

# Модуль 2

## Производство минеральных удобрений

### Производство аммиачной селитры

#### Лекция 2.1 Свойства аммиачной селитры

Нитрат аммония – аммиачная (аммонийная) селитра ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) – соль азотной кислоты, молекулярный вес 80. Впервые получена Глаубером в 1659 году.

Аммиачная селитра (АС) – кристаллическое вещество белого цвета, содержащее 35 % N в аммонийной и нитратной формах, обе формы азота легко усваиваются растениями.

Содержание других элементов в нитрате аммония в массовых процентах: O – 60 %, H – 5 %



## Основные физико-химические

	<i>свойства</i>	
Плотность, г/см <sup>3</sup>		1,68 – 1,7254
Насыпная плотность в гранулированном виде, г/см <sup>3</sup>		0,8262
Температура плавления, °С		169,6 – 170,4
Температура разложения, °С		более 190
Теплота плавления, ккал/кг		16,2
Теплота образования, ккал/моль		87,2
Коэффициент теплопроводности, ккал/м·ч·град		0,205

АС хорошо растворяется в воде и обладает большой гигроскопичностью (способностью поглощать влагу из воздуха) и легко слеживается. Поэтому технологический процесс ее получения включает специальные операции, улучшающие ее физические свойства.

Аммиачную селитру выпускают двух марок:

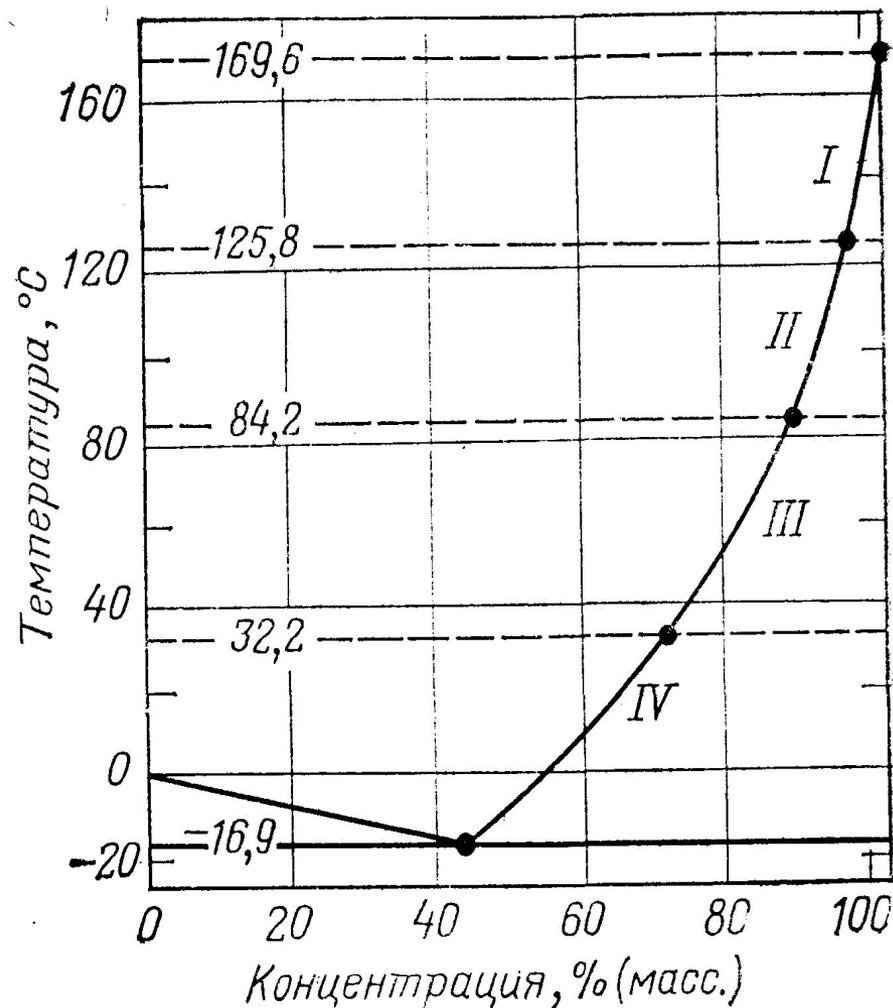
**А** – кристаллическая или чешуйчатая, применяют во взрывчатых смесях (аммонитах, аммониялах);

**Б** – гранулированная эффективное и наиболее распространенное азотное удобрение. Делится на три сорта: высший, первый, второй. На «ЗМУ КЧХК» производят только высший сорт.

Система  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  относится к системам с простой эвтектикой. Эвтектической точке соответствует концентрация 42,4 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и температура  $-16,9^\circ\text{C}$ .

