ЛЕКЦИЯ 16

Дисциплина: «Технология неорганических веществ. Каталитические процессы»

ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА АММОНИЯ

Свойства нитрата аммония

Нитрат аммония NH4NO3 (техническое название – аммиачная или аммонийная селитра) предтавляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 169,6°С.

Он содержит 35% азота в аммонийной и нитратной формах и является безбалластным азотным удобрением. Твердый нитрат аммония в области температур от 169,6 °С до –50 °С существует в виде пяти полиморфных модификаций, различающихся кристаллической структурой, плотностью кристаллов и объемом кристаллической решетки.

Кристаллографические характеристики модификаций нитрата аммония

Модификация	Температурная область существования, °С	Вид симметрии	Элементарный объем кристаллической решетки, $Å^3$
I	169,6–125,2	Кубическая	85,2
II	125,2–84,2	Тетрагональная	163,7
III	84,2–32,3	Ромбическая	313,7
IV	32,3–(–17)	Бипирамидальная	155,4
V	(–17)–(–50)	Тетрагональная	633,8

Влияние температуры на растворимость NH_4NO_3

Температура, °С	0	20	40	60	80	100	120	140	160	169,6
Концентрация NH_4NO_3, %	54,3	65,5	74,1	80,8	86,3	91,1	95,0	97,9	99,2	100,0

Зависимость гигроскопичности аммонийной селитры от температуры

Температура, °С	10	20	30	40	50
Гигроскопическая точка, %	75,3	66,9	59,4	52,5	48,4

Отрицательными свойствами аммонийной селитры являются низкая термическая устойчивость, пожаро- и взрывоопасность. При нагревании выше 110 °С аммонийная селитра медленно разлагается на аммиак и азотную кислоту по реакции

$$NH_4NO_3 = NH_3 + HNO_3 + 144{,}9 \text{ кДж.}$$

При 165°С потеря массы селитры не превышает 6 %/сут. При этом аммиак удаляется в газовую фазу, а азотная кислота накапливается в твердой и жидкой фазе и разлагается с выделением NO_2, который вступает во взаимодействие с NH_4NO_3 по реакции

$$NH_4NO_3 + 2NO_2 = N_2 + 2HNO_3 + H_2O + 232 \text{ кДж.}$$

Эта реакция сильно экзотермична и приводит к образованию новых порций азотной кислоты и к разогреву массы. Таким образом, азотная кислота является катализатором разложения NH_4NO_3, поэтому нельзя допускать ее накопления в массе селитры. При нагревании селитры до температуры 200–270°С протекает слабоэкзотермическая реакция

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O + 36{,}8 \text{ кДж.}$$

При резком повышении температуры, а также под воздействием детонаторов происходит взрывное разложение селитры по уравнению

$$NH_4NO_3 = N_2 + 0{,}5O_2 + 2H_2O + 118 \text{ кДж.}$$

Таким образом, аммонийная селитра является слабым взрывчатым веществом и на ее основе производят взрывчатые вещества – аммониты и аммонолы, представляющие собой смеси селитры с органическими веществами или с порошкообразным алюминием.

