieszane). Nawozy wieloskładnikowe to produkty azotowo-fosforowe, azotowo-potasowe oraz azotowo-fosforowo-potasowe, które oprócz azotu zawierają co najmniej jeden inny składnik odżywczy, taki jak fosfor lub potas.

Regulacje którym podlegają, właściwości AN oraz nawozów na bazie AN mogą się różnić w zależności od obszaru produkcji i zastosowania. Związane to jest z normami i ustawodawstwem obowiązującymi w różnych krajach [12].

2.1.1.1 Odmiany krystalograficzne azotanu amonu

W standardowych warunkach azotan amonu występuje sześciu odmianach krystalograficznych, z tego pięć jest dobrze opisanych w literaturze (tab. 2). Podczas zmiany temperatury następuje zjawisko zmiany z jednej odmiany krystalograficznej w drugą. Zmianom tym towarzyszą efekty cieplne (zarówno endo jak i egzotermiczne) oraz zmiany objętości właściwej kryształów, które mogą powodować degradację granul nawozów podczas przechowywania lub transportu.

Tab. 2. Odmiany krystalograficzne AN [9].

Odmiana krystalograficzna	Układ krystalograficzny	Zakres temperatury [°C]
V	Rombowy	Poniżej -18
IV	Rombowy	-18 do 32
III	Rombowy	32 do 84
II	Trygonalny	84 do 125
I	Sześcienny	125 do 169
ciecz	-	Powyżej 169

Szczególne znaczenie ma przejście IV-III, w temperaturze 32°C. Jest to temperatura, która często występuje w lecie w wielu szerokościach geograficznych i może powodować zmianę objętości właściwej AN nawet o ponad 3%, prowadząc ostatecznie do całkowitego rozpadu granulatu. Zjawisko nasila się, jeżeli produkt jest poddawany cyklicznym zmianom temperatury. Przedstawione w tab. 2 dane temperaturowe mogą się różnić w zależności od dodatku różnych substancji chemicznych. Niewielki dodatek substancji (np. dolomitu, siarczanów, fosforanów) powoduje przesunięcie temperatur przemian fazowych. W celu poprawy właściwości użytkowych i wyeliminowania przejścia IV-III dodaje się do AN np. azotan magnezu. Brak przemiany IV-III powoduje, że azotan amonu wykazuje większą odporność na zmiany temperatury podczas wytwarzania, przechowywania jak i transportu. Udowodniono, że wielokrotne przejścia AN z fazy IV w III powodują pogorszenie właściwości nawozów na bazie AN (pękanie granul, większa porowatość, higroskopijność, skłonność do zbrylania). Dodatek niektórych substancji może powodować bezpośrednio występowanie przemiany IV-II w temp. 50°C. Wyniki analiz pokazują, że zmianom temperatury azotanu amonu towarzyszą przemiany krystaliczne IV → III → II → I oraz topnienie. Wielokrotne ogrzewania i chłodzenie próbki powoduje zmianę przebiegu przemian fazowych. Podczas badania metodą DSC tych samych próbek azotanu amonu, które kilkakrotnie ogrzewano i chłodzono, zaobserwowano, że ulega przemianom IV → III i IV → II równolegle, a następnie następują przemiany krystaliczne III → II → I oraz topnienie [8-12,17,18].

W tab. 3 zamieszczono zmiany objętości azotanu amonu związane z przemianami fazowymi.

Tab. 3. Zmiany objętości azotanu amonu związane z przemianami fazowymi [11, 13].

Przejście fazowe	Zmiana objętości właściwej [cm ³ /g]
IV-III	+0,0215
III-II	-0,0080
II-I	+0,0133
I-ciecz	+0,0542

2.1.1.2 Charakterystyk rozkładu termicznego

Podczas ogrzewania azotanu amonu dochodzi do jego rozkładu, a w skrajnych warunkach do wybuchu. AN jest substancją, która podtrzymuje palenie z uwagi na wydzielający się w trakcie rozkładu tlen, dlatego spalanie AN może przebiegać w warunkach beztlenowych. Rozkład termiczny AN jest przedmiotem wielu badań, a jego przebieg może być

określany różnymi metodami. Ze względu na różnorodność metod badawczych i dokładność używanego sprzętu, dane przedstawione w literaturze charakteryzujące poszczególne etapy rozkładu mogą się różnić od siebie. Temperatura topnienia czystego AN wynosi 169,5°C, a rozkład następuje od 210°C. Niektórzy autorzy publikacji wskazują, że powolny rozkład AN może już zachodzić w temperaturze około 200°C. Temperatura, w której sprzęt pomiarowy może wykryć reakcję, czyli temperatura początkowa, zależy w dużym stopniu od dokładności sprzętu. Znaczący wpływ na wynik ma również masa użytej próbki. Większa masa próbki wpływa na bardziej dynamiczne efekty rozkładu, a zmiany mogą zostać zarejestrowane w niższej temperaturze.

W literaturze opisano różne mechanizmy rozkładu AN. Reakcja endotermiczna, odwracalna zachodzi w stosunkowo niskich temperaturach około 170°C. W wyższych temperaturach między 170°C a 280°C zachodzą egzotermiczne reakcje nieodwracalne. W przypadku nagłego podgrzania materiału dochodzi do wybuchowego rozkładu [9,10,19,20]. W tab. 4 przedstawiono równania rozkładu AN w zależności od temperatury.

Tab. 4. Reakcje rozkładu AN [9].

Równanie reakcji	Wydzielona energia kcal/kg	Temperatura [°C]	Nr równania
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	140	185-200	(2)
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	346,3	Powyżej 280	(3)
$8 \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 4\text{NO} + 2 \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	132,6	Powyżej 300	(4)
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	133,6	Powyżej 400	(5)
$4 \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	300	Powyżej 400	(6)

Równania 3, 4 i 6 przedstawiane są jako główne reakcje detonacji, pełny wybuch przebiega zgodnie z równaniem 3 [21]. Niekontrolowany rozkład azotanu amonu może zachodzić w wyniku termicznego rozkładu czystej substancji lub w obecności zanieczyszczeń. Zagrożenia związane z wybuchem AN są przedmiotem wielu badań. Ich celem jest określenie wpływu dodatków na właściwości termiczne AN. Dodatki można podzielić na inhibitory i inicjatory. Inhibitory w wyniku zmieszania z AN, zmniejszają prawdopodobieństwo wybuchu, poprzez podwyższenie temperatury rozkładu układu, co ogranicza zagrożenia związane z wybuchem AN. Właściwości inhibitujące wykazują siarczany, fosforany i węglany, sodu, potasu, amonu i wapnia, a także niektóre związki organiczne o wysokiej zawartości azotu (mocznik,

szczawian, mrówczan, sole guanidynowe). Substancje te mogą pełnić również rolę składników nawozowych.

Ryzyko rozkładu wybuchowego mogą zwiększyć związki organiczne np. smary oraz celuloza, podwyższona temperatura oraz przegrzana para wodna. Rozkład azotanu amonu przyspieszają również tlenki, sole, jony, metale, np. Fe, Bi, Cd, Cu, Mg, Pb, Ni, Zn, Cr, Mn, Hg, a także wszystkie substancje, które wpływają na powstawanie w układzie reakcyjnym kwasu azotowego. Wymienione powyżej substancje mogą wywoływać efekt przyspieszający rozkład w wyniku chemicznego powinowactwa do azotanu amonu lub z uwagi na transfer masy i ciepła podczas reakcji [19,22-24].

Pierwszy patent na temat zastosowania AN jako materiału wybuchowego opublikowano w 1867 roku. AN w materiałach wybuchowych najczęściej jest stosowany w postaci mieszanki z olejem napędowym (tzw. ANFO). Obecnie prowadzone są prace, które mają umożliwić zastosowanie w mieszaninach wybuchowych odpadów. Jednak wrażliwość AN na zanieczyszczenia sprawia, że w niektórych przypadkach prędkość detonacji jest zbyt szybka [25,26].

2.1.2 Proces wytwarzania azotanu amonu

Azotan amonu nie występuje naturalnie w przyrodzie. Pierwszy raz został zsyntezowany w 1654 roku przez Glaubera i został nazwany *nitrium flammans*. Od tego czasu zarówno sposób wytwarzania jak i dalszego przetwarzania AN jest ciągle modernizowany. Nowe rozwiązania technologiczne mają na celu przede wszystkim zapewnienie bezpieczeństwa procesowego, ograniczanie wpływu na środowisko (zmniejszenie emisji zanieczyszczeń, wykorzystanie ciepła odpadowego) jak również obniżenie kosztów wytwarzania [6].

Najpowszechniej stosowaną metodą produkcji azotanu amonu jest neutralizacja kwasu azotowego amoniakiem. Reakcji przebiegającej zgodnie z równaniem 1 towarzyszy wydzielanie ciepła [9]. Głównym odbiorcą azotanu amonu jest przemysł nawozowy. Wytwarzanie nawozów na bazie azotanu amonu można podzielić na kilka etapów: neutralizacja, odparowanie wody oraz granulacja [27].

2.1.2.1.1 Neutralizacja

Neutralizacja może być prowadzona jedno lub dwustopniowo pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym. Neutralizator może być zbiornikiem swobodnego wrzenia, układem cyrkulacyjnym lub reaktorem rurowym. Neutralizacja jest procesem silnie egzotermicznym, a powstałe ciepło jest wykorzystywane do odparowania wody zawartej w kwasie azotowym i zateżenia stopu. W trakcie prowadzenia procesu neutralizacji istotna jest kontrola pH i temperatury w układzie.

Proces beciśnieniowy prowadzony jest w tzw. neutralizatorze Hoblera. Proces został zaprojektowany do wytwarzania azotanu amonu z 50% kwasu azotowego. Kolumna neutralizacyjna składa się dwóch części. W górnej cyrkuluje azotan amonu, do którego dodaje się amoniak, w części dolnej do amoniakalnego roztworu azotanu amonu wprowadza się kwas azotowy. W przeciwnym kierunku podaje się powietrze. Z dołu odbiera się około 75% kwaśny roztwór azotanu amonu o temperaturze około 60°C, który następnie zobojętnia się wodą amoniakalną i kieruje do wyparki.

Proces ciśnieniowy prowadzony jest najczęściej w reaktorach rurowych. Technologie produkcji azotanu amonu w warunkach zwiększonego ciśnienia różnią się od siebie. Proces może być prowadzony z jednokrotnym lub dwukrotnym wykorzystaniem ciepła reakcji. Surowce doprowadzane do procesu są wstępnie ogrzewane do temp. około 150°C m.in. przy użyciu pary. Proces prowadzony jest pod ciśnieniem od 0,3 do 0,6 MPa. Strumień surowców kierowany jest do reaktora neutralizacji (czas przebywania w reaktorze wynosi około 0,5s). Na wyjściu otrzymujemy azotan amonu o temperaturze około 200-210°C [9,28].

2.1.2.1.2 Odparowanie – zateżenia azotanu amonu

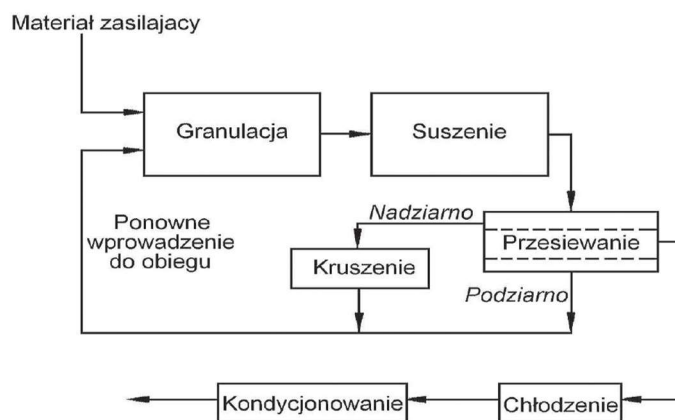
Odparowanie jest procesem, w wyniku którego obniżamy zawartość wody w stopie azotanu amonu. W procesie beciśnieniowym pierwsze zateżenie roztworu azotanu amonu zachodzi w kolumnie. Otrzymany w procesie roztwór azotanu amonu kieruje się do wyparek, w których następuje zateżenie. Istnieją instalacje, które pracują bez wyparek, ale wówczas produkt końcowy charakteryzuje się niskim stężeniem.

W przypadku procesu ciśnieniowego do roztworu azotanu na wyjściu z reaktora dodaje się parę wodną i całość kierowana jest do separatora, w którym następuje wymiana ciepła oraz oddzielenie pary od stopu azotanu amonu. Para zawracana jest do układu podgrzewającego substraty, a stop azotanu amonu o stężeniu około 96,5% kierowany jest do kolejnego separatora, w którym następuje rozprężenie do ciśnienia około 0,12 MPa. W wyniku tego procesu powstaje dodatkowa ilość pary odpadowej oraz następuje zateżenie stopu do około 97,5% azotu. Stop AN jest następnie kierowany do wyparki, w której następuje kolejne odparowanie wody i otrzymujemy azotan amonu o stężeniu 99%, który poddaje się granulacji.

Stężenie azotanu amonu na wyjściu z neutralizatora lub wyparki jest determinowane procesem granulacji. Parametry pracy węzła neutralizacji i granulacji muszą być skorelowane. Wytworzony gorący AN należy przechowywać w środowisku obojętnym lub lekko zasadowym w celu zabezpieczenia przed niekontrolowanym rozkładem [9,28,29].

2.1.2.1.3 Granulacja

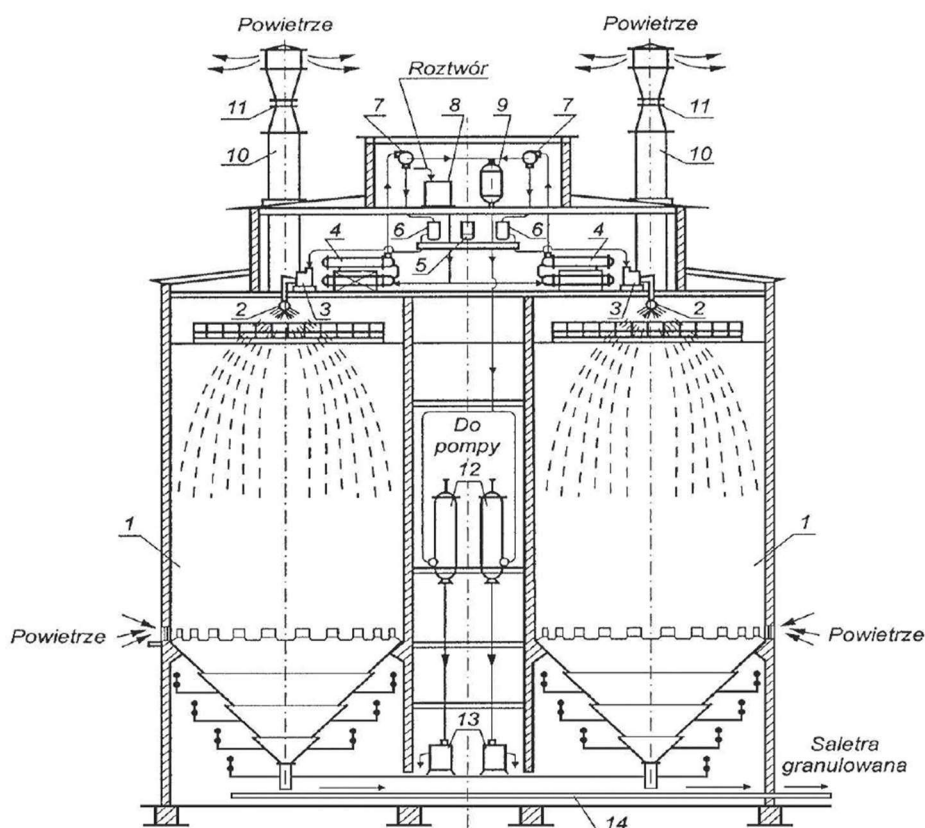
Granulacja to proces, w wyniku którego ze stopu AN otrzymujemy produkt w postaci granuli. Ze względu na warunki prowadzenia procesu oraz sposób w jaki jest formowana granula możemy wyróżnić granulację bezciśnieniową, do której zaliczamy granulację wieżową, mechaniczną i przez otaczanie oraz granulację ciśnieniową, do której zaliczamy kompaktowanie, prasowanie i wytłaczanie [30,31]. W przypadku azotanu amonu największe znaczenie mają granulacja wieżowa oraz granulacja mechaniczna [32]. Granulacja azotanu amonu prowadzona jest w temperaturze powyżej 100°C, dlatego w układzie mogą zachodzić przemiany pomiędzy fazami I i II. Przemiany I i II powodują zmiany objętości wytwarzanych granul co ostatecznie pogorsza właściwości użytkowe gotowego produktu (wzrost porowatości i obniżenie wytrzymałości mechanicznej). Zgodnie z wynikami badań twardsze granule można uzyskać, gdy podczas chłodzenia azotanu amonu zmiany fazy krystalicznej zachodzą przy minimalnych zmianach objętościowych i strukturalnych, na przykład, gdy kryształy fazy II przekształcają się bezpośrednio w kryształy fazy IV. Tego typu przemiana jest możliwa, gdy zawartość wilgoci w stopie jest mniejsza niż 0,1% mas. lub gdy dodaje się sole nieorganiczne, które zapobiegają tworzeniu się fazy II. Istotnie na poprawę wytrzymałości granul wpływa powolne chłodzenie otrzymanych granul. Na rys. 1 przedstawiono uproszczony schemat procesu granulacji nawozów [33,34].



Rys. 1. Uproszczony schemat procesu granulacji nawozów.

Granulacja wieżowa

Granulacja prowadzona jest w tzw. wieży granulacyjnej (rys. 2). Polega na wprowadzeniu stopionego azotanu amonu do górnej strefy wieży granulacyjnej. Za pomocą dysz stop jest rozpylany w postaci kropeł. W przeciwnym kierunku do opadających kropeł wprowadzane jest powietrze kondycjonujące. Następuje krzepnięcie kropeł, odparowanie wody i wytworzenie granulatu. Otrzymane granule są następnie suszone i przesiewane. Po oddzieleniu nadziarna i podziarna, frakcja właściwa jest zabezpieczana przed zbrylaniem środkiem antyzbrylającym. Granulacja wieżowa wymaga stosowania jako surowca stopu azotanu amonu o wysokim stężeniu, ponad 99,5%. Jest to istotna wada tego procesu, ponieważ takie uwarunkowanie generuje bardzo duże straty azotu do fazy gazowej, ponadto użycie tak stężonego stopu powoduje większe zagrożenie, gdyż końcowe odparowanie azotanu amonu przebiega w temperaturze 180°C. Energochłonność tego procesu jest również wysoka [9,28,35].

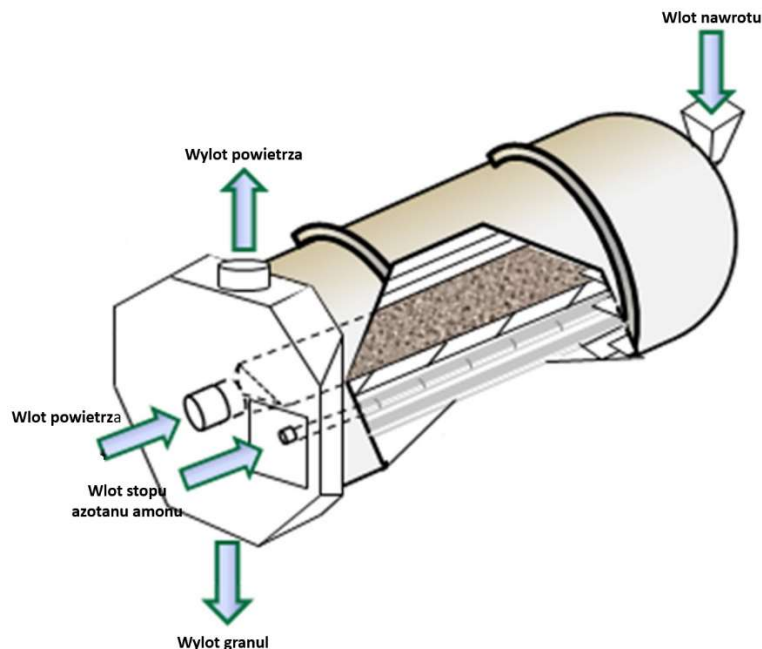


Rys. 2. Schemat dwukomorowej wieży granulacyjnej AN z instalacją wyparną, 1 - komory wieży, 2 - dysze doprowadzające stop AN, 3 - zbiornik stopu, 4 - wyparki, 5 - pośredni zbiornik stopu, 6 - zawory, 7,9 - separatory, zbiornik roztworu SA, 10 - kanały wyciągowe, 11 - wentylator powietrza, 12 - skraplacze barometryczne, 13 - zbiornik kondensatu, 14 - przenośnik granulatu[9]

Granulacja mechaniczna

Granulacja mechaniczna może być prowadzona w różnych urządzeniach, np. granulatorze bębnowym (rys. 3), talerzowym, fluidalnym lub w mieszalniku dwuwałowym. Wspólną cechą tych urządzeń jest to, że granula powstaje w wyniku nawarstwiania się kolejnych warstw na wprowadzanych do granulatora cząsteczkach w postaci komponentów lub nawrotu.

