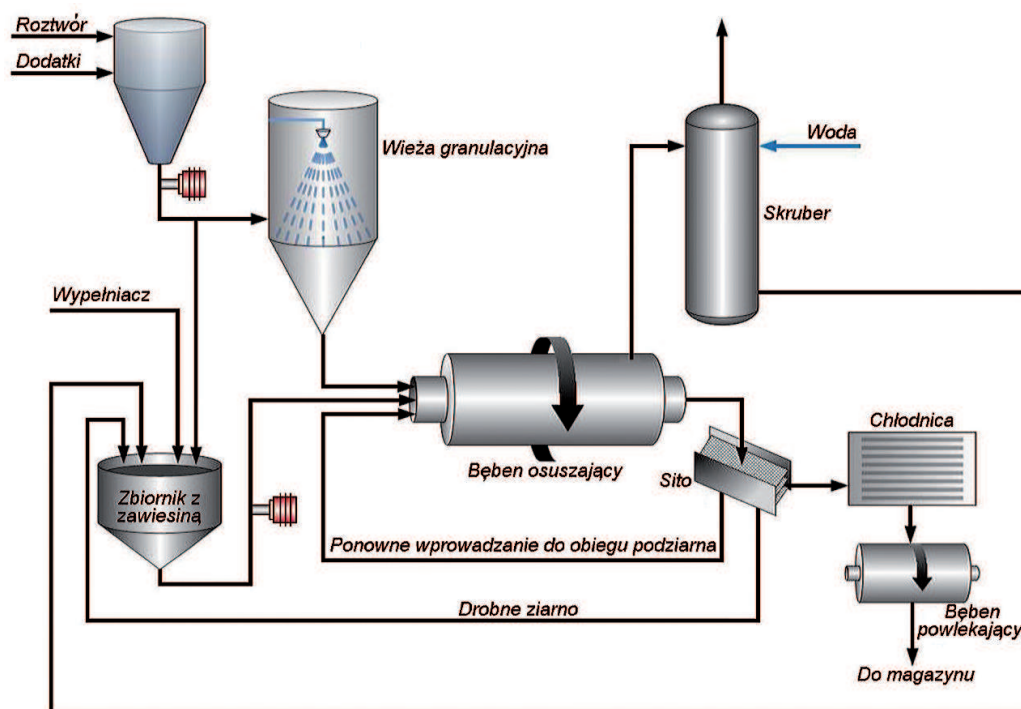


PRODUKCJA AZOTANU(V) AMONU

1. Wprowadzenie

Celem niniejszego opracowania jest zapoznanie się z jednym z głównych nawozów sztucznych jakim jest azotan(V) amonu.

W niniejszej pracy przedstawione zostaną podstawowe parametry fizykochemiczne azotanu(V) amonu), jak również metody produkcji tego nawozu (Rys. 1), które stosowane są na świecie i w Polsce.



Rys. 1. Uproszczony schemat produkcji azotanu(V) amonu [1].

¹ Magiistrant w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS (2009).

2. Właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu (AA) powstaje w procesie neutralizacji kwasu azotowego(V) amoniakiem:

$$\text{NH}_3(\text{gaz}) + \text{HNO}_3(\text{roztwór ok. 50\%}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \quad \Delta H = -27 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

Azotan(V) amonu nie występuje w przyrodzie. Po raz pierwszy został on otrzymany w 1659 r. przez niemieckiego alchemika J. R. Glaubera, który nazwał go „*nitrum flammans*” z powodu zabarwienia płomienia w odróżnieniu od KNO_3 . AA jest ciałem stałym, krystalicznym, łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Stały NH_4NO_3 jest higroskopijny (przyjmuje H_2O z powietrza). Sól ta zawiera 35% azotu związanego (połowa w postaci azotu amoniakalnego, połowa w postaci azotu azotanowego(III)) [2-5].

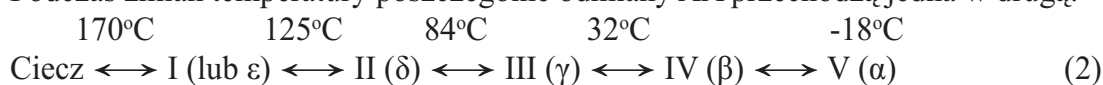
2.1. Odmiany krystalograficzne azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu pod normalnym ciśnieniem występuje w 5 odmianach krystalograficznych (Tabela 1):

Tabela 1. Odmiany krystalograficzne azotanu(V) amonu [2,3].

Odmiana	I lub ϵ	II lub δ	III lub γ	IV lub β	V lub α
Sieć krystalograficzna	regularna (sześcián)	Trygonalna	Rombowa	Rombowa	tetragonalna
Zakres występowania w temp. [°C]	169,5 - 125	125 - 83	83 - 32	32 - (-18)	poniżej (-18)

Podczas zmian temperatury poszczególne odmiany AA przechodzą jedna w drugą:



Stwierdzono iż w większości przypadków występuje zjawisko „opóźniania” podczas przejść, czyli w pewnych temperaturach mogą występować dwie odmiany. Efekt opóźniania nasila się podczas silnego ochładzania lub podgrzewania. Azotan(V) amonu należy do substancji trudnych do przeprowadzenia w jedną odmianę krystalograficzną.

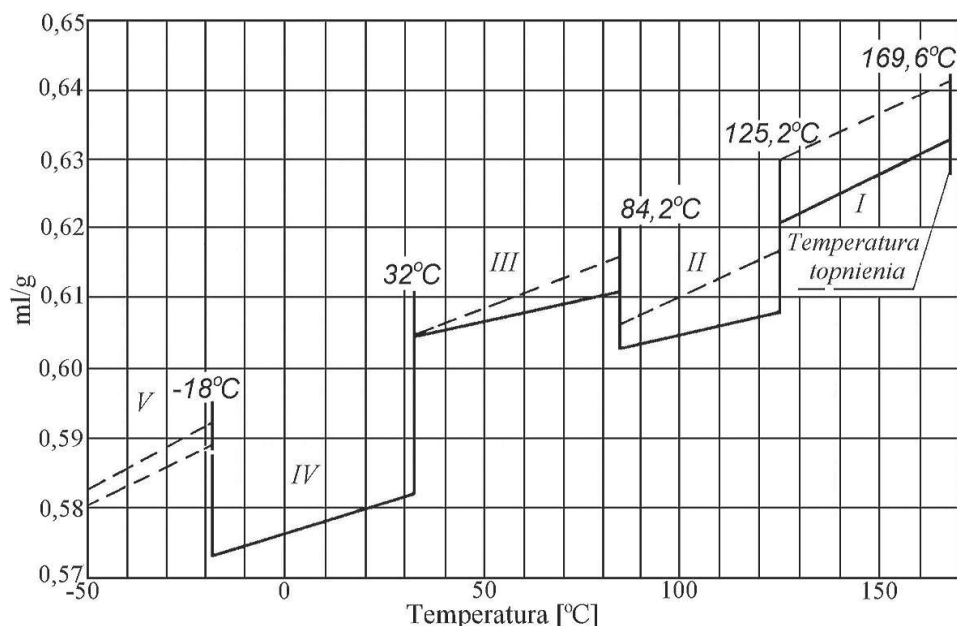
Przy przejściu jednej postaci azotanu(V) amonu w drugą towarzyszą efekty cieplne (Tabela 2) oraz znaczne zmiany objętości (Rys. 2), co wiąże się ze zmianą jego gęstości. Fakt ten niewątpliwie ma duże znaczenie w przemyśle technicznego oraz nawozowego azotanu(V) amonu (zbrylanie się produktu suchego) [2,3].

Tabela 2. Zmiany własności azotanu(V) amonu w zależności od temperatury [2,3].

Postać krystalograficzna	Temperatura °C	Zmiana objętości cm^3/g	Efekt cieplny kcal/g
I → II	125,2	-0,013	+11,9
II → III	84,2	+0,008	+5,3
III → IV	32,1	-0,002	+5,0
IV → V	-18	+0,016	+1,6

2.2. Rozpuszczalność azotanu(V) amonu w wodzie

Azotan(V) amonu jest łatwo rozpuszczalny w wodzie (Tabela 3). Rozpuszczalność jego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, rozpuszczaniu towarzyszy efekt endotermiczny (ochładzanie roztworu) [2,3].



Rys. 2. Zmiany objętości poszczególnych odmian krystalograficznych AA [2,6].

Tabela 3. Rozpuszczalność NH_4NO_3 w wodzie w różnych temperaturach, pod ciśnieniem atmosferycznym [2].

Temperatura °C	Rozpuszczalność NH_4NO_3	
	kg/kg H_2O	g/100 g roztworu
0	1,198	54,49
20	1,872	65,18
40	2,802	73,70
60	4,107	80,42
80	6,183	86,08
100	9,942	90,86
120	18,880	94,97
140	40,500	97,59
160	143,300	99,33

2.3. Higroskopijność i zbrylanie azotanu(V) amonu

Higroskopijność

Duże powinowactwo AA do wody utrudnia jego stosowanie do celów technicznych i nawozowych. Higroskopijność AA wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Podczas magazynowania produktu w klimacie ciepłym i wilgotnym występują trudności, które należy usuwać przez klimatyzowanie składów.

Higroskopijność azotanu(V) amonu można obniżyć do pewnego stopnia przez zastosowanie dodatków, takich jak: mączki kostnej, fosforytów, produktów podestylacyjnych węgla oraz ropy. Dodatki niektórych soli łatwo rozpuszczalnych w wodzie znacznie zwiększa higroskopijność produktu. Zmniejszenie powinowactwa AA do wody uzyskujemy przez dodatek siarczanu(VI) amonu; otrzymana sól podwójna $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ tzw. Saletra Montana, jest mniej higroskopijna [2,3].

Zbrylanie

Podczas magazynowania AA po pewnym czasie staje się twardym, zbrylonym produktem o postaci monolitycznej, który trudno jest następnie rozdrobnić. Z faktu tego wynikają trud-

ności podczas jego przeróbki do celów technicznych i nawozowych (koszty rozdrabniania produktu zbrylonego).

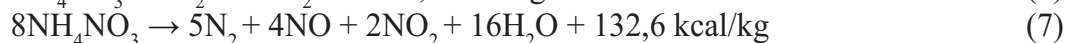
Zbrylanie jest spowodowane naciskiem górnych warstw na dolne opakowanego produktu oraz zmianami fizykochemicznymi, które zachodzą wewnątrz soli, tzn.: przechodzeniu jednej odmiany krystalograficznej w drugą. Przejściu takiemu sprzyjają wahania temperatury otoczenia oraz zawarte w produkcie nieznaczne ilości wody.

Zbrylanie AA można ograniczyć do pewnego stopnia przez pokrywanie granulek warstwą ochronną, np. kaolinem, ziemią krzemkową, mączką kostną, parafiną itp. Zalecane jest również stosowanie metod granulacyjnych, podczas których uzyskuje się jednolite granulki o kształcie możliwie kulistym i bardzo gładkiej, równej powierzchni [2,3].

2.4. Właściwości wybuchowe azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu jest substancją nietrwałą podczas ogrzewania do wyższych temperatur (fakt ten w pewnych warunkach może doprowadzić do wybuchu). AA jest związkiem podtrzymującym palenie (źródło tlenu).

Reakcje rozkładu lub wybuchu przebiegają według następujących równań (3-7):



Pełny wybuch przebiega zasadniczo wg równania (3); równania (4-6) odpowiadają niepełnym wybuchom. Wedle badań Saundersa rozkład wybuchowy AA przebiega w myśl równania (7).