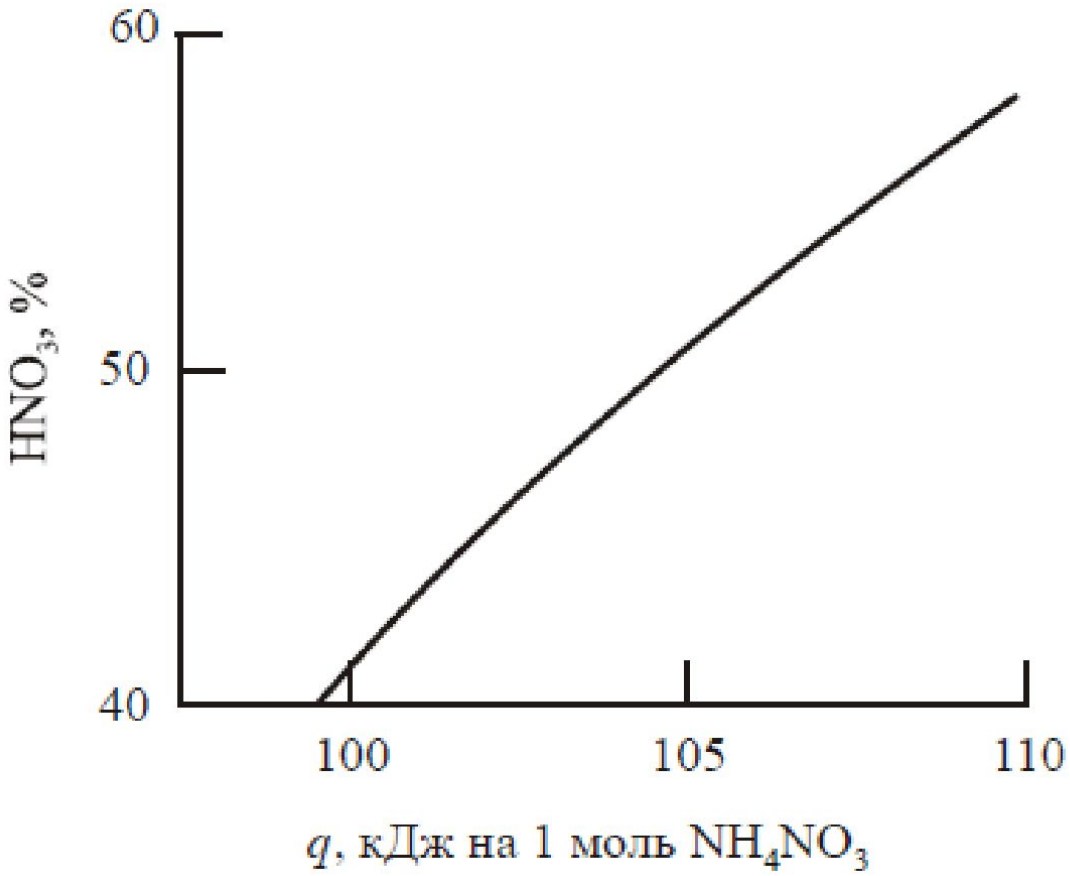
Технические характеристики	Марка А	Марка Б		
		Высший	I сорт	II сорт
Внешний вид	Гранулированный продукт без посторонних механических примесей			
Суммарная массовая доля нитритного и аммонийного азота в пересчёте:				
• на NH4NO3 в сухом веществе, % не менее	98	не нормируется		
• на азот в сухом веществе, %, не менее	не норм.	34,4	34,4	34
Массовая доля воды, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3
pH 10%-ного водного раствора, не менее	5,0	5,0	5,0	5,0
Массовая доля веществ, нерастворимых в 10%-ном растворе азотной кислоты, %, не более	0,2	не нормируется		
Гранулометрический состав				
Массовая доля гранул				
• от 1 до 3 мм, %, не менее	93	не нормируется		
• от 1 до 4 мм, %, не менее	не норм.	95	95	95
• от 2 до 4 мм, %, не менее	не норм.	80	50.	не норм
• менее 1 мм, %	4	3	3	4
• более 6 мм, %	0,0	0,0	0,0	0,0
Статистическая прочность гранул н/гранулу (кг/гранулу), не менее	5/0,5	8/0,8	7/0,7	5/0,5
Рассыпчатость, %, не менее	100	100	100	100
Кондиционирующая добавка	нитрат магния			