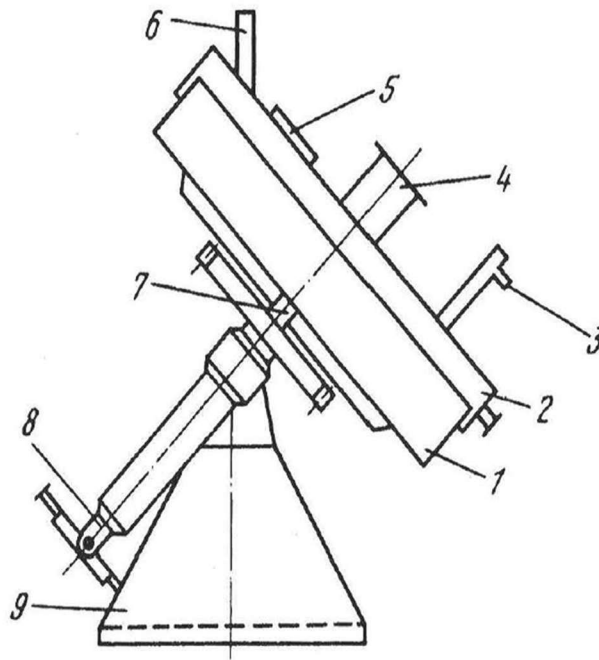
Granulator bębnowy, w którym jednocześnie suszy się otrzymany produkt, wyposażony jest na wlocie w dyszę dozującą azotan amonu. W obracającym się wokół własnej osi granulatorze następuje nawarstwianie azotanu amonu na opadające cząsteczki. Granulator nachylony jest pod kątem, tak aby granulat mógł przemieszczać się w kierunku wylotu. Gotowy produkt jest klasyfikowany ze względu na rozmiar (przesiewany) i chłodzony.



Rys. 3. Schemat bębna granulacyjnego [36].

Granulacja talerzowa

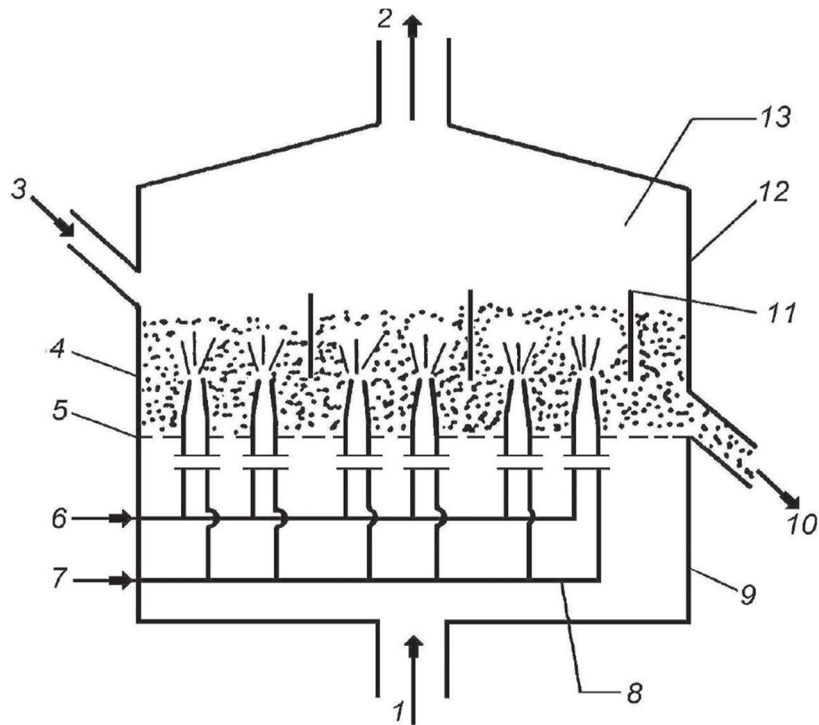
Granulator talerzowy (rys. 4) to cylindryczny talerz zamontowany pochyło do pionu. W wyniku obrotu wokół własnej osi następuje unoszenie się granul (również w postaci nawrotu) podczas którego prowadzone jest natryskiwanie roztworem azotanu amonu. Do granulatora można wprowadzać dodatkowe komponenty. Granule o odpowiednim rozmiarze i ciężarze przemieszczają się po krawędzi do bębna polerującego, a otrzymany produkt jest sortowany. W granulatorze talerzowym można otrzymać granule o różnych rozmiarach w zależności od czasu przebywania granuli na talerzu.



Rys. 4. Schemat granulatora talerzowego, 1 – talerz obrotowy, 2- fartuch uszczelniający, 3- dysza do podawania cieczy, 4 – króciec do usuwania pary, 5 – wziernik, 6 – króciec zaladunkowy proszku, 7 – wał, 8 – mechanizm zmiany pochylenia talerza, 9 – rama [9].

Granulacja fluidalna

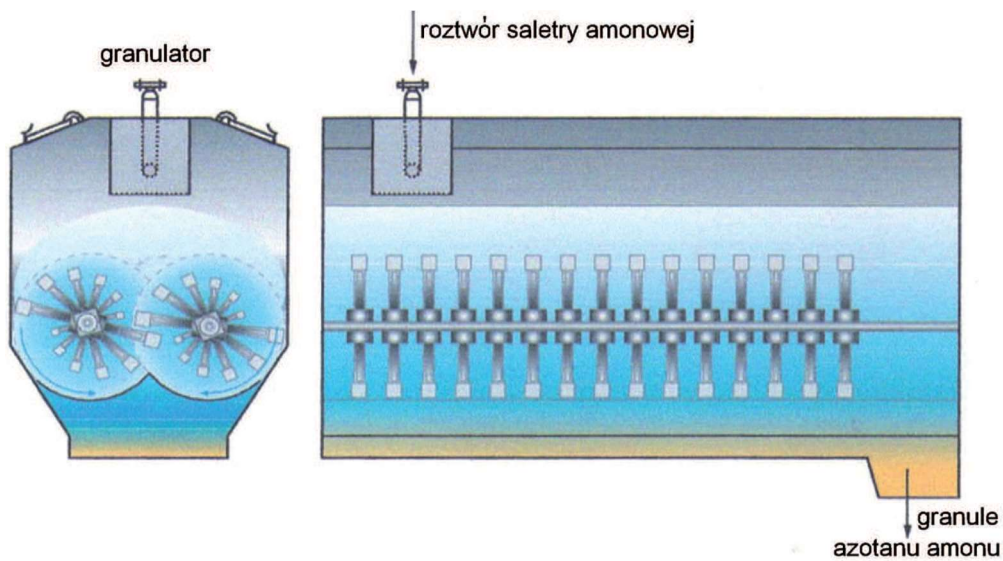
Granulacja fluidalna (rys. 5) polega na rozpryskiwaniu stopu azotanu amonu na warstwę fluidalną, którą może stanowić zawrót lub inne komponenty. Pod złożo wprowadzane jest powietrze, które chłodzi powstający granulat. W wyniku przesuwania się złoża cięższe granulki kierowane są do wylotu, następnie przesiewane i kondycjonowane.



Rys. 5. Schemat granulatora fluidalnego firmy NSM: 1 – powietrze do fluidyzacji, 2 – powietrze odlotowe, 3- wlot nawrotu, 4 – dysza rozpylająca, 5 – płyta perforowana, 6 – roztwór, 7 – powietrze do rozpylania, 8 – kolektor wtryskowy, 9 – obudowa dolna, 10-9 wylot granul, 11 – przegrody, 12 – obudowa górna, 13 – przestrzeń rozdzielająca [9].

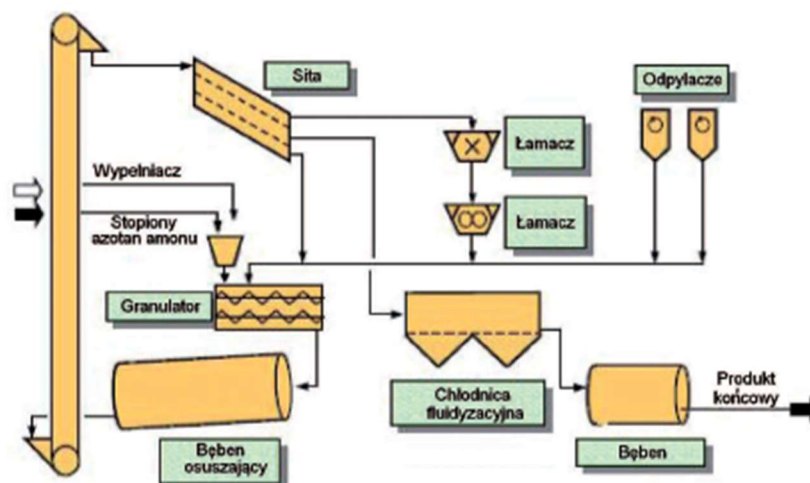
Granulacja w granulatorze dwuwałowym.

Granulacja w granulatorze dwuwałowym (rys. 6) polega na wprowadzeniu do aparatu azotanu amonu lub mieszaniny azotanu z dodatkami oraz nawrotu. Obracające się wały powodują tworzenie się granul w wyniku nawarstwiania podawanej mieszaniny stopu na cząstkach stałych znajdujących się w granulatorze. Otrzymane granule są przesypywane do obrotowego bębna, w którym są suszone gorącym powietrzem i nadawany jest im ostateczny kształt. Wysuszone granule są przesiewane i natryskiwane antyzbrylaczem. Zmielone nadziarno oraz podziarno są zwracane do procesu.



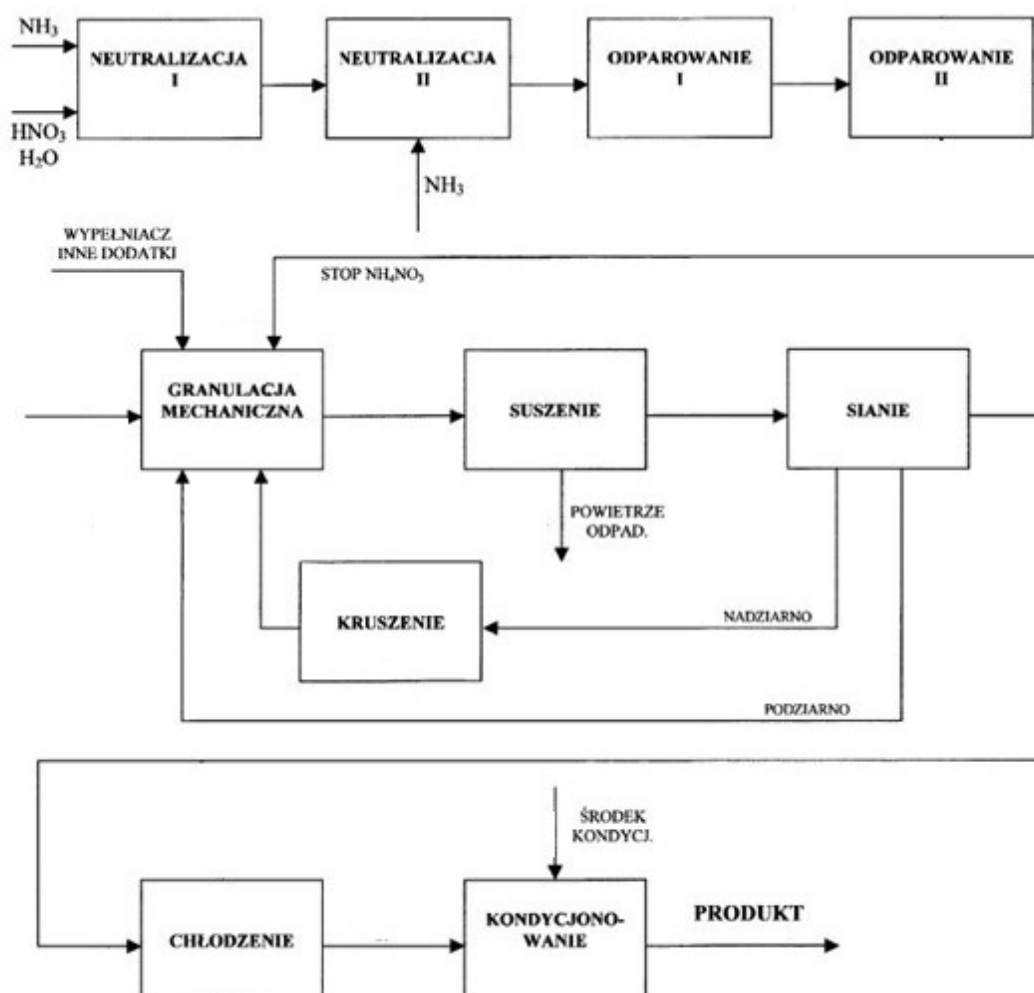
Rys. 6. Schemat granulatora dwuwałowego firmy UHDE [33].

Często stosowanym rozwiązaniem w procesach granulacji jest układ granulator mieszarkowy (rys. 7) połączony z bębniem granulacyjnym, w którym granule przyjmują kształt kulisty. Funkcje bębna granulacyjnego może też przejąć początkowa część suszarki.



Rys. 7. Schemat instalacji granulacji nawozów firmy UHDE [33]

W przypadku nawozów na bazie azotanu amonu lepsze właściwości użytkowe uzyskuje się dla produktów wytwarzanych metodą granulacji mechanicznej. Wynika to ze sposobu formowania się granul. Również pod względem bezpieczeństwa procesowego korzystniejszy jest proces granulacji mechanicznej, ponieważ nie wymaga użycia stężonego azotanu amonu. Schemat takiego procesu przedstawiono na rys. 8 [28].



Rys. 8. Uproszczony schemat procesu produkcji nawozów na bazie azotanu amonu metodą granulacji mechanicznej [28].

2.1.3 Bezpieczeństwo procesowe wytwarzania nawozów na bazie azotanu amonu

Produkcja, transport i przechowywanie azotanu amonu ze względu na jego właściwości wybuchowe niesie ze sobą poważne zagrożenie bezpieczeństwa procesowego. Na początku XX wieku uważano, że azotan amonu jest substancją bezpieczną, a właściwości wybuchowe wykazuje jedynie w połączeniu ze związkami organicznymi. Rozwój rolnictwa oraz wzrost produkcji azotanu amonu spowodował konieczność operowania coraz większymi ilościami azotanu amonu. Nerozważne posługiwanie się azotanem amonu doprowadziło w XX wieku do

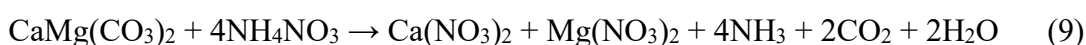
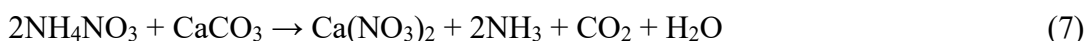
wielu tragicznych w skutkach zdarzeń. Eksplozje z azotanem amonu doprowadziły do śmierci setek osób i spowodowały ogromne zniszczenia. W większości przypadków, powodem tych zdarzeń było nieprzestrzeganie warunków przechowywania i transportu, próby rozkruszenia zbrylonego azotanu amonu lub zanieczyszczenie go substancjami katalizującymi jego rozkład [37,38].

Następstwem tych wszystkich zdarzeń było nasilenie badań nad substancjami poprawiającymi bezpieczeństwo procesów wytwarzania, magazynowania oraz transportu azotanu amonu. Ważnym aspektem tych badań jest również eliminacja tendencji AN do zbrylania. Aktualnie prowadzonych jest wiele badań, które mają na celu poprawę stabilności termicznej azotanu amonu [39-42].

Ograniczenie zagrożenia bezpieczeństwa procesowego w procesie neutralizacji, granulacji i przechowywania azotanu amonu można uzyskać poprzez:

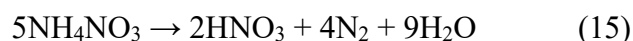
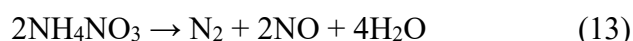
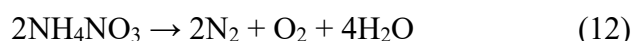
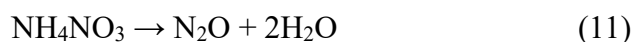
- kontrolę pH, korzystny jest nadmiar amoniaku w układzie, ponieważ w środowisku kwaśnym azotan amonu jest mniej stabilny,
- kontrolę temperatury, ważne jest, aby nie doprowadzić do termicznego rozkładu azotanu amonu, powstaje wtedy kwas azotowy który katalizuje dalszy rozkład AN,
- eliminację zanieczyszczeń, w szczególności związków i substancji co do których został stwierdzony katalityczny wpływ na rozkład azotanu amonu (chlorki, niektóre metale, substancje organiczne) [9,24,43,44].

Właściwie prowadzony proces granulacji azotanu amonu jest jednym z kluczowych procesów w kontekście poprawy bezpieczeństwa. Powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest dodatek do granulowanego stopu AN wypełniaczy takich jak dolomit, wapień, magnezyt, siarczan amonu, siarczan magnezu, siarczan potasu, które zwiększają stabilność termiczną azotanu amonu [26,40]. Poprawa stabilności jest wynikiem reakcji 7-9, zachodzących pomiędzy azotanem amonu a węglanem wapnia i magnezu [45].



Jednakże zbyt duża reaktywność pomiędzy azotanem amonu oraz węglanami prowadzi do zwiększenia ilości azotanów wapnia i magnezu w układzie, a w efekcie do wzrostu higroskopijności oraz skłonności do zbrylania. Oddziaływanie poszczególnych dodatków na poprawę bezpieczeństwa procesowego oraz właściwości użytkowe granulatów zależy od

sposobu granulacji i użytych rozwiązań technologicznych. W granulacji mechanicznej, w której mieszanka nawozowa charakteryzuje się większą zawartością wody, wzajemna reaktywność składników będzie inna niż w przypadku granulacji wieżowej. Podczas wytwarzania nawozów zawierających azotan amonu zachodzi także, w bardzo małym stopniu częściowy rozkład azotanu amonu opisywany równaniami reakcji 10-15:



Reakcjom towarzyszy efekt endotermiczny obniżający temperaturę układu. Wydzielanie amoniaku zgodnie z reakcją 10 inhibituje również przebieg reakcji. Ponadto w wyniku reakcji 10-15 układ wykazuje większą tendencję do tworzenia kulistych granul o dużej wytrzymałości mechanicznej [40,46,47].

Skłonność do zbrylania nawozów na bazie AN, w przypadkach prób rozkruszania powstających brył, może prowadzić do zwiększenia zagrożenia wybuchem. W celu ograniczenia tworzenia się aglomeratów pokrywa się powierzchnię gotowego granulatu nawozowego antyzbrylaczami. Idealny antyzbrylacz powinien zabezpieczyć granule przed zbrylaniem przez cały okres jego przechowywania i nie wpływać na pogorszenie warunków bezpieczeństwa. Skłonność do zbrylania zależy od wielu czynników, m.in. składu nawozu, rodzaju antyzbrylacza, stopnia pokrycia, temperatury otoczenia, wilgotności, czasu i sposobu przechowywania. Obecnie na rynku dostępnych jest wiele antyzbrylaczy dedykowanych do nawozów o określonym składzie [48,49].

W celu zachowania bezpieczeństwa w trakcie transportu i składowania należy postępować zgodnie z zaleceniami producentów. Należy chronić produkt przed opadami atmosferycznymi, nasłonecznieniem oraz wysoką temperaturą. Ponadto podczas przechowywania, z uwagi na siłę nacisku, nie można przekraczać dozwolonej liczby warstw opakowań składowanych w stosach [50].

Problemy związane z przechowywaniem nawozów azotowych na bazie azotanu amonu obejmują następujące aspekty:

- znaczące ilości produktów przemieszczające się przez wszystkie kontynenty (około 48 milionów Mg produktów na bazie AN wyprodukowanych w roku 2024),
- duża zmienność w strukturze dystrybucji produktów między poszczególnymi krajami,
- bardzo różnorodna gama produktów na bazie AN,
- złożoność kwestii magazynowania związana z dużymi, sezonowymi wahaniami zapasów,
- czynniki techniczne, ekonomiczne i regulacyjne [12].

Istotnym elementem wytwarzania i obrotem AN oraz produktami na jego bazie są odpowiednie regulacje rynku, mające na celu zapewnienie bezpieczeństwa. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 wprowadziło nowe regulacje w zakresie produkcji, oceny zgodności oraz obrotu nawozów mineralnych. Zgodnie z tym rozporządzeniem prosty stały nawóz makroskładnikowy o wysokiej zawartości azotanu amonu musi spełniać określone parametry. Dokument opisuje również szczegółowo badania, jakie należy przeprowadzić w celu potwierdzenia zgodności produktu z wymaganiami. Do obrotu mogą być wprowadzone nawozy, które spełniają poniższe wymagania:

- wszystkie substancje, które są dodawane do azotanu amonu powinny być względem niego obojętne,
- zawartość składników palnych w przeliczeniu na węgiel nie może przekroczyć 0,2% dla nawozów o zawartości azotu co najmniej 31,5% mas. oraz 0,4% dla nawozów o zawartości azotu w zakresie 28- 31,5% mas.,
- wskaźnik retencji oleju po dwóch cyklach termicznych nie może przekroczyć 4%,
- podczas badania odporności na detonację, po pięciu cyklach termicznych podczas dwóch badań co najmniej jeden z ołowianych cylindrów zostanie zgnieciony o mniej niż 5%,
- nawóz może być wprowadzany na rynek wyłącznie w postaci opakowanej,
- pH roztworu wodnego o stężeniu 10 g/100 ml musi wynosić co najmniej 4,5,
- zawartość miedzi (Cu) nie może przekroczyć 10mg/kg, a chloru (Cl) 200mg/kg,
- zawartość frakcji o średnicy poniżej 1 mm nie może przekraczać 5%, a frakcji o średnicy 0,5 mm 3% [51].