Podczas wybuchu według równania pierwszego uzyskuje się:

objętość gazów	980	l/kg NH_4NO_3 ,
temperaturę	ok.	1500°C,
ciśnienie gazów	ok.	2 t/cm ² , przy czasie $0,5 \cdot 10^{-5}$ sek.

Wybuchy azotanu(V) amonu mogą być spowodowane:

- termicznym rozkładem czystej soli,
- wprowadzeniem detonatorów o dostatecznej sile,
- termicznym rozkładem wskutek obecności substancji organicznych,
- wpływem niektórych nieorganicznych domieszek i sproszkowanych metali.

Azotan(V) amonu rozkłada się w temperaturze 185-200°C wg równania (5), a od temperatury 280°C rozkład przebiega znacznie szybciej ze słabymi wybuchami wg równania (3) i (5). W temperaturach przekraczających 400 °C rozkładowi towarzyszy silny wybuch (rozkład wg równania (2) lub (6) i innych).

Obecność zanieczyszczeń organicznych w AA zwiększa jego wybuchowość i niebezpieczeństwo powstania pożaru. Termiczny rozkład AA może być również spowodowany działaniem przegrzanej pary wodnej, przekroczeniu dopuszczalnej temperatury w wyparkach, obecnością smarów w stopionej saetrze amonowej itp. We wszystkich tych przypadkach dodatki substancji organicznych przyspieszają termiczny rozkład AA.

Metale takie jak: Bi, Cd, Cu, Mg, Pb, Ni, Zn, oddziałują redukująco na stopiony AA powodując tworzenie się azotanu(III) amonu (NH_4NO_2), związku nietrwałego, zwiększającego znacznie wybuchowość azotanu(V) amonu. Bardzo niebezpieczne są małe ilości rtęci, dlatego na etapie produkcji należy unikać termometrów rtęciowych. Chromiany(VI), manganiany(VII), siarczki oraz chlorki również przyspieszają termiczny rozkład AA. Nie należy również mieszać

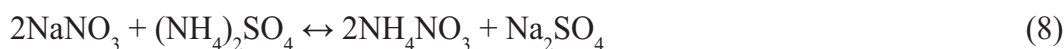
saletry amonowej z substancjami powodującymi powstawanie kwasu azotowego(V), gdyż przebiegające w tych wypadkach reakcje egzotermicznego utleniania powodują wzrost temperatury saletry amonowej do temperatury zapłonu. Natomiast dodatek wolnego NH_3 lub zasadowego tlenku powoduje zwiększenie temperatury rozkładu o ok. 50-60°C.

Ponadto saletra amonowa jest substancją o właściwościach utleniających, co powoduje, że jest materiałem wspomagającym palenie. Pożary z udziałem AA mogą przebiegać bez dostępu powietrza [2,3].

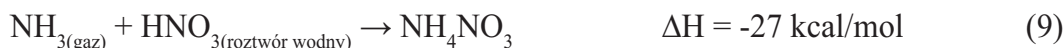
3. Niektóre technologie produkcji saletry amonowej stosowane na świecie

3.1. Otrzymywanie azotanu(V) amonu z amoniaku i kwasu azotowego(V)

Azotan amonu można otrzymywać różnymi sposobami. Podczas pierwszej wojny światowej otrzymywano go za pomocą podwójnej wymiany:



Na skutek znacznego rozwoju produkcji syntetycznego amoniaku zaniechano stosowania powyższej metody na rzecz produkcji AA z amoniaku i kwasu azotowego(V). Przemysł azotowy w większości przypadków w Polsce i na świecie stosuje tą właśnie metodę:



Podczas reakcji woda zawarta w kwasie azotowym(V) przechodzi do produktu jeżeli nie wykorzystuje się ciepła reakcji do zateżenia roztworu. W tabeli 4 umieszczono ilość wody w produkcie przy zastosowaniu kwasu o różnych stężeniach i amoniaku wolnego od wilgoci:

Tabela 4. Ilość wody w roztworze NH_4NO_3 dla różnych stężeń HNO_3 [2].

Zawartość HNO_3 [%]	Stężenie roztworu NH_4NO_3 [%]	Ilość H_2O w roztworze na 1 t NH_4NO_3
50	56	790
55	60	650
60	65,5	525

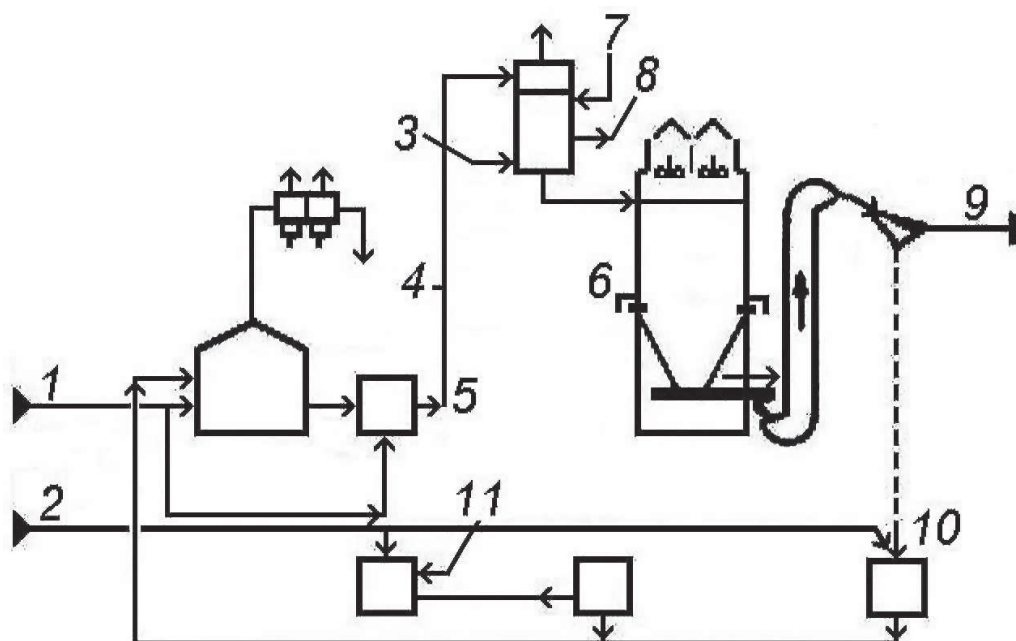
Jak wynika z powyższej tabeli w celu otrzymania stałego AA należy odparować znaczną ilość wody co zwiększa nakłady finansowe. Wykorzystując egzotermiczność reakcji można zapobiec podwyższeniu kosztów na dalsze odparowanie roztworu jak również otrzymać bardzo stężone roztwory [2,3].

Początkowe instalacje były oparte na neutralizacji bez wykorzystania energii reakcji, co dawało roztwory o dużej zawartości wody, a ciepło reakcji było odprowadzane wraz z wodą chłodzącą. Wraz z upływem czasu nastąpiło ulepszenie technologii procesu poprzez sprzężenie neutralizacji ze wstępnym odparowaniem (zateżaniem) roztworu, z możliwie jak największym wykorzystaniem ciepła reakcji.

Pierwsze reaktory wykorzystujące ciepło reakcji zbudowane były w ten sposób, że przestrzeń reakcji od przestrzeni odparowania roztworu, oddzielona była materiałem dobrze przewodzącym ciepło, w celu jak najlepszego wykorzystania energii reakcji.

Na podstawie doświadczeń stwierdzono, że najwyższą wydajność procesu z wykorzystaniem ciepła reakcji można uzyskać przy wstępnym podgrzaniu substratów reakcji.

Produkt końcowy podczas dalszego zateżania roztworu przerabiany jest na postać krysta-



Rys. 3. Ogólny schemat produkcji azotan(V) amonu: 1 – gazowy amoniak, 2 – kwas azotowy(V), 3 – gorące powietrze, 4,8 – kondensat, 5 – rozwór azotan(V) amonu, 6 – roztwór 99,5%, 7 - para wodna, 9 – produkt granulowany, 10 – nadziarno, 11 - klimatyzator [5].

liczną, porowatą lub granulowaną w zależności od potrzeb zleceniodawcy oraz dostępnej technologii przerobu.

Stosowane technologie można sklasyfikować ze względu na neutralizację i granulację.

Neutralizatory można podzielić na:

- pracujące bez wykorzystania ciepła reakcji,
- pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji pod ciśnieniem atmosferycznym,
- pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji pod zwiększonym ciśnieniem,
- pracujące z dwukrotnym wykorzystaniem ciepła reakcji pod zwiększonym ciśnieniem.

Natomiast technologie do granulowania stopu AA jak i mocznika, saletrzaku czy też saletry wapniowej można podzielić na metody:

- granulacja wieżowa,
- granulacja w mieszalniku dwuwałowym,
- granulacja talerzowa,
- granulacja w złożu fluidalnym,
- granulacja bębnowo fluidalna.

Ze względów bezpieczeństwa technologie otrzymywania AA koncentrują się nie tylko na procesie neutralizacji ale również na opracowaniu bezpiecznego, niezawodnego i w pełni kontrolowanego procesu od substratów aż po produkt końcowy.

Rozwiązania technologiczne zmierzające do udoskonalenia technologii produkcji saletry amonowej oraz innych nawozów sztucznych mają między innymi na uwadze realizację następujących celów:

- zapewnienia bezpieczeństwa procesu,
- wytwarzania bezpiecznych nawozów,
- realizacji procesu zapewniając pełną ochronę środowiska,
- zwiększenia wydajności produkcji nawozów o najwyższej jakości,
- stosowania procesów wymagających jak najniższych nakładów finansowych.

Rynek saletry amonowej jest podzielony na dwie części:

- rynek saletry amonowej nawozowej (*FGAN – fertilizer grade ammonium nitrate*), tzn. saletra amonowa przeznaczona do celów rolniczych,
- rynek saletry amonowej nie nawozowej (*LDAN – low density ammonium nitrate*), tzw. saletra amonowa o niskiej gęstości lub saletra amonowa porowata.

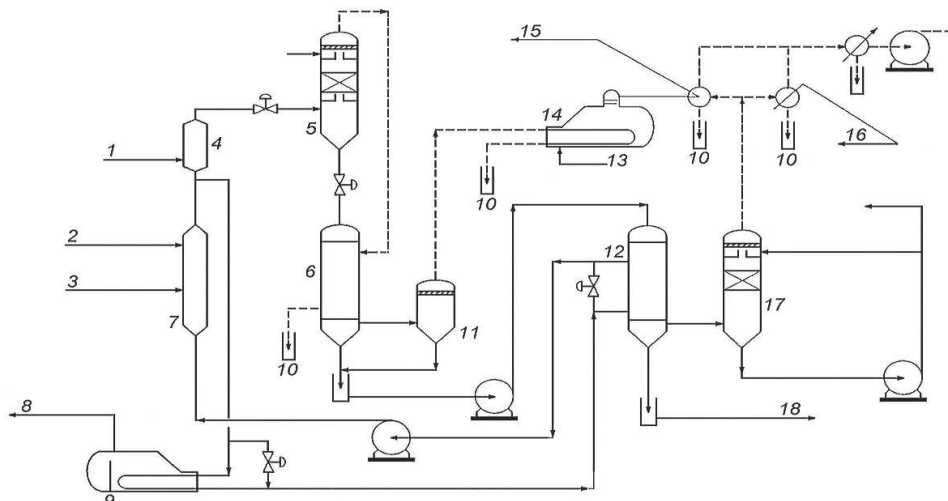
Typowy proces produkcyjny składa się z trzech podstawowych operacji jednostkowych: neutralizacji, odparowania i granulacji (Rys. 3) [5].