Способы получения нитрата аммония

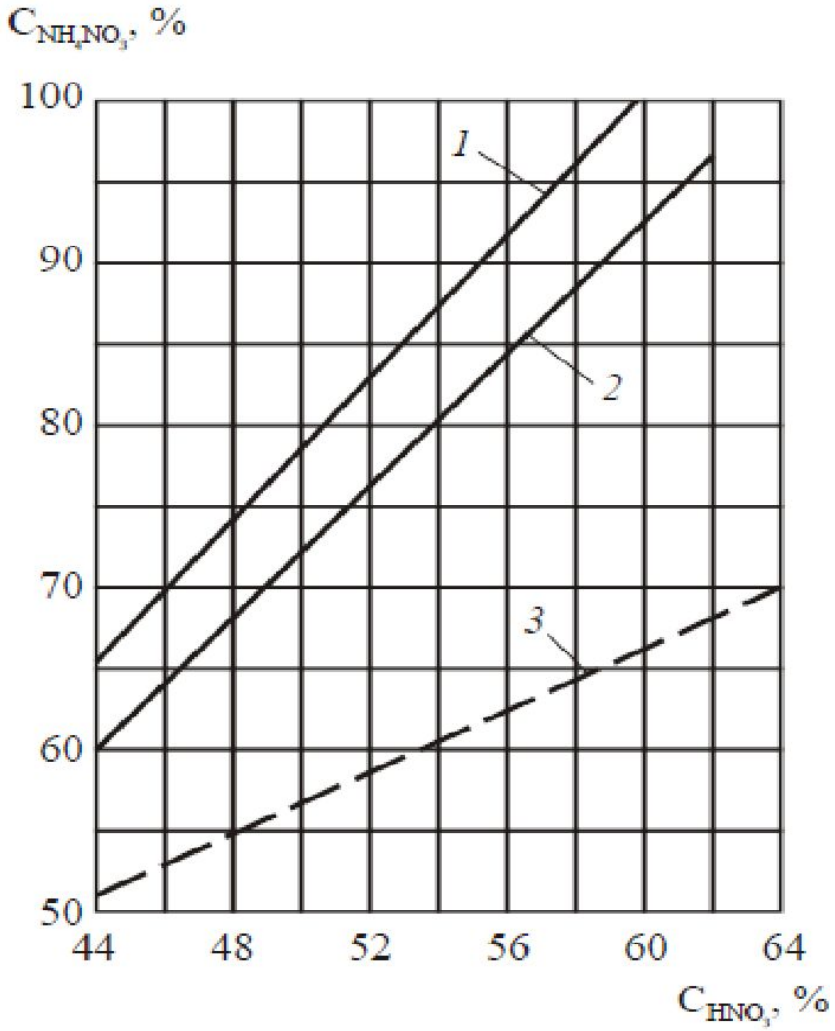
Основным способом получения нитрата аммония является нейтрализация азотной кислоты аммиаком по реакции

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 + 144{,}9 \text{ кДж.}$$

Сырьем для получения аммонийной селитры является азотнаякислота 47–60%-ной концентрации и аммиак или аммиаксодержащие газы. В результате нейтрализации образуются водные растворы нитрата аммония, которые для получения твердого продукта подвергаются выпарке.



Зависимость теплоты нейтрализации от концентрации азотной кислоты



Зависимость концентрации растворов NH4NO3 от концентрации азотной кислоты и температуры

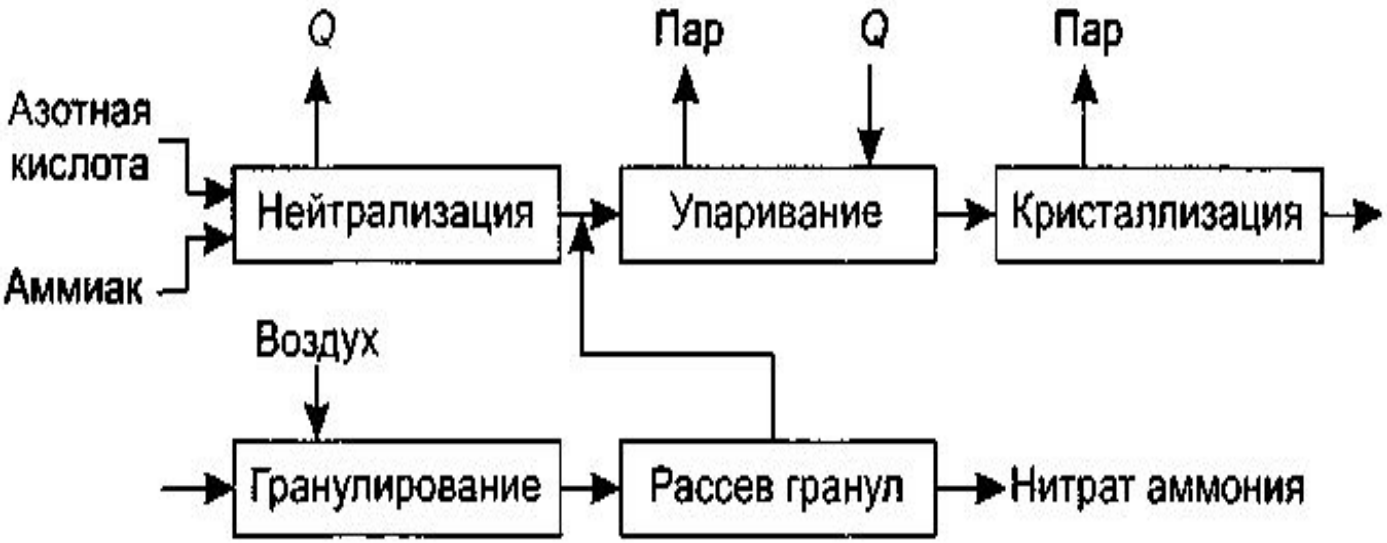
1 –70°C; 2 – 20°C; 3 – без использования теплоты реакции