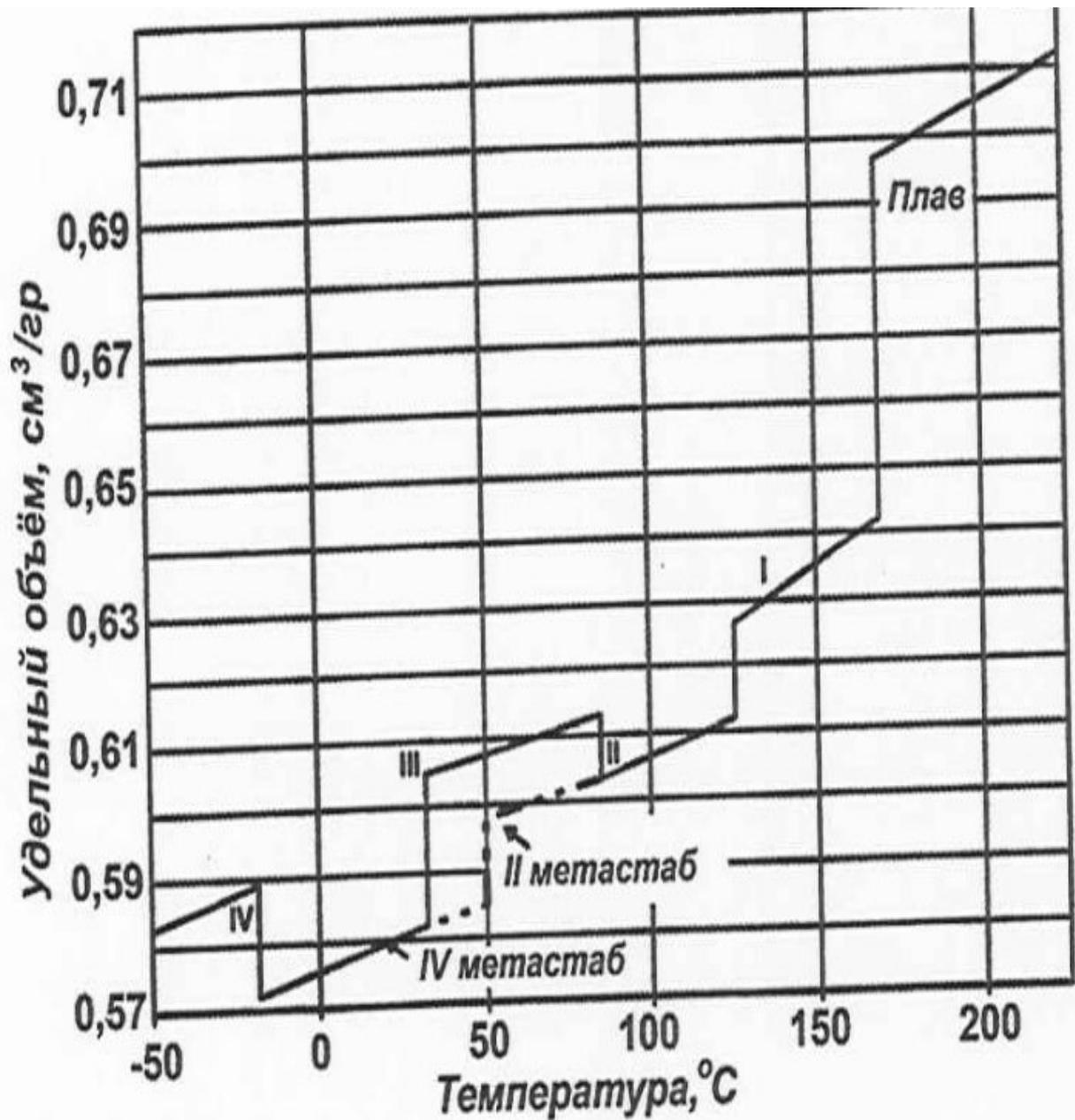
Левая ветвь диаграммы — линия ликвидуса воды отвечает условиям выделения льда в системе. Правая ветвь кривой ликвидуса — кривая растворимости  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в воде. Эта кривая имеет три точки перелома, соответствующего температурам модификационных переходов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  I = II ( $125,8^\circ\text{C}$ ), II = III ( $84,2^\circ\text{C}$ ) и III = IV ( $32,2^\circ\text{C}$ ).

Температура плавления (кристаллизации) безводной АС равна  $169,6^\circ\text{C}$ . Она понижается с увеличением влагосодержания соли.