Produkcja saletry amonowej jest przedmiotem wielu patentów oraz opracowań literaturowych [6-27].

3.2. Proces Carnit beglijskiej firmy Kemira S.A.

Podczas tego procesu otrzymuje się stężony roztwór AA bez dostarczania z zewnątrz dodatkowej ilości ciepła (Rys. 4) [28].

Gazowy amoniak i 60% roztwór kwasu azotowego najpierw podgrzewa się do temperatury ok. 65°C a następnie wprowadza do recyrkulującego strumienia 65,5% roztworu AA o temperaturze ok. 155°C. Reakcja przebiega w reaktorze rurowym pod ciśnieniem 0,65 MPa. Większa część ciepła cyrkulującego roztworu (185°C) jest wykorzystywana do produkcji pary (0,55 MPa) oraz do końcowego odparowania roztworu. Cyrkulujący roztwór ma odczyn lekko zasadowy w celu uniknięcia korozji aparatów i urządzeń, w których jest wykorzystywany. Nadmiar amoniaku zawarty w roztworze jest neutralizowany kwasem azotowym(V) w reaktorze końcowym. Roztwór po rozprężeniu na zaworze redukcyjnym kierowany jest do separatora w którym następuje rozdział roztworu od pary. W separatorze tym również następuje oczyszczenie pary, która dalej jest stosowana do odparowania pierwszego stopnia. Roztwór po wyparce pierwszego stopnia jest zatężony do 83%. Opary z tej wyparki są wykorzystane do odparowania ciekłego amoniaku potrzebnego do produkcji. Roztwór natomiast jest kierowany do wyparki końcowej, w której następuje ostateczne zatężenie do 97,5%. Uwolnione w tym etapie opary są wykorzystywane do ogrzania reagentów do produkcji.

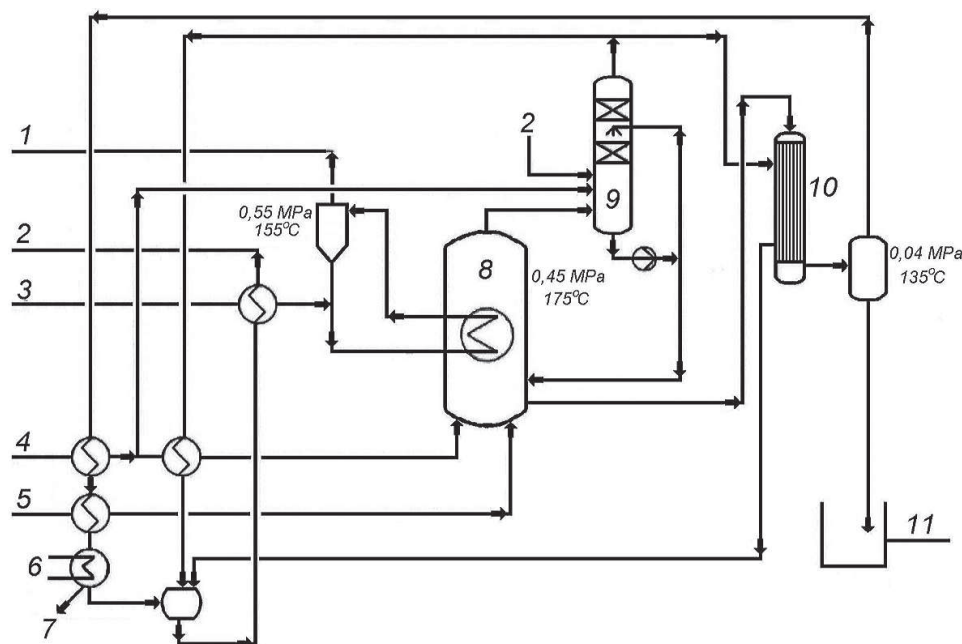


Rys. 4. Proces Carnit firmy Kemira: 1 – HNO_3 , 2 – NH_3 , 3 – HNO_3 (60% wag.), 4 – reaktor wyrównawczy, 5 – szybki oddzielnik, 6 – zagęszczacz wejściowy, 7 – reaktor główny, 8 - para wodna (0,55 MPa), 9 - boiler ciepła odlotowego, 10 – kondensat, 11 – oddzielnik, 12 – zagęszczacz końcowy, 13 – ciekły NH_3 , 14 – odparowywacz NH_3 , 15 – NH_3 do reaktora głównego, 16 – HNO_3 do reaktora, 17 – skrubler o wysokiej wydajności, 18 – saletra amonowa [28].

Proces Carnit na licencji firmy Kemira SA jest stosowany w Belgii.

3.3. Proces UCB firmy Belgium UCB S.A

W procesie tym ciepło reakcji neutralizacji jest odbierane z neutralizatora ciśnieniowego kosztem produkcji pary czystej o ciśnieniu ok. 0,55 MPa i temperaturze ok. 155°C (Rys. 5) [5].



Rys. 5. Proces produkcji saletry amonowej firmy UCB: 1 – para wodna, 2 – kondensat, 3 – woda zasilająca bojler, 4 – HNO_3 , 5 – NH_3 , 6 – woda chłodząca, 7 – do pompy próżniowej, 8 – reaktor, 9 – skrubier, 10 – odparowywacz, 11 – roztwór azotanu(V) amonu [5].

Amoniak i kwas azotowy(V) przed wprowadzeniem do reaktora podgrzewane są ciepłem par odlotowych. W reaktorze panuje ciśnienie rzędu 0,45 MPa i temperatura w przedziale od 170 do 190°C. Dzięki odpowiedniej kontroli stosunku reagentów w neutralizatorze utrzymuje się pH w granicach między 3 a 5. Taki zakres pH zmniejsza straty azotu, który jest stracony w parze procesu. W reaktorze uzyskuje się roztwór o stężeniu od 75% do 85%, kierowany następnie do wyparki z powierzchnią zraszaną (*falling film evaporator*) w której ciepłem gazów poreakcyjnych ulega zateżeniu do ok. 95%.

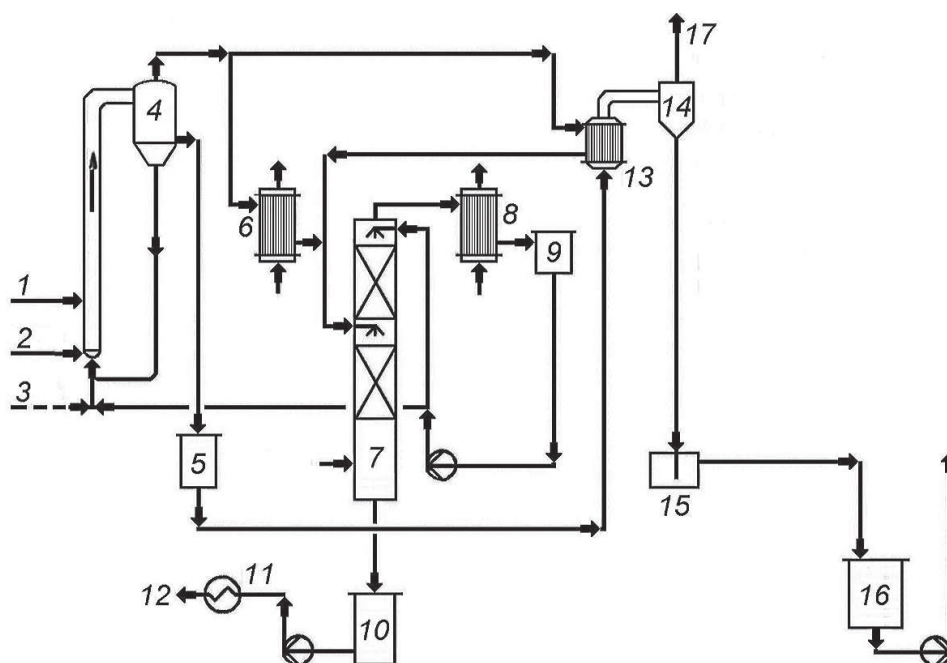
3.4. Proces Stamicarbon holenderskiej firmy Stamicarbon B.V.

Jest to proces ciśnieniowy, w którym reaktor pracuje jak pętla cyrkulacyjna przy czym roztwór jest utrzymywany w stałej cyrkulacji bez użycia pompy (Rys. 6) [5].

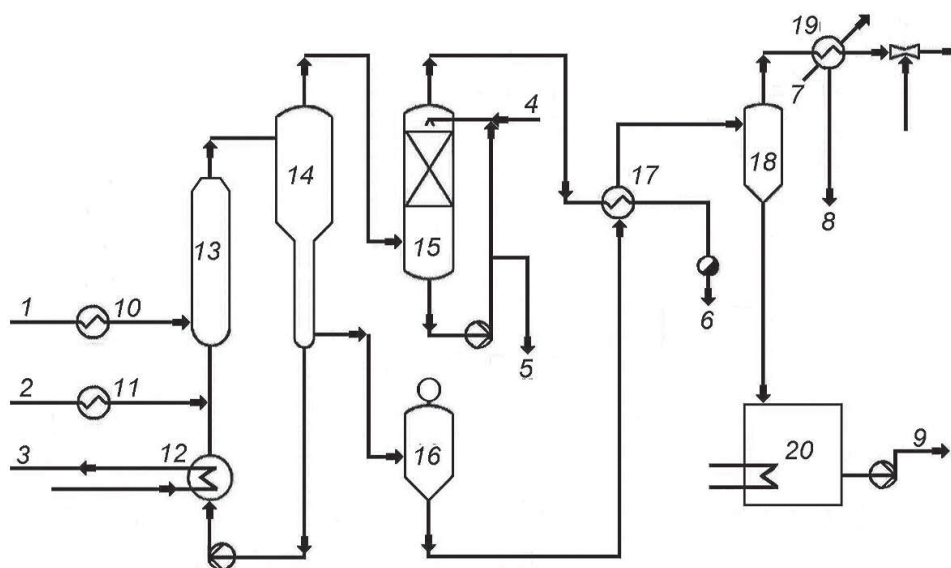
Do dolnej części reaktora wprowadza się 60% kwas azotowy(V), uprzednio podgrzany amoniak; czasami także niewielkie ilości kwasu siarkowego(VI). W neutralizatorze utrzymuje się ciśnienie 0,4 MPa i temperatura ok. 178°C. Roztwór odbierany z neutralizatora zateżony jest do 78%. W celu dalszego zateżenia do ok. 95% roztwór kierowany jest do wyparki próżniowej ogrzewanej parą odbieraną ze szczytu separatora. Nadmiar pary ulega skropleniu, natomiast wydzielony amoniak kierowany jest ponownie do reaktora. W kolejnej wyparce, używając świeżej porcji pary, można przeprowadzić zateżenie roztworu do 99,5%.

3.5. Proces Norsk Hydro (NSM)

Proces NSM prowadzi się pod ciśnieniem ok. 0,45 MPa i w zakresie temperatur od 170 do 180°C (Rys. 7).



Rys. 6. Produkcja salety amonowej według procesu Stamicarbon: 1 - NH_3 , 2 - HNO_3 , 3 - H_2SO_4 , 4 - neutralizator, 5 - zbiornik pośredni, 6 - skraplacz pary nadmiarowej, 7 - skruber amoniaku, 8 - skraplacz, 9 - zbiornik rozcieńczonego roztworu NH_3 , 10 - zbiornik na kondensat, 11 - chłodnica, 12 - kondensat pary wodnej, 13 - odparowalnik, 14 - rozdzielacz, 15 - syfon, 16 - zbiornik na roztwór 95% [5].

