

Crystallographic structure and phase transitions of AN–AS double salts in ASN fertilizers

Struktura krystalograficzna i przemiany fazowe soli podwójnych AN–AS w nawozach typu ASN



DOI: 10.15199/62.2026.9.1

An anal. of the crystallog. structures of double salts in the NH_4NO_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AN–AS) system and their importance for the stability and qual. of $(\text{NH}_4)_3(\text{NO}_3)(\text{SO}_4)$ (ASN)-type fertilizers, was presented. Crystn. mechanisms, phase transformations, the role of metastable phases, and the impact of environmental conditions on granulate stability were discussed. Particular attention was paid to the technol., economic, and environmental benefits of optimizing the 3AN–AS phase. Crystallog. anal. using XRD was performed on 5 solid samples, 4 stored in a dry atm. and 1 sample stored in an atm. saturated with water vapor. XRD monitoring confirmed that the dynamics of phase transformations depended on prodn. parameters and storage humidity.

Keywords: ASN, AN–AS double salts, 3AN–AS, phase transitions, hygroscopicity, XRD

Przedstawiono analizę struktur krystalograficznych soli podwójnych w układzie azotan amonu-siarczan amonu (AN–AS) oraz ich znaczenie dla stabilności i jakości nawozów typu saletrosiarczan amonu (ASN). Omówiono mechanizmy krystalizacji, transformacje fazowe, rolę faz metastabilnych oraz wpływ warunków środowiskowych na trwałość granulatu. Szczególną uwagę poświęcono korzyściom technologicznym, ekonomicznym oraz środowiskowym, wynikającym z optymalizacji udziału fazy 3AN–AS. Przeprowadzono analizę krystalograficzną metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pięciu próbek stałych, czterech przechowywanych w atmosferze suchej, a jednej próbki w atmosferze powietrza nasyconego parą wodną. Monitoring XRD potwierdził, że dynamika przemian fazowych zależy od parametrów produkcji oraz wilgotności przechowywania.

Słowa kluczowe: ASN, sole podwójne AN–AS, 3AN–AS, przemiany fazowe, higroskopijność, XRD

Nawozy typu saletrosiarczan amonu ASN (*ammonium sulphate nitrate*) stanowią kluczowy element współczesnego przemysłu nawozowego. W ich składzie znajdują się 2 podstawowe substancje: azotan amonu AN (NH_4NO_3) oraz siarczan amonu AS ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Obecność zarówno jonów NH_4^+ , jak i NO_3^- oraz SO_4^{2-} tworzy złożony układ krystaliczny, w którym mogą powstawać charakterystyczne sole podwójne. Struktury te są wynikiem procesu krystalizacji zachodzącego podczas granulacji, suszenia oraz chłodzenia mieszaniny nawozowej, a dodatkowo mogą również ulegać przemianom w czasie magazynowania produktu, lub na

skutek oddziaływania wilgoci, w wyniku czego tworzą się układy stanowiące mieszaniny soli podwójnych typu 1:2 i 1:3 wraz z siarczanem amonu oraz niekiedy wolnym azotanem amonu oraz napełniaczem. Liczne badania wskazują, że występowanie soli podwójnych ma bezpośredni wpływ na stabilność termiczną, higroskopijność, wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na degradację granul produktu końcowego^{1–6}). Zrozumienie struktury krystalograficznej soli podwójnych oraz mechanizmów ich formowania jest zatem istotne do dalszej optymalizacji technologii otrzymywania ASN.



Mgr inż. Karolina OBRZUT (ORCID: 0009-0009-7235-627X) ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, a obecnie jest studentką Szkoły Doktorskiej tej samej uczelni, na kierunku inżynieria chemiczna i procesowa. Od 2012 r. pracuje w Grupie Azoty SA, obecnie jako specjalista technolog w Dziale Nadzoru Technologicznego i Rozwoju, w Jednostce Biznesowej Nawozy. Jest współautorką patentu „Sposób wytwarzania nawozów azotowych na bazie saletrosiarczanu amonu z dodatkiem naturalnego inhibitora nитryfikacji”. Specjalność – nawozy sztuczne, inhibitory nитryfikacji i ureazy, kwasy humusowe.



Dr hab. inż. Sylwester ŻELAZNY (ORCID: 0000-0001-5254-303X) w roku 1992 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest adiunktem na tym samym wydziale. Specjalność – technologia chemiczna.

* Adres do korespondencji:

Grupa Azoty SA, ul. Kwiatkowskiego 8, 33-101 Tarnów,
e-mail: karolina.obrzut@grupaaazoty.com

Charakterystyka soli podwójnych AN-AS

Układ AN-AS jest szczególnie interesujący ze względu na zdolność do tworzenia 2 stabilnych soli podwójnych: $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oraz $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ich powstawanie jest procesem zależnym od stężenia, temperatury oraz od dynamiki chłodzenia, obecności zanieczyszczeń oraz od wilgotności^{2, 4, 7-9}. W pracach^{7, 8}) wykazano, że powstawanie soli podwójnych wynika z reorganizacji sieci krystalicznej anionów NO_3^- i SO_4^{2-} , które w obecności jonów amonowych tworzą stabilne struktury. W warunkach produkcyjnych, przy szybkim chłodzeniu roztworu, możliwe jest wystąpienie metastabilnych faz przejściowych. Niektóre z nich ulegają późniejszej transformacji w bardziej stabilne formy $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ lub $3\text{AN} \cdot \text{AS}$.

Sole podwójne różnią się budową chemiczną i przestrzenną. Sól $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ tworzy strukturę jednoskośną, która ma tendencję do tworzenia kanałów ułatwiających migrację wody. Jest to zjawisko niekorzystne z punktu widzenia długotrwałego przechowywania nawozu^{2, 3, 7}). Z kolei sól $3\text{AN} \cdot \text{AS}$, tworząca układ ortorombowy, cechuje się zwartą strukturą, w której aniony SO_4^{2-} odgrywają kluczową rolę stabilizującą. W sieci krystalicznej $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ obserwuje się większą liczbę wiązań $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$, co nadaje tej soli większą odporność mechaniczną^{1, 2, 4, 7}). Warto również wspomnieć, że anion azotanowy NO_3^- , ze względu na swoją trójkątną symetrię, nadaje strukturze większą zdolność adaptacji do zmian termicznych. Sól $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ ma mniejszą zdolność do absorpcji wilgoci dzięki gęstszemu upakowaniu jonów, co bezpośrednio wpływa na mniejszą skłonność granulatu do zbrylania^{1, 2, 4, 5}).

Transformacje fazowe i stabilność termiczna

Azotan amonu podlega licznym transformacjom polimorficznym, które powodują zmiany objętości i mogą prowadzić do pęknięć wewnątrz granulatu^{2, 6, 7, 10}). Dodatek siarczanu amonu oraz formowanie soli podwójnych, a szczególnie $3\text{AN} \cdot \text{AS}$, stabilizują te przemiany poprzez tworzenie bardziej uporządkowanej sieci krystalicznej^{1, 2, 4, 7}).

W pracach^{5, 8}) potwierdzono istnienie metastabilnych form soli, takich jak siarczany podwójne metali alkalicznych i metastabilne hydraty soli podwójnych, które w obecności wilgoci mogą ulegać stopniowym przemianom, prowadząc do zmian właściwości granulatu ASN w czasie

magazynowania. Wilgotność względna powietrza będącego w kontakcie z solami powyżej 55% sprzyja rekryształizacji i tworzeniu mikropęknięć, szczególnie w strukturach o większej porowatości. Faza $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ jest bardziej podatna na takie zmiany, podczas gdy $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ zachowuje stabilność nawet przy podwyższonej wilgotności.

Według badań^{1, 2, 4, 11}) struktura $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ redukuje zmiany objętościowe podczas przemian AN, dzięki czemu granulaty wykazują znacznie większą odporność na pękanie termiczne. Szczególnie istotne jest to w procesach magazynowania i transportu, w których temperatura otoczenia może przekraczać wartości graniczne dla metastabilności niektórych faz. Warto podkreślić, że czyste sole podwójne charakteryzują się niższą temperaturą topnienia niż czysty AN: $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ 128–130°C, a $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ 141–145°C⁷). Oznacza to konieczność ścisłej kontroli temperatury suszenia, gdyż nadmierne grzanie może powodować częściowe topienie punktowe, rekryształizację, a w konsekwencji mikropęknięcia oraz obniżenie trwałości granulatu.

Wykazano, że granulaty zawierające znaczący udział $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ cechują się większą twardością, większą gęstością nasypową oraz mniejszą podatnością na degradację w wyniku zmian wilgotności. Struktura ta poprawia równomierność uwalniania składników pokarmowych w glebie. W praktyce oznacza to mniejszą podatność nawozu na pylenie, mniejsze straty materiału oraz stabilność transportową nawet w warunkach zwiększonej wilgotności. Jest to szczególnie istotne w transporcie morskim oraz magazynowaniu długoterminowym^{1, 3, 4, 6}).

Do oceny składu fazowego mieszanin AN-AS stosuje się zaawansowane metody fizykochemiczne, takie jak (i) dyfrakcja rentgenowska XRD, za pomocą której można określić unikatowe piki dyfrakcyjne soli podwójnych (sól $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ charakteryzuje się intensywnymi pikami w zakresie 19–23°, natomiast sól $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ wykazuje dodatkowe piki potwierdzające obecność ortorombicznej sieci krystalicznej^{2, 7}); (ii) spektroskopia FTIR pozwalająca na łatwe rozróżnienie drgań symetrycznych i asymetrycznych anionów SO_4^{2-} i NO_3^- oraz (iii) analiza termiczna DSC/TGA, która dostarcza informacji o stabilności termicznej, temperaturze topnienia i mechanizmach rozkładu^{9, 11}). Przykładowo masa próbki $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ zaczyna ulegać modyfikacji powyżej 135°C, natomiast w fazie $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ dzieje się to dopiero powyżej 150°C.

Mgr inż. Tomasz KOZIOL w roku 1992 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Ukończył także studia podyplomowe z zakresu bezpieczeństwa procesów przemysłowych na Politechnice Łódzkiej (1998 r.). Pracuje w Grupie Azoty SA na stanowisku dyrektora Jednostki Biznesowej Nawozy. Jest współautorem licznych patentów, m.in. „Sposób wytwarzania nawozu zawierającego azotan amonu i bor” (PL187029), „Sposób wytwarzania saletrosiarczanu amowego” (P380727) oraz Deutschen Patent „Verfahren zur Trennung von ammoniumnitathaltigem Kondensat-Abwasser in zwei wiederverwendbare flüssige Anteile” (Akt. 199 01 571.6). Specjalność – wytwarzanie nawozów, oczyszczanie kondensatów procesowych zawierających azotan amonu.



Mgr inż. Sebastian JAGUŚIŃSKI (ORCID: 0000-0002-4677-0786) ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Od 2022 r. realizuje na Politechnice Wrocławskiej doktorat w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy”. Pracuje w Grupie Azoty SA w Jednostce Biznesowej Nawozy, obecnie jako specjalista technolog w Dziale Nadzoru Technologicznego i Rozwoju, gdzie jest odpowiedzialny za nawozy na bazie saletrosiarczanu amonu. W 2017 r. brał udział w rozruchu technicznym i technologicznym instalacji Granulacji Mechanicznej Nawozów II. Pełnił również funkcję kierownika B+R w projekcie współfinansowanym ze środków NCBiR pn. „Specjalistyczne produkty nawozowe na bazie saletrosiarczanu amonu z funkcjonalnymi dodatkami”. Jest współautorem patentów w zakresie nowoczesnych nawozów na bazie saletrosiarczanu amonu.