Технология производства аммиачной селитры

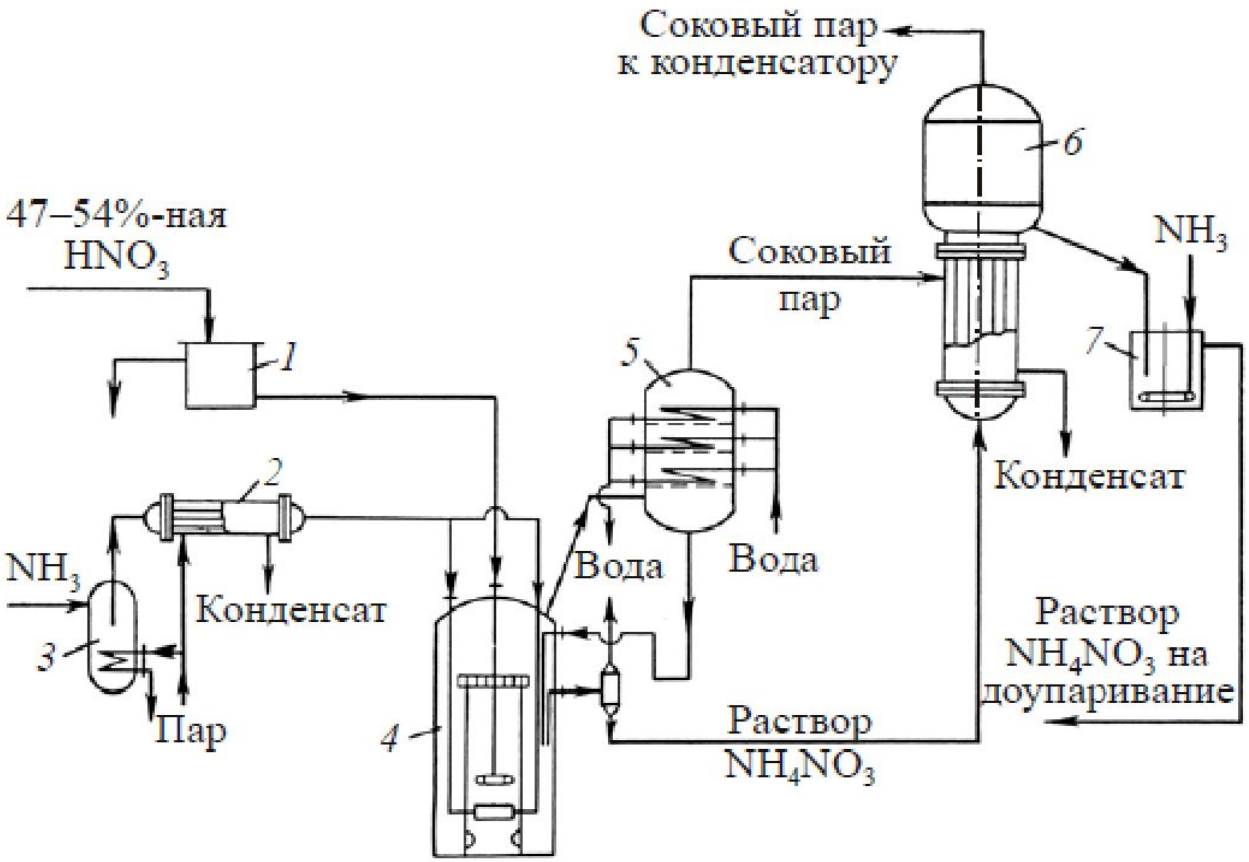
- Возможны следующие принципиально различные схемы получения аммиачной селитры с использованием тепла нейтрализации:
  - установки, работающие при атмосферном давлении (избыточное давление сокового пара 0,015 - 0,02 МПа);
  - установки с вакуум-испарителем;
  - установки, работающие под давлением, с однократным использованием тепла сокового пара;
  - установки, работающие под давлением, с двукратным использованием тепла сокового пара (получение концентрированного плава).