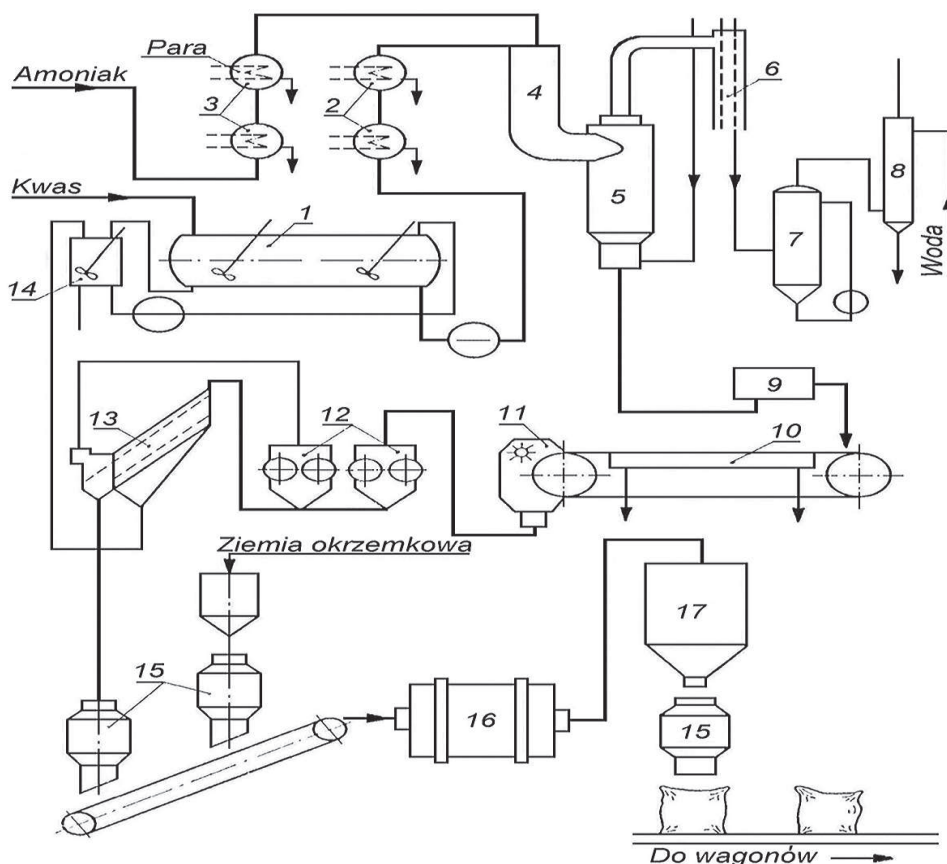


Rys. 7. Produkcja salety amonowej według procesu Norsk Hydro: 1 - NH_3 , 2, 4 - HNO_3 , 3 - para wodna, 5 - do reaktora, 6 - zdeminielizowana woda zasilająca bojler, 7 - woda, 8 - kondensat, 9 - 95% roztwór NH_4NO_3 , 10 - odparowalnik NH_3 , 11 - podgrzewacz HNO_3 , 12 - kocioł, 13 - reaktor, 14 - oddzielacz reaktora, 15 - skruber, 16 - zbiornik, 17 - odparowalnik, 18 - oddzielacz, 19 - skraplacz, 20 - zbiornik [5].

Powstający roztwór AA jest utrzymywany w stałej cyrkulacji między reaktorem a separatorem. Ciepło cyrkulującego roztworu jest wykorzystane do produkcji czystej pary, natomiast opary wydzielone z separatora są wykorzystywane do zateżnienia roztworu ze stężenia 80% do ok. 95%. Amoniak porwany z separatora wraz z unoszącą się parą jest usuwany poprzez mycie z kwasem azotowym(V) w skruberze. Dalsze zateżnienie roztworu prowadzi się w wyparce próżniowej.

3.6. Proces Stengel'a

Proces ten jest stosowany do bezpośredniego otrzymywania bezwodnego AA (Rys. 8) [2]. Proces ten jest prowadzony w reaktorze rurowym pod ciśnieniem 0,35 MPa i w temperaturze 240°C. Amoniak i 58% kwas azotowy(V) przed wprowadzeniem do reaktora są ogrzewane czystą parą. Mieszanina AA i pary ulega rozprężeniu do odśrodkowego separatora, w którym zachodzi rozdział stopu od pary i dalsze zateżnienie stopu do ok. 99,8% [5].



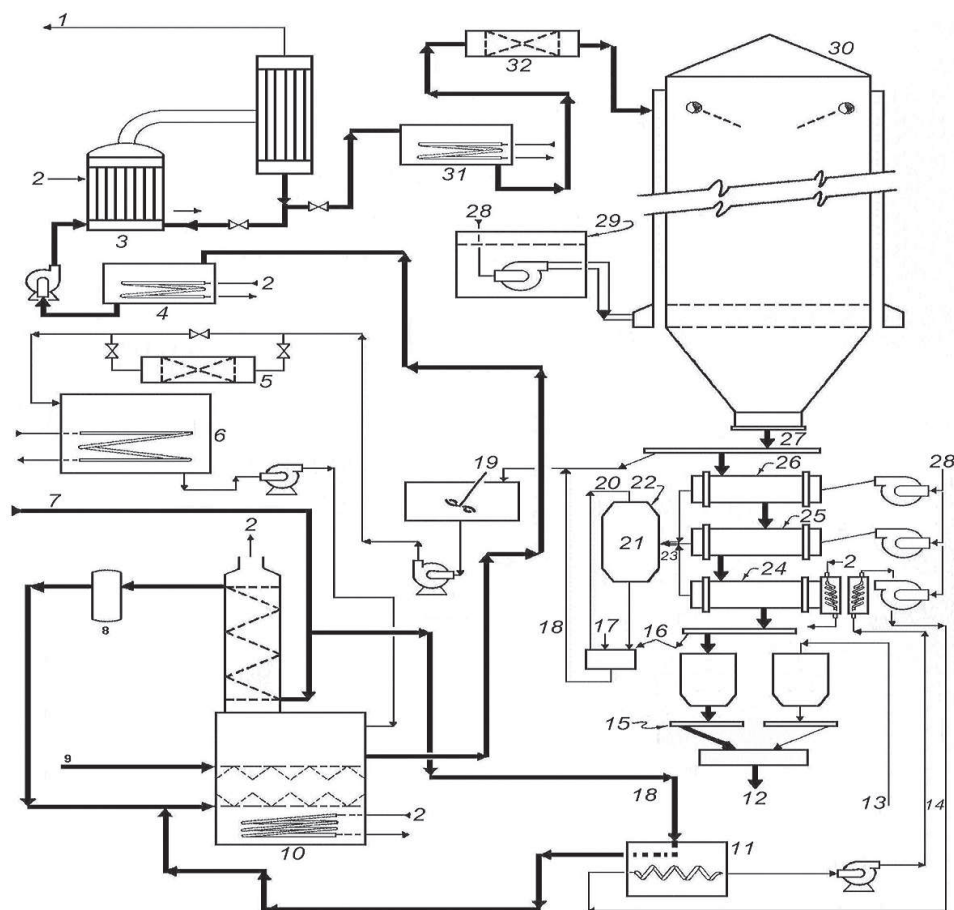
Rys. 8. Instalacja do produkcji płatkowanego AA metodą Stengela: 1 - zbiornik zasilający do kwasu, 2 - podgrzewacze do kwasu, 3 - podgrzewacze do amoniaku, 4 - reaktor, 5 - separator, 6 - grzejnik powietrza, 7 - kondensator wstępny, 8 - kondensator końcowy, 9 - naczynie przelewowe, 10 - chłodzony przenośnik taśmowy, 11 - łamacz, 12 - rozdrabniacze walcowe, 13 - sito, 14 - rozpuszczalnik miazgi, 15 - wagi, 16 - bęben do pudrowania, 17 - zasobnik workowni [2,26].

Tak otrzymany stopiony AA poddawany jest płatkowaniu na chłodzonym przenośniku taśmowym lub granulowany. Schemat technologiczny procesu produkcji stałego AA przedstawiono poniżej (Rys. 9).

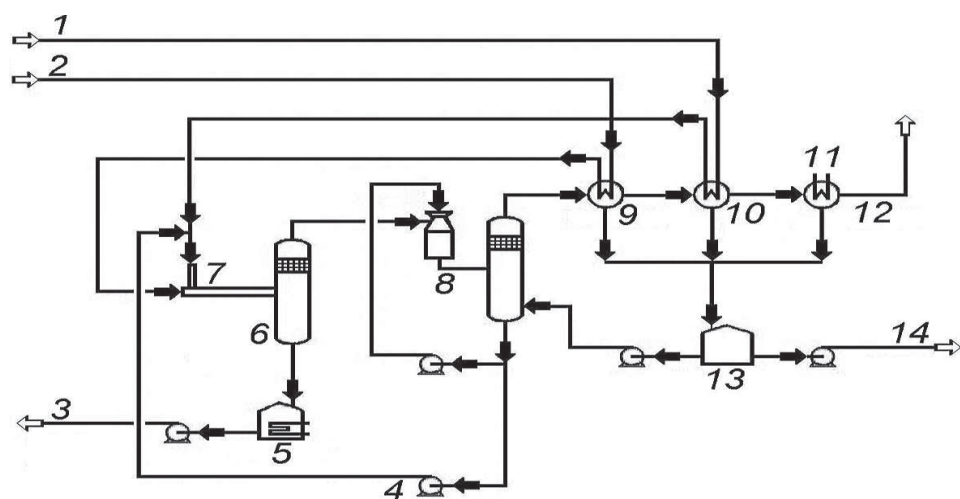
3.7. Proces AZF w reaktorze rurowym

W tym procesie neutralizacja kwasu azotowego(V) amoniakiem przebiega w reaktorze rurowym (Rys. 10) [5].

Amoniak i kwas azotowy(V) przed wprowadzeniem do reaktora są ogrzewane parami odłotowymi ze skrubera. W procesie tym bezpośrednio z reagentów otrzymujemy roztwór ok. 97%. Ciepło reakcji (ok. 200°C) powoduje odparowanie większości wody z powstałego azotanu(V) amonu. Szybka i gwałtowna reakcja rozpoczyna się bezpośrednio po zmieszaniu reagentów i trwa na całej długości reaktora, po czym powstały roztwór AA trafia do separatora pracującego pod ciśnieniem ok. 0,1 MPa. W separatorze następuje rozdział pary od roztworu, który spływa do zbiornika magazynowego. Jeżeli roztwór nie osiągnął stężenia 96% poddawany jest dal-



Rys. 9. Schemat instalacji do produkcji granulowanego AA systemem wieżowym (fabryka Missisipi Chemical Corp.): 1 – do pompy próżniowej, 2 – para wodna, 3 – wyparka, 4 – zbiornik 83% roztworu AA, 5,32 – filtr, 6 – zbiornik rozcieńzonego roztworu AA, 7 – ze zbiornika NH_3 , 8 – separator, 9 – ze zbiornika HNO_3 , 10 – neutralizator, 11 – komora ekspansyjna, 12 – produkt do workowania, 13 – glina, 14 – alkohol i woda, 15 – ślimaki dozujące, 16 – miał, 17 – woda, 18 – rozcieńczony roztwór AA z odpylacza, 19 – zbiornik do rozpuszczania grud, 20 – odpylacz mokry, 21 – 3 jednostki, 22 – pył, 23 – powietrze odlotowe, 24 – bęben chłodniczy, 25 – suszarka obrotowa, 26 – suszarka wstępna, 27 – sito wibracyjne, 28 – powietrze, 29 – filtr z waty szklanej, 30 – wieża granulacyjna, 31 – zbiornik stopionego AA [2,6].