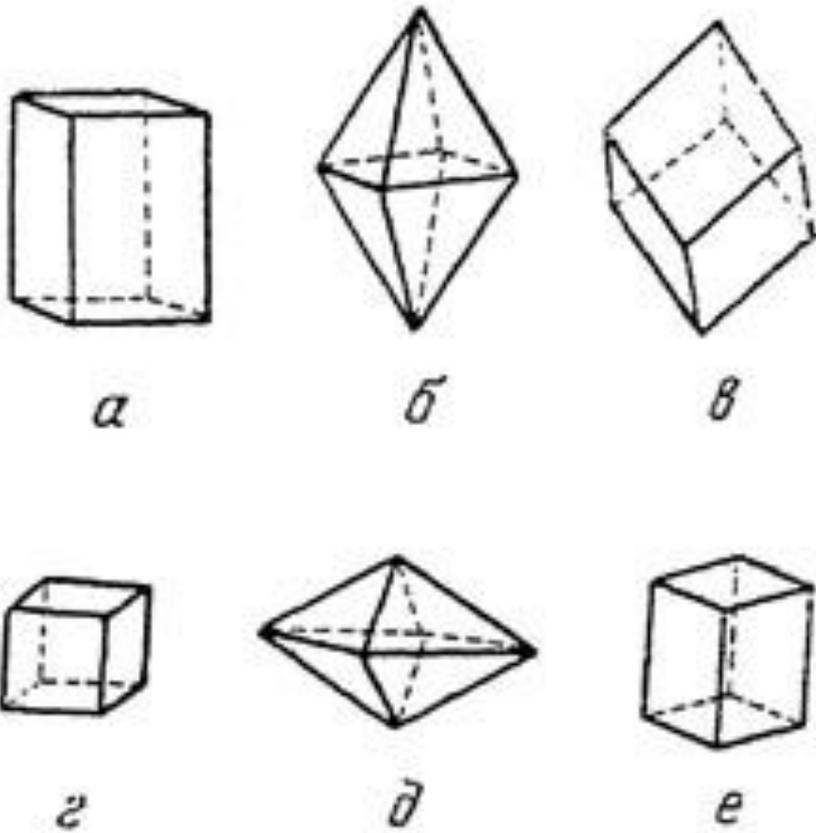


Аммиачная селитра в зависимости от температуры существует в пяти кристаллических модификациях, термодинамически устойчивых при атмосферном давлении. Каждая модификация существует лишь в определенной области температур, и *полиморфный переход* из одной модификации в другую сопровождается изменениями *кристаллической структуры, выделением (или поглощением) тепла, а также скачкообразным изменением удельного объема, теплоемкости, энтропии* и т. д. Эти переходы являются обратимыми — энантиотропными.

Преобразование	Температура, °С	Кристаллическая структура, модификация	Теплота превращения кДж/кг	Изменение объема, 10 <sup>-3</sup> см <sup>3</sup> /г	% изменения объема
Плав ↔ I	169,6-125,2	Кубическая, I	68,03	0,054	
I ↔ II	125,2-84,2	Тетрагональная, II	52,83	0,013	+2,1
II ↔ III	84,2-32,3	Ромбическая моноклинная, III	16,75	0,008	-1,3
III ↔ IV	32,3 до -16,9	Ромбическая, IV бипирамидальная	19,89	0,022	+3,6
IV ↔ V	ниже -16,9	Тетрагональная, V	5,9		-2,9



Температуры модификационных переходов АС изменяются при введении добавок неорганических солей, которые образуют твердые растворы или химические соединения, изменяя кристаллическую решетку АС. С повышением содержания воды температуры полиморфных переходов АС понижаются.



Кристаллы  
ромбической формы,  
устойчивые при  
температурах  
-16 до +32 °С,  
не слеживаются ,  
являются лучшей  
формой как удобрение.

Кристаллические формы аммиачной селитры.

Кубическая: г) плав – I

Ромбическая моноклинная: в) II – III

Ромбическая бипирамидальная : д) и е) (III – IV)

Тетрагональная (четырехгранные призмы или пирамиды): а) и б) (IV – V)

## Слеживаемость аммиачной селитры

Отрицательное свойство аммиачной селитры – слеживаемость, гранулы удобрения расплываются, теряют свою кристаллическую форму, при хранении теряют сыпучесть, превращаются в твердую монолитную массу.

Слеживаемость АС вызывают:

1. Повышенное содержание влаги в готовом продукте;
2. Неоднородность и механическая непрочность частиц;
3. Изменение кристаллических модификаций соли;
4. Гигроскопичность.

Для получения АС с улучшенными физическими свойствами, пригодной для бестарного хранения предусматривается:

- введение кальциево-магниево-сульфатно-фосфатной добавок;
- упаривание растворов АС до высококонцентрированного плава с концентрацией  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  не менее 99,8 %, что позволяет снизить влажность готового продукта до 0,3 %.
- гранулирование плава;
- охлаждение гранул в интервале температур не более +55 °С;
- кондиционирование воздуха, подаваемого на склад для хранения АС насыпью;
- Обработка гранул антислеживающей добавкой образующей

## *Гигроскопичность аммиачной селитры*

Гигроскопичность одна из причин слеживаемости АС. На открытом воздухе АС быстро становится влажной, расплывается. Гигроскопические точки АС при различных температурах имеют следующие значения:

T, °C	10	20	25	30	40	50
G, %	75,3	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Влажный и теплый климат неблагоприятен для хранения АС.

- ✓ Эффективно предотвращает увлажнение АС герметичная упаковка (полиэтиленовые или ламинированные бумажные мешки).
- ✓ Повышение температуры воздуха резко увеличивает скорость поглощения влаги аммиачной селитрой. Например, при 40 °C скорость поглощения в 2 раза больше чем при 23 °C.
- ✓ Гранулирование АС снижает скорость поглощения влаги из воздуха, так как гранулированная АС имеет меньшую поверхность, чем кристаллический продукт.
- ✓ Добавление в плав АС растворенных неорганических солей понижает гигроскопическую точку. Введение 1,2 % нитрата магния понижает гигроскопическую точку на 8 - 12 %, при 25 °C до 57,3 %, скорость поглощения влаги при этом увеличивается.

Аммиачная селитра хорошо растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах, жидком аммиаке, ацетоне.

Растворение в воде протекает с поглощением большого количества тепла, поэтому с повышением температуры растворимость АС значительно возрастает. Упаривание раствора АС при температуре выше температуры кристаллизации воду можно удалить практически полностью, а раствор превратится в расплавленную соль.

При растворении АС в равном по объему количестве воды (100 мл соли на 100 мл воды) температура раствора снижается на 25 °С, например с 15 до -10 °С. При повышении влажности и температуры воздуха объем АС увеличивается в 1,5 раза



## Термическое разложение аммиачной

### селитры

Аммиачная селитра – сильный окислитель, способный поддерживать горение. При нагревании ее в замкнутом пространстве, когда продукты терморазложения не могут свободно удаляться, селитра может при некоторых условиях взрываться (детонировать). Она может взрываться также под воздействием сильных ударов, например при инициировании взрывчатыми веществами. Термическое разложение АС в зависимости от температуры происходит по-разному:

Температура	Реакция:
110 °С и выше	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3 - 174,4 \text{ кДж/моль}$ (эндотермическая) 1
200 - 270 °С	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 36,8 \text{ кДж/моль}$ (слабо-экзотермическая) 2
выше 270 °С, детонация	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 118 \text{ кДж/моль}$ (экзотермическая) 3

По реакции (3) тепло взрыва должно бы составить 1,48 МДж/кг. Однако вследствие протекания побочных реакций, одна из которых эндотермическая реакция (1), фактическое тепло взрыва составляет 0,96 МДж/кг и по сравнению с теплом взрыва гексогена (5,45 МДж/кг) мало. Однако для крупнотоннажного продукта как АС учет его взрывчатых свойств (хотя и слабых) имеет значение для обеспечения безопасности.