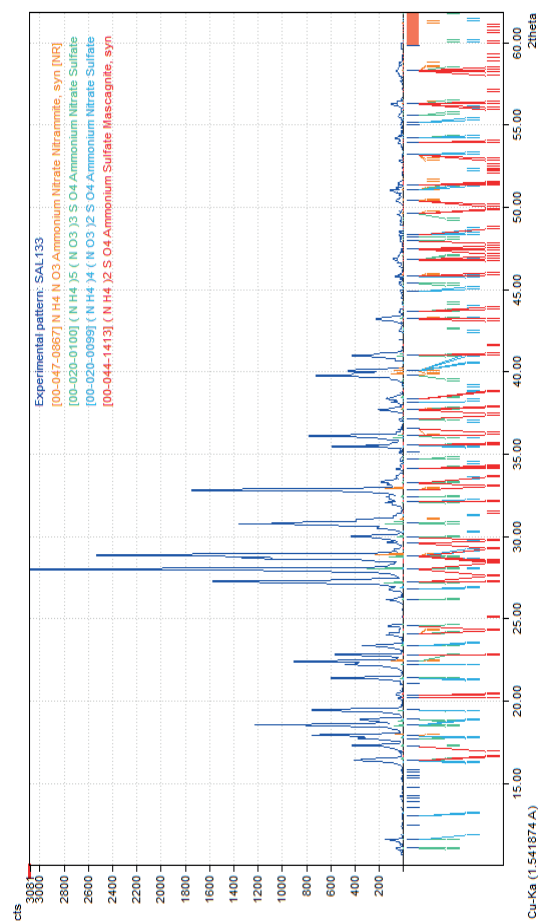


Fig. 1. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the day of sampling

Rys. 1. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w dniu pobrania

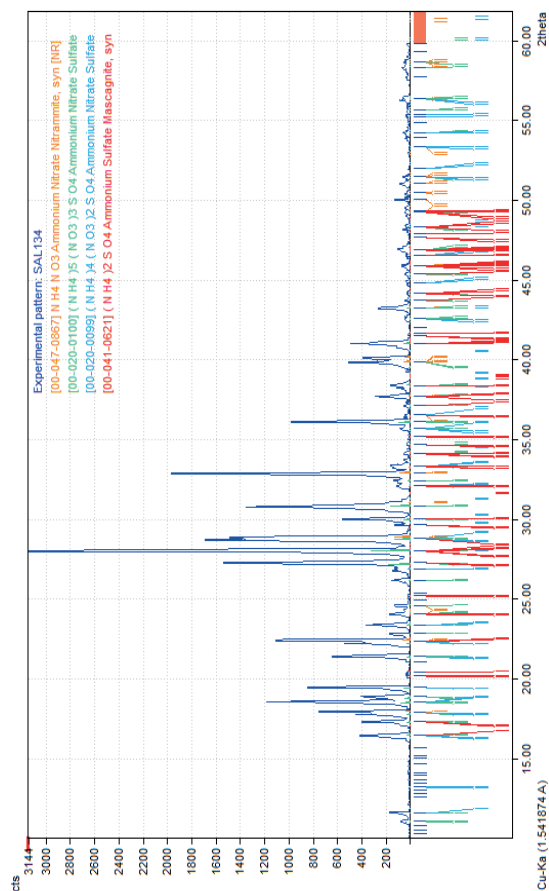


Fig. 2. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 2nd day after sampling

Rys. 2. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 2. dniu po pobraniu

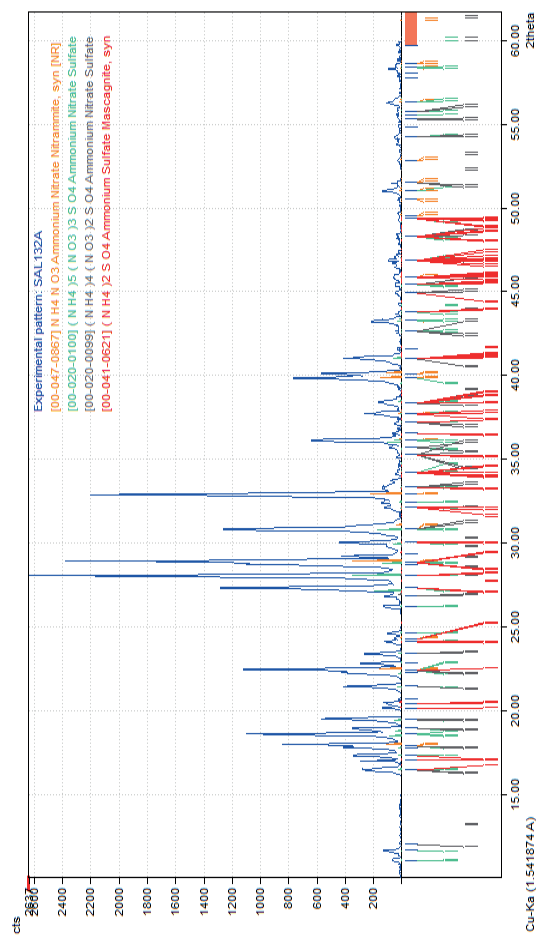


Fig. 3. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 3rd day after sampling

Rys. 3. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 3. dniu po pobraniu

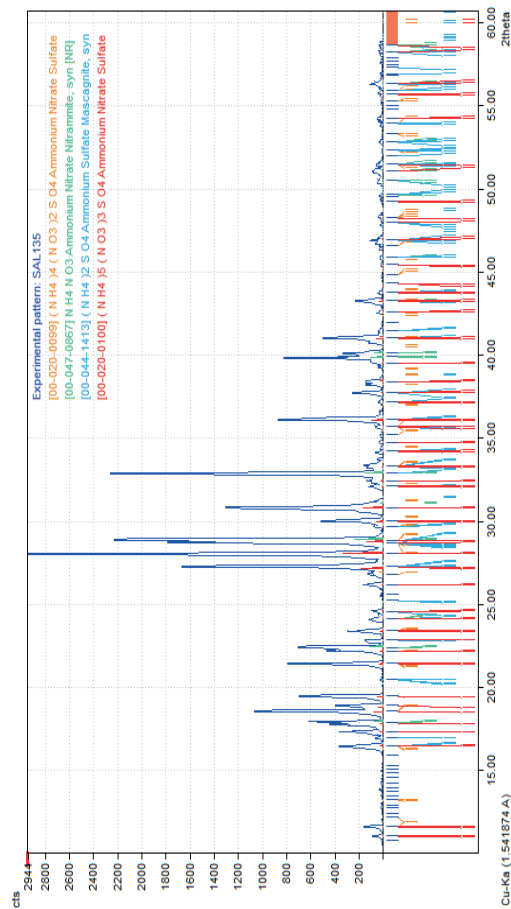


Fig. 4. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 4th day after sampling

Rys. 4. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 4. dniu po pobraniu

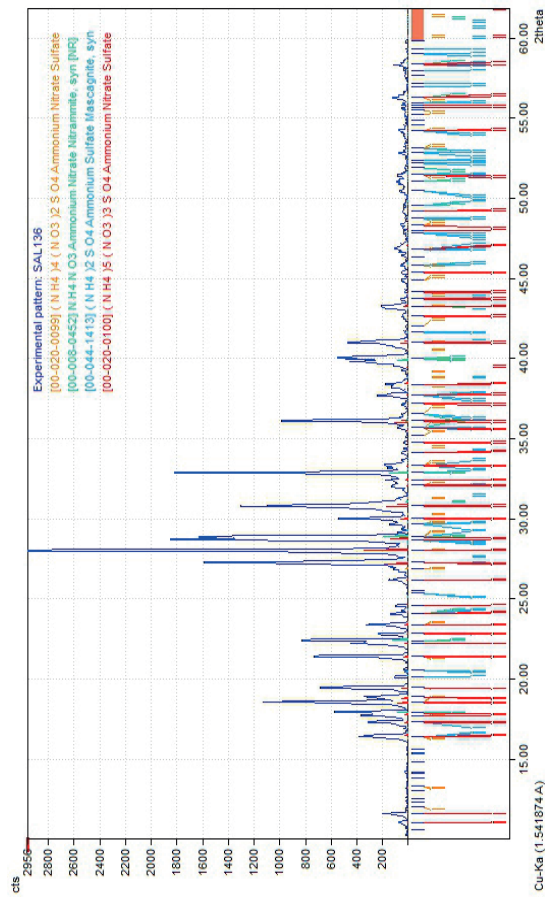


Fig. 5. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 5th day after sampling

Rys. 5. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 5. dniu po pobraniu

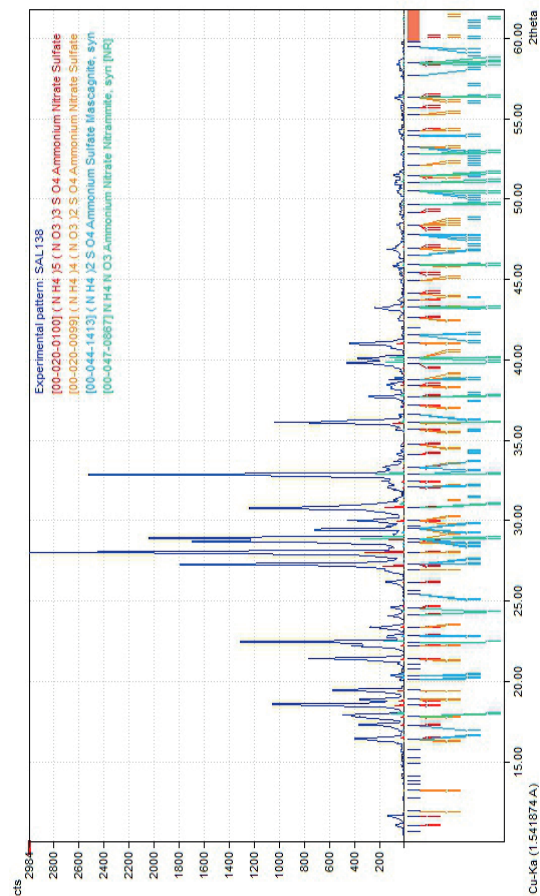


Fig. 7. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 7th day after sampling

Rys. 7. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 7. dniu po pobraniu

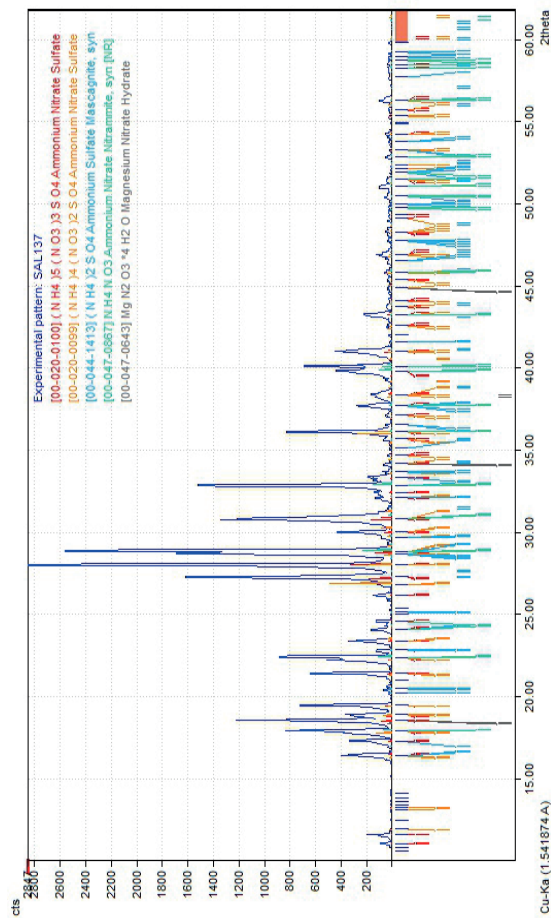


Fig. 6. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 6th day after sampling