Rys. 10. Neutralizacja w reaktorze rurowym AZF: 1 – HNO_3 , 2 – NH_3 , 3 – roztwór azotanu(V) amonu, 4 – rozcieńczony roztwór NH_4NO_3 , 5 – zbiornik pompy, 6 – oddzielacz, 7 – reaktor rurowy, 8 – skrubler Venturiego, 9 – odparowywacz, 10 – podgrzewacz kwasu, 11 – woda chłodząca, 12 – skraplacz, 13 – zbiornik na kondensat, 14 – kondensat [5].

szemu zateżaniu w wyparce filmowej. Strumień pary odbierany z separatora oczyszczany jest w skruberze Venturiego, roztwór myjący ze skrubera zawracany jest do neutralizatora a prawie całkowicie oczyszczona para może być użyta w urządzeniach grzewczych.

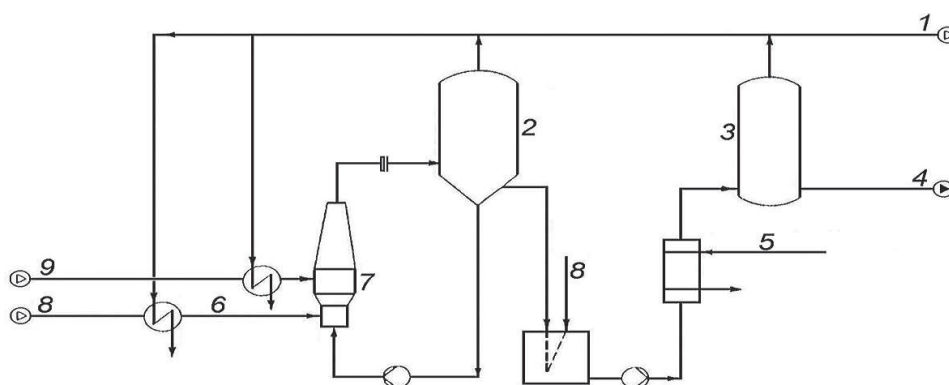
Bardzo mała objętość przestrzeni reakcyjnej wpływa na znaczny wzrost bezpieczeństwa procesu pod względem wybuchowości.

3.8. Procesy otrzymywania azotanu(V) amonu firmy Uhde

Większość firm w prowadzonych procesach stosuje reaktory rurowe. Firma Uhde znalazła inne rozwiązanie i w swoich procesach zastosowała reaktory z odpowiednimi rozprężaczami [28].

3.8.1. Atmosferyczny proces Uhde

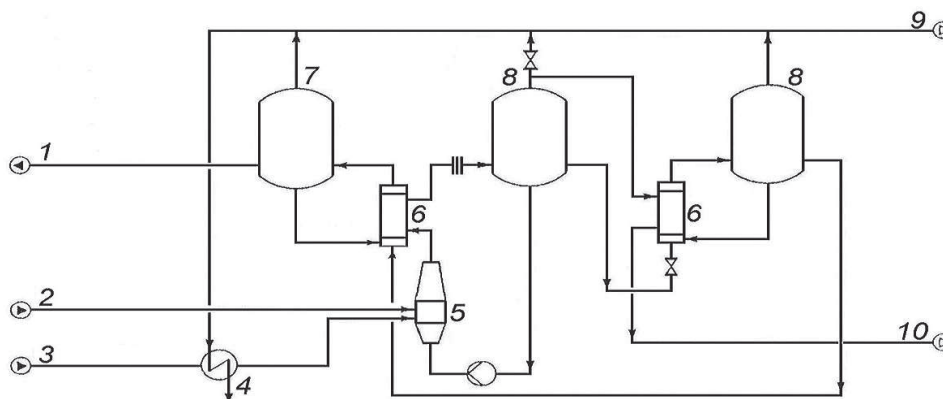
W atmosferycznym procesie Uhde reaktor działa pod niewielkim ciśnieniem (Rys. 11) [28,29]. Jeżeli rozprężacz działa pod ciśnieniem atmosferycznym można uzyskać 90% roztwór AA, natomiast jeżeli obniżymy ciśnienie do 0,05 MPa to uzyskamy roztwór o stężeniu 92,5%.



Rys. 11. Schemat produkcji AA w procesie atmosferycznym firmy Uhde: 1 – pary do skrubera, 2 – rozprężacz, 3 – wyparka, 4 – stopiony azotan amonu, 5 – para wodna (1 MPa), 6 – podgrzewacze, 7 – reaktor, 8 – gazowy NH_3 , 9 – HNO_3 [28].

3.8.2. Średniociśnieniowy proces Uhde bez wykorzystania dodatkowej pary

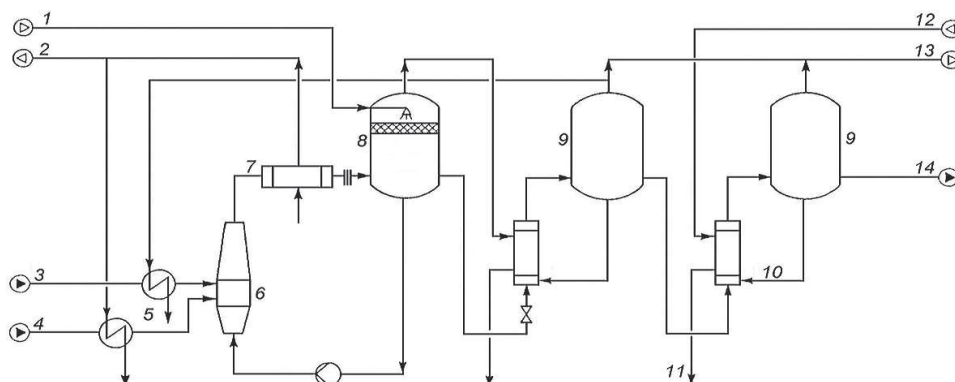
W procesie tym całe ciepło reakcji wykorzystywane jest do zateżenia roztworu do ok. 97% [28]. Reaktor pracuje pod ciśnieniem w celu wytworzenia pary, która jest wystarczająco gorąca, by mogła być wykorzystana do odparowania roztworu (Rys. 12). Roztwór przed skierowaniem do rozprężacza jeszcze jest ogrzewany mieszaniną pary i roztworu opuszczającymi reaktor.



Rys. 12. Schemat procesu ciśnieniowego produkcji azotanu(V) amonu firmy Uhde (bez wykorzystania dodatkowej pary): 1 – stopiony azotan amonu, 2 – HNO_3 , 3 – gazowy NH_3 , 4 – podgrzewacz, 5 – reaktor, 6 – wymiennik ciepła, 7 – rozprężacz, 8 – wyparka, 9 – pary do skrubera, 10 – kondensat do skrubera [28].

3.8.3. Średniociśnieniowy proces Uhde wykorzystujący i produkujący dodatkową parę

Proces ten stosuje się jeżeli instalacja może wykorzystać parę średniego ciśnienia (1 MPa) i posiada „odbiorę” pary niskiego ciśnienia (0,5 MPa) [28,29]. Ciepło mieszaniny wychodzącej z reaktora jest wykorzystywane do produkcji pary niskiego ciśnienia, która jest częściowo wykorzystana do ogrzania amoniaku kierowanego do reaktora (Rys. 13). Końcowe odparowanie roztworu zachodzi pod wpływem ciepła pary średniego ciśnienia.



Rys. 13. Schemat procesu ciśnieniowego produkcji AA firmy Uhde (z wykorzystaniem dodatkowej pary): 1 – kondensat do skrubera, 2 – para wodna (0,45 MPa), 3 – HNO_3 , 4 – gazowy NH_3 , 5 – podgrzewacze, 6 – reaktor, 7 – kocioł na ciepło odpadowe, 8 – rozprężacz, 9 – wyparka, 10 – wymiennik ciepła, 11 – kondensat, 12 – para wodna (1 MPa), 13 – pary do skrubera, 14 – stopiony AA [28].

3.9. Procesy otrzymywania azotanu(V) amonu firmy Kaltenbach-Thuring SA (K-T)

Firma Kaltenbach-Thuring SA również zaproponowała procesy w których używa się reaktorów rurowych [28].

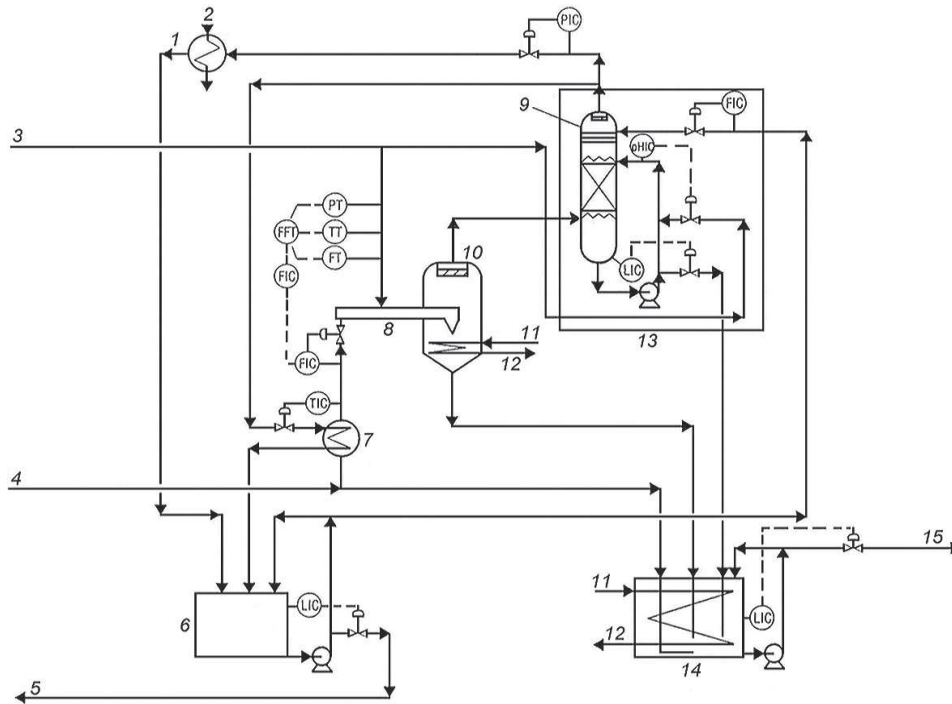
3.9.1. Proces atmosferyczny K-T

W przeciwieństwie do większości procesów atmosferycznych, w tym nie ma żadnej wyparki, dlatego też stężenie otrzymanego AA zależy od stężenia zastosowanego kwasu (Rys. 14). Jeżeli użyjemy odpowiednio 60% kwas to otrzymamy roztwór o stężeniu 95,35%; przy stężeniu 61,5% HNO_3 stężenie uzyskanego roztworu będzie wynosić 97,5%, a przy 62,5% HNO_3 stężenie końcowe zateżonego roztworu będzie na poziomie 98,7%. Para procesu po oczyszczeniu w kolumnie myjącej, podgrzaniu amoniaku i wykropleniu jest kierowana do zbiornika kondensatu, natomiast roztwór myjący po zateżeniu i stabilizacji pH jest kierowany do zbiornika stopu saletry amonowej.