2.1.4 Produkcja nawozów saletrzanych z dodatkami

Nawozy na bazie azotanu amonu, zgodnie z stechiometrią, mogą zawierać maksymalnie 35% azotu. W praktyce nie wytwarza się nawozów tylko na bazie azotanu amonu. W procesie produkcyjnym dodaje się różnego rodzaju wypełniacze mineralne lub inne substancje

ukierunkowane na uzyskanie efektów w postaci poprawy bezpieczeństwa procesowego (poprzez opóźnienie lub wyeliminowanie przemiany fazowej w temperaturze 32°C), poprawy pracy węzła granulacji i wzbogacenie składu nawozu. Kluczowym elementem w przypadku wytwarzania tego typu nawozów jest skomponowanie składu o jak najkorzystniejszych właściwościach użytkowych, które jednocześnie umożliwią bezpieczne wytwarzanie i przechowywanie nawozów. Bardzo korzystny wpływ na przebieg procesu wytwórczego oraz właściwości nawozowe ma dodatek dolomitu lub anhydrytu, który oprócz poprawy parametrów użytkowych wzbogaca skład kompozycji nawozowej o siarkę. Nieco mniej korzystnie na jakość końcowego produktu wpływa dodatek bezwodnego siarczanu magnezu, który powoduje zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej granul oraz odporności na szoki temperaturowe [52-55]. Nawozy saletrzone to głównie saletrzaki o zawartości azotu 27% mas. z dodatkiem węglanów wapnia i magnezu, siarczanu amonu, siarczanu wapnia oraz azotanu magnezu.

2.1.5 Podsumowanie

Azotan amonu charakteryzuje się szeregiem właściwości, które czynią go produktem powszechnie stosowanym. Ze względu na zawartość azotu w dwóch formach amonowej i azotanowej, najczęściej stosowanymi nawozami w rolnictwie są saletrzaki. Dotychczas w Polsce nie produkuje się nawozów wieloskładnikowych na bazie azotanu amonu. Zarówno wytwarzanie jak i stosowanie azotanu amonu stwarza pewne niedogodności wynikające z jego właściwości fizykochemicznych. Największym zagrożeniem są jego właściwości wybuchowe. Postęp technologii jak również restrykcyjne przepisy regulujące sposób wytwarzania jak i obrót azotanem amonu spowodowały, że wytwarzanie azotanu amonu stało się procesem bezpiecznym. W chwili obecnej, dzięki intensywnemu rozwojowi technologii, możliwe jest wytwarzanie nawozów na bazie azotanu amonu o bardzo dobrych właściwościach użytkowych, zawierających w swoim składzie komponenty w postaci makro i mikroskładników. Wyzwaniem pozostaje otrzymywanie wysokoazotowych nawozów typu NPK na bazie azotanu amonu z uwagi na konieczność zapewnienia bezpieczeństwa procesowego podczas wytwarzania tego typu nawozów. [25,49,56].

2.2 Światowa produkcja nawozów

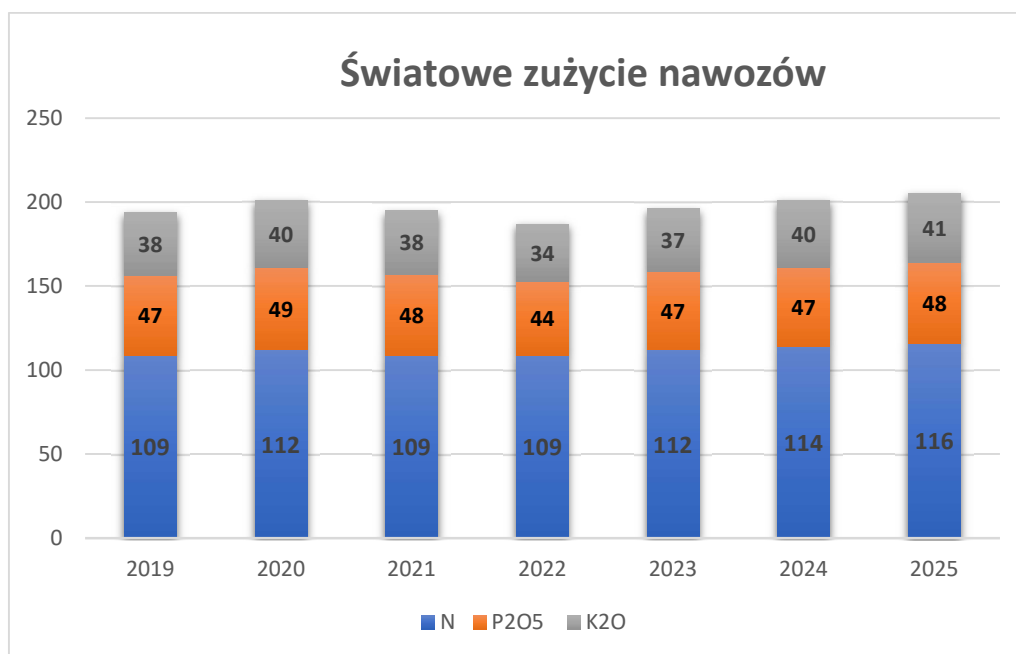
Bezpieczeństwo żywnościowe to zapewnienie całej światowej populacji dostępu do wystarczającej ilości bezpiecznej i pożywnej żywności. Organizacja Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa szacuje, że w 2020 r. około 9,9% światowej populacji było niedożywioną. Jednocześnie niedobory mikroelementów dotyczą około 2 mld ludzi na całym świecie. W perspektywie wzrostu populacji ludności na świecie do 10 miliardów w 2050 r. konieczne jest zwiększenia produkcji rolnej o co najmniej 50%. W celu uniknięcia emisji gazów cieplarnianych i utraty różnorodności biologicznej związanej z wylesianiem i innymi zmianami w użytkowaniu gruntów musi to zostać osiągnięte bez zwiększania arealu upraw. Dlatego jedynym rozwiązaniem jest zwiększenie plonów upraw. Nie da się tego osiągnąć bez nawozów, które uzupełniają składniki odżywcze usuwane z gruntów uprawnych wraz ze zbiorami [57].

Światowa produkcja nawozów w 2024 roku wyniosła 207,7 mln Mg. Z tego nawozy azotowe stanowiły 118,08 mln, fosforowe 46,71 mln a potasowe 42,91 mln Mg [58]. Do krajów produkujących najwięcej nawozów w przeliczeniu na czysty składnik (N, P₂O₅ oraz K₂O) należą: Chiny, Stany Zjednoczone, Indie, oraz Rosja.

Czynniki, które wpływają na zdolność kraju do produkcji nawozów w dużych ilościach, obejmują między innymi: liczbę ludności w kraju, rodzaj uprawianych roślin i ich potrzeby pokarmowe, dostępność zasobów naturalnych (przede wszystkim fosforu i potasu), dostęp do technologii oraz siły roboczej [59].

W ostatnich latach na rynek nawozów znacząco wpływały globalna polityka, gospodarka, konflikty i presja środowiskowa. Wszystkie te czynniki spowodowały znaczny spadek zużycia nawozów w latach 2021-2022 (rys. 9). Zużycie nawozów zawierających azot, składnika nawozowego niezbędnego do zapewniania odpowiednich plonów, spadło w roku 2021 o 3% do 109 mln Mg, po czym ustabilizowało się w roku 2022 i powróciło do poprzedniego poziomu 114 mln Mg w roku 2023. Popyt na nawozy zawierające fosfor i potas, dwa składniki odżywcze mniej istotne dla krótkoterminowego wzrostu produkcji zbóż, spadł bardziej znacząco i utrzymywał się dłużej. Zużycie P₂O₅ spadło o 2,4% w roku 2021 i ponownie o 7,4% w roku 2022, osiągając poziom 44,2 mln Mg, natomiast zużycie K₂O spadło o 5% w roku 2021 i o 10,7% w roku 2022, osiągając poziom 34,3 mln Mg. Wahania w zużyciu nawozów nie były równomiernie rozłożone między poszczególne składniki odżywcze ze względu na zróżnicowane zmiany cen i różnice we wsparciu m.in. rządowym dla poszczególnych produktów. Efektem spadków zużycia był spadek produkcji, pomimo, że zdolności

produkcyjne były utrzymywane na tym samym poziomie. Rok 2023 przyniósł wzrost produkcji i zużycia nawozów, który utrzymuje się nadal i zgodnie z prognozami tendencja taka ma się utrzymać również w najbliższych latach. Przewiduje się, że zdolności produkcyjne dla poszczególnych składników pokarmowych będą rosły. Nowe kopalnie w Laosie i rozbudowa istniejących kopalń w Rosji, a następnie stopniowy wzrost mocy produkcyjnych w Kanadzie i Hiszpanii spowodują wzrost produkcji nawozów potasowych. Wzrost zdolności produkcyjnej nawozów fosforowych będzie wynikał głównie z zwiększenia mocy produkcyjnych w Afryce Północnej, a także uruchomienia nowych zakładów w Brazylii, Indiach i Chinach. Wzrost produkcji nawozów azotowych jest oczekiwany w wyniku wzrostu produkcji w Rosji oraz Stanach Zjednoczonych, jak również w wyniku zakończenia projektów związanych z uruchomieniem produkcji tzw. „zielonego amoniaku” [60].



Rys. 9. Światowe zużycie nawozów w mln Mg w przeliczeniu na czysty składnik [61].

2.2.1 Europejscy producenci nawozów i ich oferta

Europejscy producenci nawozów wyprodukowali w 2021 roku 17,3 mln Mg nawozów w przeliczeniu na składniki odżywcze, z tego 72% stanowiły nawozy azotowe, 12% fosforowe i 16% potasowe. Stanowi to 8% światowej produkcji nawozów. Do czołowych producentów nawozów w Europie zaliczamy

- Yara International ASA– to jeden z czołowych producentów nawozów na świecie. W Europie posiada fabryki m.in. w Norwegii, Holandii, Niemczech, Francji.

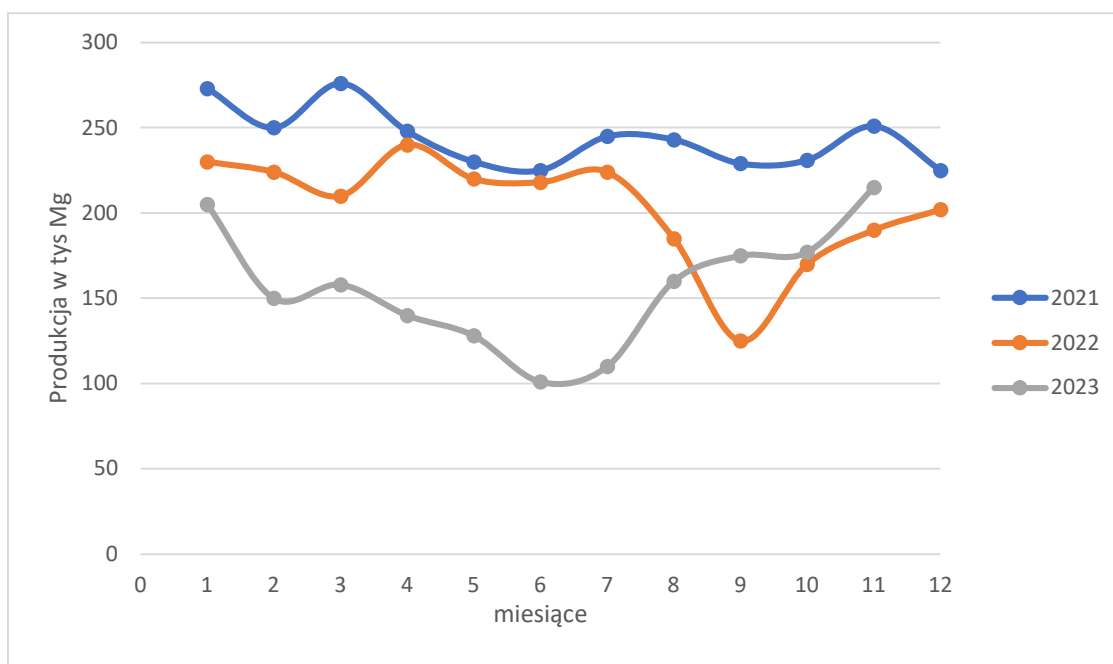
Działalność obejmuje wydobycie fosforytów, produkcję amoniaku i nawozów. Wśród produktów oferowanych przez firmę znajdują się mocznik, nawozy wieloskładnikowe, w tym nitrofoski, azotan wapnia i amonu, nawozy z mikroskładnikami, kwas azotowy, kwas fosforowy [62].

- K+S AG – niemiecka firma zajmuje się wydobyciem i przetwarzaniem soli potasu. Jest głównym dostawcą surowców potasowych i magnezowych na rynek Europejski. Zajmuje się produkcją nawozów potasowych na bazie chlorku potasu oraz siarczanu potasu [63].
- CF Industries – firma mająca siedzibę w Wielkiej Brytanii, zajmuje się produkcją amoniaku, mocznika oraz nawozów na bazie azotanu amonu [64].
- ICL Group – Izraelska firma, która ma fabryki w Niemczech, Holandii, Francji oraz Hiszpanii, zajmuje się wydobyciem soli potasowych jak również wytwarzaniem nawozów dwuskładnikowych PK oraz wieloskładnikowych NPK [65].
- BASF – firma mająca swoją siedzibę w Niemczech. Dostawca nawozów azotowych, produkuje amoniak, mocznik oraz kwas azotowy [66].
- Grupa Azoty – polski producent nawozów, który w swojej ofercie ma nawozy azotowe (na bazie mocznika oraz azotanu amonu) jak i wieloskładnikowe [67].

Europejscy producenci bardzo mocno odczuli spadki zużycia nawozów oraz wzrosty cen energii i surowców. Dodatkowo napływ tanich nawozów z kierunków wschodnich spowodował, że wiele firm znalazło się w trudnej sytuacji finansowej i było zmuszone ograniczać produkcję. Firmy Yara i BASF, ze względu na wysokie koszty energii oraz surowców, planują częściowe przeniesie produkcji w inne rejony świata m.in. do Chin. Pomimo trudnej sytuacji na rynku rok 2024 przyniósł wzrost produkcji i zużycia nawozów [68,69].

2.2.2 Rynek nawozowy w Polsce

Czołowymi producentami nawozów w Polsce są Grupa Azoty S.A. oraz firma Anwil S.A. należąca do Grupy Orlen. Ponadto nawozy produkowane są w Zakładach Chemicznych Złotniki, Luvena S.A. oraz Aleventa S.A. Produkcja nawozów skupia się na nawozach na bazie azotanu amonu oraz mocznika. Wytwarzane są również nawozy wieloskładnikowe.



Rys. 10. Miesięczna produkcja nawozów w Polsce w latach 2021-2023 w przeliczeniu na czysty składnik [70].

Polski rynek nawozowy również zanotował spadki produkcji i zużycia nawozów co zostało pokazane na rys.10. Tendencja spadkowa utrzymywała się od kwietnia 2021. Od drugiej połowy 2023 roku obserwujemy wzrost produkcji i w 2024 roczna produkcja nawozów mineralnych w czystym składniku wynosiła 2,25 mln Mg i była o 16,25% wyższa niż w roku 2023, jednakże wciąż o 25% niższa niż w roku 2021. Początek roku 2025 również przyniósł wzrost produkcji. W okresie styczeń – luty 2025 produkcja wynosiła 398 tys. Mg nawozów i było to o 15,2% więcej niż w roku 2024, ale ciągle mniej o 22,1% niż w roku 2021 [71].

Zużycie nawozów mineralnych w Polsce od początku roku 2000 systematycznie wzrasta, szczególnie trend ten był widoczny po akcesji Polski do UE. Istotnie wzrosło zużycie nawozów NPK. Jest to zjawisko pozytywne ze względu na dysproporcje pomiędzy użyciem trzech najważniejszych makroskładników jakie występują w naszym kraju. W 2020 roku stosunek N:P₂O₅:K₂O wynosił 1:0,35:0,54 przy czym zgodnie z stanem wiedzy zapotrzebowanie zbóż na makroskładniki wynosi 1:0,3:0,75 [72]. W ostatnich latach nawożenie fosforem utrzymuje się na stabilnym poziomie, składnikiem deficytowym pozostaje w dalszym ciągu potas. Problemy, które pojawiły się na rynku nawozów spowodowały, że zużycie nawozów wieloskładnikowych spadło przez co relacje poszczególnych makroskładników w plonie zbóż zostały zaburzone. Tendencję taką rynek tłumaczy koniecznością zapewnienia plonów, a o tym decyduje dawka azotu, natomiast jakość (na którą wpływają użycie nawozów zawierających potas i fosfor) stała się czynnikiem drugorzędym.

W ostatnich latach zużycie nawozów w Polsce w przeliczeniu na czysty składnik wyniosło około 1,9 do 2,1 mln Mg. Jednakże kryzys w latach 2021-2022 spowodował, że wartość ta spadła o 11% w roku 2022 do 1,74 mln Mg i o kolejne 7 % w roku 2023. W roku 2024 trend ten uległ odwróceniu i zanotowano 0,7% wzrost zużycia. Jednak powrót do zużycia gwarantującego odpowiednią jakość i ilość plonów, jak również utrzymanie tendencji wzrostowej nawozów wieloskładnikowych, może, zgodnie z przewidywaniami analityków trwać do roku 2028 [73,74].

2.2.3 Oferta Grupy Azoty S.A.

Grupa Azoty S.A. to czołowy polski producent nawozów, który ma fabryki zlokalizowane na terenie całego kraju. Spółka powstała w wyniku połączenie największych polskich firm produkujących nawozy: Zakładów Azotowych w Tarnowie -Mościcach, Zakładów Azotowych Kędzierzyn, Zakładów Chemicznych Police, Zakładów Azotowych Puławy, Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych, Zakładów Chemicznych Siarkopol Tarnobrzeg, Zakładów Azotowych Chorzów. Połączenie zakładów umożliwiło wymianę doświadczeń technologii oraz oferowanych surowców pomiędzy poszczególnymi spółkami. Oferta Grupy z roku na rok staje się coraz bardziej bogata i wychodzi naprzeciw oczekiwaniom rynku. W tab. 5-9. zostało przedstawione portfolio spółki, w którym znajdziemy nawozy azotowe, siarkowe, azotowo siarkowe, wieloskładnikowe oraz specjalistyczne nawozy przeznaczone do dokarmiania dolistnego [75].

Tab. 5. Oferta Grupy Azoty S.A.– nawozy azotowe [75].

Nawozy azotowe produkowane w Grupie Azoty	
Główny składnik	Handlowa nazwa produktu
Mocznik	Pulrea®, Pulrea®+INu
Azotan amonu	Pulan®, Pulan®Macro, Pulmix®, Saletrzak 27 makro, Saletrzak 27 standard, Saletrzak 27 standard plus, Saletrzak 27 standard garnulowany, Saletrzak 27 standard z borem, Salmag® Salmag® 20 MG plus, Salmag z borem®, ZAKsan®, megaAN® 33,5
Roztwory saletrzano-mocznikowe	RSM® 32, RSM® 30, RSM® 28, RSM Optima, RMS® BioShot
Roztwory saletrzane	Roztwór azotanu magnezu

Tab. 6. Oferta Grupy Azoty S.A.- dwuskładnikowe [75].

Nawozy dwuskładnikowe produkowane w Grupie Azoty	
Główny składnik	Handlowa nazwa produktu
Azot	POLIDAP®, Super fos dar 40®, Holist® agro NK 10-301, Holist® agro K (Mg) 55 (+5), Holist® agro NK 14-20
Fosfor/potas	Holist® agro PK 15-30, Holist® agro PK 12-36, Holist® agro PK 14-32, Holist® agro PK 16-28, Holist® agro PK 20-20, MultiCorn

Tab. 7. Oferta Grupy Azoty S.A.-nawozy azotowo-siarkowe [75].

Nawozy azotowe - siarkowe produkowane w Grupie Azoty	
Główny składnik	Handlowa nazwa produktu
Mocznik	Pulgran® S36(+21), Pulgran® S40(+14)
Azotanu amonu	eNPlus, Saletromag® 25, Saletrosan® 26, Saletrosan® 26 plus, Saletrosan 26 plus Ti, Saletrosan® 26 plus z borem, Saletrosan® 30 Salmag z siarką®
Nawozy amonowe	Siarczan amonu AS21 select, Siarczan amonu AS21 macro Pulsar®
Roztwory saletrzano-mocznikowe	RSM®S26(+7,5), RSM®S28(+12,5)
Siarka	Siarkowit® S 85, Siarkowit® S99G, Siarkowit® S99P, Siarkowit® S90B

Tab. 8. Oferta Grupy Azoty S.A.- nawozy wieloskładnikowe [75].