Rys. 6. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 6. dniu po pobraniu

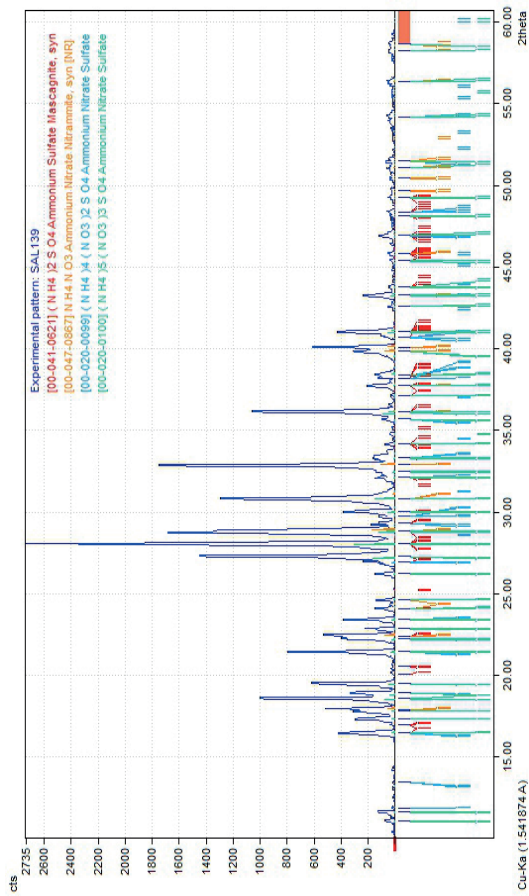


Fig. 8. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 10th day after sampling

Rys. 8. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 10. dniu po pobraniu

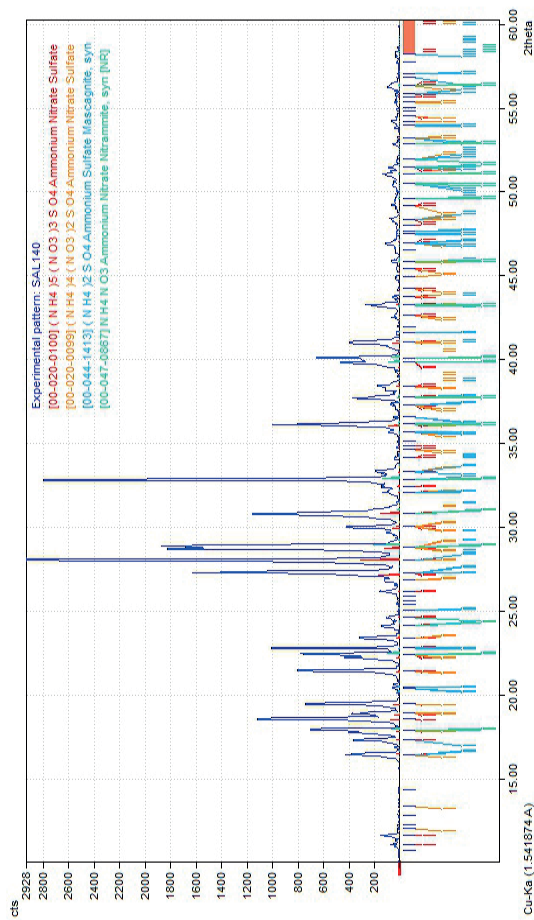


Fig. 9. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 13th day after sampling

Rys. 9. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 13. dniu po pobraniu

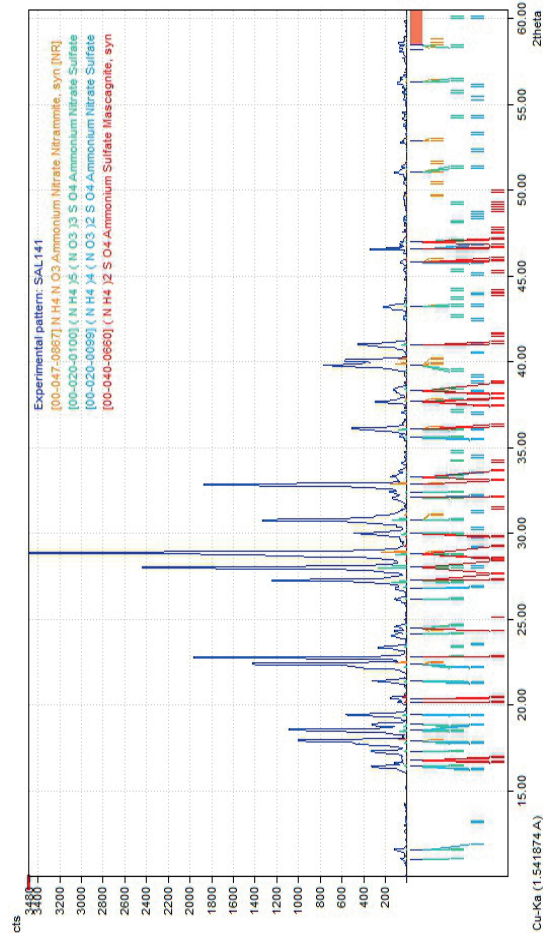


Fig. 11. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the day of sampling

Rys. 11. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w dniu pobrania próbki

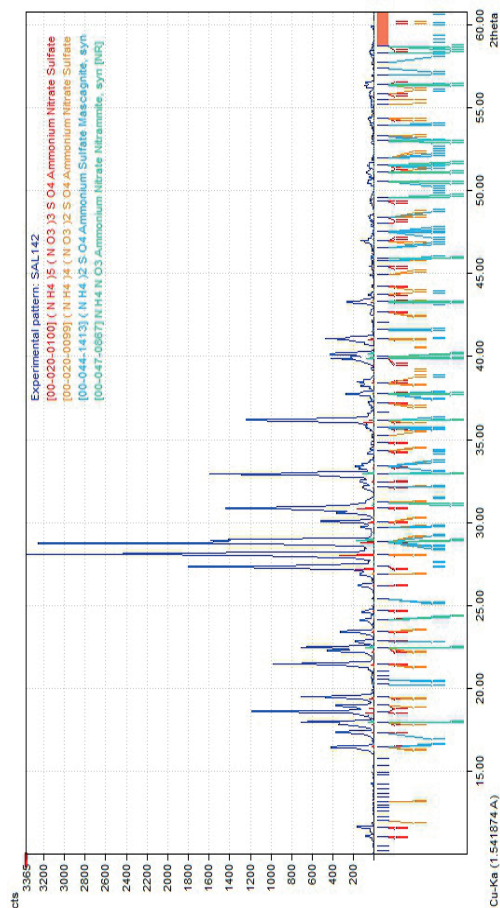


Fig. 10. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample I), analyzed on the 16th day after sampling

Rys. 10. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka I), analiza w 16. dniu po pobraniu

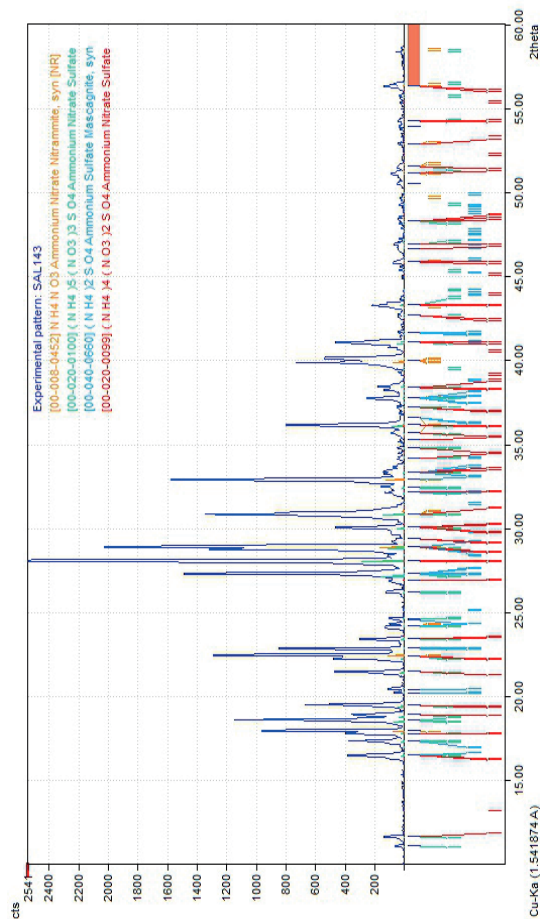


Fig. 12. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 2nd day after sampling

Rys. 12. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 2. dniu po pobraniu próbki

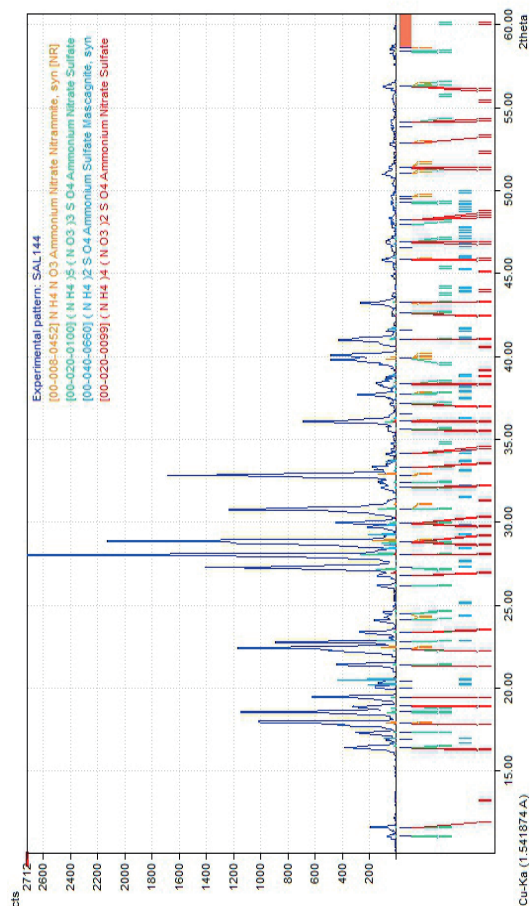


Fig. 13. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 3rd day after sampling

Rys. 13. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 3. dniu po pobraniu próbki

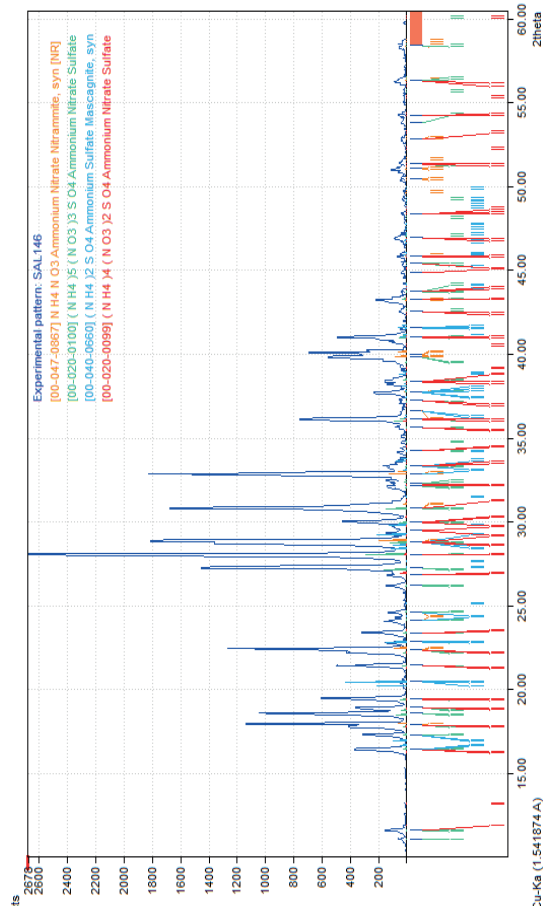


Fig. 15. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 5th day after sampling

Rys. 15. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 5. dniu po pobraniu