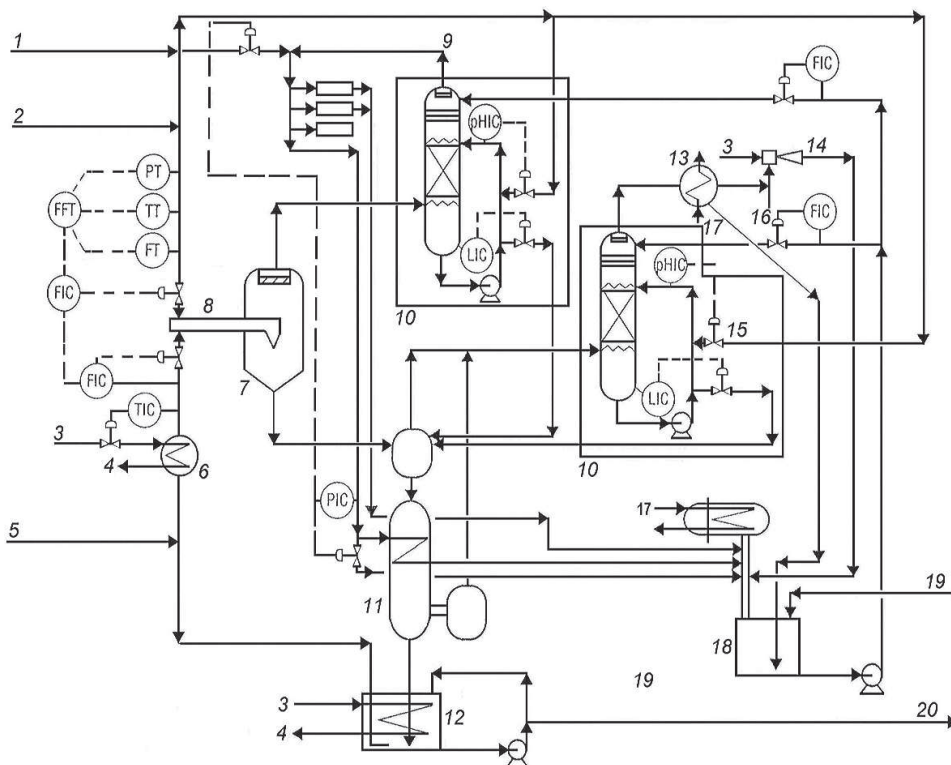
3.9.2. Proces ciśnieniowy K-T

W procesie ciśnieniowym roztwór AA opuszczający neutralizator jest kierowany do wyparki próżniowej ogrzewanej oczyszczoną parą procesu (Rys. 15). Para odbierana z neutralizatora jest kierowana do kolumny myjącej tego samego typu jaki był zastosowany w atmosferycznym procesie K-T. Opary z tej kolumny są wykorzystywane do zateżenia roztworu a roztwór myjący po zateżeniu kieruje się do wyparki próżniowej. Instalacja ciśnieniowa posiada drugą kolumnę myjącą, która jest stosowana do oczyszczania oparów z wyparki próżniowej. Opary z tej kolumny po wykropleniu w chłodnicy wodnej (tak jak wszystkie opary z całej instalacji) są kierowane do zbiornika kondensatu. Roztwór po zateżeniu sływa grawitacyjnie do zbiornika stopu saletry amonowej

Obie instalacje (atmosferyczna i ciśnieniowa) posiadają tak samo wykonany system oczyszczania pary procesu w kolumnie myjącej.



Rys. 14. Schemat produkcji AA w procesie atmosferycznym firmy K-T (Kaltenbach-Thuring): 1 – skraplacz, 2 – woda chłodząca, 3 – HNO_3 , 4 – gazowy NH_3 , 5 – kondensat, 6 – zbiornik na kondensat, 7 – podgrzewacz wstępny, 8 – reaktor rurowy, 9 – kolumna pary technologicznej, 10 – oddzielacz, 11 – para, 12 – kondensat, 13 – układ opcjonalny, 14 – zbiornik na roztwór AA, 15 – roztwór AA [28].



Rys. 15. Schemat produkcji AA w procesie ciśnieniowym firmy K-T: 1,3 – para, 2 – HNO_3 , 4 – kondensat, 5 – gazowy NH_3 , 6 – podgrzewacz wstępny, 7 – oddzielacz, 8 – reaktor rurowy, 9 – para technologiczna, 10 – układ opcjonalny, 11 – wyparka, 12 – zbiornik roztworu azotanu(V) amonu, 13 – skraplacz, 14 – wyrzutnik, 15 – oczyszczanie pary, 16 – powietrze, 17 – woda chłodząca, 18 – zbiornik na kondensat, 19 – kondensat, 20 – roztwór azotanu(V) amonu [28].

3.10. Sposoby neutralizacji przy produkcji azotanu(V) amonu

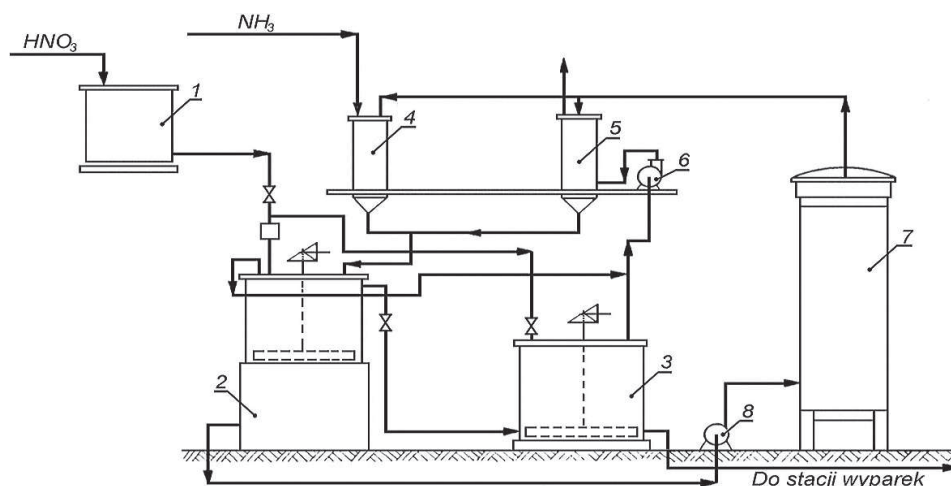
3.10.1. Instalacje neutralizacji pracujące bez wykorzystania ciepła reakcji

Instalacja neutralizacji firmy Uhde

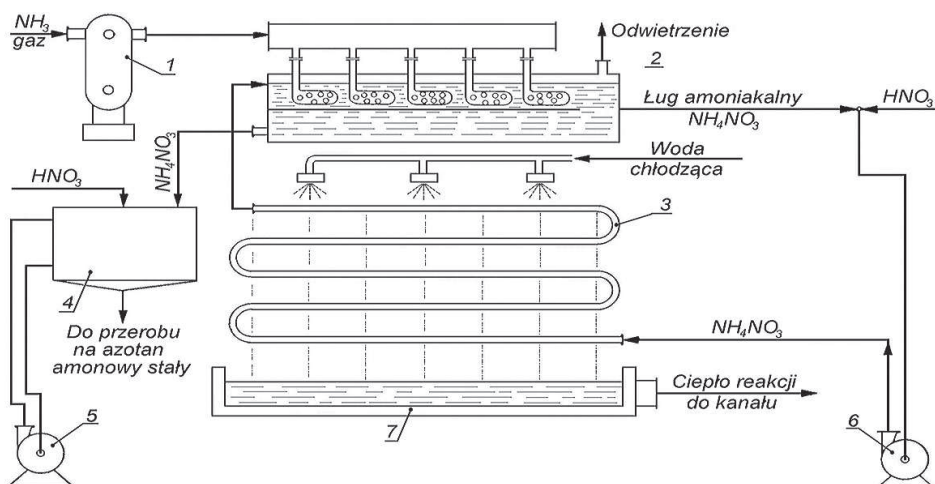
Kwas azotowy(V) spływa ze zbiornika zasilającego 1 do neutralizatora 2, do którego wprowadza się również roztwór wodny NH_4NO_3 nasycony amoniakiem podawany ze skrubera (Rys. 16). W neutralizatorze następuje zobojętnienie HNO_3 , w skutek czego roztwór nagrzewa się do 70-80°C. Następnie roztwór wychładza się w chłodnicy do temperatury 45°C, a ciepło wraz z wodą chłodzącą odprowadzane jest do kanału. Wychłodzony roztwór podaje się do skrubera w którym nasyca się go amoniakiem.

Część roztworu otrzymanego w neutralizatorze 2 przepływa rurą przelewową do neutralizatora końcowego 3. Na tym etapie dodaje się do roztworu odpowiednią ilość kwasu azotowego w celu zmniejszenia zawartości wolnego amoniaku do minimum. Gotowy roztwór tłoczy się do zbiorników zapasowych a następnie do stacji wyparek. Oba neutralizatory pracują pod niewielkim podciśnieniem w celu ograniczenia strat NH_3 (gazy zawracane do skrubera).

Zaletą tego typu instalacji jest małe zużycie stali nierdzewnej (zbiorniki i rurociągi kwasu azotowego).



Rys. 16. Schemat instalacji neutralizacji firmy Uhde: 1 - zbiornik zasilający, 2 - neutralizator, 3 - neutralizator końcowy, 4 - absorber, 5 - skrubier, 6 - wentylator, 7 - chłodnica, 8 - pompa [2].



Rys. 17. Neutralizator do otrzymywania AA wg Kalaousa: 1 - dmuchawa, 2 - neutralizator, 3 - chłodnica ociekowa, 4 - neutralizator końcowy, 5,6 - pompy, 7 - taca [2].

Neutralizacja wg Kalaousa

W Polsce przed wojną roztwór AA do celów technicznych jak i nawozowych otrzymywano w instalacji Kalaousa (Rys. 17) [2].

Amoniak gazowy za pomocą dmuchawy tłoczy się do dysz neutralizatora, do którego ciągłym strumieniem podawany jest wychłodzony roztwór AA. W neutralizatorze utrzymywana jest ciągła cyrkulacja do której jest wpięty układ dozowania kwasu azotowego. Część roztworu z neutralizatora jest w ciągłej cyrkulacji, a część grawitacyjnie spływa do neutralizatora końcowego, w którym w celu ustalenia odpowiedniego pH roztworu dozowany jest kwas azotowy(V). Tak otrzymany roztwór kierowany jest do stacji wyparek. Ciepło reakcji odprowadzane jest wraz z wodą chłodzącą do kanalizacji, a gazy z reaktora po przejściu przez skrubler są kierowane do atmosfery.

Zalety instalacji tego typu:

- prosta konstrukcja,
- łatwa wymiana uszkodzonych części,
- prosta obsługa.

Wady instalacji tego typu:

- nieunikniona korozja rur aluminiowych (chłodnica),
- konieczność stałego nadzoru w celu uniknięcia ruchu w środowisku słabo kwaśnym (korozja aluminium),
- otrzymywanie rozcieńczonych roztworów wskutek niewykorzystania ciepła reakcji.

Do momentu wprowadzenia metod produkcji AA z wykorzystaniem ciepła reakcji, metody te stanowiły wyraźny postęp ze względu na prostotę i łatwą obsługę.

3.10.2. Instalacje neutralizacji pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji, pod ciśnieniem atmosferycznym

Neutralizator Hoblera

W okresie powojennym w Zakładach Azotowych w Polsce (Chorzów, Kędzierzyn, Tarnów) zainstalowano neutralizatory Hoblera (Rys. 18), a więc kolumny wykorzystujące znaczną część ciepła reakcji na zateżnienie ługów poreakcyjnych [2-4]. Część ciepła jest wykorzystywana na ogrzanie powietrza wykorzystywanego na odprowadzenie pary wodnej z komina. W kolumnie neutralizacyjnej Hoblera zastosowano ciągłą cyrkulację roztworu AA zasilanego w różnych miejscach kwasem azotowym(V) i amoniakiem w celu uniknięcia lokalnych wzrostów temperatury (straty azotu) i równomiernego rozkładu temperatur.