Взрывоопасность АС возрастает в присутствии минеральных кислот, хлорид-ионов, ионов металлов (Cr, Cu), органических соединений и уменьшается при увеличении влажности соли. Если содержание воды в АС более 3 %, она не взрывается.

Для предотвращения самопроизвольного разложения в АС добавляют стабилизаторы (карбонаты кальция магния, карбамид), которые связывают аммиак, азотную кислоту или оксиды азота.

Огнеопасность АС обусловлена выделением при разложении кислорода, увеличивающего интенсивность пламени. Саморазложение и возгорание АС – автокаталитический процесс. Тушение пожаров производится водой.



## *Применение аммиачной селитры*

Аммиачную селитру марки Б используют под все культуры во всех земледельческих зонах, при основном внесении в грядки при посеве и в качестве подкормки. Используют это удобрение для подкормки озимых зерновых и пропашных культур.

Нитрат-ионы не поглощаются почвой, находятся в почвенном растворе, следовательно, легко вымываются водой. В качестве основного удобрения АС рекомендуют вносить весной при предпосевной обработке почвы. Вероятность потери азота за счет вымывания уменьшается при использовании удобрения в качестве подкормки в период максимального потребления растениями. Ионы аммония поглощаются почвой, меньше вымываются из нее. Растения нуждаются как в подвижной, но медленнее действующей нитратной форме азота, так и в менее подвижном, но быстро действующем аммонийном азоте.

Аммонийная селитра - физиологически кислое удобрение, способствует подкислению почвы. Известкование почв устраняет избыточную кислотность.

В горном деле, строительстве дорог и других сооружений применяются смеси АС марки А (аммониты) с различными видами углеводородных горючих материалов, других взрывчатых веществ