- Получение аммиачной селитры по этому методу состоит из следующих основных стадий:
  1. получение раствора аммиачной селитры нейтрализацией азотной кислоты аммиаком;
  2. выпаривание раствора аммиачной селитры до состояния плава;
  3. кристаллизация соли из плава;
  4. сушка и охлаждение соли;
  5. упаковка.

Принципиальная схема производства нитрата аммония

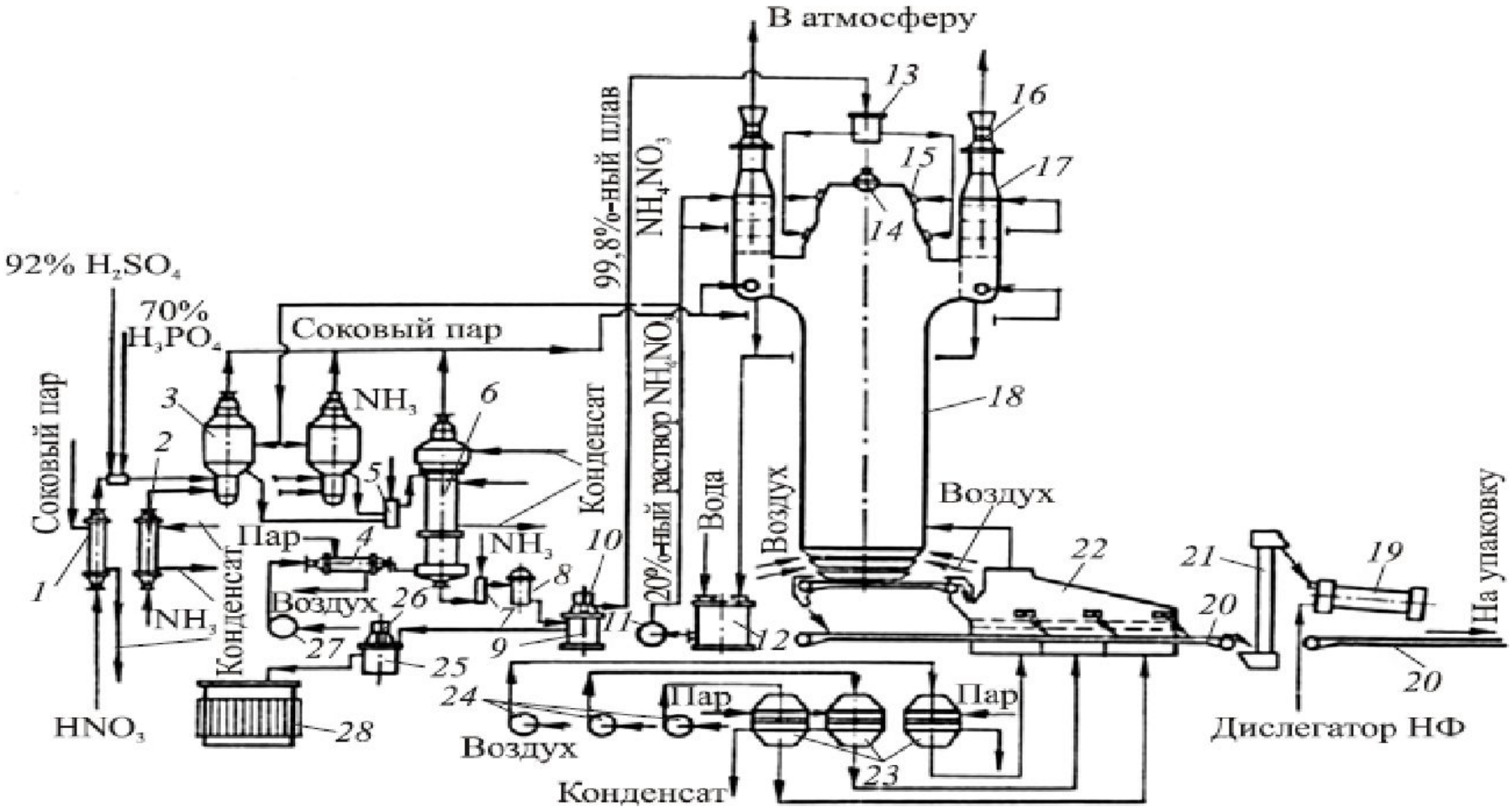


Технологическая схема нейтрализации азотной кислоты с двукратным использованием теплоты нейтрализации