Nawozy wieloskładnikowe produkowane w Grupie Azoty	
Główny składnik	Handlowa nazwa produktu
Superfosfatu	Amofoska® 4-12-12, Amofoska® 4-12-20, Amofoska® 4-16-18, Amofoska® 5-10-25 z borem, Amofoska® 4-10-22 CORN, Amofoska® 3,5-10-24, Vitaplon® PK 23-30, NPK 5-12-12, Fosfarm®4-10-15, Fosfarm® 4-8-21
Fosforan jednoamonowy	POLIFOSKA® Multi B, POLIFOSKA® Multi S, POLIFOSKA® NPK 7-18-28, POLIFOSKA® 5, POLIFOSKA® 6, POLIFOSKA® 8, POLIFOSKA® KRZEM, POLIFOSKA® PETROPLON, POLIFOSKA® PLUS, POLIFOSKA® TYTAN, AZOPLON BalanceNUTRI, AZOPLON PhosNUTRI
Fosforanu dwuamonowy	Vitaplon® 9-23-30
Mocznik	AZOPLON MICRO Zboże, AZOPLON MICRO Rzepak, AZOPLON MICRO Kukurydza, AZOPLON MagNUTRI

Tab. 9. Oferta Grupa Azoty S.A.- nawozy specjalistyczne [75].

Specjalistyczne nawozy przeznaczone do dokarmiania dolistnego	
Główny składnik	Handlowa nazwa produktu
Mocznika	FOLIRES™, AZOPLON UREA Super N 36, AZOPLON UREA 40
Pozostałe	FERTIPLON SulfMag, AZOPLON CALC ICESORB, AZOPLON CALC L-amino, AZOPLON CALC Nitro, AZOPLON CALC Mag, AZOPLON CALC Nitro B, AZOPLON CALC Nitro Booter B, FERTIPLON NK, FERTIPLON MKP, FERTIPLON Calcium N, FERTIPLON SOP

W ofercie nawozowej Grupy Azoty S.A. znajdują się stałe nawozy azotowe w postaci saletry amonowej, saletrzaków, mocznika, saletrosiarczanu amonu oraz siarczanu amonu. Dostępne są również nawozy w postaci płynnej, czyli roztwory saletrzano – mocznikowe o różnych składach.

Nawozy na bazie AN to saletrzaki z dodatkiem magnezu, wapnia oraz siarki. Nawozy dwuskładnikowe to kombinacja różnych zawartości azotu i potasu, azotu i fosforu oraz fosforu

i potasu. Wszystkie oferowane nawozy dwuskładnikowe zawierają w swoim składzie azot w formie amonowej. Nawozy wieloskładnikowe stałe to głównie formuły jesiennie o niskiej zawartości azotu w formie amonowej i różnych zawartościach fosforu i potasu. Bezchlorkowe nawozy potasowe dostępne są w postaci azotanu potasu z dodatkami i są przeznaczone do dolistnego dokarmiania, podobnie jak nawozy wieloskładnikowe na bazie mocznika z różnymi makro i mikroelementami. Pozostałe nawozy wieloskładnikowe zawierają w swoim składzie chlorek potasu. Ponadto zakłady oferują również nawozy z siarką oraz wiele produktów dedykowanych pod konkretne uprawy.

Pomimo bardzo zróżnicowanej oferty nawozowej Grupy Azoty S.A., podstawowymi nawozami pozostają azotan amonu, mocznik oraz wieloskładnikowe nawozy NPK na bazie fosforanu amonu. W ofercie brak jest wysokoazotowych nawozów wieloskładnikowych, tzw. formuły wiosennej. Nawozy wieloskładnikowe ograniczają się głównie do formuł jesiennych (niska zawartość azotu, wysoka zawartość fosforu i potasu). W portfolio Grupy nie ma nawozu typu nitrofoski, czyli wieloskładnikowych nawozów zawierających azotan amonu [75].

2.2.4 Podsumowanie

Ostatnie lata pokazały jak mało odporny na zawirowania na rynkach światowych jest przemysł nawozowy. Zapewnienie stabilnych dostaw oraz ceny gazu i surowców nawozowych są niezbędne w celu utrzymania stabilności produkcji nawozów na odpowiednim poziomie, zapewniającym odpowiednią ilość i jakość plonów koniecznych do wyżywienia wzrastającej populacji mieszkańców Ziemi. Spośród stosowanych nawozów widoczna jest tendencja wzrostu zużycia nawozów wieloskładnikowych. Obecne trendy takie jak optymalizacja zużycia składników odżywczych, wykorzystanie odpadów do celów nawozowych, jak również rozwój rolnictwa precyzyjnego wymuszają na producentach nawozów oferowanie coraz szerszej gamy produktów o unikalnych składach, dedykowanych dla konkretnych upraw. Wyzwaniem jest uzupełnienie portfolio polskich firm nawozowych o nawozy wieloskładnikowe na bazie azotanu amonu, których w tej chwili brakuje zarówno w ofercie Grupy Azoty S.A. jak i pozostałych krajowych producentów.

2.3 Rola nawożenia w uprawie roślin

Rośliny do prawidłowego wzrostu i rozwoju potrzebują 17 składników odżywczych. Węgiel, wodór i tlen pobierane są z atmosfery. Pozostałe 14 składników, klasyfikowanych jako makro i mikroskładniki, pobierane są przez rośliny ze środowiska glebowego lub dostarczane w postaci nawozów organicznych i nieorganicznych. Odpowiednia zasobność gleby

w składniki odżywcze, jak również dostęp do światła, wody oraz odpowiednia temperatura gwarantują odpowiedni wzrost roślin. Zgodnie z zasadą „beczki Liebiga”, wzrost roślin jest uzależniony od dostępności najbardziej deficytowego zasobu (czynnik ograniczający), a nie całkowitych, dostępnych zasobów. Niedobór jednego składnika odżywczego nie może być zrekomensowany nadwyżką któregośkolwiek z pozostałych., a jeden składnik odżywczy nie może zapewnić odpowiednich plonów. Zasada „beczki Liebiga” podkreśla kluczowe znaczenie optymalnego nawożenia jako podstawy praktyki rolniczej. Często czynnikiem ograniczającym efektywność pozostałych składników odżywczych jest brak mikroelementów. W celu poprawy plonowania i jakości plonów ważny jest dobór nawozów odpowiednich od fazy rozwojowej rośliny oraz rodzaju uprawy [76-79].

2.3.1 Makroskładniki pokarmowe, charakterystyka, pobieranie objawy, niedoboru

2.3.1.1 Azot

Azot jest najbardziej plonotwórczym składnikiem pokarmowym. Dostępnymi dla roślin formami azotu jest forma azotanowa oraz amonowa. Dodatkowo w nawożeniu stosuje się formę amidową oraz organiczną, które są dostępne dla roślin po przejściu w formę amonową lub azotanową. Azot jest składnikiem większości struktur komórkowych roślin. Stanowi podstawowy składnik aminokwasów budujących białka i enzymy. Odpowiada za prawidłowy przebieg wielu procesów życiowych roślin m.in. za transport komórkowy, magazynowanie i przenoszenie energii, bierze udział w fotosyntezie, oddychaniu i metabolizmie kwasów tłuszczowych [80,81].

Azot azotanowy – saletrzany (NH_4NO_3) jest formą azotu najszybciej działającą, ze względu na słabe sorbowanie przez koloid glebowy, co jednocześnie powoduje, że może być łatwo wymywany w głębsze warstwy gleby. Powinien być podawany roślinom słabo rozkrzewionym lub będącym w fazie intensywnego wzrostu. Mechanizm transportu azotu azotanowego w roślinie polega na przemieszczaniu, w pierwszej kolejności, do organów odprowadzających wodę poprzez parowanie (liście). Odpowiada za intensywny wzrost części nadziemnych. Nadmiar jest magazynowany przez rośliny. Jego obecność w glebie korzystnie wpływa na pobieranie jonów zasadowych Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ [82].

Azot amonowy jest wolniej pobierany przez rośliny, ale wykazuje tendencję do sorbowania przez glebę. Jest transportowany na zasadzie dyfuzji do tych części roślin, które wykazują niższe stężenie jonów. Ze względu na mechanizm transportu w roślinie korzystnie wpływa na rozwój systemu korzeniowego roślin i pobieranie fosforu. Azot w formie amonowej nie jest gromadzony przez rośliny, poprawia jakość i ilość suchej masy w częściach zielonych roślin oraz zawartość białka w nasionach, szczególnie zbóż.

W nawożeniu stosuje się również nawozy azotowe zawierające azot w postaci amidowej, która pod wpływem enzymu zawartego w glebie – ureazy przechodzi w formę amonową. Ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie, łatwo ulega wymywaniu z gleby. Jest formą, która powinna być stosowana na dobrze rozkrzewione rośliny, ponieważ wówczas pobudza ich wzrost. W przypadku niektórych roślin przyswajanie azotu może być utrudnione, jeżeli występuje niedobór fosforanów

Objawy niedoboru azotu:

- ogólne zahamowaniem wzrostu i rozwoju rośliny,
- słabe i cienkie pędy, przyrosty,
- żółknięcie i utrata wigoru, w pierwszej kolejności obejmuje starsze części rośliny,
- zahamowanie wzrostu lub zrzucanie młodych pędów,
- słabsze kwitnienie oraz niezawijanie nasion,
- sztywny, strzelisty pokrój rośliny [82-84]

2.3.1.2 Fosfor

Związki fosforu podobnie jak azot są niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Odpowiadają głównie za jakość plonów. Przyswajalne przez rośliny formy fosforu to jony ortofosforowe (HPO_4^{2-} oraz H_2PO_4^-). Fosfor stanowi składnik nukleotydów oraz błon komórkowych. Bierze udział w procesach transportu komórkowego, magazynowaniu i przenoszeniu energii. Duże ilości fosforu są niezbędne szczególnie w młodych częściach roślin, w których występuje szybki wzrost. Optymalne warunki dla pobierania fosforu to gleba o odczynie lekko kwaśnym, wysoka wilgotność i odpowiednia temperatura. W środowisku bardzo kwaśnym może się łączyć z związkami żelaza, glinem, manganem i tworzyć nierozpuszczalne sole. W środowisku zasadowym może tworzyć nierozpuszczalne sole z jonami magnezu i wapnia. Rośliny odpowiednio zaopatrzone w fosfor mają dobrze rozwinięty system korzeniowy co wpływa na lepsze pobieranie składników odżywczych. W przypadku niedoboru podobnie jak azot przemieszcza się z organów starszych do młodszych, a pierwsze objawy niedoboru są widoczne na starszych częściach roślin.

Objawy niedoboru fosforu:

- zahamowanie wzrostu,
- cienkie i krótsze pędy zdźbła i przyrosty,
- słabe kwitnienie,
- redukcja liczby lub brak zalążków ziaren i nasion,
- matowienie, ciemnienie liści, czasami stają się purpurowe [83,85,86].

2.3.1.3 Potas

Potas jest dostępny dla roślin w postaci jonu K^+ w formie soli rozpuszczalnych w roztworze glebowym. W przeciwieństwie do azotu i fosforu nie tworzy żadnych istotnych związków wchodzących w skład rośliny. Jest trzecim najważniejszym makroskładnikiem i bierze udział w wielu ważnych procesach. Wpływa na regulację ciśnienia osmotycznego komórki, co jest szczególnie ważne w czasie niedoboru wody. Bierze udział w procesie fotosyntezy, odpowiada za bilans ładunków elektrycznych. Aktywuje wiele enzymów, wpływa na odporność na patogeny oraz uodparnia rośliny na duże wahania temperatury szczególnie wczesną wiosną. Wpływa na jakość i wielkość plonu. Potas jest pierwiastkiem mobilnym w roślinie, w przypadku niedoboru pierwsze objawy są widoczne na starszych częściach rośliny.

Objawy niedoboru:

- zwiędły pokrój,
- chloroza pomiędzy żyłkami liści,
- liście żółkną, brzegi są zawijane ku górze,
- słaby rozwój korzeni oraz organów spichrzowych,
- niższe plony o słabej jakości [83,85,86].

2.3.1.4 Siarka

Siarka jest dostępna dla roślin w formie jonu SO_4^{2-} . Przez wiele lat nie była traktowana jako ważny składnik pokarmowy. Ze względu na kwaśne deszcze jej bilans w środowisku był i tak dodatni. Obecnie jest dostarczana roślinom głównie w postaci siarczanów (amonu, potasu magnezu, wapnia), razem z innymi makroskładnikami. Siarka odgrywa ważną rolę w procesach komórkowych. Jest składnikiem wielu związków, m.in. acetylokoenzymu A. Wspomaga pobieranie azotu, dlatego objawy niedoboru mogą przypominać brak azotu. Siarka jest składnikiem mało mobilnym w roślinie, dlatego w niedoborach pierwsze objawy są widoczne na młodych częściach rośliny. Niedobór objawia się:

- wątłymi i słabymi przyrostami,
- chlorozą na całej powierzchni liści,
- słabym plonowaniem [83,85,86].

2.3.1.5 Magnez

Magnez jest dostępny dla roślin w postaci jonów związanych z rozpuszczalnymi solami lub kompleksem sorpcyjnym gleby. Nazywany jest pierwiastkiem fotosyntezy. Jest

składnikiem chlorofilu. Rośliny dobrze zaopatrzone w ten pierwiastek wykazuje lepsze wybarwienie. Uczestniczy w budowie ściany komórkowej, rybosomów oraz bierze udział w magazynowaniu cukrów, białek i tłuszczów w organach komórkowych. Pośrednio bierze udział w przekształcaniu, przenoszeniu oraz magazynowaniu energii. Magnez powszechnie występuje w glebach, jednak rośliny wysoko plonujące pobierają go w znacznych ilościach i wymagają jego uzupełniania. W celu zapewnienia odpowiedniego poziomu magnezu stosuje się go również dolistnie w postaci siedmiowodnego siarczanu magnezu lub chelatów magnezu. Źródłem magnezu są doglebowe nawozy: siarczan magnezu, nawozy wieloskładniowe oraz azotowe wzbogacane magnezem, wapno magnezowe w postaci dolomitu oraz tlenku. Magnez jest pierwiastkiem mobilnym, dlatego też jego niedobór w pierwszej kolejności jest widoczny na starszych częściach roślin. Objawy niedoboru:

- zwiędły pokrój rośliny,
- nekrotyczne plamy na liściach,
- w przypadkach znacznego niedoboru może dojść do opadania młodych liści,
- paciorkowata chloroza liści [83,85,86].

2.3.1.6 Wapń

Wapń jest przyswajany przez rośliny w postaci jonu Ca^{2+} . W roślinach jest składnikiem budującym i stabilizującym struktury, m.in. jest niezbędny do tworzenia sztywnych ścian komórkowych. Przez rośliny jest pobierany w niewielkiej ilości, nawożenie wapniem ma głównie na celu odkwaszenia gleby. Wapń nie jest pierwiastkiem mobilnym w roślinie, dlatego też pierwsze symptomy niedoboru są widoczne na młodych częściach rośliny. Często niedobór nie jest obserwowany u roślin, ponieważ wynikająca z niedoboru wapnia wysoka kwasowość gleby zwykle ogranicza wzrost. W przypadku znacznych niedoborów rośliny robią się wiotkie i tracą sztywność [83,85,86].

2.3.1.7 Sód

Sód podobnie jak wapń, magnez i siarka są tzw. drugorzędowym makroskładnikiem. Ze względu na to, iż jest to pierwiastek, który nie limituje prawidłowego rozwoju roślin w naszej szerokości geograficznej, często nazywa się go pierwiastkiem pożytecznym. W przypadku większości roślin niedobór sodu może być rekompensowany przez odpowiednie odżywienie potasem. Sód bardzo korzystnie wpływa na odporność roślin na suszę. Jego niedobór powoduje zakłócenia w procesie transpiracji. Nie we wszystkich przypadkach niedobór sodu można zrekomensować potasem. Niektóre rośliny tzw. natrofity (np. burak cukrowy, trawy, owies) należy nawozić sodem. W przypadku buraków dobre zaopatrzenie

w sól powoduje wzrost plonów. Należy przy tym zwrócić uwagę na odpowiednią dawkę i formę nawozu. W nawożeniu doglebowym bardzo łatwo może dojść do przenawożenia i wzrostu zasolenia gleby [77].

2.3.2 Mikroskładniki pokarmowe, charakterystyka, pobieranie objawy, niedoboru

2.3.2.1 Żelazo

Żelazo jest dostępne dla roślin w postaci jonów Fe^{2+} oraz Fe^{3+} . Nazywane jest aktywatorem chlorofilu. Jest składnikiem wielu enzymów oraz białek. Pośrednio bierze udział w transporcie i magazynowaniu energii. Pobieranie żelaza jest bardziej efektywne na glebach o niskim pH. Mikroelementem, który działa antagonistycznie w stosunku do żelaza jest mangan. Jest składnikiem mało mobilnym, co powoduje, że objawy niedoboru są widoczne w pierwszej kolejności na młodych organach. Objawy niedoboru żelaza to:

- chloroza młodych liści, czasami bielactwo,
- zahamowanie wzrostu pędów,
- deformacji korzeni [83].

2.3.2.2 Cynk

Cynk jest dostępny dla roślin w formie jonu Zn^{2+} . Jest składnikiem i aktywatorem wielu enzymów. Wpływa na odporność roślin na czynniki stresowe. Cynk jest pierwiastkiem mało mobilnym w roślinie, a jego niedobór najpierw jest obserwowany w młodych częściach rośliny. Pobieranie cynku spada w przypadku przenawożenia fosforem. Jego niedobór objawia się:

- zahamowanym wzrostem,
- kruchością i sztywnieniem liści,
- chlorozą,
- w roślinach wieloletnich skróceniem międzywęźli [83].

2.3.2.3 Mangan

Mangan jest dostępny dla roślin w postaci jonów Mn^{2+} oraz Mn^{3+} . Nazywany jest mikroelementem fotosyntezy, bierze udział w procesie rozkładu wody i wydzielania tlenu w fotosyntezie. Wiąże w komórkach wolne rodniki przez co wydłuża czas życia komórki. Jest również składnikiem wielu enzymów. Ważną rolą manganu jest udział w przekształcaniu azotu z formy azotanowej do amonowej, a w przypadku stosowania dużych dawek azotanów jest on niezbędny. Jest składnikiem mało mobilnym w roślinie, dlatego pierwsze objawy niedoboru są obserwowane na młodych częściach rośliny. Niekorzystnie na pobieranie manganu wpływają wapń i magnez.

Niedobór manganu skutkuje:

- mniejszą odpornością roślin na niskie temperatury,
- zahamowanym wzrostem,
- chlorozą liści (u roślin dwuliściennych w postaci żółtych smug, u jednoliściennych w postaci szarej plamistości) [81,83].

2.3.2.4 Miedź

Miedź jest dostępna dla roślin w postaci jonu Cu^{2+} oraz w formie chelatów. Nazywana jest mikroelementem oddychania, z uwagi na udział w reakcjach oksyredukcyjnych. Bierze udział w metabolizmie cukrów i związków azotowych. Jest składnikiem mobilnym w roślinie, dlatego objawy niedoboru są najpierw widoczne na częściach starszych. Objawy niedoboru miedzi są podobne do tych występujących w niedoborze potasu. Niedobór miedzi powoduje:

- zmniejszenie żywotności pyłków,
- słabe wypełnianie kłosów,
- brak turgoru spowodowany zachwianiem gospodarką wodną [77,81,83].

2.3.2.5 Bor

Bor jest dostępny dla roślin w formie kwasu borowego H_3BO_3 . Jest niezbędny do prawidłowej budowy struktury komórkowej, wpływa na podział i wzrost komórek w merystemach, bierze udział w syntezie białka RNA. Bor jest pierwiastkiem mało mobilnym w roślinie, a jego niedobór najpierw jest obserwowany w młodych częściach rośliny. Rośliny wymagają kilkukrotnego nawożenia borem w trakcie wegetacji. Bardziej wrażliwe na jego niedobór są rośliny dwuliścienne. Niedobór boru objawia się:

- zahamowaniem wzrostu,
- nekrozą pędów, łyka i korzeni [83].

2.3.2.6 Molibden

Molibden jest dostępny dla roślin w postaci molibdenianu MoO_4^{2-} . Jest nazywany pierwiastkiem przemian azotu. Jest składnikiem enzymów biorących udział w redukcji formy azotanowej do amonowej oraz bierze udział w wiązaniu azotu przez bakterie brodawkowe. W odróżnieniu od większości mikroskładników jest pobierany z gleby o wysokim pH. Jest składnikiem o małej mobilności w roślinie, dlatego objawy niedoboru są widoczne w pierwszej kolejności na młodych częściach roślin. Niedobór molibdenu powoduje:

- zahamowanie asymilacji azotu, dlatego też objawy są podobne do tych w przypadku niedoboru azotu,
- chlorozę liści,
- zahamowanie wzrostu [85].