# ГОСТ 2-85 аммиачная селитра

## Показатели качества

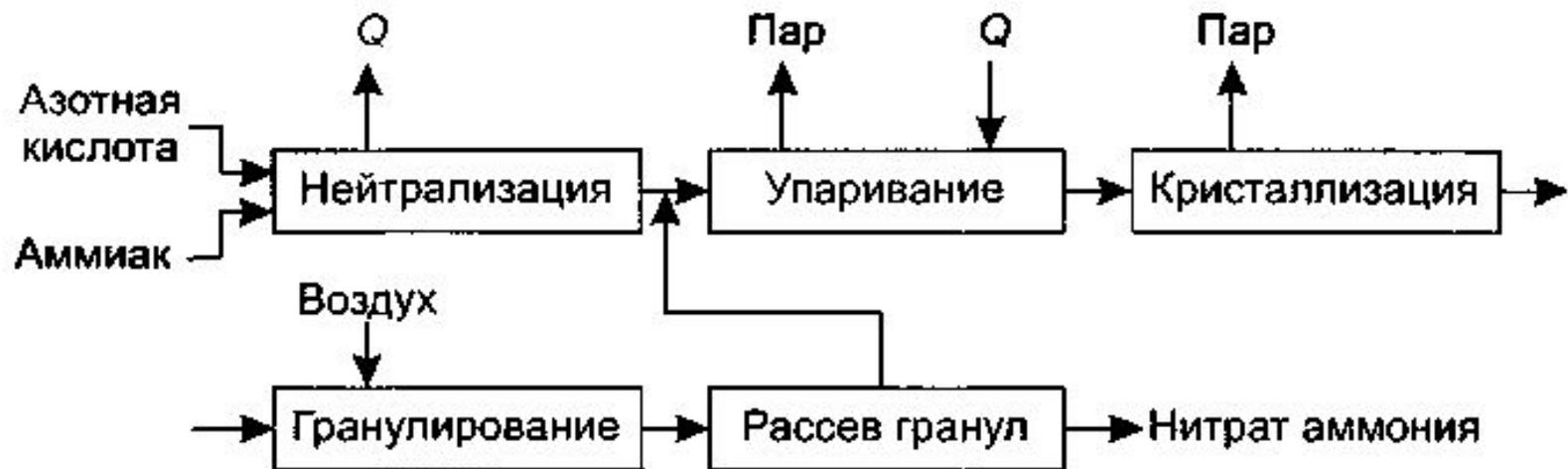


Показатель	Марка А	Марка Б		
		Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт
<b>Суммарная массовая доля нитратного и аммонийного азота в пересчете на:</b> - NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> в сухом веществе, %, не менее - На азот в сухом веществе, %, не менее	98 Не норм.	34,4	34,4	34,0
<b>Массовая доля воды, %, не более</b> -С сульфатной и сульфатно-фосфатной добавками - с добавками нитратов кальция и магния	0,2 0,3	0,2 0,3	0,2 0,3	0,3 0,3
<b>pH 10%-ного водного раствора, не менее</b> - С сульфатно-фосфатной добавкой	5,0 4,0	5,0 4,0	5,0 4,0	5,0 4,0
<b>Массовая доля веществ, нерастворимых в 10%-ном растворе азотной кислоты, % не более</b>	0,2	Не нормируется		
<b>Гранулометрический состав, %</b> - Массовая доля гранул 1-3 мм, не менее -Массовая доля гранул 1-4 мм, не менее В т.ч. гранул 2-4 мм, не менее -Массовая доля гранул менее 1 мм, не более -Массовая доля гранул более 6 мм, не более	93 Не норм. Не норм. 4 0,0	Не норм. 95 80 3 0,0	Не норм. 95 50 3 0,0	Не норм. 95 Не норм. 4 0,0
<b>Статическая прочность гранул, Н/гр (кг/гр), не менее</b> -С сульфатной и сульфатно-фосфатной добавкой -С добавкой нитратов кальция и магния	5 (0,5)	10 (1,0) 8 (0,8)	7 (0,7)	5 (0,5)
<b>Рассыпчатость, %</b>	100	100	100	100

## Производство аммиачной селитры на агрегате АС-72

Основные стадии производства:

- ❑ нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком (аппарат ИТН);
- ❑ упаривание образовавшегося раствора (комбинированный выпарной аппарат);
- ❑ гранулирование плава (грануляционная башня).