1 – напорный бак азотной кислоты; 2 – подогреватель аммиака; 3 – сепаратор; 4 – аппарат ИТН; 5 – промыватель сокового пара; 6 – вакуум-выпарной аппарат; 7 – донейтрализатор

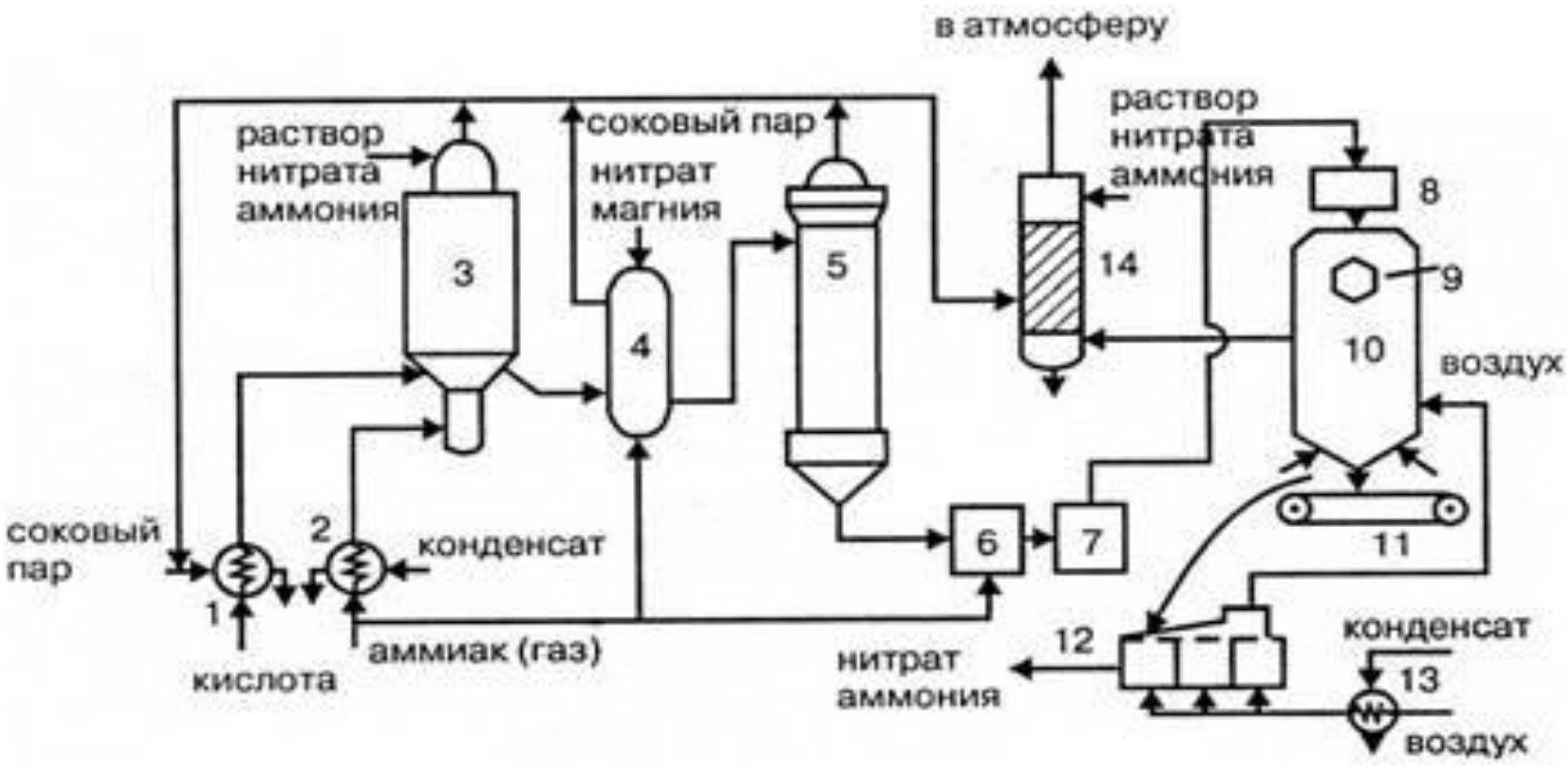
Агрегат по производству аммиачной селитры АС-72