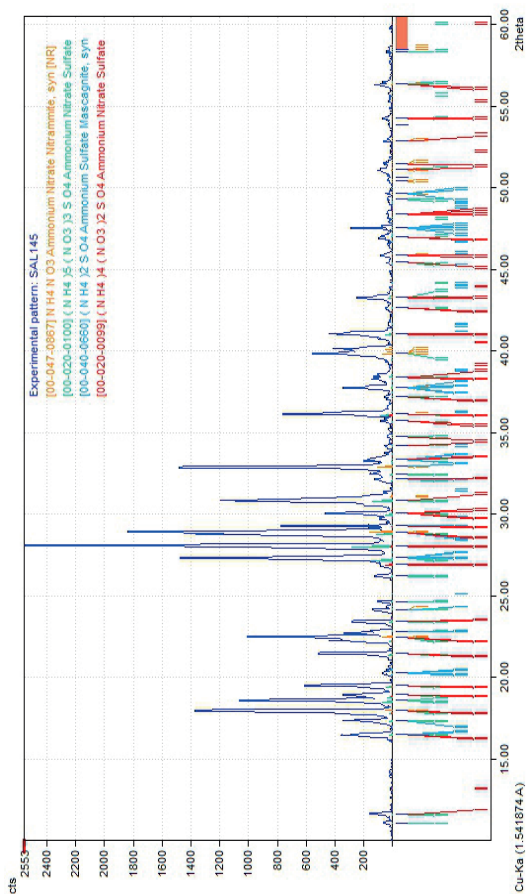


Fig. 14. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 4th day after sampling

Rys. 14. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 4. dniu po pobraniu próbki

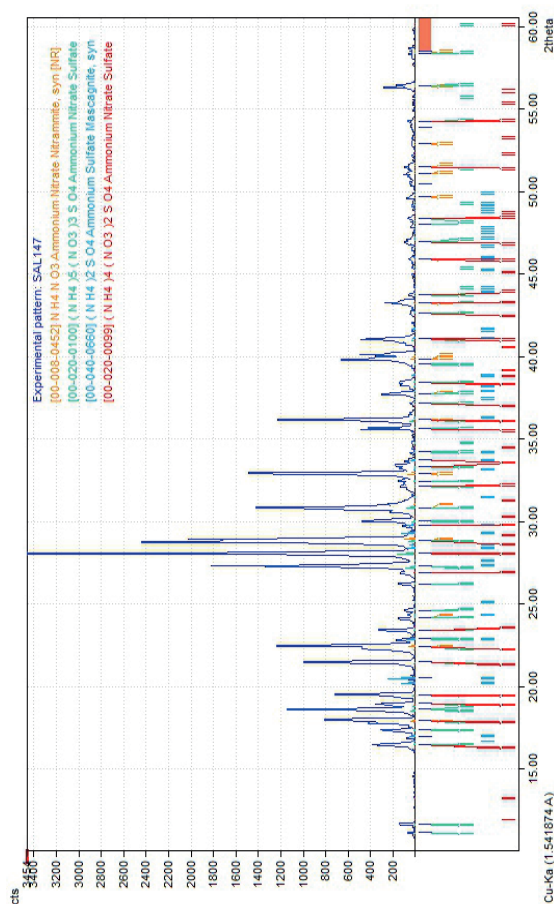
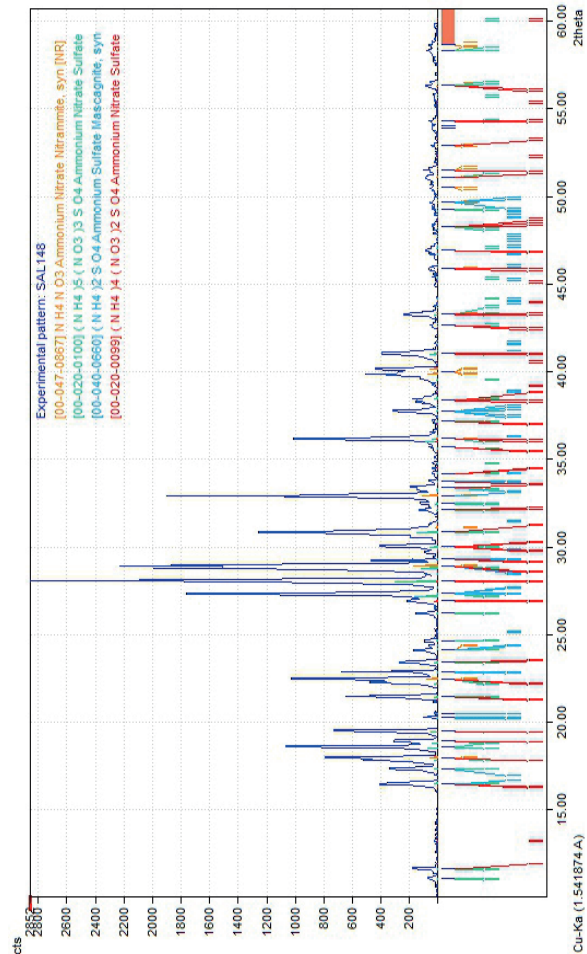
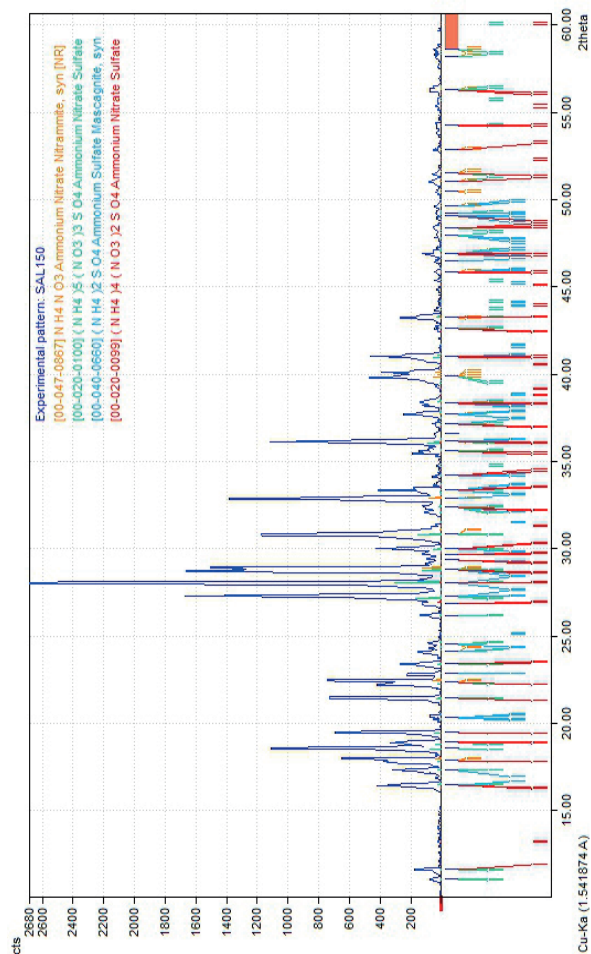


Fig. 16. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 6th day after sampling

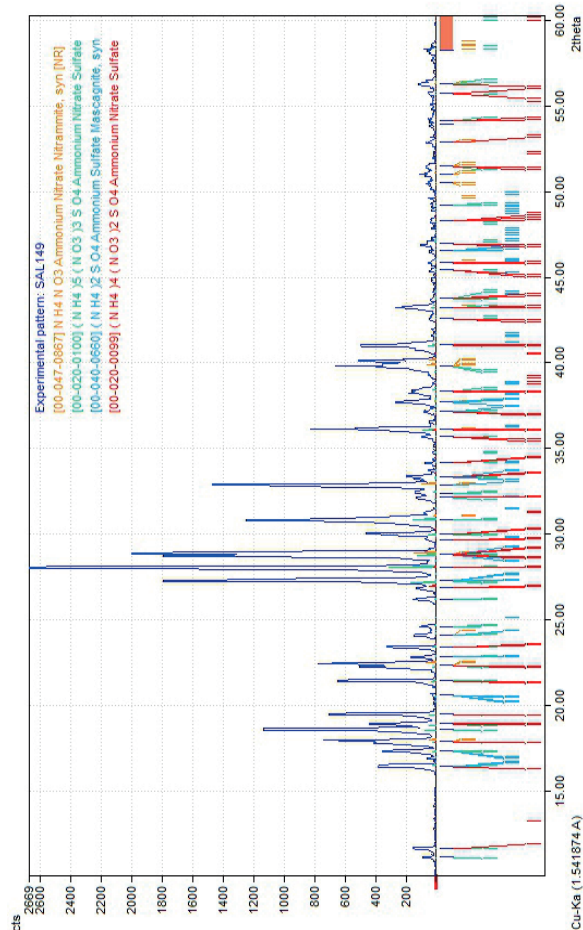
Rys. 16. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 6. dniu po pobraniu

Fig. 17. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 7th day after sampling

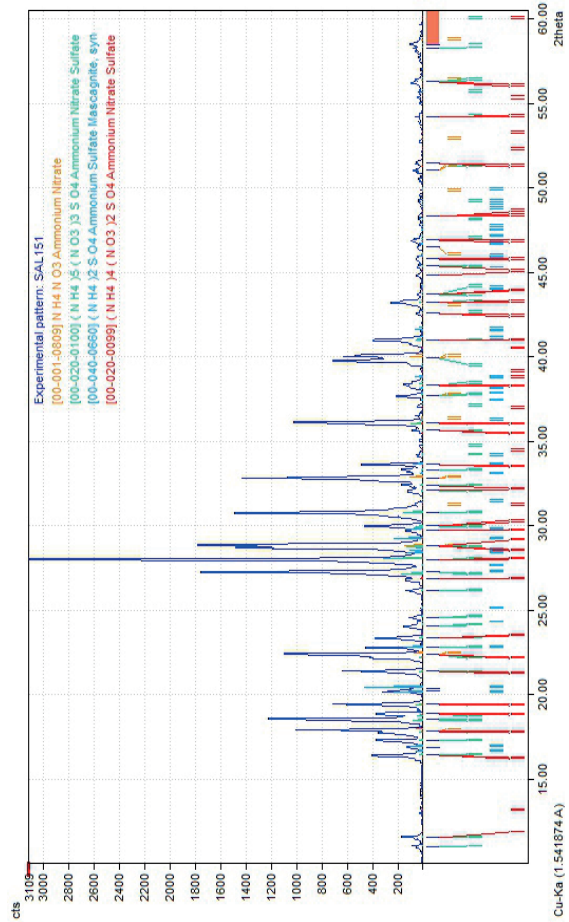
Rys. 17. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 7. dniu po pobraniu

Fig. 19. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 13th day after sampling

Rys. 19. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 13. dniu po pobraniu

Fig. 18. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 10th day after sampling

Rys. 18. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 10. dniu po pobraniu

Fig. 20. X-ray diffractogram of the Saletrosan 30 sample (sample II), analyzed on the 16th day after sampling

Rys. 20. Rentgenogram próbki Saletrosan 30 (próbka II), analiza w 16. dniu po pobraniu