2.3.2.7 Chlor

Chlor jest dostępny dla roślin w postaci jonu Cl^- . Razem z manganem bierze udział w rozkładzie wody w procesie fotosyntezy. Obecność chloru powoduje wzrost ciśnienia osmotycznego komórek i w efekcie wzrost zawartości wody w tkankach. Niedobory chloru są praktycznie nie spotykane z powodu jego obecności w atmosferze oraz opadach. Chlor często jest składnikiem nawozów, może być też dostarczany z wodą. Jego brak objawia się więdnieniem roślin. Bardziej niebezpieczny dla roślin jest jego nadmiar, który powoduje zbytne przesolenie gleby, zasychanie i opadanie liści [85].

2.3.3 Podsumowanie

Prawidłowy wzrost i rozwój roślin jak również wysokie i dobre jakościowo plony można uzyskać jedynie zapewniając roślinom dostęp do składników odżywczych w ilościach i proporcjach zależnych od gatunku oraz warunkach stanowiskowych. Szczególnie istotne w naszej szerokości geograficznej jest nawożenie fosforem i potasem ze względu na dysproporcje pomiędzy zużyciem potasu, fosforu i azotu. Bardzo ważne jest również dostarczenie roślinom magnezu, wapnia oraz mikroelementów. Nieodpowiednie dawki nawozów prowadzą do niewykorzystania składnika, który jest w nadmiarze [87,88].

2.4 Produkcja wieloskładnikowych nawozów zawierających azotan amonu

Nawozy wieloskładnikowe NPK, NP, NK oraz PK, potocznie nazywane NPK, zawierają więcej niż jeden podstawowy składnik nawozowy. Można wytwarzać mieszanki o dowolnym stosunku N:P:K a do ich produkcji stosowane są różne procesy produkcyjne. Nazwa produktu „NPK” jest zwykle poprzedzona trzema liczbami wskazującymi procentową zawartość azotu (N), fosforu (P_2O_5) i potasu (K_2O) w produkcie. Przykładowo zapis 24–6–12 oznacza, że dany rodzaj nawozu zawiera 24% azotu (związki azotu), 6% fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 i 12% potasu w przeliczeniu na K_2O . Dodatkowo nawóz może zawierać magnez, wapń, siarkę oraz mikroelementy. Najbardziej rozpowszechnione nawozy NPK w Europie zawierają azot, głównie w postaci amonowej (NH_4^+) i rzadziej azotanowej (NO_3^-). Produkowane są również nawozy zawierające azot amidowy, tzw. superfosfaty mocznikowe. W Polsce wytwarza się nawozy wieloskładnikowe zawierające azot w postaci fosforanów amonu. Produkowane są w Grupie Azoty Police oraz Grupie Azoty Foszory. Nie produkuje się nawozów wieloskładnikowych zawierających azotan amonu.

Technologia produkcji nawozów wieloskładnikowych stosowana w naszym kraju składa się z kilku etapów. W pierwszym otrzymywany jest kwas fosforowy metodą dwuwodnianową,

polegającą na działaniu kwasem siarkowym i popłuczkami na surowiec fosforowy. Otrzymuje się kwas fosforowy, który jest następnie zateżnany, fosfogips i związki fluoru. Zaletą procesu jest możliwość wykorzystania odpadowego kwasu siarkowego, wadą – powstający fosfogips, który jest odprowadzany na składowisko odpadów. W kolejnym etapie następuje wytwarzanie fosforanów amonu z kwasu fosforowego metodą Dor Olivera lub Fisona.

Fosforan jednoamonowy otrzymywany jest w formie pylistej wg technologii Fisona. W reaktorze rurowym, na szczycie wieży rozpyłowej, następuje neutralizacja kwasu fosforowego ciekłym amoniakiem. Powstający MAP podczas opadania w wieży rozpyłowej jest suszony powietrzem w przeciwnym kierunku. Otrzymany produkt może być magazynowany lub jako półprodukt kierowany do granuladora, gdzie po zmieszaniu z dodatkami (sól potasowa, siarczan amonu, magnezyt, mikroelementy) otrzymywany jest granulata w postaci NPK.

Fosforan dwuamonowy otrzymywany jest metodą Dorr-Oliver, w której wykorzystuje się dwustopniową neutralizację kwasu fosforowego amoniakiem. W neutralizatorze wstępnym (saturatorze) zachodzi częściowa neutralizacja do uzyskania stosunku molowego amoniak/kwas fosforowy około 1,5. Następnie pulpa kierowana jest do granuladora-mieszalnika, w którym jest mieszana z podziarnem, zmielonym nadziarnem i pyłem. W granulatorze – mieszalniku tworzą się granule oraz w wyniku dozowania amoniaku zachodzi doamonizowanie fosforanu jednoamonowego w celu uzyskania fosforanu dwuamonowego (stosunek molowy około 2). Produkt końcowy to mieszanina ortofosforanów oraz siarczanu amonu [28,89].

Nawóz wieloskładnikowy może być otrzymywany w wyniku reakcji chemicznej, w procesie mieszania lub w wyniku jednoczesnego udziału obu tych procesów. Posiada deklarowaną zawartość co najmniej dwóch, głównych składników pokarmowych. Nawozy o zawartości dwóch składników pokarmowych nazywane są dwuskładnikowymi, a nawozy o deklarowanej zawartości trzech składników - wieloskładnikowymi.

Nawóz kompleksowy – nawóz otrzymany w wyniku reakcji chemicznej, mający deklarowaną zawartość co najmniej dwóch z trzech podstawowych składników pokarmowych. Nawóz mieszany – nawóz otrzymany w wyniku fizycznego mieszania dwóch lub kilku substancji nawozowych. Podczas mieszania nie zachodzą reakcje między poszczególnymi składnikami [51].

Nawozy wieloskładnikowe zawierające w swoim składzie azotan amonu to bardzo dobre źródło składników odżywczych dla roślin. Dostępne na rynku nawozy kompleksowe zawierają w swoim składzie najczęściej ortofosforany oraz sól potasową lub siarczan potasu.

Ponadto często dodaje się dolomit lub mikroskładniki w celu optymalizacji składu. Do zalet takich nawozów możemy zaliczyć:

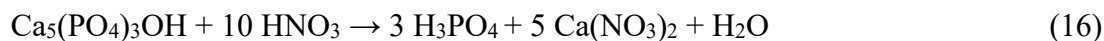
- obecność dwóch form azotu – amonowego i azotanowego, co wpływa na bardziej efektywne wykorzystanie azotu,
- szybkie uwolnienie składników odżywczych, azotan amonu jest higroskopijny co powoduje szybszy rozpad granuli,
- dostępność fosforu i potasu rozpuszczalnego w wodzie,
- odpowiednia ilość energii niezbędnej roślinom do regeneracji po zimie dzięki obecności fosforu,
- odporność na wahania temperatury, na stres oraz choroby ze względu na obecność potasu,
- lepsze pobieranie azotu w przypadku nawozów z siarczanem potasu,
- lepsze wybarwienie roślin w przypadku obecności magnezu z dolomitu,
- zapobieganie zakwaszeniu gleby w przypadku dodatku dolomitu,
- ograniczenie liczby zabiegów – w jednej aplikacji, uprawianym roślinom, dostarczamy trzech podstawowych makroskładników [90,91].

Firma Yara oferuje na polskim rynku nawozy wieloskładnikowe o znacznie wyższej zawartości azotu niż pozostałych makroskładników pierwszorzędnych. Są to nawozy NPK typu 20-7-10, 24-6-12, 21-6-12 oraz 27-5-5. W ofercie innych zagranicznych firm nawozowych znajdują się produkty o podobnych składach oraz nawozy typu NP o znacznie wyższej zawartości azotu niż fosforu. Są to nawozy na bazie fosforanów amonu, azotanu amonu, siarczanu amonu. Surowiec będący źródłem potasu najczęściej jest chlorek potasu [92].

2.4.1 Wieloskładniowe nawozy produkowane w procesie ODDA

Nitrofoski to nawozy wieloskładnikowe, które jako źródło azotu zawierają w swoim składzie azotan amonu oraz fosfor i potas. Wieloskładnikowe nawozy mineralne mogą być produkowane w różnych procesach. Ważnym etapem produkcji jest przekształcenie fosforu z fosforytu w formę przyswajalną dla roślin. Jednym z procesów jest tzw. proces nitrofosforanowy lub proces ODDA. Proces ODDA został wynaleziony przez Erlinga Johnsona w gminie Odda w Norwegii w 1928 roku. Proces ODDA jest nadal stosowany do produkcji dużych ilości nawozów, rzędu kilku milionów Mg rocznie (nawozy tą metodą są wytwarzane m.in. przez firmy Yara, GNFC, BASF, AgroLinz).

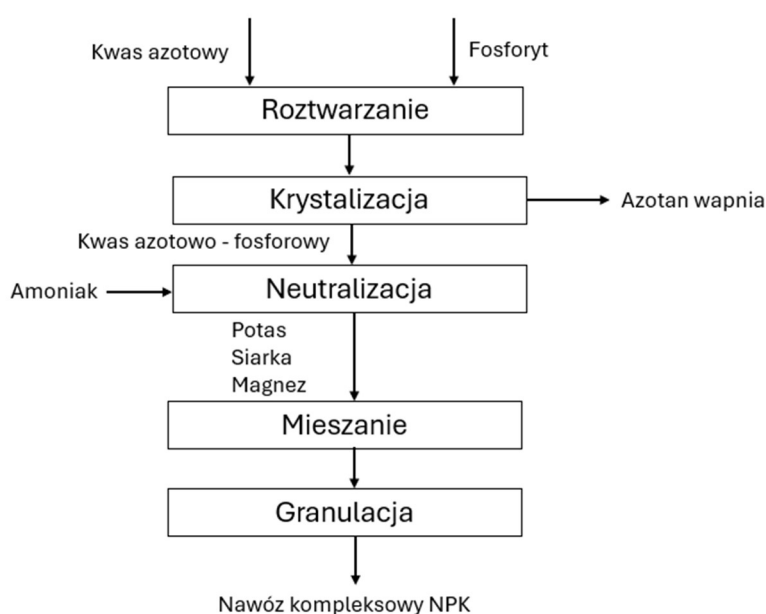
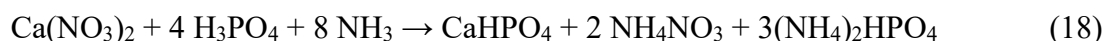
Proces ODDA polega na roztwarzaniu fosforytu rozcieńczonym kwasem azotowym, w wyniku czego powstaje mieszanina kwasu fosforowego i azotanu wapnia zgodnie z równaniem 16:



Nierozpuszczalne pozostałości można usunąć poprzez filtrację. Następnie mieszaninę schładza się, zazwyczaj poniżej 0°C. Azotan wapnia krystalizuje zgodnie z równaniem 17 i można go oddzielić od kwasu fosforowego poprzez filtrację.



Powstały azotan wapnia stanowi nawóz azotowy. Pozostały po filtracji roztwór składa się głównie z kwasu fosforowego z dodatkiem kwasu azotowego i śladowymi ilościami azotanu wapnia. Roztwór jest następnie neutralizowany amoniakiem, w celu uzyskania nawozu wieloskładnikowego zgodnie z równaniem 18. Do otrzymanego roztworu dodaje się chlorek potasu lub siarczan potasu w celu otrzymania nawozów NPK. Można również dodać komponenty będące nośnikami mikroskładników [6,89].



Rys. 11. Uproszczony schemat produkcji nawozów NPK metodą Odda [89].

2.4.2 Nawozy mieszane - bulk blending

Mieszanie nawozów, czyli bulk blending - to najprostsza metoda otrzymywania nawozów wieloskładnikowych. Umożliwia otrzymanie nawozów o zróżnicowanym składzie chemicznym w sposób prosty, stosunkowo szybki i relatywnie tani. Proces nie wymaga skomplikowanych instalacji produkcyjnych. Polega na fizycznym wymieszaniu kilku nawozów granulowanych pojedynczych lub dwuskładnikowych. Mieszanie wytwarza się najczęściej bezpośrednio przed wysiewem. Podstawowym wymogiem jest dostępność produktów. Aby utworzyć mieszankę nawozową musimy mieć co najmniej dwa produkty o zawartości składników odżywczych na oczekiwanym poziomie. Jednakże, aby poszczególne nawozy mogły zostać ze sobą zmieszane i utworzyły mieszankę o pożądanym składzie jak i właściwościach fizykochemicznych składniki muszą spełniać szereg kryteriów.

Pierwszym i najważniejszym jest brak reaktywności pomiędzy poszczególnymi nawozami. Reakcje chemiczne pomiędzy składnikami nawozowymi mogą prowadzić do pogorszenia właściwości fizycznych (zbrylania, rozpywania) oraz zmniejszenia efektywności (rozkład, zmniejszenie przyswajalności składników odżywczych). W celu określenia kompatybilności poszczególnych nawozów można się posłużyć tzw. tabelami mieszania. Zawierają one informację na temat możliwości mieszania poszczególnych nawozów (tab. 10). W niektórych przypadkach wymieszanie nie jest możliwe ze względu na interakcje zachodzące pomiędzy poszczególnymi składnikami. Dla przykładu wymieszanie mocznika z saletrą ze względu na silne właściwości higroskopijne mocznika prowadzi do zawilgocenia mieszanki i zbrylenia.

Kolejnym ważnym aspektem jest zgodność fizyczna poszczególnych nawozów. Pożądane jest równomierne uziarnienie oraz gęstość nasypowa. Zmieszanie nawozów różniących się kształtem, rozmiarem, gęstością oraz masą może prowadzić do segregacji mniejszych ziaren w mieszance, a w efekcie do nierównomiernego wysiewu.

Metoda mieszania nawozów jest bardzo popularna i powszechnie stosowana w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie. Aby jednak była opłacalna koszty wytworzenia pojedynczych nawozów musi być niższy o około 20% od kosztów wytworzenia nawozów kompleksowych [93-96].

Tab. 10. Kompatybilność mieszanek nawozowych [97].

	Saletra amonowa 34%	Saletrzak 28%	Saletrosan	Azotan sodu/potasu	Siarczan amonu	Mocznik	Fosforyt %	MAP	DAP	Chlorek potasu	Siarczan potasu	NPK na bazie AN	Dolomit	Siarka
Saletra amonowa 34%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Saletrzak 28%	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Saletrosan	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Azotan sodu/potasu	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Siarczan amonu	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Mocznik	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Fosforyt	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
MAP	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
DAP	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Chlorek potasu	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Siarczan potasu	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
NPK na bazie AN	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Dolomit	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Siarka	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

- Mieszanie nawozów możliwe w dowolnym czasie
- Mieszanie nawozów limitowane właściwościami produktów, dopuszczalne mieszanie krótko przed wysiewem
- Nawozów nie można mieszać

2.4.3 Podsumowanie

Otrzymywanie nawozów wieloskładnikowych w postaci nitrofoszek wymaga zaawansowanych procesów technologicznych oraz fabryk w postaci zintegrowanego kompleksu produkcyjnego składającego się z różnych instalacji. Produkcja wymaga dostarczenia surowców we wszystkich stanach skupienia. Potrzebne są przede wszystkim surowce stałe w postaci minerałów i rud, takich jak fosforyty, siarczan lub chlorek potasu, sole

magnezowe lub inne zawierające pożądane składniki odżywcze; Ponadto niezbędne jest wykorzystanie kwasów: azotowego, siarkowego i fosforowego. Niezbędnym surowcem jest również gazowy amoniak. Surowce te mogą być dostarczone od innych kontrahentów albo w niektórych przypadkach wyprodukowane na miejscu (kwas azotowy, amoniak, kwas fosforowy). Otrzymany nawóz charakteryzuje się bogatym składem, który jest homogeniczny dla każdej granuli oraz bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi. Proces bulk blending umożliwia otrzymanie nawozów wieloskładnikowych przy bardzo niskich nakładach. Zaletą tego procesu jest możliwość komponowania dowolnego składu nawozowego, w zależności od potrzeb pokarmowych roślin. Problemem może być kompatybilność nawozów oraz nierównomierne rozprowadzenie składników odżywczych w trakcie wysiewu [97,98].

W Polsce nie produkuje się nitrofosek. Dominującymi na rynku nawozami wieloskładnikowymi są nawozy na bazie fosforanów amonu produkowane przez rodzime wytwórnie. Dostępne są także nitrofoski oferowane przez zagranicznych producentów.

2.5 Surowce stanowiące źródło makroskładników w kompozycjach nawozowych

W celu wzbogacenia kompozycji nawozowych o makroskładniki dodaje się do nich różne dodatki będące źródłem zarówno makro jak i mikroskładników. Przeanalizowano dostępne na skalę przemysłową surowce zawierające fosfor, potas, wapń i magnez pod kątem możliwości ich zastosowania do mieszanek z azotanem amonu.

2.5.1 Surowce zawierające fosfor

Surowce będące źródłem fosforu należą do zasobów nieodnawialnych. Ze względu na wzrost zużycia surowców fosforowych wynikający bezpośrednio ze wzrostu produkcji nawozów wieloskładnikowych i prognozy wyczerpania naturalnych złóż fosforu do końca XXI wieku zostały one wpisane na listę surowców krytycznych [99]. W celu zastąpienia naturalnych źródeł fosforu prowadzone są intensywne prace nad wykorzystaniem fosforu ze źródeł odnawialnych. Do takich zaliczane są m.in. mączki kostne, popioły drzewne, osady ściekowe. Pomimo wielu dowodów na bardzo dobre właściwości i skuteczność materiałów z odzysku, użycie ich do wytwarzania nawozów na bazie azotanu amonu jest niewskazane [100-102]. Problemem jest przede wszystkim duża zawartość materii organicznej jak również bardzo zmienny skład takich surowców. Ze względu na dostępność materiałów jak również bezpieczeństwo procesowe, które jest elementem kluczowym, w pracy uwzględniono fosfor ze źródeł naturalnych, dostępny na skalę przemysłową [103].

Fosforyty

Fosforyty to minerały stanowiące naturalne źródło fosforu. Z uwagi na dostępność i znaczenie gospodarcze uznawane są za surowiec strategiczny. Fosfor jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego rozwoju organizmów żywych jak również stanowi cenny surowiec przemysłowy. Głównymi składnikami fosforytów są bogate w fosfor minerały; hydroksyapatyt $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ i fluoroapatyt $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$. Zawartość fosforu w eksploatowanych złożach w przeliczeniu na P_2O_5 wynosi od 20-40% mas.[104]. Jakość i skład fosforytów zależą od miejsca wydobycia. Około 40 % światowego wydobycia fosforytów jest wydobywanych w Chinach. Krajowe zasoby fosforytów zostały wykreślone z krajowego rejestru złóż i nie są przewidziane do eksploatacji. Zapotrzebowanie w całości jest pokrywane importowanym surowcem, głównie z Maroka, Algierii, Egiptu. Wartość użytkowa surowca fosforowego zależy od zawartości fosforu oraz jego aktywności chemicznej.

Fosforyty umownie dzieli się na twarde i miękkie. Twarde to fosforyty pierwotne, które wykazują mniejszą aktywność chemiczną i są trudniejsze w obróbce. Fosforyty miękkie, czyli młodsze charakteryzują się większą aktywnością. Jednym z największych problemów związanych ze stosowaniem fosforytów jest ich skład i wynikająca z niego zróżnicowana zawartość form przyswajalnych oraz poziom zanieczyszczeń. Część dostępnych złóż jest mocno zanieczyszczona metalami ciężkimi. Ze względu na restrykcyjne normy dotyczące zawartości metali ciężkich w produktach nawozowych zawierających fosfor ich użycie jest ograniczone. Pozyskanie jakościowego fosforytu o dużej zawartości P_2O_5 oraz niezanieczyszczonego metalami ciężkimi, w szczególności kadmem jest dużym wyzwaniem. Użycie fosforytu jako bezpośredniego składnika nawozów jest tańsze niż użycie gotowych produktów fosforowych, jednak niesie za sobą pewne ograniczenia. Otrzymane nawozy charakteryzują się mniejszą zawartością fosforu przyswajalnego oraz większym poziomem zanieczyszczeń. Problemem jest także duża zmienność składu surowca co utrudnia jego użycie [72,105].

Kwas fosforowy

Kwas fosforowy to podstawowy produkt wytwarzany na bazie fosforytów. Otrzymuje się go w wyniku rozkładu fosforytów kwasami mineralnymi (tzw. metoda mokra) lub oddziaływaniem wysokiej temperatury. Kwas fosforowy otrzymywany metodą moką jest w Polsce produkowany w Grupie Azoty Police. Do roztwarzania fosforytów stosuje się kwas siarkowy. Pulpa reakcyjna jest filtrowana, a otrzymany kwas zateżony do stężenia 40 – 55% mas. P_2O_5 , w zależności od zastosowania. W wyniku reakcji powstaje produkt uboczny w postaci siarczanu wapnia (fosfogips) oraz związku fluoru. Produkt jest dedykowany branży nawozowej.