Neutralizator ten składa się z dwóch części:

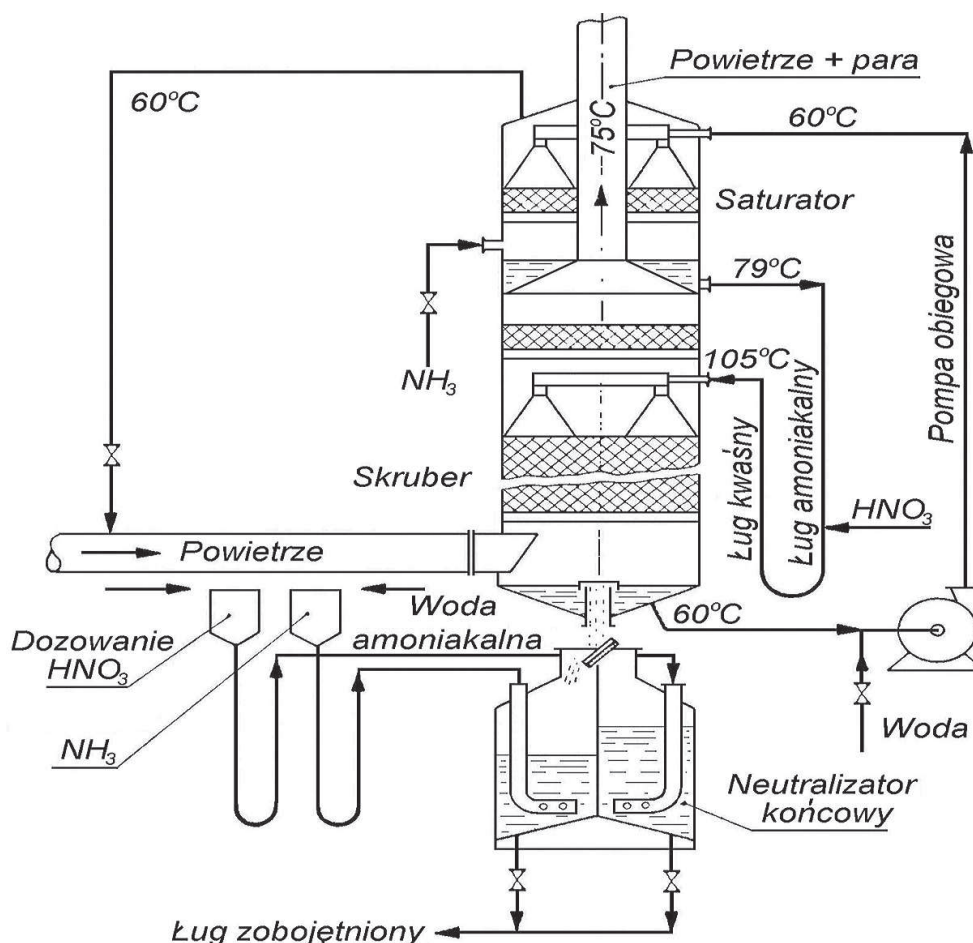
- kolumna neutralizacyjna,
- neutralizator końcowy.

Kolumna składa się z dwóch zasadniczych części:

- część górna (saturator) – zubożnianie kwasu azotowego amoniakiem,
- część dolna (skrubler) – wykorzystanie ciepła reakcji do zateżenia roztworu.

Obie części tworzą jedną całość pod względem technologicznym jak i konstrukcyjnym.

W górnej części neutralizatora roztwór cyrkulujący zostaje nasycony gazowym amoniakiem, następnie spływając przez syfon do dolnej części aparatu gdzie następuje neutralizacja roztworu kwasem azotowym(V). Podczas neutralizacji roztwór ogrzewa się do temperatury ok. 105°C. Gorący roztwór zostaje zateżony w dolnej części kolumny za pomocą przepływającego w przeciwnym kierunku powietrza. Część uzyskanego w ten sposób zateżonego roztworu (ok. 75%) jest utrzymywana w stałej cyrkulacji, a część spływa grawitacyjnie do neutralizatora końcowego w którym następuje zubożnienie. Tak otrzymany roztwór jest kierowany do stacji wyparek.



Rys. 18. Kolumna neutralizacyjna Hoblera [2-4].

Neutralizacja firmy Bamag

Neutralizator tej firmy pracujący pod ciśnieniem atmosferycznym różni się od innych instalacji tym, że roztwór wrze w strefie zobojętniania [2,3]. Do saturatora doprowadzane są równocześnie kwas azotowy(V) i amoniak uprzednio podgrzane ciepłem par odlotowych, całość reagentów jest cały czas mieszana za pomocą mieszadła magnetycznego. Reakcja zobojętniania przebiega równocześnie z procesem odparowania wody. Stałe utrzymywanie odczynu lekko kwaśnego zapobiega stratą amoniaku. Tak otrzymany roztwór jest kierowany do regulacji pH w neutralizatorze końcowym, a następnie do stacji wyparek.

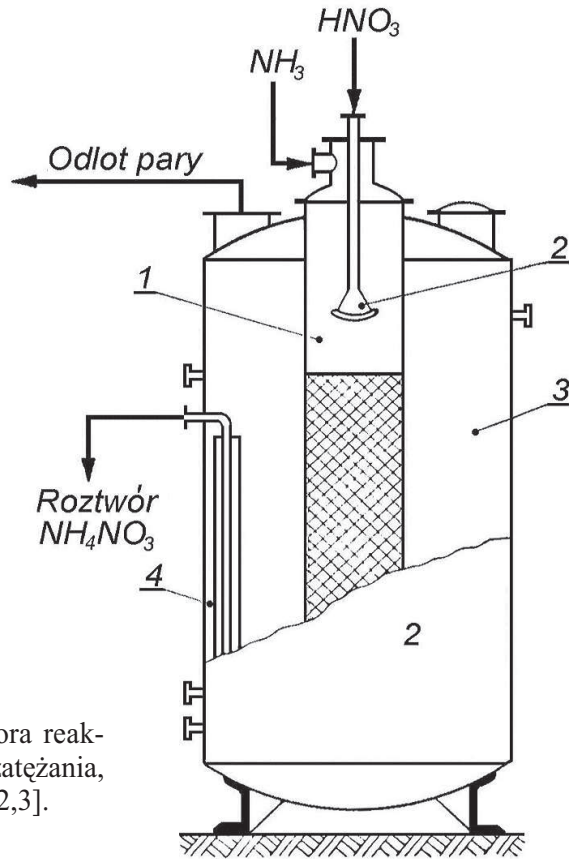
Neutralizator ITN

Odpowiednikiem systemu zaproponowanego przez firmę Bamag jest radziecka instalacja neutralizacyjna ITN (*ispolzowanie tiepla neutralizacji*) [2]. Jest to inna metoda bezciśnieniowego otrzymywania roztworu AA opracowana w byłym Związku Radzieckim.

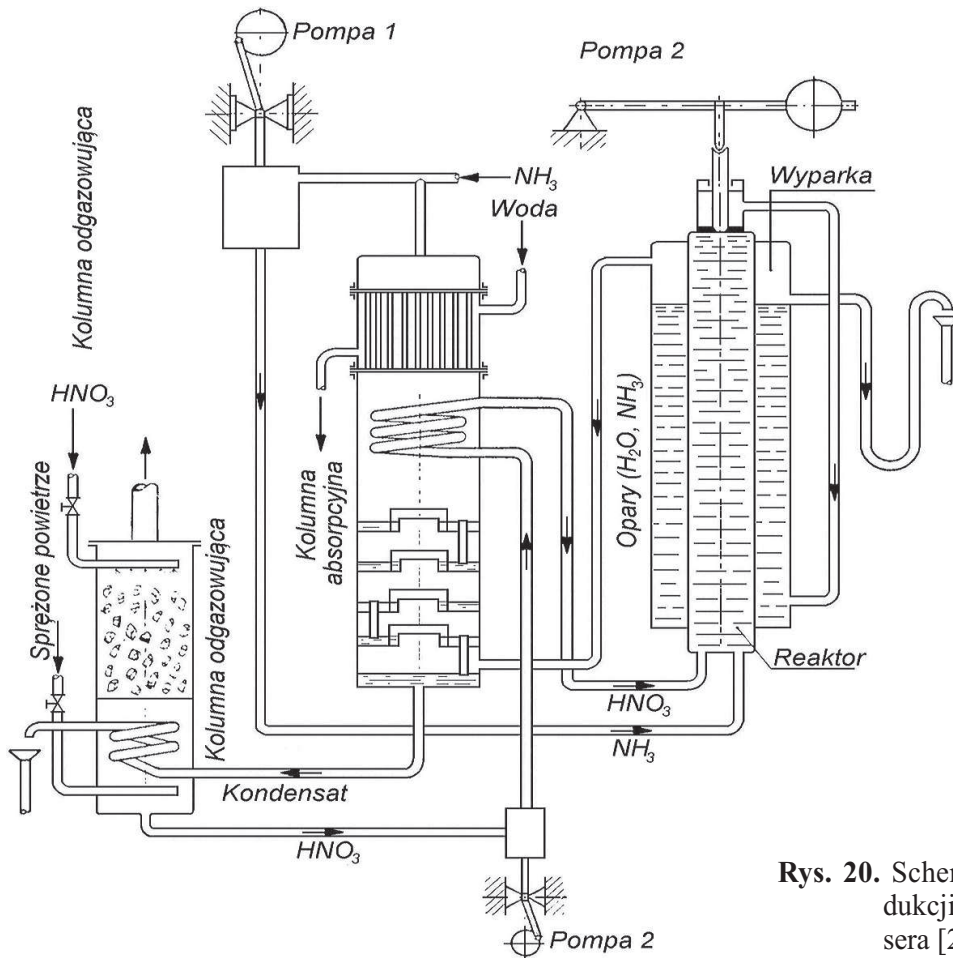
W metodzie tej komora reakcyjna (Rys. 19) umieszczona jest centralnie we wnętrzu komory odparowującej, która jest bezpośrednio ogrzewana ciepłem reakcji. W instalacji tej otrzymuje się roztwór AA o stężeniu ok. 80-87%. Para otrzymywana z tego typu neutralizatorów ma dość wysoką temperaturę (130-140°C) i może być wykorzystywana w dalszym etapie produkcji.

3.10.3. Instalacje neutralizacji pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji, pod zwiększonym ciśnieniem

Pierwszą metodę prowadzenia procesu pod zwiększonym ciśnieniem wraz z wykorzystaniem ciepła reakcji opracował Fauser, a pierwszą instalację tego typu wybudowano w Zakładach Chemicznych „Montecatini” (Mediolan) (Rys. 20) [2,3].



Rys. 19. Neutralizator ITN: 1 - komora reakcyjna, 2 - dysza, 3 - komora załężania, 4 - zamknięcie hydrauliczne [2,3].



Rys. 20. Schemat instalacji do produkcji roztworu AA wg Fau-sera [2,3].

Instalacja neutralizacyjna Fausera składa się z następujących części:

- neutralizator-wyparka (reaktor),
- kolumna absorpcyjna,
- kolumna odgazowująca.