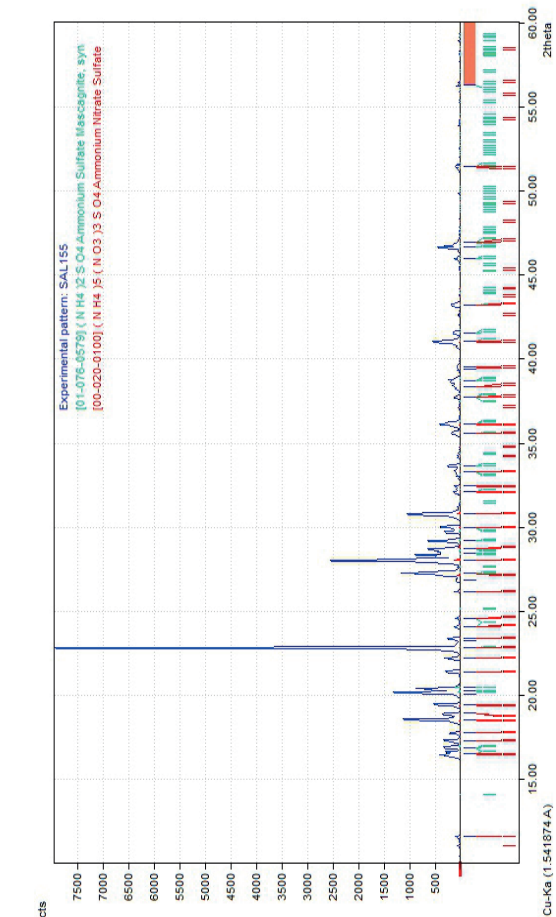


Fig. 21. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the day of sampling
Rys. 21. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w dniu pobrania

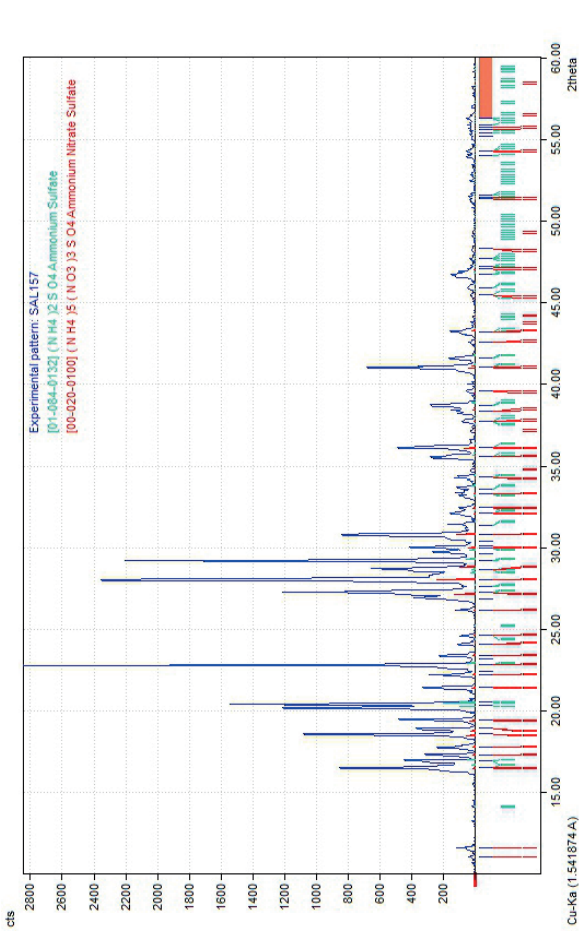


Fig. 22. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 2nd day after sampling
Rys. 22. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 2. dniu od pobrania

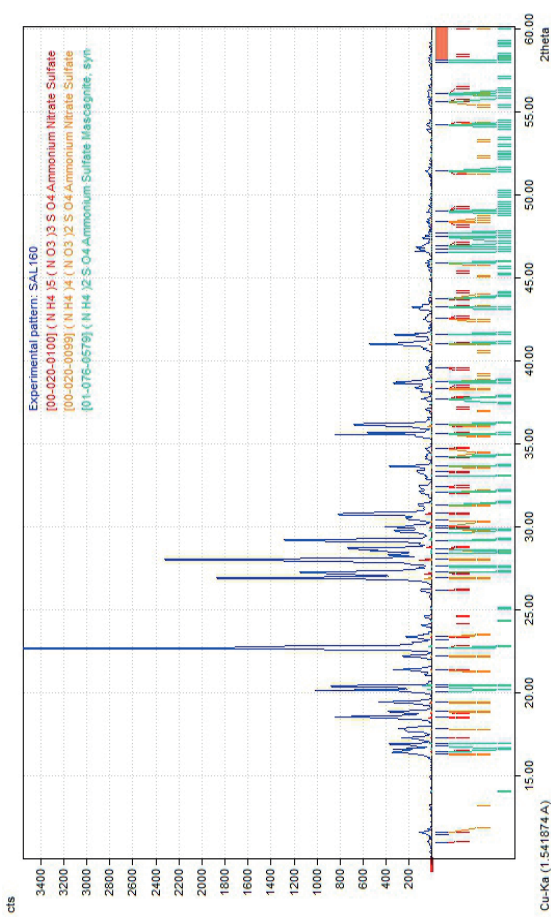


Fig. 23 X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 3rd day after sampling
Rys. 23. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 3. dniu od pobrania

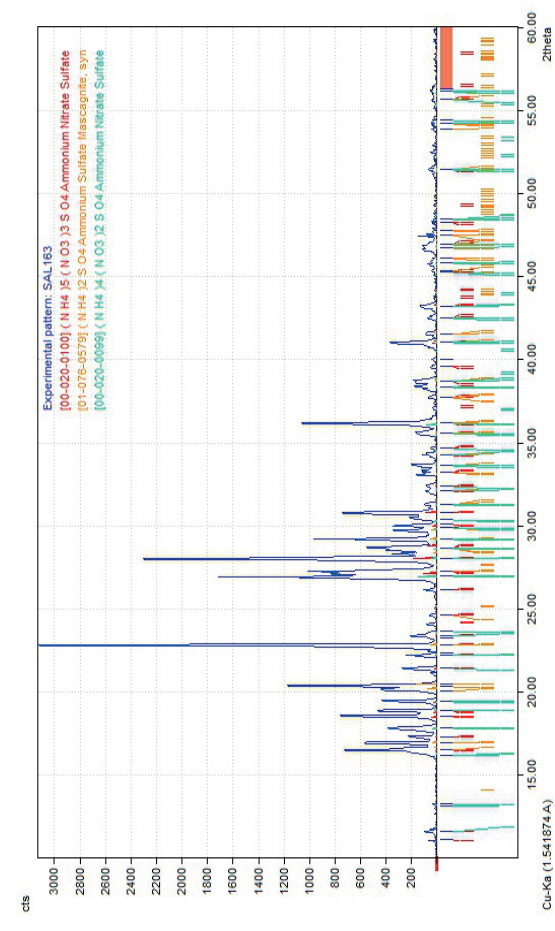
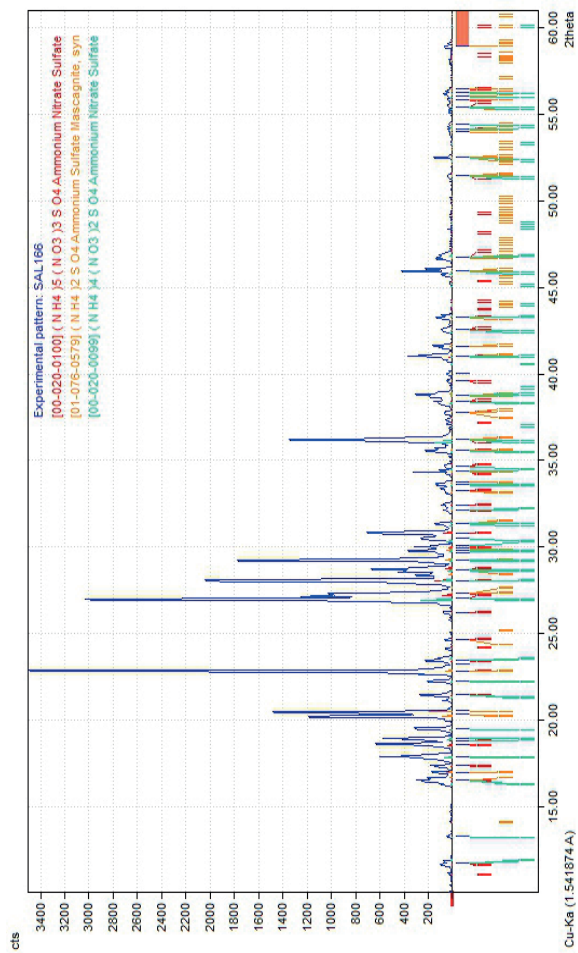
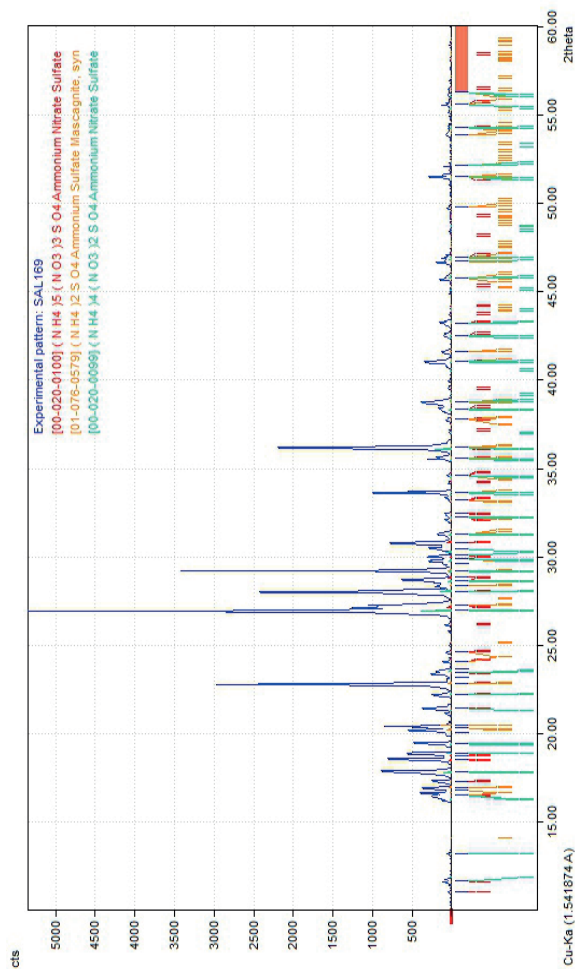


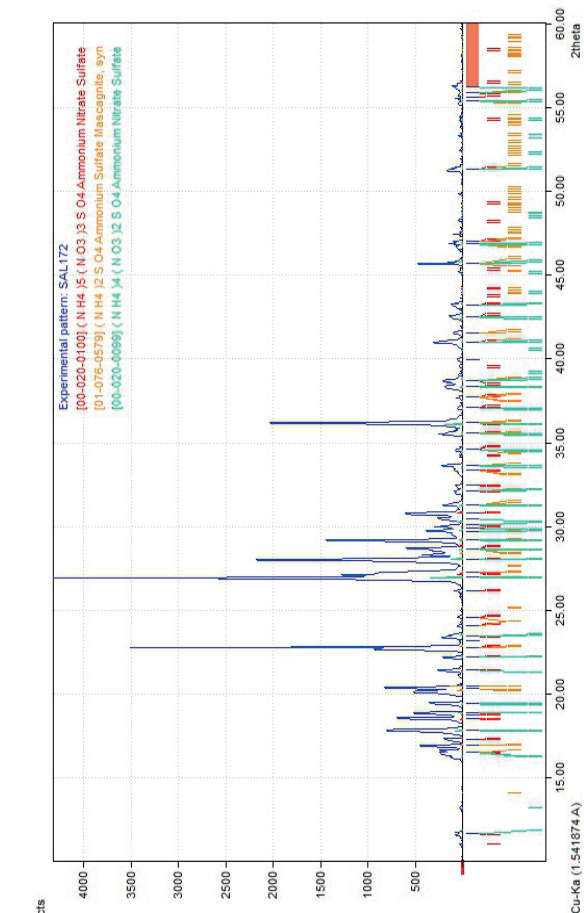
Fig. 24. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 4th day after sampling
Rys. 24. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 4. dniu od pobrania

Fig. 25. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 5th day after sampling