Kwas fosforowy otrzymywany metodą termiczną charakteryzuje się dużą czystością i wysokim stężeniem około 85%. W Polsce kwas fosforowy termiczny produkowany jest w „Alventa” S.A. Wydzielony z fosforytów fosfor w postaci pierwiastkowej spala się i otrzymuje bezwodnik kwasu fosforowego, który jest absorbowany w wodzie. Produkt ten jest dedykowany głównie branży spożywczej oraz paszowej [106-108].

Tab. 11. Parametry jakościowe kwasu fosforowego odfluorowanego o stężeniu 52%mas.P₂O₅–Grupa Azoty Police [109].

Dla kwasu o stężeniu 52% m/m P ₂ O ₅ zawartość:	(% m/m)
SO ₄	max. 4,0
F	max. 0,2
części stałych	max. 1,0
Postać	ciecz
Barwa	od jasnozielonej do ciemnobrunatnej
Zapach	drażniący

Fosforany amonu

Fosforany amonu otrzymywane są w reakcji kwasu fosforowego z amoniakiem. Powstają trzy sole: fosforan jedno-, dwu- i trójamonowy. Tylko dwa pierwsze są stosowane w przemyśle, ponieważ fosforan trójamonowy jest związkem nietrwałym, trudnym do otrzymania. Dostępne na rynku MAP i DAP to mieszanina obu fosforanów w różnych relacjach ilościowych [28,110].

Fosforan jednoamonowy – MAP

Fosforan jednoamonowy to powszechnie stosowany surowiec fosforowy. Może mieć formę granuli lub pylistą. Forma produktu zależy od metody produkcji. Na rynku dostępny jest MAP w formie granul dostarczany przez zagranicznych producentów [111]. W Grupa Azoty Police MAP wytwarzany jest w formie pylistej i nie jest oferowany indywidualnym odbiorcom. Stanowi półprodukt do wytwarzania nawozów NPK.

Tab. 12. Skład dostępnego na rynku fosforanu amonowego MAP [75].

Zawartość azotu całkowitego % mas.	12 ± 1
Zawartość fosforu % mas. P ₂ O ₅	52 ± 1
Zawartość wody % mas.	1,5

Fosforan dwuamonowy – DAP

Fosforan dwuamonowy (DAP) to powszechnie stosowany nawóz fosforowy otrzymywany w wyniku reakcji neutralizacji kwasów fosforowego i siarkowego gazowym amoniakiem. Zawiera w swoim składzie fosforany jedno i dwuamonowe oraz siarczan amonu. Dostępny jest w formie granul. DAP w przeciwieństwie do MAP wykazuje niższą stabilność termiczną. Rozkład z wydzieleniem amoniaku rozpoczyna się w temperaturze około 100°C. DAP jest wytwarzany w Grupa Azoty Police [112].

Tab. 13. Skład dostępnego na rynku DAP [75].

Zawartość azotu całkowitego % mas.	18 ± 1
Zawartość fosforu % mas. P ₂ O ₅	46 ± 1
Zawartość siarki % mas.	5

2.5.2 Surowce zawierające potas

Pośród surowców potasowych największe znaczenia mają chlorek oraz siarczan potasu. W celach nawozowych powszechnie jest również wykorzystywany azotan potasu.

Chlorek potasu

Potocznie nazywany solą potasową. Dostępny na skalę przemysłową produkt w postaci drobnokrystalicznej, zawiera 61% mas. K₂O. Produkt pochodzenia naturalnego, występuje w postaci złóż, wydobywany w Europie głównie w Niemczech. Charakteryzuje się bardzo dobrą jakością i powtarzalnym składem. Krajowy rynek do roku 2022 korzystał głównie z soli potasowej z kierunków wschodnich (Rosja i Białoruś), które jednak ze względu na sytuację geopolityczną aktualnie są niedostępne [63].

Siarczan potasu

Dostępny na skalę przemysłową produkt w postaci pylistej. Zawiera 50% mas. K₂O oraz 18% mas. siarki. Charakteryzuje niską zawartością chlorków. Otrzymywany w wyniku podwójnej wymiany w reakcji kwasu siarkowego z solą potasową [113].

2.5.3 Surowce zawierające wapń

Dolomit

Dolomit to minerał pochodzenia naturalnego, który składa się z węglanów wapnia oraz magnezu. W Polsce znajduje się kilkanaście złóż dolomitów. Zasobność złóż szacowana jest na około 480 mln Mg. W zależności od miejsce wydobycia surowce mogą się różnić składem

chemicznym oraz obecnością zanieczyszczeń. Dostępny na rynku w formie rozkruszonego kamienia lub pylistej [114].

Tab. 14. Typowe zawartości składników w krajowych dolomitach [115].

CaO + MgO	45 -52 % mas.
MgO	19-22% mas.
CaO	29-34% mas.

Siarczan wapnia

Siarczan wapnia bezwodny potocznie nazywany anhydrytem to naturalny minerał stanowiący źródło siarki i wapnia. W Polsce jest wydobywany ze złoża Nowy Łąd. Do obrotu wprowadzany w formie minerału. Zasobność złóż szacowana jest na 270 mln Mg. Zawartość CaSO₄ w zależności od złoża może wynosić od 54-95%. Produkt handlowy oferowany przez wytwórcę zawiera ponad 90 % CaSO₄, do 4% substancji nierozpuszczalnych w kwasie oraz 1,5% tlenków żelaza i glinu [115,116].

Węglan wapnia

Stanowi surowiec pochodzenia naturalnego, wydobywany w postaci wapieni. Zawiera w swoim składzie od 45-55% mas. CaO w zależności od złoża, z którego jest wydobywane. Produkt handlowy dostępny jest w formie kamienia, pylistej oraz granulatu. Powszechnie stosowany jest jako nawóz odkwaszający glebę. Surowiec krajowy dostępny jest na skalę przemysłową [117].

Syntetyczny siarczan wapnia

Dwuwodny siarczan wapnia to produkt uboczny powstający w procesie odsiarczania spalin przemysłowych w elektrowniach. Dostępny na rynku produkt jest dopuszczony do stosowania jako nawóz. Zawiera w swoim składzie min 95% CaSO₄ ·2H₂O. Deklarowana zawartość CaO wynosi nie mniej niż 25%, zawartość wilgoci do 10%. Produkt w postaci drobnoziarnistej, dostępny od wielu krajowych dostawców, może stanowić zamiennik naturalnego siarczanu wapnia [118, 119].

2.5.4 Surowce zawierające magnez

Magnezyt

Magnezyt to minerał pochodzenia naturalnego, który w swoim składzie zawiera MgCO₃. Produkt dostępny na rynku krajowym, wydobywany jest w kopalni Grochów. Zasobność złóż szacowana jest na 3,25 mln Mg. Dostępny jest w formie kruszonego kamienia

lub mielonej. Zawartość MgO w produkcie to min. 42% mas., zawartość zanieczyszczeń – SiO₂ max 8 % mas. oraz Fe₂O₃ max 1,5% mas.[115].

Siarczan magnezu

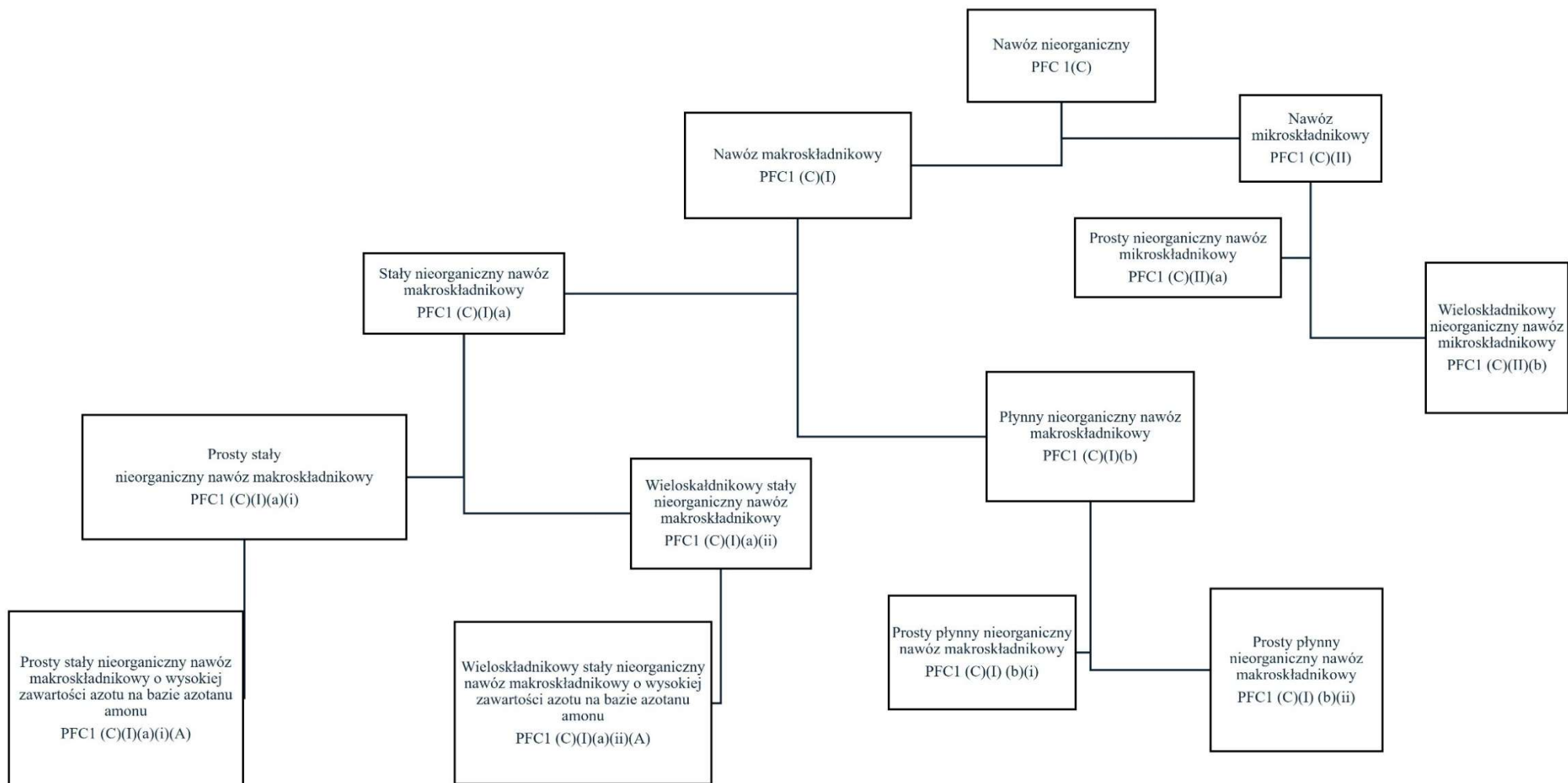
Siarczan magnezu otrzymywany jest w wyniku reakcji magnezytu z kwasem siarkowym. Potoczna nazwa to sól gorzka. W Polsce produkt jest wytwarzany przez firmę Alventa. Zawartość magnezu – 16,0% mas. MgO oraz siarki – 32,0% mas. SO₃ [107].

2.5.5 Podsumowanie

Pomimo bogatego asortymentu związków mogących stanowić źródło makroskładników dla roślin, nie wszystkie substancje mogą być użyte w mieszankach z azotanem amonu. Wybierając potencjalne surowce do produkcji nowych nawozów wieloskładnikowych zawierających azotan amonu należy uwzględnić istniejącą infrastrukturę do produkcji nawozów. Analizując istniejące warunki technologiczne i właściwości fizykochemiczne surowców do otrzymywania nawozów wieloskładnikowych należy uwzględnić wprowadzanie komponentów nawozowych do gorącego stopu azotanu amonu lub na taśmę zawrotu po klasyfikacji ziaren. Niekorzystne jest dozowanie kwasu fosforowego do gorącego azotanu amonu, ponieważ może powodować jego gwałtowny rozkład i wpływać na bezpieczeństwo procesowe. Surowe fosforyty, ze względu na obecność zanieczyszczeń i niską zawartość fosforu przyswajalnego, również nie są korzystnym surowcem. Atrakcyjnym źródłem fosforu są fosforany amonu, z uwagi na koncentrację oraz obecność dostępnych dla roślin form fosforu. Spośród związków potasu niekorzystne jest użycie chlorku potasu w wieloskładnikowych nawozach NPK na bazie azotanu amonu. Udowodniono katalityczne działanie chlorku potasu na rozkład azotanu amonu. Zbyt intensywne nawożenie chlorkiem potasu może być niekorzystne dla roślin i powodować nadmierne zasolenie gleby [120]. Siarczan potasu stanowi alternatywę dla chlorku potasu, jest doskonałym źródłem potasu dla roślin wrażliwych na chlorki, korzystnie wpływa na poprawę bezpieczeństwa procesowego, a jego jedyną wadą jest cena, dużo wyższa niż soli potasowej. Najczęściej stosowanym surowcem będącym źródłem wapnia i magnezu w nawozach jest dolomit. Jego dodatek w mieszaninach nawozowych jest korzystny ze względu na zawartość obu pierwiastków w jednym surowcu oraz poprawę stabilności termicznej nawozów z azotanem amonu [72]. Dodatek siarczanu magnezu do nawozów na bazie azotanu amonu wpływa niekorzystnie na wytrzymałość mechaniczną granul oraz pogarsza właściwości użytkowe produktu [121].

2.6 Wymagania prawne dotyczące wytwarzania nawozów wieloskładnikowych na bazie azotanów amonowych

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE z dnia 5 czerwca 2019 określa warunki udostępniania produktów nawozowych na rynku europejskim. 16 lipca 2022 zakończył się tzw. okres przejściowy po którym wszystkie wprowadzone do obrotu w UE nawozy muszą spełniać wymogi zawarte w tym rozporządzeniu. Celem rozporządzenia było umożliwienie produkcji nawozów dostosowanych do wymagań gospodarki obiegu zamkniętego (głównie nawozy z odpadów) poprzez modyfikację wymagań prawnych. Wszystkie produkty nawozowe wprowadzane na rynek zostały podzielone na 7 kategorii w zależności od ich funkcji. Kategorie obejmują: nawozy, środki wapnujące, polepszacze gleby, podłoża do upraw, inhibitory, biostymulatory oraz produkty nawozowe mieszane. Dodatkowo nawozy zostały podzielone na organiczne, organiczno-mineralne oraz nieorganiczne. Nawozy nieorganiczne dzielą się na kolejne grupy i podgrupy zgodnie z rys. 12 [51].



Rys. 12 Klasyfikacja nawozów nieorganicznych wg Rozporządzenia UE 2019/2009 [51]

Wieloskładnikowy stały nieorganiczny nawóz makroskładnikowy PFC1 (C)(I)(a)(ii)

W celu zakwalifikowania nawozu do tej kategorii musi on zawierać co najmniej więcej niż jeden podstawowy makroskładnik pokarmowy (azot, fosfor i potas), lub więcej niż jeden drugorzędny makroskładnik pokarmowy (wapń, magnez, sód, siarka) i żadnego podstawowego makroskładnika pokarmowego. Deklarowana zawartość co najmniej dwóch makroskładników pokarmowych powinna wynosić nie mniej niż:

3% mas. całkowitego azotu (N)

3% mas. całkowitego pięciotlenku fosforu (P_2O_5)

3% mas. całkowitego tlenku potasu (K_2O)

1,5% mas. całkowitego tlenku magnezu (MgO)

1,5% mas. całkowitego tlenku wapnia (CaO)

1,5% mas. całkowitego trójtlenku siarki (SO_3) lub

1,5% mas. całkowitego tlenku sodu (Na_2O)

Całkowita zawartość tlenku sodu nie może przekroczyć 40% mas., a suma deklarowanych makroskładników pokarmowych wynosi co najmniej 18% mas.

Ponadto nawozy muszą spełniać wymogi dotyczące zawartości zanieczyszczeń opisane w tab.15.

Tab. 15. Dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w nawozach PFC1(C)(I)(a)(ii) [51].

Zanieczyszczenia	Dopuszczalna zawartość, mg/kg suchej masy
kadm (Cd)	3 gdy zawartość $P_2O_5 \leq 5\%$ mas.
	60 gdy zawartość $P_2O_5 \geq 5\%$ mas.
chrom sześciowartościowy (Cr VI)	2
rtęć (Hg)	1
nikiel (Ni)	100
ołów (Pb)	120
arsen (As)	40
miedź (Cu)	600
	Tylko w przypadku, gdy został dodany do nawozu w sposób zamierzony
cynk (Zn)	1 500
	Tylko w przypadku, gdy został dodany do nawozu w sposób zamierzony
biuret	12
	Tylko dla nawozów z mocznikiem
nadchloran ClO_4^-	50

Wieloskładnikowy stały nieorganiczny nawóz makroskładnikowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu PFC1 (C)(I)(a)(ii)(A)

Nawóz ten zawiera co najmniej 28% mas. azotu wynikającego z obecności azotanu amonu, z tego względu wymagania jakościowe są jeszcze bardziej restrykcyjne.

- Wszystkie dodatki muszą być obojętne względem azotanu amonu.
- Wskaźnik retencji oleju po dwóch cyklach nie może przekroczyć 4% mas.
- Odporność na detonację zgodnie z założeniami zawartymi w załączniku IV część II moduł A1.
- Zawartość węgla nie może przekraczać 0,4% mas. dla nawozów z zawartością azotu co najmniej 31,5% oraz 0,4% mas. dla nawozów z zawartością azotu co najmniej 28% ale nie więcej niż 31,5%.
- Roztwór 10g nawozu rozpuszczonego w 100ml wody ma pH co najmniej 4,5.
- Nie więcej niż 5% mas. granul nawozu przechodzi przez sito o rozmiarze oczek 1 mm, nie więcej niż 3% przez sito o rozmiarze oczek 0,5 mm.
- Zawartość miedzi nie wyższa niż 10 mg/kg.
- Zawartość chloru nie wyższa niż 200 mg/kg.
- Nawóz może być wprowadzany na rynek wyłącznie w opakowaniu.

2.7 Przegląd patentowy

Badanie stanu techniki wykonano korzystając z bazy danych UPRP (wyszukiwarka przedmiotów chronionych) oraz Espacent

Przedmiot badań sklasyfikowano wg Międzynarodowej Klasyfikacji Patentowej

Klasa: C05 NAWOZY; ICH WYTWARZANIE

Podklasa: C05C OPARTE NA AZOTANACH

Grupa: C05C1 OPARTE NA AZOTANACH, OPARTE NA SOLACH AMONOWYCH, AMONIAK

Podgrupa: C05C 1/00 Nawozy z azotanu amonowego

Podgrupa: C05C 1/02 Granulowanie; Grudkowanie; Stabilizowanie; Barwienie

Baza danych Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej

Użyto słów kluczowych:

Nawóz wieloskładnikowy, azotan amonu, nawóz azotowo fosforowo potasowy, NPK, saletra amonowa

Opis uzyskanych wyników:

Wpisując jako słowo kluczowe „*Nawóz wieloskładnikowy*” – nie uzyskano wyników przypisanych do C05C1

Wpisując jako słowo kluczowe „*azotan amonu*” – otrzymano 3 pozycje przypisane do C05C1
Zgłoszenie **07710125** z dn. 13.01.2007 nie obejmuje poruszanego zagadnienia badawczego, ponieważ dotyczy stabilizowania azotanu amonu w postaci soli podwójnych. Jako związki stabilizujące układ wymienia się siarczany magnezu, węglan wapnia, węgla magnezu, dolomit oraz ich kombinacje [122]. Zgłoszenie **429755** z dn. 25.04.2019 dotyczy granulacji azotanu amonu z wypełniaczami, których udział masowy w gotowym produkcie nie przekracza 5% [123]. Zgłoszenie **421910** z dnia 14.06.2017 dotyczy otoczkowania nawozów na bazie siarczany amonu [124].

Wpisując jako słowo kluczowe „*Nawóz azotowo – fosforowo - potasowy*” – brak pozycji przypisanych do C05C1

Wpisując jako słowo kluczowe „*NPK*” – uzyskano jedną pozycję przypisaną do C05C 1/00
Zgłoszenie **12187149** z dnia 04.10.2012 dotyczy nawozów wieloskładnikowych wytworzonych w wyniku reakcji pomiędzy kwasem fosforowym, kwasem azotowym, wodorotlenkiem potasu i amoniakiem [125].

Espacent

Używając słów kluczowych: „*Compound fertilizer*” - uzyskano 136 pozycji przypisanych do C05C1, po dodaniu „*ammonium nitrate*” w słowach kluczowych otrzymano 54 pozycje z tego 49 przypisanych do C05C1/00 i 5 do C05C1/02, po dodaniu „*phosphorus*” w słowach kluczowych otrzymano 6 pozycji przypisanych do C05C1/00

Patenty: CN 116947569 (A) z dn.27.10.2023, CN110698262 (A) z dn. 2020-01-17, NL1028604 (C1) z dn. 2006-07-17 dotyczą nawozów na bazie materii organicznej [126-128]. Patent CN112961002 (A) — 2021-06-15 dotyczy nawozów o spowolnionym uwalnianiu zawierających azotan amonu oraz mocznik [129]. Patent CN110922239 (A) — 2020-03-27 dotyczy optymalizacji nawożenia przy użyciu nawozów zawierających źródło fosforu, potasu ora azotu [130]. Patent EP2578557 — 2013-04-10 dotyczy wytwarzania nawozów wieloskładnikowych zawierających fosfor, potas oraz azotan amonu w wyniku reakcji kwasów azotowego, fosforowego z amoniakiem oraz wodorotlenkiem potasu [125].