Принципиальная схема производства аммиачной селитры

# Принципиальная схема получения аммиачной селитры на агрегате АС-72

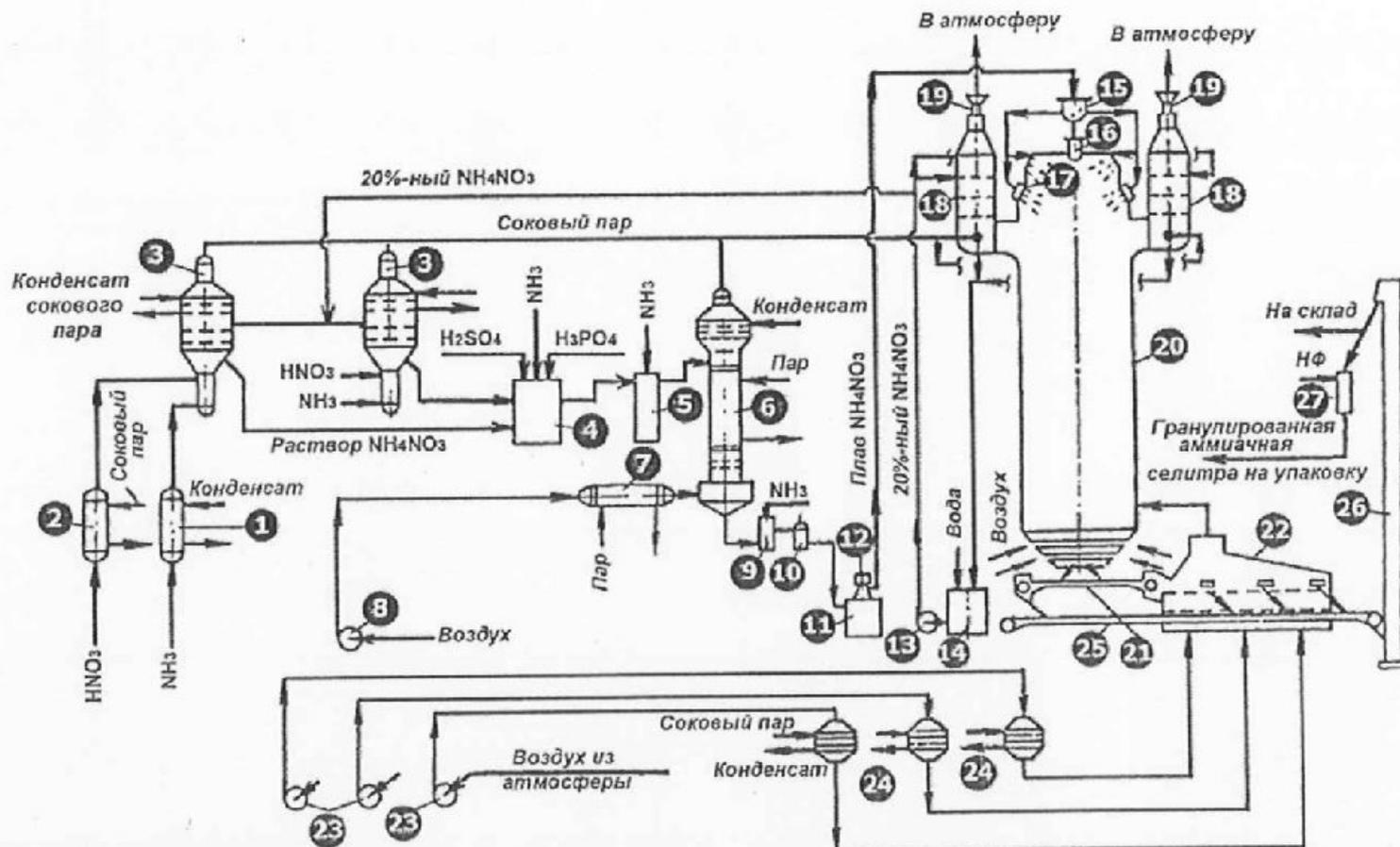


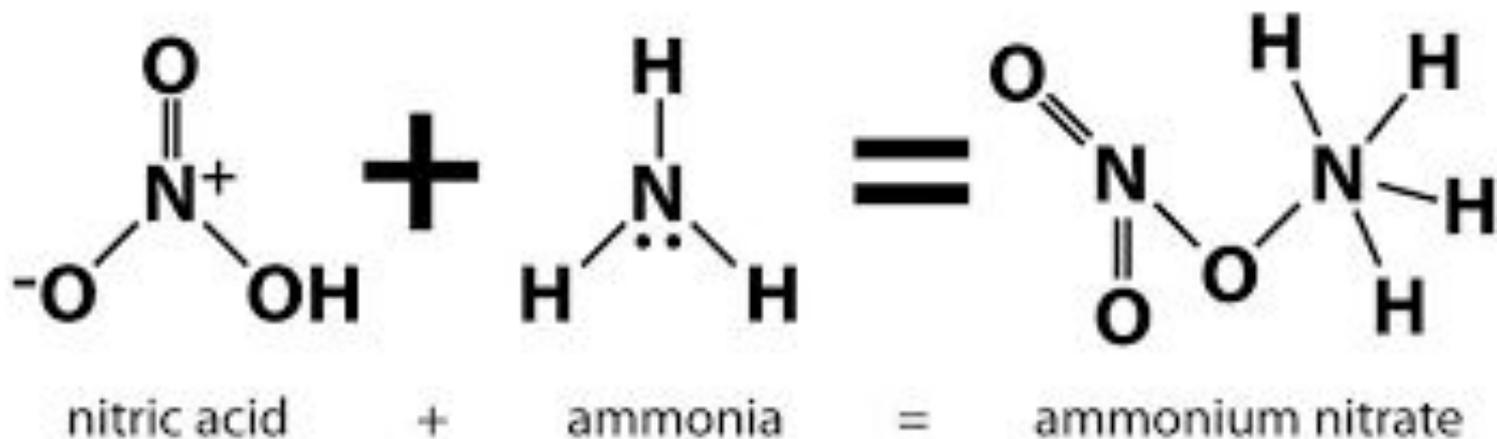
Рис. 4-46. Технологическая схема агрегата АС-72 [2,191] 1 – подогреватель газообразного аммиака, 2 – подогреватель азотной кислоты, 3 – аппарат ИТН, 4,5 – донейтрализаторы, 6 – комбинированный выпарной аппарат, 7,24 – подогреватели воздуха, 8 – нагнетатель воздуха, 9 – гидрозатвор-донейтрализатор, 10 – фильтр плава, 11 – бак плава аммиачной селитры, 12 – погружной насос, 13 – центробежный насос, 14 – бак раствора аммиачной селитры, 15 – напорный бак, 16,17 – грануляторы (акустический и монодисперсный), 18 – скруббер, 19,23 – вентиляторы, 20 – грануляционная башня, 21,25 – ленточные конвейеры, 22 – аппарат охлаждения аммиачной селитры в кипящем слое, 26 – элеваторы, 27 – аппарат обработки гранул ПАВ

## Исходное сырье

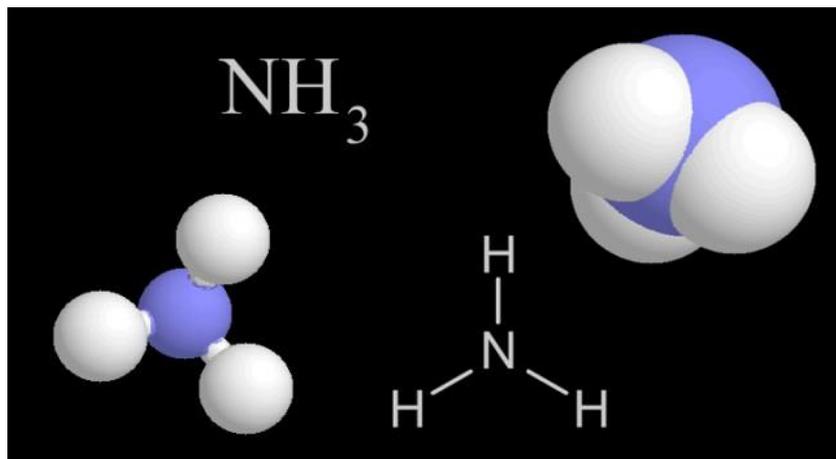
Исходным сырьем в производстве аммиачной селитры являются аммиак и азотная кислота.

Иногда применяются водные растворы, содержащие нитрат аммония и являющиеся побочным продуктом других производств – например, получаемые после конверсии  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в производстве нитроаммофоски методом азотно-кислотного разложения апатита.

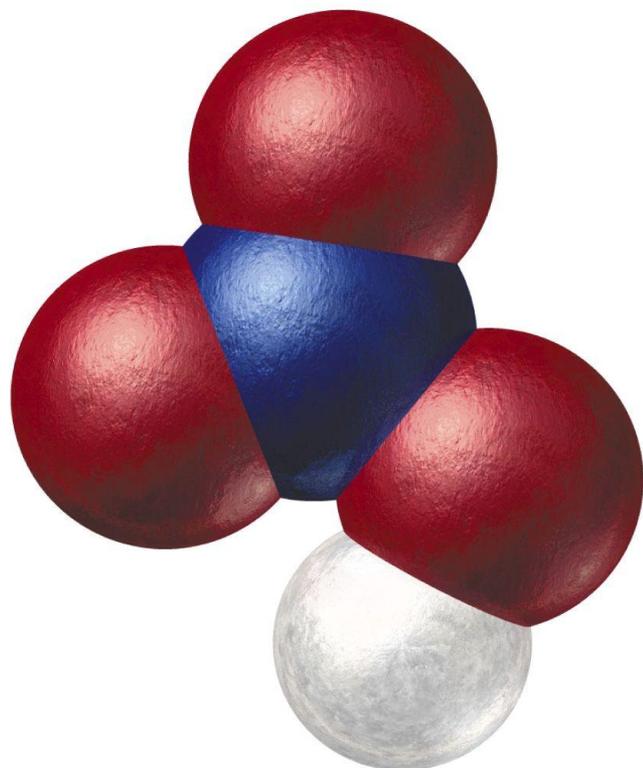
Используемое сырье не должно содержать сверхдопустимых пределов примесей хлоридов, масла, органических соединений и других веществ, усугубляющих опасность термического разложения и взрыва в технологическом процессе производства.