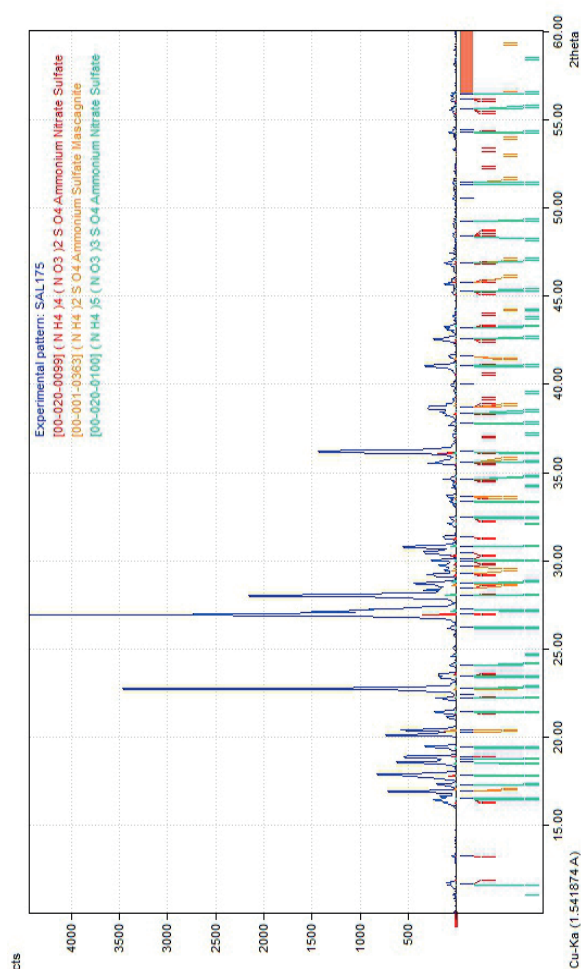
Rys. 25. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 5. dniu od pobrania

Fig. 26. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 6th day after sampling

Rys. 26. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 6. dniu od pobrania

Fig. 27. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 7th day after sampling

Rys. 27. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 7. dniu od pobrania

Fig. 28. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 10th day after sampling

Rys. 28. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 10. dniu od pobrania

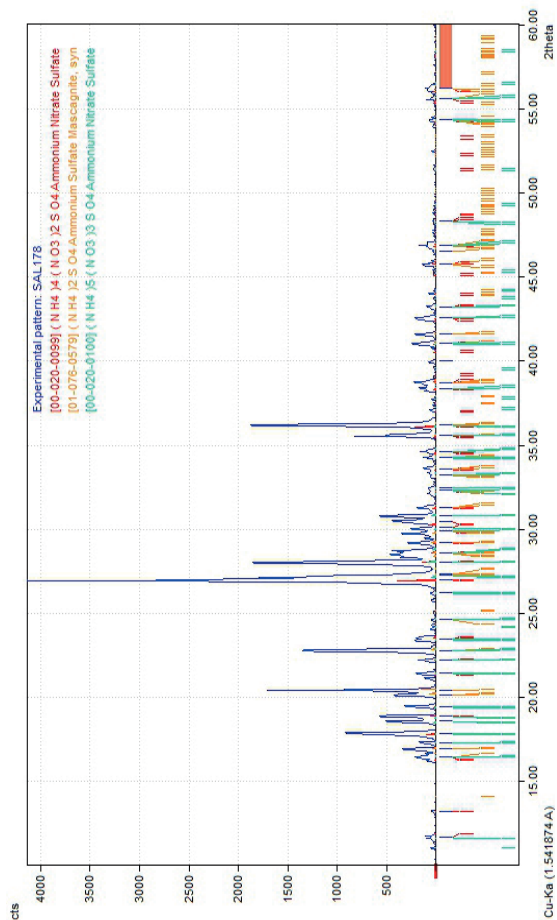


Fig. 29. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 13th day after sampling

Rys. 29. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 13. dniu od pobrania

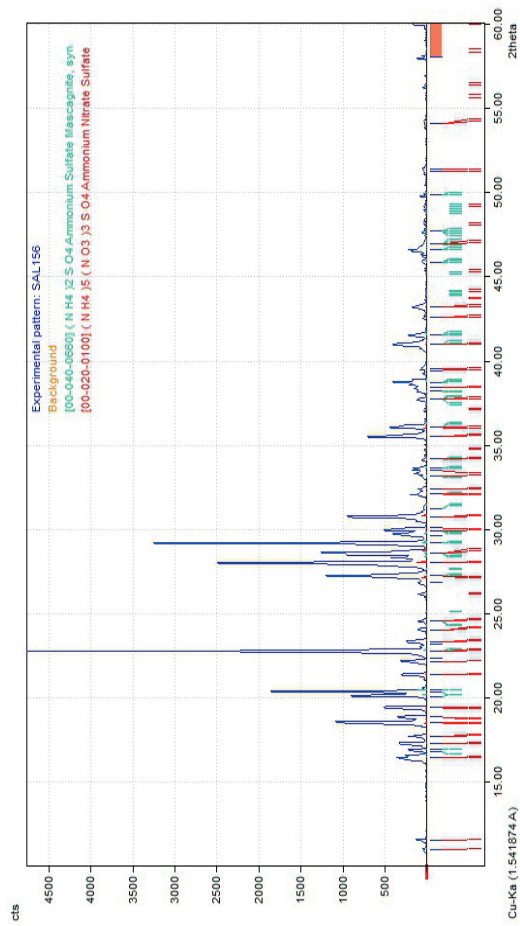


Fig. 31. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 1 day of exposure of the sample to water vapor

Rys. 31. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 1-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

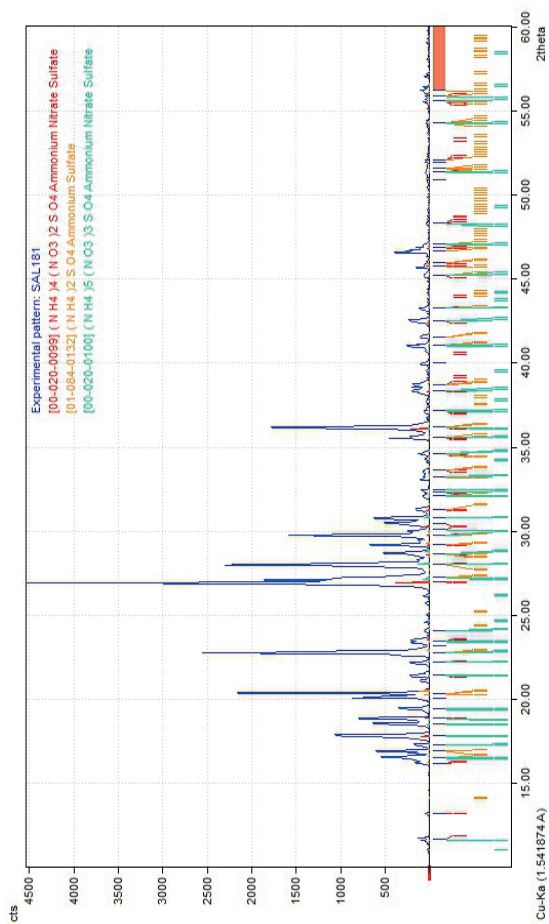


Fig. 30. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample III), analyzed on the 16th day after sampling

Rys. 30. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka III), analiza w 16. dniu od pobrania

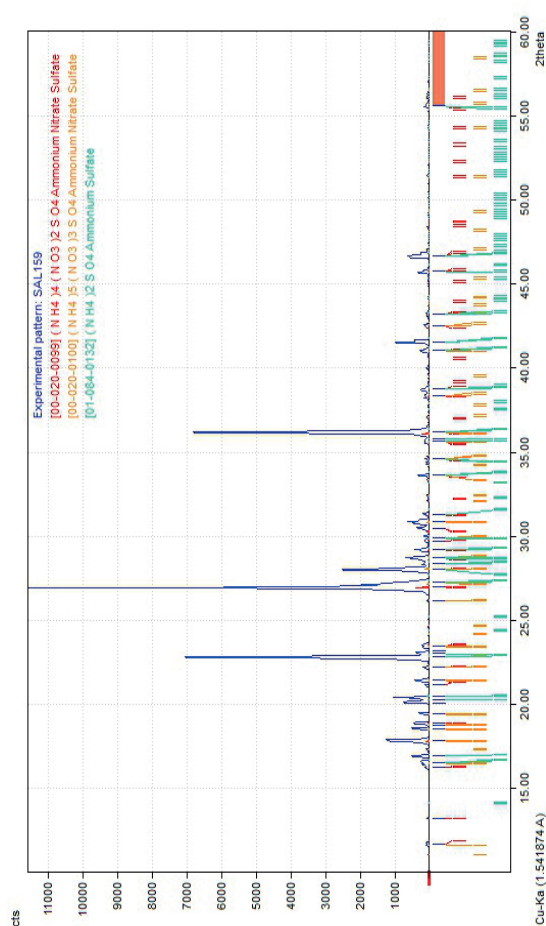


Fig. 32. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 2 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 32. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 2-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

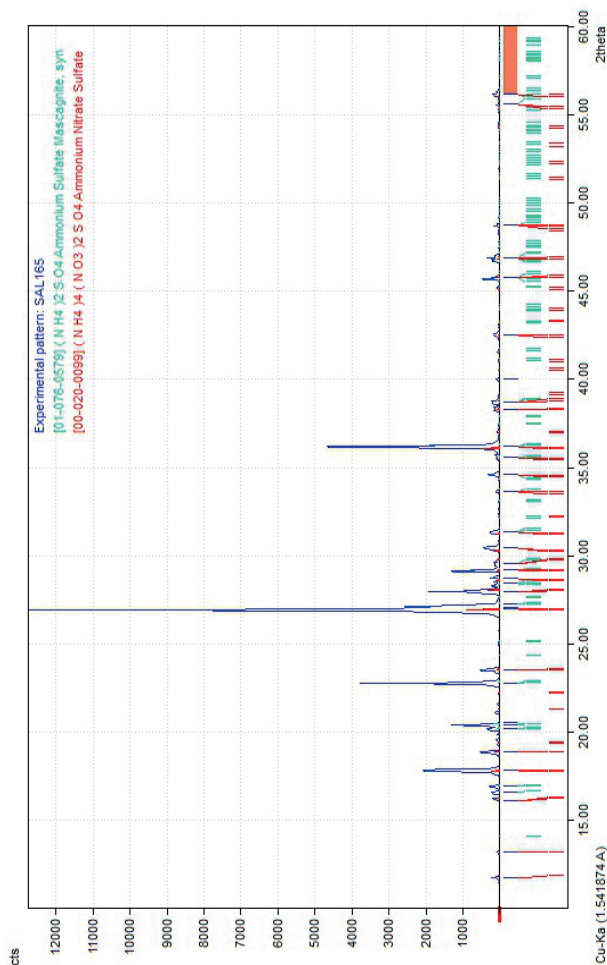


Fig. 34. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 4 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 34. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 4-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