Używając słów kluczowych: „*Compound fertiliser*” otrzymano 1 pozycję przypisaną do C05C. Patent EP2578557 (A1) — 2013-04-10 opisujący produkcję nawozów NPK w wyniku reakcji kwasu fosforowego, azotowego, amoniaku oraz wodorotlenku potasu [125].

Używając słów kluczowych: „*NPK fertilizer*”, 31 rezultatów przypisanych do C05C1 z tego 23 przypisane do C05C1/00 oraz 10 do C05C1/02, po dodaniu „*Ammonium nitrate*” w słowach kluczowych 27 pozycji. Patenty: EA030295B1 z dnia 2018-07-31, RU2628292C1 z dnia 2017-15-08, dotyczą otrzymywania nawozów zawierających do 15 % mas. N [131-132]. Patenty: US10167236B2 z dnia 2019-01-01, US4008064A z dnia 1977-02-15, US2010031719A1 z dnia 2010-02-11, GB1026023A z dnia 1966-04-14, GB1409606A z dnia 1975-10-08, US2019308916A1 z dnia 2019-10-10 dotyczą sposobów wytwarzania otoczkowanych nawozów azotowych, składu otoczek do nawozów zawierających azotan amonu lub nawozów NPK oraz wytwarzania nawozów zawierających substancje zapobiegające zbrylaniu [133-138].

Patenty: US2015218058A1 z dnia 2015-08-06, US10947166B2 2021-03-16, US10017428B2 2018-07-18, EP4317121A2 z dnia 2024-02-07, GB1412487A z dnia 1975-11-05, RU2675937C1 z dnia 2018-12-25, WO2019122297A1 z dnia 2019-06-27, opisują sposób otrzymywania azotanu amonu z dodatkami wzbogacającymi skład nawozu lub poprawiającymi właściwości użytkowe [133-144].

Patenty US10676408B2 z dnia 2020-06-09, CN114980741A 2022-08-30 oraz US2019276376A1 z dnia 2019-09-12 dotyczą nawozów z inhibitorami nitryfikacji [145-147].

Patent US2012252668A1 z dnia 2020-10-04 dotyczy sposób obniżenie emisji podtlenku azotu z gleby [148].

Patent CN114667275A z dnia 2022-06-22 dotyczy otrzymywania barwionych granulek nawozów na bazie azotanu amonu [149].

Patent CN106561362A z dnia 2017-04-19 dotyczy nawozów organicznych [150].

Patenty CN106116930A z dnia 2016-11-16, CN106242780 z dnia 2016-12-21, CN111448177A z dnia 2020-07-24 dotyczą otrzymywania nawozów płynnych z różnymi dodatkami np. mikroelementami [151-153].

Patenty: CN109956789A z dnia 2019-07-02, CN107027552A z dnia 2017-08-11, CN106538328A z dnia 2017-03-29 dotyczą metod nawożenia i stosowania nawozów w różnych uprawach [154-156].

Używając słów kluczowych: *NPK fertiliser* – uzyskano 4 wyniki

Patenty obejmują wytwarzanie nawozów NPK, w których udział związków azotu nie przekracza 15%, źródło azotu stanowią sole amonowe, źródłem potasu jest chlorek potasu, lub inna sól potasowa, źródłem fosforu są fosforyty, a cały proces polega na dodawaniu składników do pulpy fosforanowej [157,132]. Pozostałe dwa wynalazki dotyczą otoczkowanych nawozów NPK [158,159].

2.7.1 Podsumowanie

Wykonany przegląd patentowy wskazuje na aktualność i możliwość tworzenia nowych kompozycji granulowanych nawozów wieloskładnikowych na bazie azotanu amonu zawierających azot, fosfor, potas, magnez i wapń. Analizując rozwiązania zaproponowane w patentach i zgłoszeniach patentowych, pod kątem wdrożenia w przemyśle wyników badań niniejszej rozprawy doktorskiej, jako perspektywiczne należy uznać nawozy wieloskładnikowe zawierające makro i mikroelementy o składzie dotychczas nieopatentowanym. Pod uwagę przy opracowaniu technologii tego typu nawozów należy wziąć zarówno ich skład, metodę wytwarzania jak i konfekcjonowania (sposób granulacji, otoczkowania oraz zawartość antyzbrylaczy).

3. Wykaz zastosowanych skrótów

AN – azotan amonu

MAP – diwodorofosforan amonu

DAP – wodorofosforan diamonu

NP – mieszanka nawozowa zawierająca w swoim składzie azot i fosfor

NK – mieszanka nawozowa zawierająca w swoim składzie azot i potas

NPK – mieszanka nawozowa zawierająca w swoim składzie azot, fosfor i potas

TGA – Analiza termogravimetryczna

DCS – Różnicowa kalorymetria skaningowa

DTA-TGA – Różnicowa analiza termiczna sprzężona z termogravimetrią

N – azot

Yara – Yara International ASA

AKPiA – Aparatura kontrolno-pomiarowa i automatyka

4. Spis tabel

Tab. 1. Zależność temperatury topnienia czystego AN od wilgotności [11].	17
Tab. 2. Odmiany krystalograficzne AN [9].....	18
Tab. 3. Zmiany objętości azotanu amonu związane z przemianami fazowymi [11, 13].	19
Tab. 4. Reakcje rozkładu AN [9].	20
Tab. 5. Oferta Grupy Azoty S.A.– nawozy azotowe [75]......	38
Tab. 6. Oferta Grupy Azoty S.A.- dwuskładnikowe [75].	39
Tab. 7. Oferta Grupy Azoty S.A.-nawozy azotowo-siarkowe [75]......	39
Tab. 8. Oferta Grupy Azoty S.A.- nawozy wieloskładnikowe [75]......	40
Tab. 9. Oferta Grupa Azoty S.A.- nawozy specjalistyczne [75]......	40
Tab. 10. Kompatybilność mieszanek nawozowych [97]......	53
Tab. 11. Parametry jakościowe kwasu fosforowego odfluorowanego o stężeniu 52%mas.P ₂ O ₅ – Grupa Azoty Police [109].	56
Tab. 12. Skład dostępnego na rynku fosforanu amonowego MAP [75]......	56
Tab. 13. Skład dostępnego na rynku DAP [75]......	57
Tab. 14. Typowe zawartości składników w krajowych dolomitach [115]......	58
Tab. 15. Dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w nawozach PFC1(C)(I)(a)(ii) [51].	62

5. Spis rysunków

Rys. 1. Uproszczony schemat procesu granulacji nawozów.....	23
Rys. 2. Schemat dwukomorowej wieży granulacyjnej AN z instalacją wyparną, 1 - komory wieży, 2 - dysze doprowadzające stop AN, 3 – zbiornik stopu, 4 – wyparki, 5 – pośredni zbiornik stopu, 6 – zawory, 7,9 – separatory, zbiornik roztworu SA, 10 – kanały wyciągowe, 11 – wentylator powietrza, 12 – skraplacze barometryczne, 13 – zbiornik kondensatu, 14 – przenośnik granulatu[9].....	24
Rys. 3. Schemat bębna granulacyjnego [36].	25
Rys. 4. Schemat granulatora talerzowego, 1 – talerz obrotowy, 2- fartuch uszczelniający, 3- dysza do podawania cieczy, 4 – króciec do usuwania pary, 5 – wziernik, 6 – króciec załadunkowy proszku, 7 – wał, 8 – mechanizm zmiany pochylenia talerza, 9 – rama [9].	26
Rys. 5. Schemat granulator fluidalnego firmy NSM: 1 – powietrze do fluidyzacji, 2 – powietrze odlotowe, 3- wlot nawrotu, 4 – dysza rozpylająca, 5 – płyta perforowane, 6 – roztwór, 7 –	

powietrze do rozpylania, 8 – kolektor wtryskowy, 9 – obudowa dolna, 10-9 wylot granul, 11 – przegrody, 12 – obudowa górna, 13 – przestrzeń rozdzielająca [9].....	27
Rys. 6. Schemat granulatora dwuwiałowego firmy UHDE [33].....	28
Rys. 7. Schemat instalacji granulacji nawozów firmy UHDE [33]	28
Rys. 8. Uproszczony schemat procesu produkcji nawozów na bazie azotanu amonu metodą granulacji mechanicznej [28].	29
Rys. 9. Światowe zużycie nawozów w mln Mg w przeliczeniu na czysty składnik [61].	35
Rys. 10. Miesięczna produkcja nawozów w Polsce w latach 2021-2023 w przeliczeniu na czysty składnik [70].	37
Rys. 11. Uproszczony schemat produkcji nawozów NPK metodą Odda [89].	51
Rys. 12 Klasyfikacja nawozów nieorganicznych wg Rozporządzenia UE 2019/2009 [51].	61

6. Bibliografia

- [1] Food security and nutrition in the world the state of addressing high food price inflation for food security and nutrition, *FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO*, 2025. doi: 10.4060/cd6008en.
- [2] Fotyma M., “Chemia zażegnała widmo głodu na świecie Żywność – Nawozy,” *Chemik*, 64, 7–8, 499–510, 2010.
- [3] https://www.fertilizerseurope.com/wpcontent/uploads/2019/08/Fertilizer_Basics.pdf, dostęp 10.02.2026
- [4] Smil V., “Enriching the earth : Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production,” *Agricultural History*, 2005, doi.org/10.1215/00021482-79.3.383
- [5] Ivell D.M., “Phosphate fertilizer production - From the 1830’s to 2011 and beyond,” in *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 2012, 166–171. doi: 10.1016/j.proeng.2012.09.461
- [6] Bobrownicki W., *Technologia Chemiczna Nieorganiczna* . Warszawa: WNT, 1965
- [7] <https://fertechninform.org/knowledgebase/ammonium-nitrate-production-technology-and-industrial-processes/>, dostęp 12.01.2026
- [8] Buczkowski D., “Saletra amonowa - zagrożenie przypadkowym wybuchem i atakiem terrorystycznym,” *Chemik*, 66 (3), 227–234, 2012
- [9] J. Ryczkowski and P. Sobieszek, “Produkcja azotanu(V) amonu,” *Adsorbenty i Katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, V, 343–395, 2012
- [10] Chaturvedi S., Dave P.N., “Review on thermal decomposition of ammonium nitrate,” *Journal of Energetic Materials*, 31, 1–26, 2013
- [11] Aleinov D.P., “Nitric acid, nitrates, and ammonium salts,” in w: *Fertilizer manual. 3rd ed.*, United Nations Industrial Development Organization, International Fertilizer Development Center, Dordrecht,: Kluwer Academic Publishers, 1998
- [12] Marlair G., Kordek M.A., “Safety and security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers,” *Journal of Hazardous Materials*, 123(1–3), 13–28, 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.028
- [13] Dellien I., “A DSC study of the phase transformations of ammonium nitrate,” *Thermochimica Acta*, 52, 81–191, 1982
- [14] Kiiski H., *Phase stabilisation of ammonium nitrate fertilisers*. International Fertiliser Society, 2006
- [15] Babrauskas V., “Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents,” *Journal of Hazardous Materials*, 304, 134–149, 2016, doi:

10.1016/j.jhazmat.2015.10.040

- [16] Kiiski H., *Dissertation for the degree of doctor philosophiae: Properties of Ammonium Nitrate based fertilisers*. 2009
- [17] Dunuwille M., Yoo C.S., “Phase diagram of ammonium nitrate,” *The Journal of Chemical Physics*, 139, 214503, 2013
- [18] Vargeese A.A., Joshi S.S., Krishnamurthy V.N., “Effect of method of crystallization on the IV–III and IV–II polymorphic transitions of ammonium nitrate,” *Journal of Hazardous Materials*, 161, 373–379, 2009
- [19] Han Z., S. Sachdeva, M. I. Papadaki, and M. S. Mannan, “Ammonium nitrate thermal decomposition with additives,” *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 35, 307–315, 2015, doi: 10.1016/j.jlp.2014.10.011
- [20] Kołaczkowski A., Biskupski A., Schroeder J., “Effect of ammonia on the thermal decomposition of ammonium nitrate,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 31, 327–332, 1981
- [21] Babrauskas V, Leggett D., “Thermal decomposition of ammonium nitrate,” *Fire and Materials*, 44(2), 250–268, 2020
- [22] Kaniewski M., Klem-Marciniak E., Huculak-Mączka M., Hoffmann J., “Badania stabilności termicznej mieszanin azotanu(V) amonu z chlorkiem potasu,” *Proceedings of ECOpole*, 11(1), 149–155, 2017, doi: 10.2429/proc.2017.11(1)016
- [23] Myka A., “Metody analizy termicznej i ich zastosowanie w badaniach wpływu dodatków na rozkład termiczny azotanu(V) amonu,” *PRZEMYSŁ CHEMICZNY*, 1(7), 46–52, 2022, doi: 10.15199/62.2022.7.2
- [24] Tan L., Liu D., Wu Q., Xu S., “Effect of potassium chloride on thermal stability of ammonium nitrate under acidic conditions,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131, 2719–2728, 2018
- [25] Maranda A., “Właściwości mieszanin azotanu(V) amonu z różnymi dodatkami,” *Przemysł Chemiczny*, 1(10), 95–100, 2021, doi: 10.15199/62.2021.10.14
- [26] Hoffmann J., Kaniewski M., Niewieś D., Hoffmann K., “Selected magnesium compounds as possible inhibitors of ammonium nitrate decomposition,” *Polish Journal of Chemical Technology*, 22(2), 1–8, 2020, doi: 10.2478/pjct-2020-0011
- [27] Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry Booklet No. 6 of 8: Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate, *European Fertilizer Manufacturers’ Association (EFMA)*, 2000
- [28] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce.

- Przemysł wielkotonażowych chemikaliów nieorganicznych, amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych, Ministerstwo Środowiska, 2005
- [29] Guidance for the storage of hot ammonium nitrate solutions, *Fertilizers Europe*, 2014
- [30] Malinowski P., Kołosowski M., Biskupski A., “Wybrane problemy Jakości produkcji granulatów nawozowych,” in *Innowacje w zarządzaniu produkcji*, Oficyna Wydawnicza Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją, 2016
- [31] Heim A., “Granulacja – proces wciąż ważny,” *Chemik*, vol. 66, no. 5, pp. 356–359, 2012.
- [32] Grochowski L., “Kędzierzyn technology of granular nitrate fertilizers Kędzierzyńska technologia granulowanych nawozów saletrzanych,” *Przemysł Chemiczny*, vol. 1, no. 9, pp. 181–184, Sep. 2015, doi: 10.15199/62.2015.9.39.
- [33] <https://www.fertechinform.org/knowledgebase/ammonium-nitrate-production-technology-and-industrial-processes/>. dostęp 20.01.2026
- [34] Kazakova E.A., Kozlova T.S., “NoStudy of the effect of the cooling rate on the strength of ammonium nitrate granules,” *Khimicheskaya Promyshlennost, Seriya: Azotnaya Promyshlennost*, 4, 1–6, 1979.
- [35] Kiiski H., Dittmar H., “Fertilizers, 4. Granulation,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim,: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, doi: 10.1002/14356007.n10_n03.pub2.
- [36] <https://fertechinform.org/knowledgebase/fluidised-bed-and-drum-granulation.> dostęp 20.01.2026
- [37] Ovley J.C., Smith J.L., Roger E., YU M., “Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers.”, *Thermochimica Acta*, 384, 23-45, 2020
- [38] Ettouney R.S., El-Rifai M.A., “Explosion of ammonium nitrate solutions, two case studies,” *Process Safety and Environmental Protection*, 90, 1–7, 2012
- [39] Kaniewski M., Hoffman J., Hoffmann K., “Influence of selected potassium salts on thermal stability of ammonium nitrate,” *Thermochimica Acta*, 678, 178313, 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.178313
- [40] Biskupski A., Możeński C., Malinowski P., Miduch R., Grochowski L., “Zagrożenie bezpieczeństwa oraz jakość nawozów saletrzanych w zależności od składu produktu,” *Przemysł Chemiczny*, 92(12), 2186–2191, 2013
- [41] Kaniewski M., Popławski D., Klem-Marciniak E., Niewieś D., Hoffmann J., Hoffmann K., “Wpływ siarczanu potasu na stabilność termiczną mieszanin azotanu amonu oraz chlorku potasu,” 12(2), 50, 2018, doi: 10.2429/proc.2018.12(2)050
- [42] Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Levshenkov A.I., Serushkin V.V., “Ammonium nitrate:

- combustion mechanism and the role of additives,” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30, (4), 269–280, 2005
- [43] Biskupski A., Myka A., Zdunek A., Kołaczkowski A., Sas J. J., “Zagrożenie bezpieczeństwa i straty produkcyjne w procesach wytwarzania stopu azotanu(V) amonu. Cz. 2, Wpływ zanieczyszczeń,” *Przemysł Chemiczny*, 93(7), 1189–1196, 2014
- [44] Sun J., Sun Z., Wang Q., Ding H., Wang T., Jiang C., “Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate,” *Journal of Hazardous Materials*, 127(1–3), 204–210, 2005
- [45] Klimova I., Kaljuvee T., Törn L., Bender V., Trikkel A., Kuusik R., “Interactions of ammonium nitrate with different additives. Thermodynamic analysis,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 13–26, 2011
- [46] Popławski D., Hutna A., Hoffmann K., Kaniewski M., Klem-Marciniak E., “Wpływ dodatku węglanów na stabilność termiczną mieszanek azotanu amonu z odpadową wełną mineralną,” 10(1), 14–16, 2016, doi: 10.2429/proc.2016.10(1)030
- [47] Popławski D., Hoffmann J., Hoffmann K., “Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(3), 1561–1574, 2016
- [48] Tyc A., Kaniewski M., Niewieś D., Huculak-Mączka M., Hoffmann K., “Effect of Anti-Caking Agents for Ammonium Nitrate Fertilizers,” *Proceedings of ECOpole*, 14(1), 135, 2020, doi: 10.2429/proc.2020.14(1)014
- [49] Biuswas D.R., *A Textbook of Fertilizers*. NIPA, 2021. doi: 10.59317/9789390591961
- [50] <https://www.oferta.grupaazoty.com/nawozy/zaksan-kedzierzynska-saletra-amonowa#srodki-ostroznosci-i-zagrozenia>. dostęp 11.01.2026
- [51] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/2009 z dnia 5 czerwiec 2019
- [52] Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E., Jadczyzyn T., Lipinski W., “Nawożenie upraw rolniczych mikroelementami. Nowe liczby graniczne do oceny zawartości mikroelementów w glebie,” *Instrukcja upowszechnieniowa nr 249 IUNG*, 2021
- [53] Popławski D., Grzesiak D., Hoffmann J., Hoffmann K., Falecziw P., “Ocena przydatności wybranych dolomitów do zastosowania jako wypełniacz w nawozach azotowych,” *Proceedings of ECOpole*, 8(2), 563–570, 2014, doi: 10.2429/proc.2014.8(2)080.
- [54] Rubtsov Y.I., Kazakov A.I., Rustambekov M.K., Starshinov M.S., “Kinetic aspects and heats of reaction between components in thermal decomposition of ammonium nitrate-

- calcium (magnesium) carbonate mixtures,” *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(11), 2005
- [55] Kaljuvee T., Edro E., Kuusik R., “Influence of lime-containing additives on the thermal behaviour of ammonium nitrate,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1), 215–221, 2008
- [56] Ahlgren S., Baky A., Bernesson S., Nordberg A., Noren O., Hansson P.A., “Ammonium nitrate fertiliser production based on biomass – Environmental effects from a life cycle perspective,” *Bioresource Technology*, 99(17), 8034–8041, 2008, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2008.03.041.
- [57] <https://www.fertilizer.org/about-fertilizers/why-we-need-fertilizers/food-and-nutrition-security/>. dostęp 12.01.2026
- [58] <https://app.indexbox.io/analyze/310230/0/>. dostęp 13.01.2026
- [59] <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/fertilizer-production-by-country>.
- [60] https://www.fertilizer.org/wp-content/uploads/2025/02/2024_ifa_short_term_outlook_report.pdf. dostęp 14.01.2026
- [61] <https://www.statista.com/statistics/438967/fertilizer-consumption-globally-by-nutrient/>. dostęp 11.01.2026
- [62] <https://www.yara.pl/>, dostęp 19.01.2026
- [63] <https://www.kpluss.com/en-us/>. dostęp 19.01.2026
- [64] <https://www.cfindustries.com>. dostęp 19.01.2026
- [65] <https://www.icl-group.com/>. dostęp 19.01.2026
- [66] <https://www.basf.com/pl/pl>.dostęp 19.01.2026
- [67] <https://grupaazoty.com/>.dostęp 19.01.2026
- [68] <https://www.renub.com/top-europe-fertilizer-companies-bd.php>, dostęp 19.01.2026
- [69] <https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2023/07/Industry-Facts-and-figures-2023.pdf>.”
- [70] <https://agrarlex.pl/artykuly/newsletter-rynkowy/Ceny-nawozow-skad-mozemy-importowac-nawozy-aby-ich-ceny-byly-nizsze.”>
- [71] <https://www.topagrar.pl/uprawa/nawozy/produkcja-i-eksport-nawozow-z-polski-rosnie-ktorych-nawozow-produkujemy-najwiecej-2529590.”>
- [72] Mazurek S., Roszkowska-Remin J., Bienko T., “New geological criteria for domestic phosphorite deposits – a discussion,” *Gospodarka Surowcami Mineralnymi / Mineral Resources Management*, 40(1), 63–83, 2024, doi: 10.24425/gsm.2024.149298.
- [73] Jadczyzyn T., Bronowicka-Mielniczuk U., “Zużycie nawozów mineralnych i