**Газообразный аммиак** с давлением не выше 0,5 МПа из заводской сети через регулирующий клапан после дросселирования до 0,15 – 0,25 МПа поступает в фильтр газообразного аммиака, где отделяется от масла с целью предотвращения попадания их в аппарат ИТН. Затем газообразный аммиак подогревается до температуры не ниже 180°С и не выше 195°С в подогревателе аммиака (поз.1), где в качестве теплоносителя используется паровой конденсат из расширителя пара. Подогретый газообразный аммиак по трубопроводам поступает в аппарат ИТН.

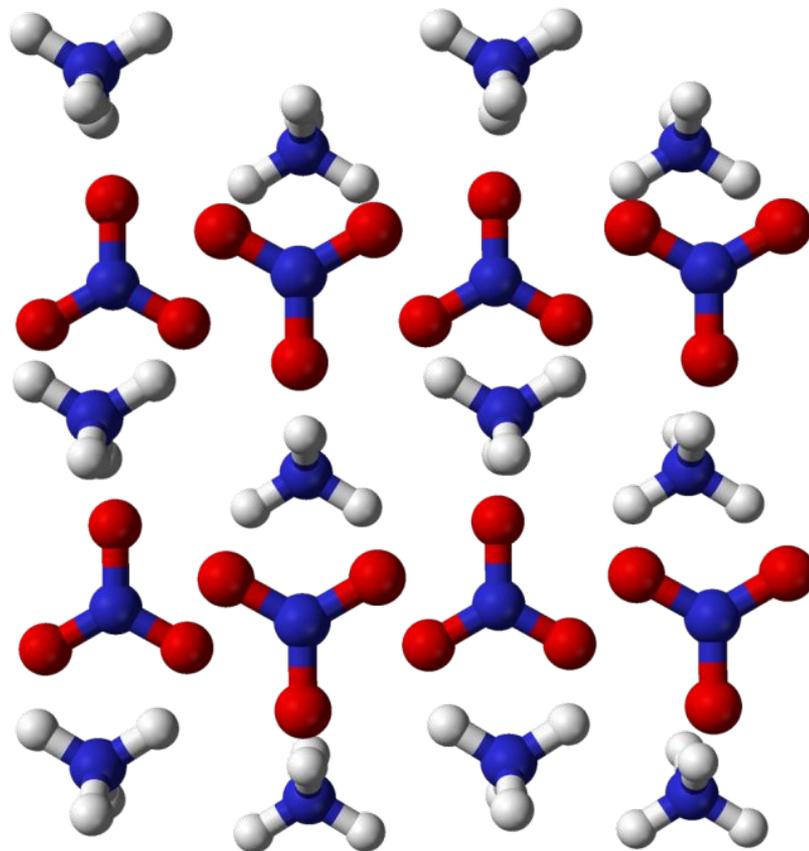


**Азотная кислота** концентрацией 55 – 60 % из цеха азотной кислоты поступает в подогреватель азотной кислоты (поз.2), где подогревается до 70 °С, но не более 100 °С. Далее азотная кислота по коллектору направляется в аппарат ИТН. Количество азотной кислоты поступающей в аппарат ИТН регулируется автоматически системой рН-метра в зависимости от количества газообразного аммиака, поступающего в аппарат ИТН с коррекцией по кислотности.