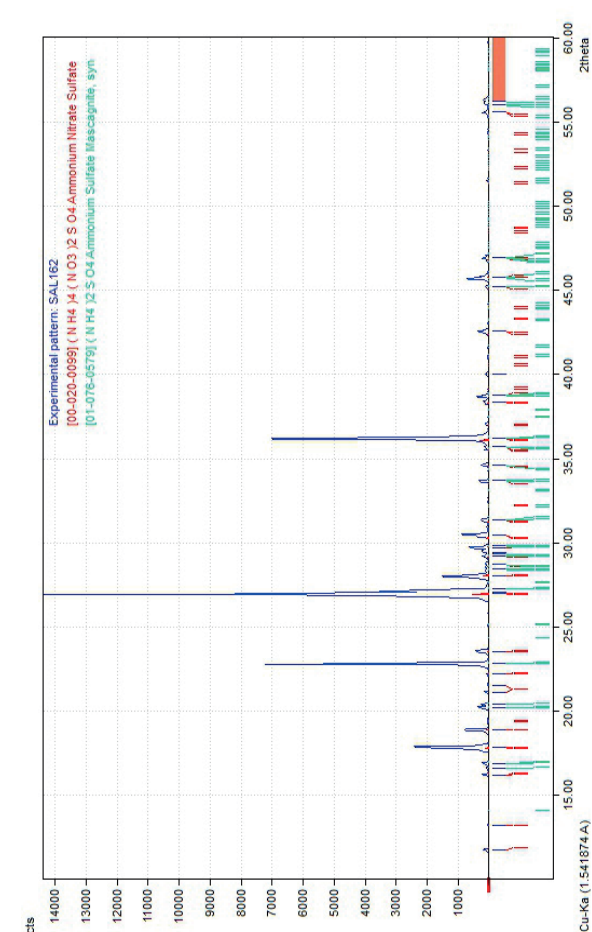


Fig. 33. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 3 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 33. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 3-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

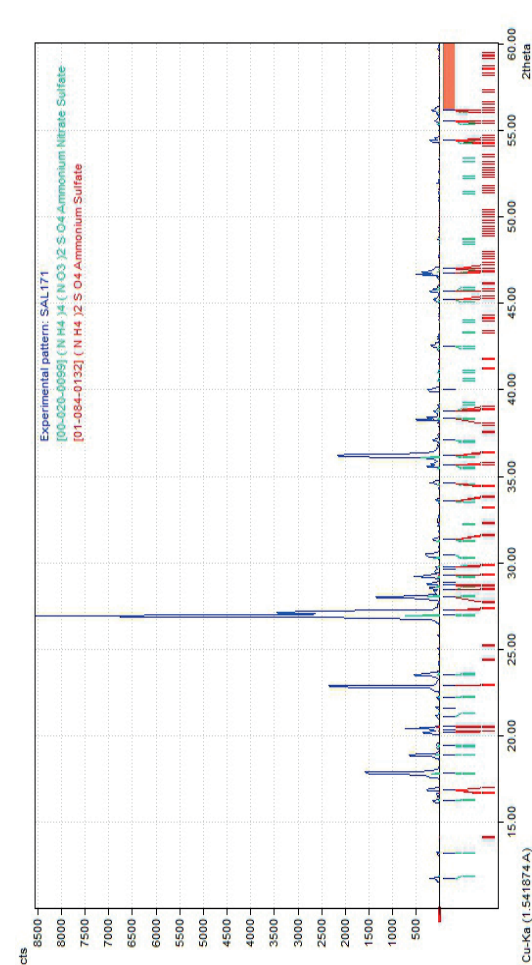


Fig. 36. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 6 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 36. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 6-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

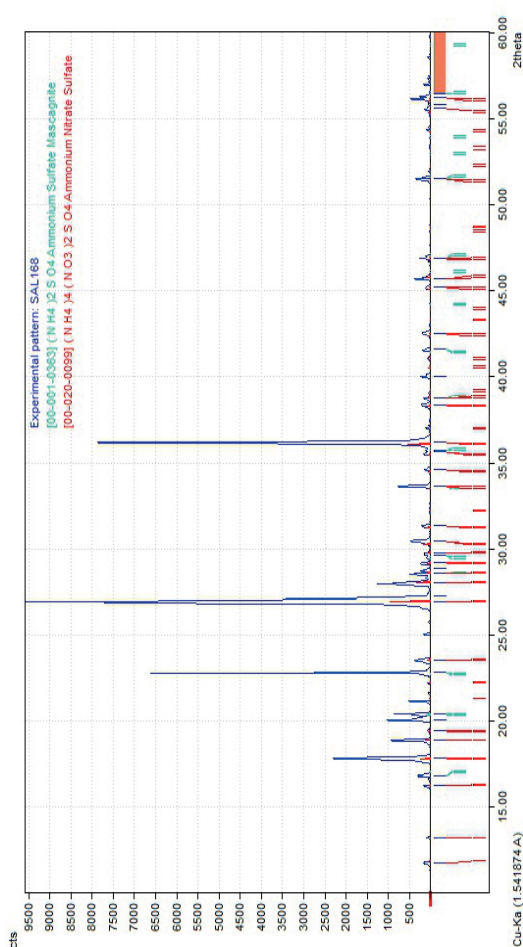


Fig. 35. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 5 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 35. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 5-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

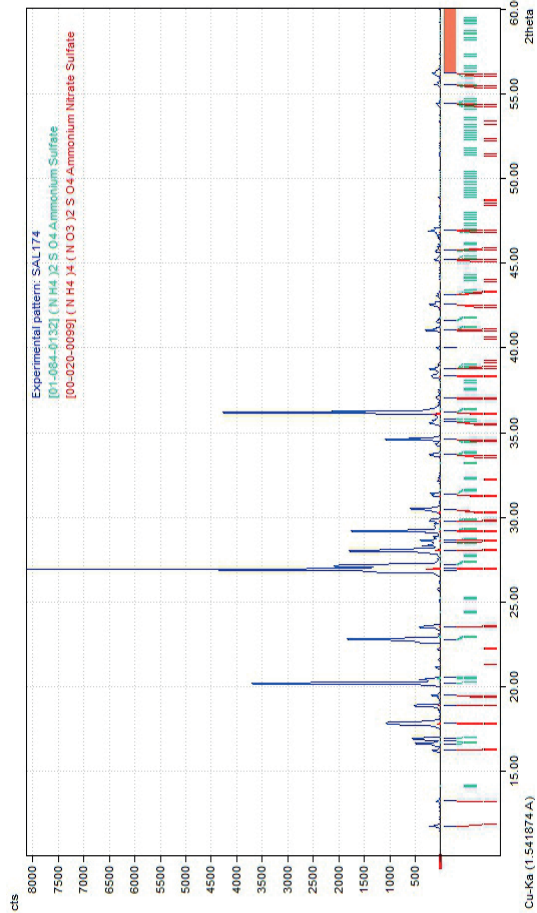


Fig. 37. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 7 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 37. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 7-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

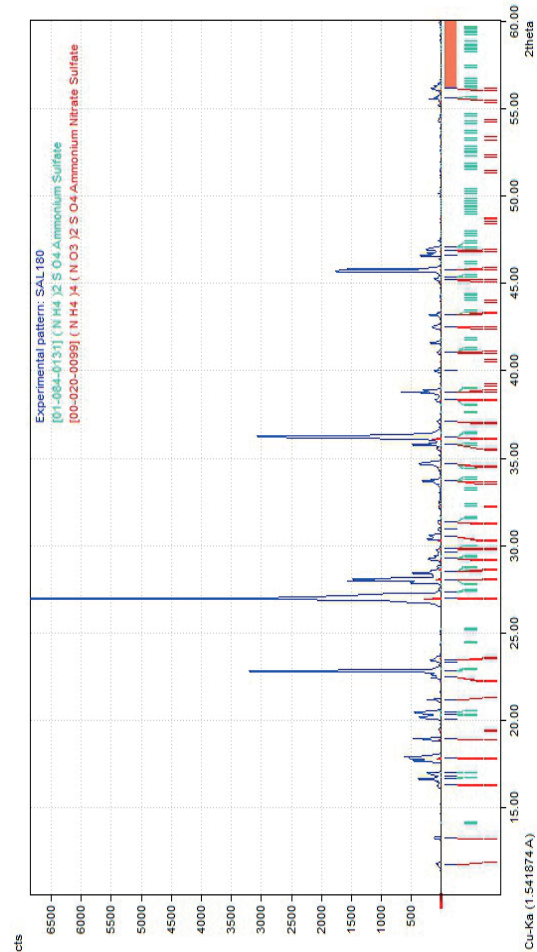


Fig. 39. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 13 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 39. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 13-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

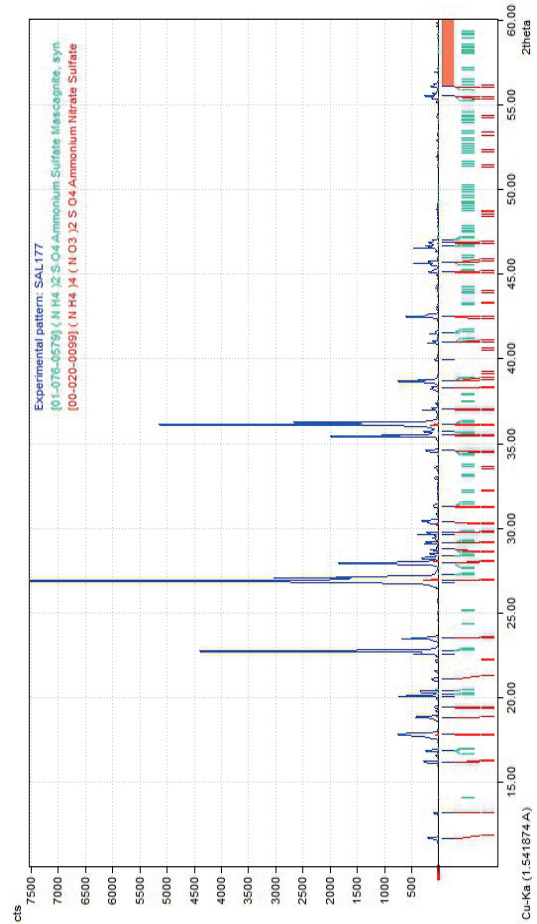


Fig. 38. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 10 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 38. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 10-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

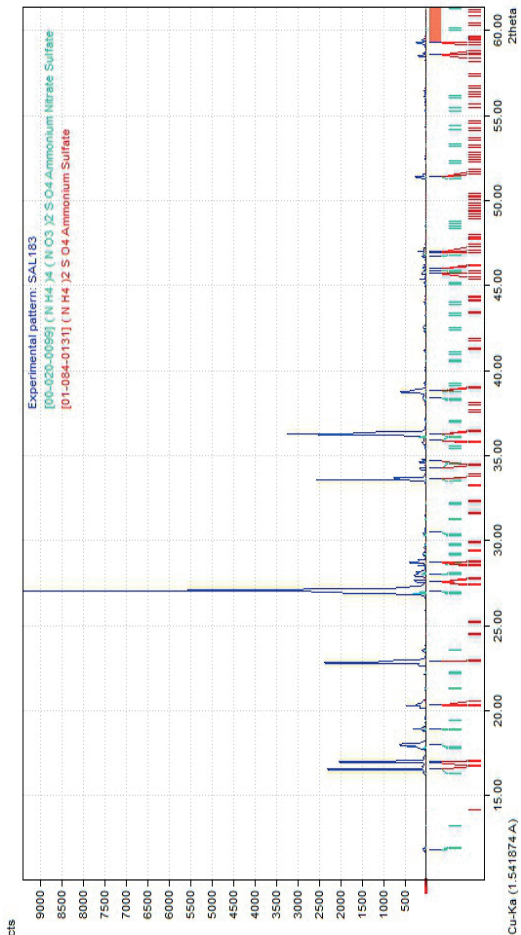


Fig. 40. X-ray diffractogram of the Saletrosan 26 sample (sample IV), analyzed after 16 days of exposure of the sample to water vapor

Rys. 40. Rentgenogram próbki Saletrosan 26 (próbka IV), analiza po 16-dniowym przetrzymywaniu próbki nad wodą

Celem pracy była analiza krystalograficzna struktury soli podwójnych w układzie AN-AS i wpływu tych soli na parametry jakościowe nawozów ASN, porównanie właściwości faz $2AN \cdot AS$ oraz $3AN \cdot AS$ w kontekście stabilności granulatu w czasie badań, a także przedstawienie wyników badań rentgenograficznych 5 próbek przemysłowych, pozyskanych z instalacji produkcyjnej i monitorowanych w czasie w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych: suchych oraz w atmosferze nasyconej parą wodną.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach wykorzystano granulowane nawozy azotowo-siarkowe typu Saletrosan[®], zawierające azot w formie amonowej i azotanowej oraz siarkę w formie siarczanowej, wyprodukowane i przekazane do badań przez Grupę Azoty SA. Zastosowano Saletrosan[®] 26, zawierający 26% azotu całkowitego i 32,5% SO_3 oraz Saletrosan[®] 30 z 30-proc. zawartością azotu całkowitego i 17,5% SO_3 . Podstawowymi surowcami do produkcji tych nawozów są azotan(V) amonu i siarczan(VI) amonu.