- właściwości agrochemiczne gleb w Polsce po akcesji do unii europejskiej,” 2024.
- [74] Środki produkcji w rolnictwie w roku gospodarczym 2022/23, *Informacje statystyczne GUS*, 2024
- [75] <https://oferta.grupaazoty.com/>, dostęp 20.02.2026
- [76] Piwowar A., “Zarys problematyki nawożenia w zrównoważonym rozwoju rolnictwa w Polsce,” *Ekonomia i Środowisko*, 1(44), 2013
- [77] Kocoń A., “Potrzeby pokarmowe roślin,” *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 37(11), 19–31, 2014, doi: 10.26114/sir.iung.2014.37.02
- [78] Piwowar A., “Innowacje w zakresie nawożenia mineralnego i ich praktyczne zastosowanie,” *Postępy Nauk Rolniczych*, 3, 47–56, 2011
- [79] Hoffman J., Górecki H., “Nowe technologie wytwarzania nawozów mikroelementowych,” *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 471(2), 637–645, 2000
- [80] Gilland B., “Nitrogen, Phosphorus, Carbon and Population,” *Science Progress*, 98(4), 379–390, 2015, doi: 10.3184/003685015X14437845647018.
- [81] Uchida R., “Plant Nutrient Management in Hawaii’s Soils,” in *Plant Nutrient Management in Hawaii’s Soils, Approaches for Tropical and Subtropical Agriculture; Chapter 3 Essential Nutrients for Plant Growth: Nutrient Functions and Deficiency Symptoms*, University of Hawaii at Manoa, 2000
- [82] Ye J.Y., Tian W.H., Jin Ch.W., “Nitrogen in plants: from nutrition to the modulation of abiotic stress adaptation,” *Stress Biology*, 2(1), 2022, doi:10.1007/s44154-021-00030-1
- [83] Czubiński T., *Leksykon nawożenia Wydanie I*. Polskie Wydawnictwo Rolnicze Sp. zo.o., 2017
- [84] Barłóg P., Grzebisz W., “Dynamika wzrostu i pobierania makroskładników przez rzepak ozimy w zależności od rodzaju nawozu i podziału drugiej dawki azotu” *Rośliny oleiste*, XXI, 2000
- [85] Micronutrients in food production Essential for plant growth and development, *Fertilizers Europe*, 2019
- [86] Senyk M., “Pobieranie zgodne z potrzebami,” *DODR Wrocław*
- [87] Sobolewska M., Pużyński S., Dojss D., Hury G., Gibczyńska M., “The effect of multicomponent mineral fertilizers on the content of macronutrients in soil after sugar beet cultivation,” *Folia Pomeranae Universitatis Technologiae Stetinensis Agricultura, Alimentaria, Piscaria et Zootechnica*, 343(47), 71–78, 2018, doi: 10.21005/aapz2018.47.3.07

- [88] Gibczyńska M., “Multicomponent mineral fertilizers vs . soil fertility after winter rape cultivation,” *Polish Journal of Agronomy*, 35, 52–58, 2018, doi: 10.26114/pja.iung.363.2018.35.06
- [89] Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry Booklet No. 7 of 8: Production of NPK Fertilizers by the Nitrophosphate Route, *European Fertilizer Manufacturers’ Association (EFMA)*, 2000.
- [90] Barłóg P., Grzebis W., “Effect of timing and nitrogen fertilizer application on winter oilseed rape (*Brassica napus* L.). I. Growth dynamics and seed yield,” *Journal of Agronomy and Crop Science*, 190(5), 305–313, 2004, doi: 10.1111/j.1439-037X.2004.00108.x.
- [91] Dojss D., Pużyński S., Stankowski S., Gibczyńska M., “Multicomponent mineral fertilizers vs. soil abundance after sugar beet cultivation,” *Inżynieria Ekologiczna*, 3, 17–22, 2018, doi: 10.12912/23920629/91031
- [92] <https://www.yara.pl/odzywianie-roslin/nawozy/>, dostęp 18.01.2026
- [93] Biskupski A., Schab S., Myka A., Dawidowicz M., “Właściwości fizykochemiczne nawozów dostępnych na rynku i możliwości wytwarzania nawozów mieszanych,” *Chemik*, 66(5), 541–548, 2012.
- [94] Fertilizer Bulk Blending Harmonized Guidelines of Good Practices for Quality Control Across West Africa, 2022.
- [95] Guidance for Compatibility of Fertilizer Blending Materials, *Fertilizers Europe*, 2014.
- [96] Guidance for the storage, handling and transport of solid mineral fertilizers, *Fertilizers Europe*, 2015.
- [97] V. E. Gilbertson J., “Handbook of solid fertiliser blending,” *European fertilizer blenders association*, 2016
- [98] Biskupski A., Schab S., Myka A., Dawidowicz M., “Właściwości fizykochemiczne nawozów dostępnych na rynku i możliwości wytwarzania nawozów mieszanych,” *Chemik*, 66(5), 541–548, 2012.
- [99] <https://www.pgi.gov.pl/aktualnosci/display/12526-mineralne-surowce-krytyczne-nowa-lista-komisji-europejskiej.html>, dostęp 24.01.2026
- [100] Górecki H., Górecka K., Chojnacka K., “Możliwości wykorzystania technologicznego odnawialnych źródeł fosforu,” *Przemysł Chemiczny*, 85(8–9), 814–818, 2006
- [101] Jastrzębska M., Kostrzewska M., Saeid A., “Can Phosphorus from Recycled Fertilisers Replace Conventional Sources. An Agronomic Evaluation in Field-Scale Experiments on Temperate Luvisols,” *Applied Sciences*, 9(10), 2086, 2019, doi: 10.3390/app9102086

- [102] Chojnacka K., Moustakas K., Witek-Krowiak A., “Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy,” *Bioresource Technology*, 295, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122223
- [103] Hoffmann J., Hoffmann K., Huculak-Maczka M., Biskupski A., Biegun M., Zieliński J., Kaniewski M., Niewieś D., Marecka K., Penkala Sz., “Wykonanie specjalistycznych nawozów granulowanych NPK na bazie azotanu amonu,” Raporty Politechniki Wrocławskiej, 2022.
- [104] <https://energycongress.pl/fosforyty/>. dostęp 22.01.2026
- [105] Rutkowska A., Rusek P., “Phosphate fertilizers market and spatial diversity of phosphorus content in soils of Poland,” *Przemysł Chemiczny*, 99(3), 381–385, 2020, doi: 10.15199/62.2020.3.5.
- [106] Bojanowicz-Bablok A., “Wyzwania w produkcji kwasu fosforowego. Możliwości i ograniczenia zagospodarowania odpadów ,” *Przemysł Chemiczny*, 92(4), 450–457, 2013
- [107] <https://www.alwernia.com.pl>, dostęp 18.01.2026
- [108] Podraza Z., Krupa-Żuczek K., Wzorek Z., “Technologie otrzymywania kwasu fosforowego(V),” *Chemia Czasopismo Techniczne*, 10, 2011
- [109] <https://oferta.grupaazoty.com/chemikalia/kwas-fosforowy-odfluorowany#parametry-jakosciowe>. dostęp 17.01.2026
- [110] Biskupski A., “Chemical reactions in granulation of selected mineral fertilizers Reakcje chemiczne w procesach granulacji wybranych nawozów mineralnych,” *Przemysł Chemiczny*, 1(11), 108–111, 2015, doi: 10.15199/62.2015.11.16.
- [111] <https://www.aurepio.pl/pl/oferta/nawozy-mineralne/nawozy-fosforowe/fosforan-jednoamonowy>. dostęp 19.01.2026
- [112] <https://oferta.grupaazoty.com/nawozy/polidap#wlasciwosci-i-sklad>, dostęp 17.01.2026
- [113] <https://www.ks-polska.com/pl-pl/przemysl/produkty-przemyslowe>, dostęp 12.01.2026
- [114] Bąk B., Radwanek-Bąk B., Wyszomirski P., “Aktualny przegląd krajowych złóż dolomitów w aspekcie wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych,” *Gospodarka surowcami mineralnymi*, 27(1), 21–47, 2011
- [115] <https://www.pgi.gov.pl/surowce/skalne-i-inne.html>. dostęp 22.01.2026
- [116] <https://www.nowylad.com.pl/pl/oferta-gipsow/anhydryt-kruszony>, dostęp 20.01.2026
- [117] <https://kopalniamorawica.pl/wapno-weglanowe>. dostęp 18.01.2026
- [118] Praca zbiorowa pod redakcją Józefa Kuropki, Kazimierza Gaja i Izabeli Sówki, “Aktualne problemy w inżynierii i ochronie atmosfery,” Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2018.

- [119] <https://bioeko.tauron.pl/ups-upw/gips-rolnictwo>. dostęp 15.01.2026
- [120] Biegun M., “Badania nad otrzymywaniem bezchlorkowych nawozów potasowych,” *Przemysł Chemiczny*, 1(10), 65–70, 2021, doi: 10.15199/62.2021.10.8.
- [121] Korzeniowska J., “Wpływ dodatku siarczanu magnezu na właściwości fizyczne granul i efektywność rolniczą kędzierzyńskich nawozów saletrzanych. Cz. II**. Wpływ na pH, zawartość Mg, S i Ca w glebie oraz plonowanie roślin,” *Przemysł Chemiczny*, 1(7), 76–80, 2018, doi: 10.15199/62.2018.7.8.
- [122] Kweeder J., Williams R., “Stabilizowane kompozycje zawierające azotan amonu,” PL 1981830, 2007
- [123] Biskupski A., Biskupski P., Sterkowicz H., Żak K., Pankalla E., Kozioł K., “Sposób otrzymywania nawozu zawierającego azotan amonu z wypełniaczem,” P.429755, 2019
- [124] Malinowski P., Janiga P., Wikierak J., Stopa H., Kozioł T., Potempa M., Frańczak-Szatko B., Sarkowicz E., Kozioł R., “Sposób wytwarzania nawozów azotowych jak siarczano-azotan amonu, o obniżonej skłonności do zbrylania,” Pat.234514, 2017
- [125] Marin B., Den Bosch D.P., “Stała, rozpuszczalna w wodzie kompozycja nawozu wieloskładnikowego NPK, zawierająca mieszaną sól w postaci azotanu amonowo-potasowego i sposób jej wytwarzania,” PL/EP 2578557, 2012
- [126] L. Sun N., Cao Y., Zou H., Yang H., Zhang X., Li D., Turesub By D., “Agricultural compound fertilizer rich in nutrition,” CN116947569A, 2023
- [127] Liu J., “Biological bacterium nutrient,” CN110698262A, 2020
- [128] Bijpost A.E., “Free-flowing, mineral oil-free granulate particles of plant auxiliary agent comprises reaction product of plant auxiliary agent containing nitrogen, phosphorus and/or potassium and waste flow of natural material containing nitrogen compound,” NL1028604C1, 2006
- [129] Yan X., Zhai Y., “Functional slow-release controlled-release nitrogen fertilizer and preparation method thereof,” CN112961002 (A), 2021
- [130] Erdeng M., Junying L., Tian G., Ruiqin Z., Xingyang X., Jianjin L., Kuai D., Junwei S., Zhiming H., Biao H. Honghui Y., Jiang Y., Geng S., Jiangzhou H., Yongping T., Kun H., Zhaoli X., Zhang Z., Wenjie T., Zhengxiong Z., Zhang Z., “Flue-cured tobacco drip irrigation water-fertilizer integrated fertilizer and fertilization method,” CN110922239 (A), 2020
- [131] Tugolukov A.V, Valyshev D.V., Elin O.L., Lehocky P., “Phosphorus-potassium-nitrogen-containing NPK fertilizer and method for the preparation of granulatefd phosphorus-potassium-nitrogen-containing NPK fertilizer,” EA030295B1, 2018

- [132] Tugolukov A.V, Valyshev D.V., Elin O.L., Lekhotski P., “Phosphorus, potassium, nitrogen containing NPK fertiliser and method for producing granulated phosphorus - potassium, nitrogen containing NPK fertiliser,” RU2626947C1, 2017
- [133] Ledoux F. De Moor B., “Method for providing an inorganic coating to ammonium nitrate-based particles,” US10167236B2, 2019
- [134] Skauli O., “Method of pan granulation,” US4008064A
- [135] Hero H., Lylykangas M., “Fertilizer granules and manufacturing process thereof,” US2010031719A1, 2010
- [136] Ver Kunstmestf M.A., “Non-caking fertilizer granules,” GB1026023A, 1966
- [137] M. W. Weinrotter F., Krulla W., Stern G., “Preparation of non-dusting and non-caking granular fertilisers,” GB1409606A, 1975
- [138] Zhang J., Zhang X., Chen H., Liu Y., Odeh I., Zhou X., Liu Z., “Controlled - release of fertilizer composition and use thereof,” US2019308916A1, 2019
- [139] Mulato R., Myrstad A., “Method for producing fertilizer particles comprising alternative boron sources,” US10947166B2
- [140] Tande T., Ledoux F., “Composition comprising ammonium nitrate-based particles and a gelling agent,” US10017428B2, 2018
- [141] Staal M., Thiel U., Schmid M., Zerulla W., Pasda G., Schneider K.H., Froehling P., “Process for obtaining a fertilizer composition comprising a DMPSA nitrification inhibitor via adding DMPSA salts into the fertilizer melt,” EP4317121A2, 2024
- [142] BASF AG, “Manufacture of granular fertilizer,” GB1412487A, 1975
- [143] Ershov P.Y., “Fertilizer and method for production thereof,” RU2675937C1, 2018
- [144] Klaveness A., “Systems and methods for removing water from fertilizers,” WO2019122297A1, 2019
- [145] Nave B., Dickhaut J., Nesvadba P., Sisay M.T., Wissemeier A., Zerulla W., Pasda G., Wallquist O., Cunningham A., “Alkynylpyrazoles as nitrification inhibitors,” US10676408B2
- [146] Pasda G., Schmid M., Stern M, Lohe D., Staal M., Thiel U., Schneider K.H., Knauer M., “Mixture comprising nitrification inhibitor and carrier,” CN114980741A, 2022
- [147] Schneider K.H., Nave B., Staff R. H., Wissmeier A., “Capsules comprising benzylpropargylethers for use as nitrification inhibitors,” US2019276376A1
- [148] Gewehr M., Wille A., Geiger C., Lutz H.J., Brahm L., Wissemeier A., Peach D., Nave B., “Method for Reducing Nitrous Oxide Emission from Soils,” US2012252668A1, 2012

- [149] Oddo S., Thomas F., Roth CH., “Method for continuous preparation of a mixture of fully colored and non-colored fertilizer particles having,” CN114667275A, 2022
- [150] Zhao G., “Paddy rice cultivation method,” CN106561362A, 2017
- [151] Qin M., Zhang J., Huang J., Wu J., Yang l., Chen H., Luo M., “Preparation method of cotton-bollworm-resisting nutritional solution for supplementing microelements,” CN106116930A, 2016
- [152] Qin M., Zhang J., Huang J., Wu J., Yang Li., Chen H., Luo M., “Phosphate anti-viral-disease nutrition solution preparation method,” CN106242780, 2016
- [153] Saelinger D., “Aqueous composition comprising 2-(dimethyl-1-H-pyrazole-1-Yl) succini acid and ammonia,” CN111448177A, 2020
- [154] Zhang J., “Potato fertilizer and planting and fertilizing method thereof,” CN109956789A, 2019
- [155] Tandg D., “Cultivation method suitable for growth of gastrodia elata,” CN107027552A, 2017
- [156] Lu P., “Seedling culture and planting method for kiwi fruit,” CN106538328A, 2017
- [157] Tugolukov A.V, Valyshev D.V., Elin O.L., Lehocky P., “Phosphor, pottasium , nitrogen containing fertiliser and method of producing granulated phosphor, pottasium, nitrogen conatining NPK fertiliser,” EA30576B1, 2017
- [158] Hill M., Konstas K., Shulte A., “Fertiliser composition,” WO2016077875A1, 2016
- [159] Hubbard H., Curcic I., Dillon A., Terry J., “Coated product form,” US11213054B2, 2018
- [160] Józwiak M., Pankalla E., Kubica W., Koziół K., Huculak-Mączka M., Niewieś D., Biegun M., Hoffmann J., “Wpływ roztworów lignosulfonianów na granulację mączki dolomitowej,” *Przemysł Chemiczny*, 1(6) 79–83, 2022, doi: 10.15199/62.2022.6.7.

7. Dorobek naukowy

Publikacje:

M. Józwiak, E. Pankalla, **W.Kubica**, K. Koziół, M. Huculak-Mączka, D. Niewieś, M. Biegun, J. Hoffmann, Wpływ roztworów ligninosulfonianów na granulację mączki dolomitowej, *Przemysł Chemiczny*, 2022, 101(6), 409-413

W. Kubica, K. Koziół, M. Kaniewski, J. Hoffmann, Nawozy wieloskładnikowe – produkcja i rynek surowców, *Przemysł Chemiczny*, 2022, 101(10), 470-476 (DOI 10.15199/62.2022.10.17)

W. Kubica, R. Grzesik, M. Kaniewski, J. Hoffmann, Właściwości fizykochemiczne wieloskładnikowych nawozów na bazie azotanu amonu, *Chemik*, 2025 2-3, 132-137 (DOI: 10.15199/4.2025.2-3.3)

Patenty:

J. Hoffmann, M. Kaniewski, W. Ludwig, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, M. Biegun, E. Klem-Marciniak, D. Niewieś, J. Zieliński, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, A. Tyc, **W. Kubica**, Sposób otrzymywania warstwowego nawozu saletrzanego, P.439971, 2021

A. Tyc, G. Różański, J. Janik, R. Grzesik, E. Cichoń, **W.Kubica**, N. Szwugier, Sposób otrzymywania otoczkowanego, saletrzanego nawozu granulowanego, P. 445852, 2023

J. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, M. Kaniewski, E. Klem-Marciniak, D. Niewieś, J. Zieliński, M. Samoraj, M. Biegun, A. Biskupski, K. Hoffmann, A. Tyc, **W. Kubica**, R. Grzesik, Sposób otrzymywania nawozu azotowo-fosforowo-potasowego z dodatkami oraz nawóz azotowo-fosforowo-potasowy z dodatkami, P454113, 2025

J. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, M. Kaniewski, E. Klem-Marciniak, D. Niewieś, J. Zieliński, M. Samoraj, M. Biegun, A. Biskupski, K. Hoffmann, R. Grzesik, K. Koziół, **W. Kubica**, A.Tyc Sposób otrzymywania organiczno-mineralnego nawozu azotowo-fosforowego z dodatkami oraz organiczno-mineralny nawóz azotowo-fosforowy z dodatkami, P.454111, 2025

J. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, M. Kaniewski, E. Klem-Marciniak, D. Niewieś, J. Zieliński, M. Samoraj, M. Biegun, A. Biskupski, K. Hoffmann, R. Grzesik, K. Koziół, W. Kubica, A.Tyc

Sposób otrzymywania organiczno-mineralnego nawozu azotowo-fosforowego z dodatkami oraz organiczno-mineralny nawóz azotowo-fosforowy z dodatkami, P.454110, 2025

Wystąpienia konferencyjne:

WYSTĄPIENIE: **W. Kubica**, Wpływ makroelementów na stabilność kompozycji nawozowych, *Konferencja Nauka na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju*, 24-25.10.2024, Wrocław

WYSTĄPIENIE: **W.Kubica**, Nawozy mineralno-organiczne. Otrzymywanie i problemy napotkane podczas prac, *45. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne Chemistry for Agriculture*, 21-24. 11. 2021, Karpacz

POSTER **W. Kubica**, A. Tyc, R. Grzesik, K. Koziół, Nawozy organiczno-mineralne na bazie azotanu amonu, *X Kongres Technologii Chemicznej*, 11 – 14 maj 2022, Wrocław

POSTER A.Tyc, J. Janik, **W. Kubica**, R. Michalik, E. Pankalla „Otoczkowane nawozy saletrzane o spowolnionym uwalnianiu, *X Kongres Technologii Chemicznej*, 11 – 14 maj 2022, Wrocław

POSTER **W. Kubica**, A. Tyc, R. Grzesik, K. Koziół, Nawozy organiczno-mineralne na bazie azotanu amonu. ” *I Regionalna Konferencja Innowacje – Innowacyjność*, 2022, 05-06.10.2022, Zakrzów