1 – подогреватель азотной кислоты; 2 – подогреватель аммиака; 3 – аппарат ИТН; 4 – подогреватель воздуха; 5, 7 – донейтрализатор; 6 – комбинированный выпарной аппарат; 8 – фильтр плава; 9 – бак плава; 10 – погружной насос; 11 – насос; 12 – сборник раствора NH4NO3; 13 – напорный бак плава; 14, 15 – грануляторы; 16 – хвостовой вентилятор; 17 – промывные скрубберы; 18 – грануляционная башня; 19 – кондиционер гранул;20 – транспортер; 21 – элеватор; 22 – охладитель гранул; 23 – подогреватели воздуха; 24 – вентиляторы; 25 – дренажный сборник плава; 26 – насос; 27 – воздуходувка; 28 – буферная емкость

Модернизированный агрегат по производству аммиачной селитрАгрегат АС-72М

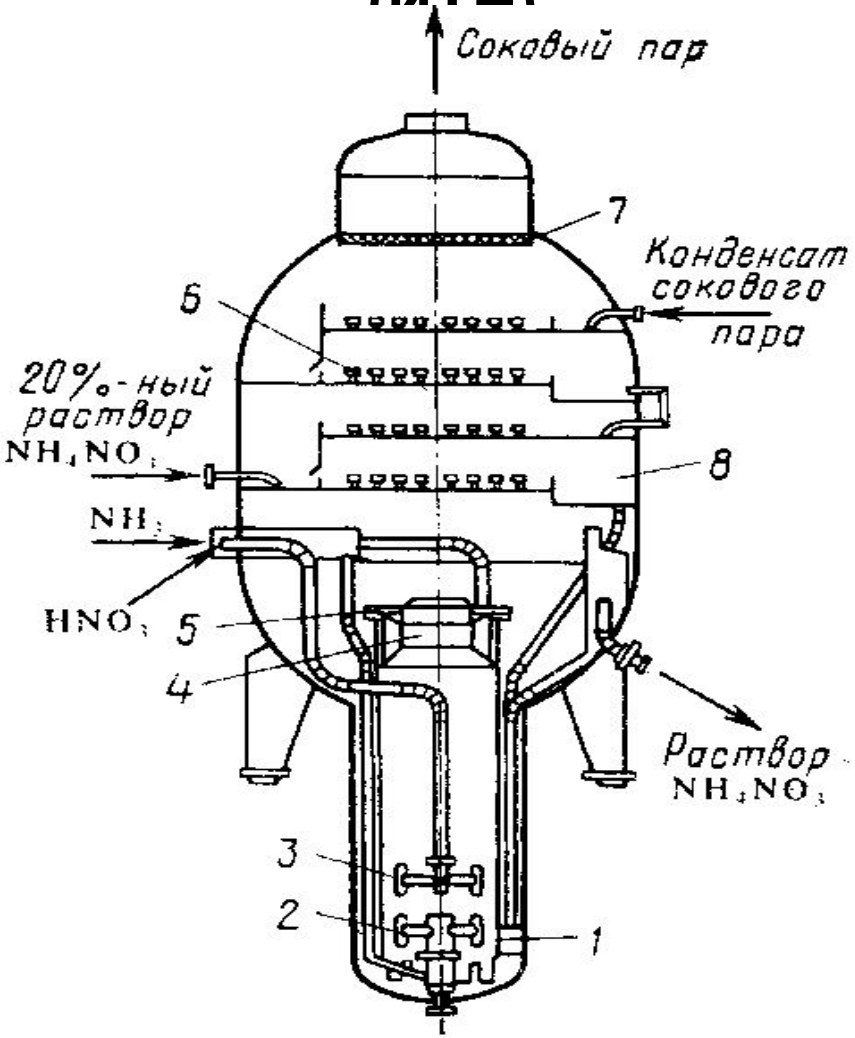
- Основные отличия модернизированного агрегата заключаются в следующем:
  - для кондиционирования применена магнезиальная добавка, что исключило потребление серной и фосфорной кислот, а также необходимость обработки гранул ПАВ;
  - установлен скруббер-нейтрализатор 8 для улавливания, не прореагировавшего аммиака в донейтрализаторах 4 и 5;
  - установлен скруббер 7 с фильтрующей насадкой для промывки паровоздушной смеси из выпарного аппарата;
  - промывной скруббер 18 грануляционной башни оснащен элементами для фильтрующей очистки выхлопных газов;
  - в схеме КИПиА усовершенствованы блокировки, обеспечивающие защиту процесса от повышений температуры в аппаратах ИТН, выпарном аппарате, баках и насосах для перекачивания плава селитры за счет дублирования приборов измерения температур и измерения pH растворов и плава.