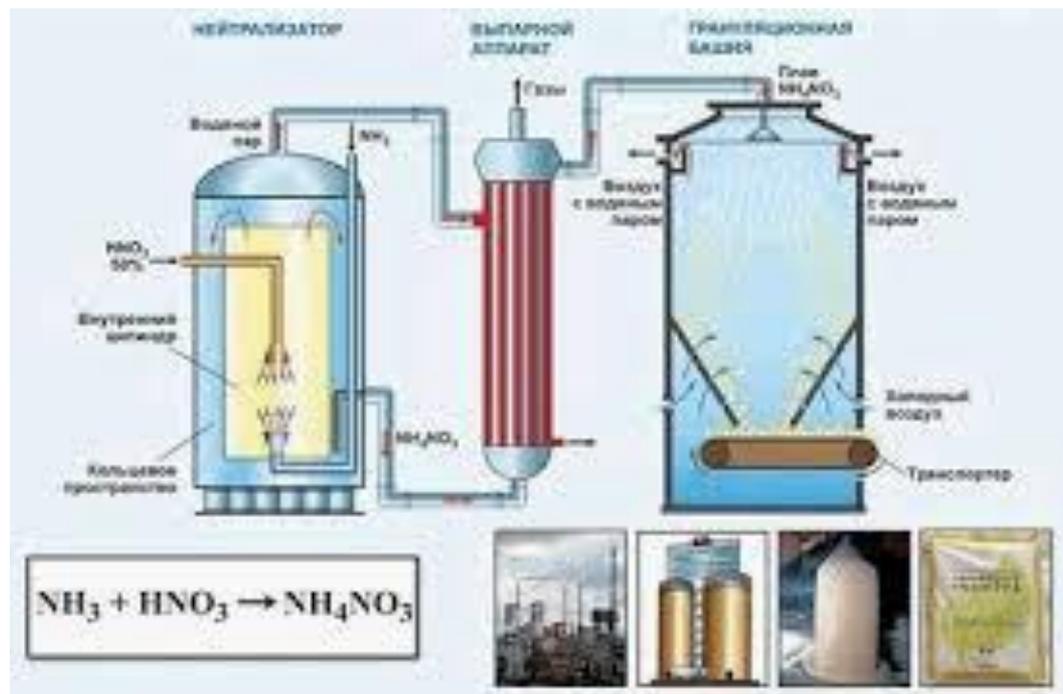
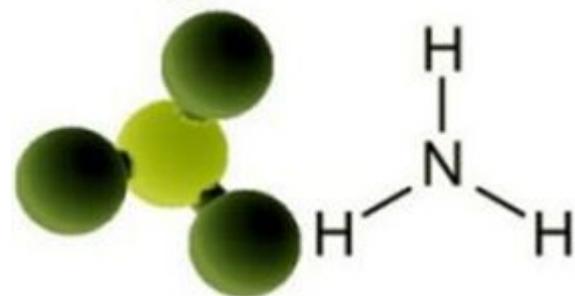


# Литература

1. В.М. Олевский. Технология аммиачной селитры. М. Химия, 1978 г.
2. М.Е.Иванов, В.М. Олевский. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности. М. Химия, 1990 г.
3. М.Е. Позин . Технология минеральных солей, часть 1 и 2. Л., Химия, 1974 г.
4. Клевке В.А., Поляков Н.Н., Арсеньева А.З. Технология азотных удобрений. М. Химия, 1978.
5. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М. Химия, 1977.



NH<sub>3</sub> ammonia



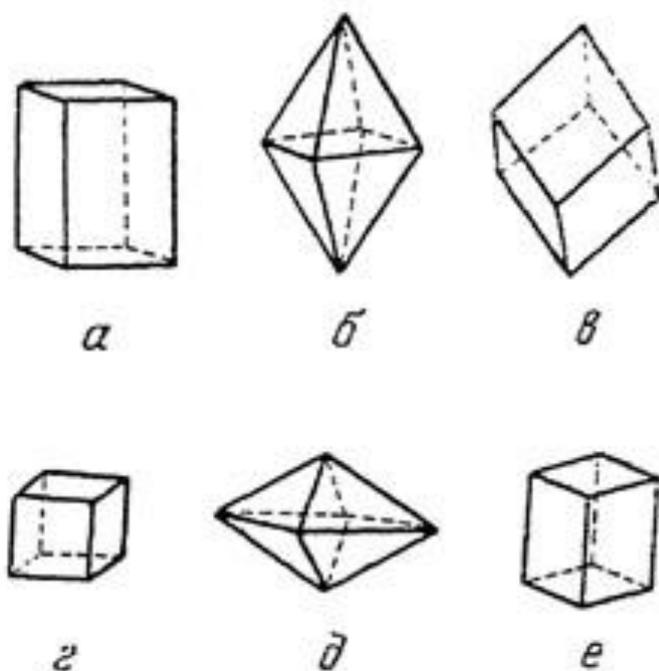
**1. Физико-химические свойства.** Аммиачная селитра, или нитрат аммония,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  представляет собой в химически чистом виде бесцветные кристаллы. Технический продукт нередко имеет желтоватый или розоватый оттенок в результате окрашивания селитры следами солей железа. Удельный вес, зависящий от структуры кристаллов, 1,64—1,79. Удельная теплоемкость при 0—31° С 0,407 кал/г, при 31—82,5° С 0,455 кал/г.

Аммиачная селитра полиморфна и существует в пяти кристаллических формах: тетрагональной, ромбической (две различные формы), ромбоэдрической и кубической.

Кристаллы тетрагональной формы представляют собой четырехгранные призмы или пирамиды, изображенные на фиг. 11, а и 11, б, и существуют лишь при очень низких температурах, а именно — ниже  $-16^\circ\text{C}$ .

Между  $-16$  и  $-18^\circ$  они переходят в ромбические (игольчатые) кристаллы (д и е) с удельным весом 1,725. Эта форма кристаллов устойчива до температуры  $+32,1^\circ\text{C}$ ; она характеризуется отсутствием спекания кристаллов<sup>4</sup> и наиболее удобна для применения. При температуре выше  $32,1^\circ\text{C}$  ромбические кристаллы увеличиваются в объеме на 3% с поглощением тепла в количестве 5 кал на 1 г соли и распадаются при этом

в мелкокристаллический порошок другой, также ромбической, формы с удельным весом 1,66. Во влажной атмосфере этот порошок быстро твердеет, подобно цементу. При  $+84,2^\circ\text{C}$  он превращается в кристаллы ромбоэдрической модификации с удельным весом 1,69. Эти кристаллы имеют грани формы ромбов и трехгранные углы (фиг. 11, в). Процесс их образования протекает с сокращением объема и выделением тепла в количестве 5,3 кал на 1 г вещества. При  $125,2^\circ\text{C}$  кристаллы



Фиг. 11. Кристаллические формы аммиачной селитры