Metodyka badań

Analizę składu fazowego próbek nawozu pobranych z instalacji produkcyjnej, będącego mieszaniną soli podwójnych w układzie azotan amonu-siarczan amonu (AN-AS) realizowano metodą XRD. Badania przeprowadzono za pomocą aparatu Philips PW 1830. Badano 5 próbek nawozu w postaci fazy stałej (granulat). Każdą próbkę analizowano 10-krotnie: w 1. tygodniu codziennie (7 analiz), a następnie w 10., 13. oraz 16. dniu od pobrania.

Próbka I Saletrosan 30 – nawóz wyprodukowano przy stężeniu azotanu amonu ok. 92% i temperaturze azotanu amonu 135°C. Dodatkowo dozowano do reaktorów ok. 2 kg/t jednowodnego siarczanu magnezu. Produkcję prowadzono na 2 reaktory, utrzymując w nich temp. 130°C. Przepływ azotanu amonu wynosił ok. 20,3 t/h, natomiast siarczanu amonu ok. 6,2 t/h.

Próbka II Saletrosan 30 – produkcję prowadzono pod zmniejszonym obciążeniem, z wykorzystaniem azotanu amonu o stężeniu ok. 93% i temperaturze azotanu amonu 135°C. Proces prowadzono w 1 reaktorze, dozując do niego jednowodny siarczan magnezu w ilości ok. 2 kg/t produktu. Temperaturę w reaktorze utrzymywano na poziomie 130°C. Przepływ azotanu amonu wynosił ok. 20,2 t/h, natomiast siarczanu amonu ok. 6,9 t/h.

Próbka III Saletrosan 26 – próbkę pobrano z partii nawozu z dodatkiem ok. 3 kg/t jednowodnego siarczanu magnezu. Stężenie azotanu amonu wynosiło ok. 86%. Nawóz wyprodukowano, dozując do reaktorów azotan amonu o temperaturze ok. 140°C, utrzymując w reaktorach temperaturę ok. 128°C. Przepływ azotanu amonu wynosił ok. 20 t/h, a siarczanu amonu ok. 24,6 t/h.

Próbka IV – próbkę pobrano z partii nawozu z dodatkiem ok. 3 kg/t jednowodnego siarczanu magnezu. Stężenie azotanu amonu do produkcji wynosiło ok. 86%. Nawóz wyprodukowano, dozując do reaktorów azotan amonu o temperaturze ok. 140°C, utrzymując w reaktorach temperaturę ok. 128°C. Przepływ azotanu amonu wynosił ok. 20 t/h, natomiast siarczanu amonu ok. 24,6 t/h.

Próbki I–IV przechowywano w temperaturze pokojowej w zamkniętych woreczkach foliowych. Bezpośrednio przed analizą pobierano nową porcję materiału, ucierano i wykonywano pomiar. Pierwszy pomiar wykonano ok. 6 h od pobrania. Probka IV w całym okresie badań była przechowywana w temperaturze pokojowej w eksykatorze nad powierzchnią wody (wilgotność względna powietrza wynosiła 100%). Pierwszą analizę wykonano po całodziennym przechowywaniu próbki w atmosferze wilgoci.

W związku z tym, że materiał nie był jednorodny, a ułożenie kryształów nie mogło być identyczne, intensywność pików od powstałych faz mogła się różnić^[12, 13].

Wyniki badań

Próbka I (nawóz na bazie saletrosiarczanu amonu o zawartości azotu 30% i siarki 6%). W celu lepszego porównania na rys. 1–10 zestawiono rentgenogramy ze wszystkich przeprowadzonych analiz. W dniu pobrania próbki wynik analizy XRD potwierdził obecność azotanu amonu jako fazy dominującej. W próbce stwierdzono obecność fazy $(NH_4)_5(NO_3)_3SO_4$ oraz w niewielkiej ilości $(NH_4)_4(NO_3)_2SO_4$. Piki pochodzące od siarczanu amonu stanowiły jedynie tło, co świadczy o jego niewielkiej ilości w badanej próbce. W 2. dniu po pobraniu w próbce nie zachodziły większe zmiany, co sugeruje, że już po kilku godzinach próbka uległa stabilizacji. Zauważono jedynie nieco wyraźniejsze piki pochodzące od fazy $(NH_4)_5(NO_3)_3SO_4$ oraz niewielkie refleksy od fazy $(NH_4)_4(NO_3)_2SO_4$. W analizach w kolejnych dniach nie zachodziły istotne zmiany, co świadczyło o stabilności układu.

Próbka II (nawóz na bazie saletrosiarczanu amonu o zawartości azotu 30% i siarki 6%). Na rys. 11–20 zestawiono rentgenogramy ze wszystkich przeprowadzonych analiz próbki II. W dniu pobrania próbki wynik analizy rentgenograficznej potwierdził obecność azotanu amonu jako fazy dominującej. W próbce stwierdzono obecność fazy $(NH_4)_5(NO_3)_3SO_4$ oraz niewielkiej ilości $(NH_4)_4(NO_3)_2SO_4$. Pik pochodzący od NH_4NO_3 w 2. dniu zmniejszył nieznacznie intensywność, co świadczyło o jego rekrytalizacji w znacznej mierze do fazy $(NH_4)_5(NO_3)_3SO_4$. Tylko w 1. dniu pik od NH_4NO_3 był większy, w kolejnym dniu zmniejszył nieznacznie intensywność i od tej pory nie zachodziły żadne zauważalne zmiany w próbce. Układ ustabilizował się.

Próbka III (nawóz na bazie saletrosiarczanu amonu o zawartości azotu 26% i siarki 13%). Na rys. 21–30 zestawiono rentgenogramy ze wszystkich przeprowadzonych analiz. Podsumowując cykl badań próbki III, można

stwierdzić, że już w 1. dniu nastąpiła całkowita rekrystalizacja azotanu amonu do fazy $(\text{NH}_4)_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4$. W 2. dniu zaczęła pojawiać się faza $(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$, ale w śladowej ilości, i dominującą fazą była jeszcze $(\text{NH}_4)_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4$. Dopiero w 3. dniu piki od fazy $(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$ były wyraźne, ich intensywność rosła aż do 7. dnia, po czym nastąpiła stabilizacja układu.

Próbka IV (nawóz na bazie saletrosiarczanu amonu o zawartość azotu 26% i siarki 13%, wilgotność względna powietrza 100%). Na rys. 31–40 zestawiono rentgenogramy ze wszystkich przeprowadzonych analiz. Podsumowując cykl badań próbki IV, można stwierdzić, że już w 1. dniu nastąpiła całkowita rekrystalizacja azotanu amonu do fazy $(\text{NH}_4)_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4$. W 2. dniu faza $(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$ stanowiła większość próbki, ale jeszcze istniała faza $(\text{NH}_4)_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4$. W 3. dniu faza $(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$ była praktycznie jedyną fazą próbki, a układ uległ stabilizacji.

Stwierdzono, że większe stężenia azotanu amonu w procesie sprzyjały szybkiemu ustabilizowaniu układu, natomiast próbki z mniejszym stężeniem azotanu amonu wykazywały wielodniową ewolucję fazową w 1. tygodniu sezonowania. Próbka przechowywana przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej 100% ulegała przemianom znacznie szybciej, a dodatkowo obserwowano pojawienie się fazy ciekłej, co było czynnikiem istotnym z punktu widzenia zbrylania i degradacji mechanicznej.

W próbkach przechowywanych w warunkach suchych obserwowano szybką stabilizację układu, natomiast gdy wilgotność względna osiągała tzw. punkt nasycenia, przemiany przyspieszały i towarzyszyło im pojawianie się fazy ciekłej, zwiększającej ryzyko zbrylania. Uzyskane wyniki wskazują na zasadność prowadzenia procesu w kierunku maksymalizacji stabilnych faz soli podwójnych (w szczególności 3AN·AS) oraz ograniczenia wpływu wilgoci na produkt podczas magazynowania.

Wyniki te są zgodne z mechanizmami opisanymi w literaturze: wilgotność sprzyja rekrystalizacji i przemianom faz metastabilnych, a stabilne fazy soli podwójnych poprawiają

odporność granulatu na degradację^{3, 4)}. Z technologicznego punktu widzenia istotna jest maksymalizacja udziału faz stabilnych (w tym 3AN·AS) oraz kontrola warunków przechowywania.

Podsumowanie

Przedstawiona analiza wskazuje, że skład fazowy soli podwójnych w układzie azotan amonu-siarczan amonu (AN-AS) jest kluczowym czynnikiem determinującym stabilność nawozów na bazie saletrosiarczanu amonu (ASN), czyli Saletrosanu® 26 i Saletrosanu® 30. Monitoring XRD w czasie potwierdził, że nawet niewielkie zmiany parametrów wytwarzania oraz warunków przechowywania mogą prowadzić do znaczących różnic w dynamice przemian fazowych. Uzyskane wyniki zostały wykorzystane do optymalizacji procesu granulacji i suszenia, a także do opracowania zaleceń magazynowania minimalizujących wpływ wilgoci i ryzyko zbrylania.

Otrzymano: 23-06-2026

Zrecenzowano: 23-08-2026

Zaakceptowano: 31-08-2026

Opublikowano: 17-09-2026

LITERATURA

- [1] Z. Štrbová, V. Jorík, M. Kučera, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020, **726**, 012014, DOI: 10.1088/1757-899X/726/1/012014.
- [2] T.S. Babkina, N.B. Golovina, A.G. Bogachev, A.V. Olenov, A.V. Shevelkov, I.A. Uspenskaya, *Russ. Chem. Bull.* 2012, **61**, nr 1, 33.
- [3] J.M. Montejo-Bernardo, S. Garcia-Granda, A. Fernandez-Gonzalez, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2010, **66**, 358, DOI: 10.1107/s0108768110015430.
- [4] N. Zečević, M. Ljubičić, J. Bjelić, H. Lisac, S. Valkov, *Kem. Ind.* 2016, **65**, nr 1–2, 51, <https://doi.org/10.15255/KUI.2015.032>, dostęp 21.04.2023 r.
- [5] Z. Sun, F. Duan, K. He, J. Du, L. Zhu, *Sci. Total Environ.* 2019, **647**, 204.
- [6] *Pat. US 8623315 B2* (2014).
- [7] J.P. Smith, J.R. Lehr, A.W. Frazie, *J. Agric. Food Chem.* 1962, **10**, nr 1, 77.
- [8] T.Y. Ling, C.K. Chan, *Environ. Sci. Technol.* 2007, **41**, nr 23, 8077.
- [9] *Pat. US 8721760 B2* (2014).
- [10] R. Kiyoura, K. Urano, *Ind. Eng. Chem. Process.* 1970, **9**, nr 4, 489.
- [11] A.I. Kazakov, O.G. Ivanova, L.S. Kurochkina, N.A. Plishkin, *Russ. J. Appl. Chem.* 2011, **84**, 1516.
- [12] S.D. Gates-Rector, T.N. Blanton, *Powder Diffr.* 2019, **34**, 352.
- [13] Badania własne: monitoring XRD pięciu próbek przemysłowych (Philips PW 1830), 10 analiz w dniach 1–7, 10, 13 i 16.