Технологическая схема производства АС-72М

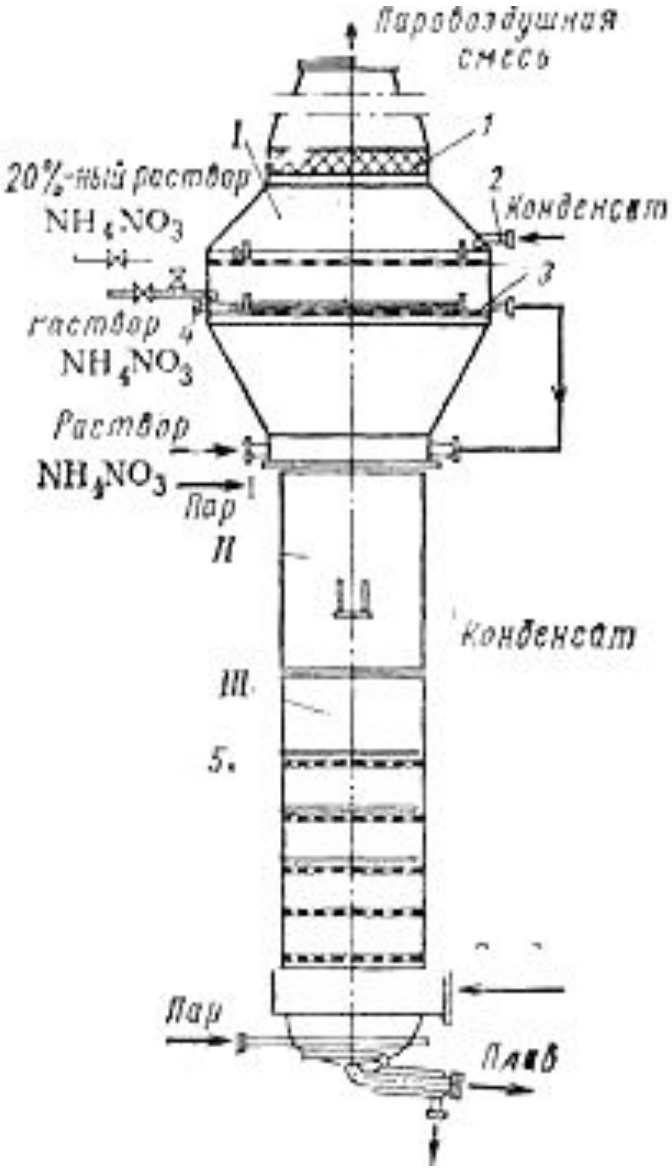
1 - подогреватель аммиака; 2 - подогреватель кислоты; 3 - аппарат ИТН; 4 - донейтрализатор; 1 - выпарной аппарат; 6 - гидрозатвор-донейтрализатор; 7 - сборник плава; 8 - напорный бак; 9 - виброакустический гранулятор; 10 - грануляционная башня; 11 - транспортер; 12 - охладитель гранул; 13 - подогреватель воздуха; 14 - промывной скруббер

Аппарат с использованием теплоты нейтрализации (АТН)



1 – реакционный стакан; 2 – барботер аммиака; 3 - барботер азотной кислоты; 4 – диффузор; 5 – завихритель; 6 – колпачковая тарелка; 7 – брызгоотбойник; 8 - промыватель

Комбинированный выпарной аппарат



I -- очистная часть; II -- трубчатая часть; III -- концентрационная часть; 1 -- сетчатый отбойник; 2 -- штуцер для ввода конденсата; 3 -- очистные переточные тарелки; 4, 5 -- змеевики; 6 -- провальные барботажные тарелки