Amoniak tłoczy się za pomocą pompy do komory neutralizacyjnej reaktora, do której doprowadzony jest również kwas azotowy(V) po uprzednim odgazowaniu i ogrzaniu. Proces ten jest prowadzony w kolumnie odgazowującej w celu odpędzenia resztek tlenków azotu, które mogłyby reagować w neutralizatorze z utworzeniem niebezpiecznego azotanu(III) amonu (niebezpieczeństwo wybuchu). Proces zobojętniania jest prowadzony pod ciśnieniem ok. 0,4 MPa. Na skutek wydzielania się ciepła reakcji temperatura roztworu AA wzrasta do 170-180°C, a panujące ciśnienie w reaktorze zapobiega ewentualnemu rozkładowi kwasu azotowego. Ciśnienie w strefie reakcji jest kontrolowane przez zawór ekspansyjny, który reguluje przepływem roztworu z komory reakcyjnej do komory odparowania. W komorze odparowania panuje ciśnienie atmosferyczne lub niewielkie podciśnienie. Azotan(V) amonu zatęża się kosztem ciepła reakcji. Gotowy roztwór sływa przelewem z wyparki przez syfon do zbiorników zapasowych, z których kieruje się go do końcowych urządzeń odparowujących. Pary odlotowe z wyparki trafiają do kolumny absorpcyjnej, w której następuje wydzielenie resztek amoniaku oraz nieznacznych ilości porwanego AA. W górnej części kolumny następuje wykroplenie kondensatu zawierającego NH_3 i NH_4NO_3 , a niezaabsorbowany amoniak jest zawracany ponownie do obiegu.

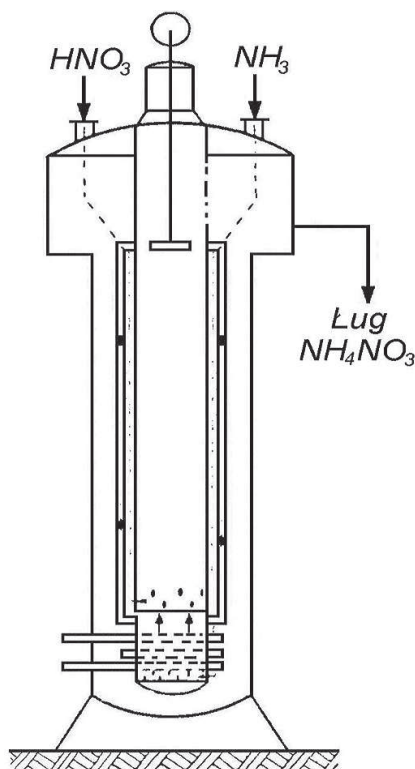
Wg danych projektowych straty azotu liczone na NH_3 wynoszą 1% [2].

Stosując 57% kwas azotowy(V) otrzymujemy roztwór o stężeniu ok. 90,2%. Na tej samej zasadzie oparte jest działanie radzieckiego neutralizatora ITR (Rys. 21) [2].

Neutralizator ITR

Neutralizator ITR składa się z dwóch następujących części:

- neutralizatora umieszczonego wewnątrz aparatu ($p = 0,65 \text{ MPa}$),
- wyparki umieszczonej na zewnątrz aparatu ($p = 0,01 \text{ MPa}$).

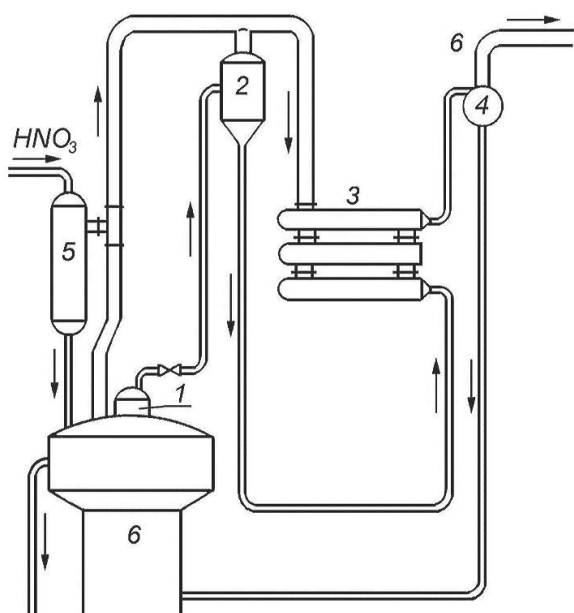


Rys. 21. Schemat neutralizatora ITR [2].

Amoniak i kwas azotowy(V) po ogrzaniu do temperatury ok. 70°C kosztem par odlotowych z komory odparowania kierowane są do dolnej części neutralizatora, do której dochodzi równocześnie roztwór cyrkulacyjny. Cyrkulacje ługu ułatwia system rurek cyrkulacyjnych, który wprawia go w intensywny ruch, dzięki któremu zapobiega się miejscowemu przegrzaniu roztworu. Roztwór z komory reakcyjnej przechodzi przez zawór redukcyjny do komory odparowania, w której panuje tylko nieznaczne nadciśnienie (0,01 MPa). Kosztem ciepła reakcji roztwór AA zatęża się do ok. 80%. Uchodzące z tej instalacji pary odlotowe zawierają nieco amoniaku i porwane cząsteczki AA, dlatego nie nadają się do normalnego wykorzystania.

Neutralizator ITR z wyparką pośrednią

W późniejszym czasie do neutralizatora ITR dodano wyparkę pośrednią (Rys. 22) [2]. Wyparka ta znajdowała się pomiędzy komorą neutralizacyjną, a komorą odparowania. Sposób ten wykorzystywał ciepło gazów odlotowych na wstępne odparowanie roztworu.



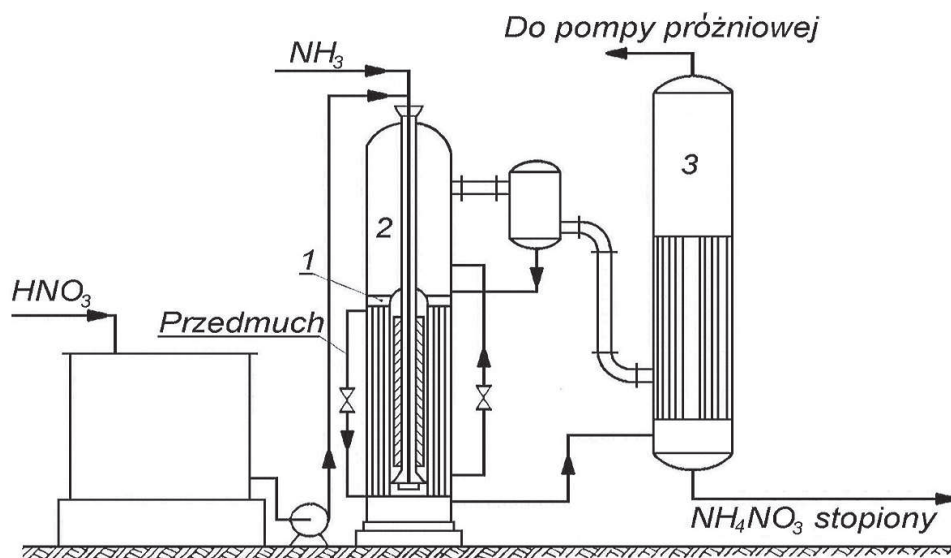
Rys. 22. Neutralizator ITR z wyparką pośrednią: 1 - zawór redukcyjny, 2,4 - separator, 3 - wyparka próżniowa, 5 - podgrzewacz kwasu azotowego, 6 - komora odparowania [2].

Roztwór z komory reakcyjnej poprzez zawór redukcyjny jest kierowany do wyparki próżniowej po uprzednim oddzieleniu oparów od ługu w separatorze. W wyparce roztwór ulega zateżnieniu kosztem kondensacji gazów odlotowych z komory odparowania. Zagęszczony roztwór po odseparowaniu od gazów jest kierowany do komory odparowania, a następnie do zbiorników zapasowych lub do dalszego zateżnienia. W instalacjach tego typu nie opłaca się otrzymywać bardzo stężonych roztworów (ok. 94%), gdyż straty azotu w tym przypadku są zbyt duże (rozkład NH_4NO_3).

Istnieją pewne graniczne stężenia dla poszczególnych instalacji neutralizacji, które są uzależnione od wielkości strat azotu jak i dalszego przerobu otrzymanych roztworów.

3.10.4. Instalacje neutralizacji pracujące z dwukrotnym wykorzystaniem ciepła reakcji, pod zwiększonym ciśnieniem.

Instalacje neutralizacji pracujące z dwukrotnym wykorzystaniem energii reakcji różnią się od poprzedniego typu neutralizatorów tym, że wykorzystuje się w nich ciepło gazów odlotowych do dalszego zateżnienia powstałego roztworu (Rys. 23).



Rys. 23. Instalacja neutralizacyjna typu GL: 1 - komora reakcyjna, 2 - wyparka pierwszego stopnia, 3 - wyparka drugiego stopnia [2,3].

Instalacja neutralizacji typu GL

Instalacja ta składa się z dwóch głównych części:

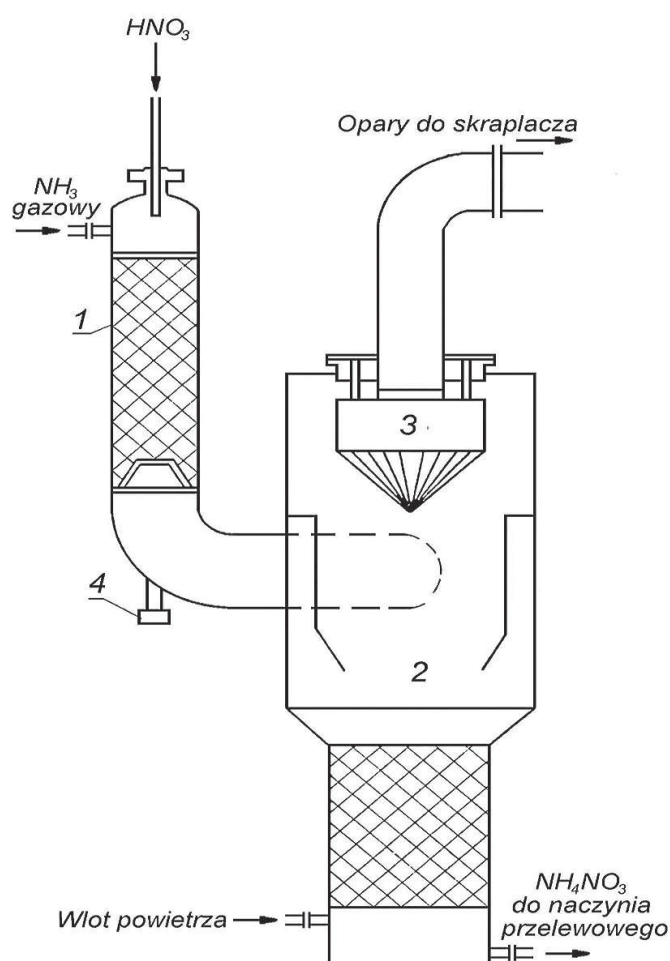
- neutralizatora – wyparki pierwszego stopnia,
- wyparki końcowej (wyparka drugiego stopnia).

Amoniak i kwas azotowy(V) po uprzednim ogrzaniu za pomocą pary odlotowej z wyparki pierwszej do temperatury ok. 90°C, kierowane są do komory neutralizacyjnej wypełnionej pierścieniami Raschiga, pracującej pod ciśnieniem 10 atm. Podczas reakcji temperatura wzrasta do ok. 190°C. Roztwór z reaktora za pomocą zaworu redukcyjnego przechodzi do komory odparowania (5,5 atm.), w której następuje zateżnienie ługu za pośrednictwem ciepła reakcji do stężenia ok. 74% (pierwsze wykorzystanie ciepła reakcji). Opary z wyparki pierwszego stopnia są kierowane, po wykropleniu porwanej cieczy, do przestrzeni międzyrurowej wyparki drugiego stopnia. Roztwór z wyparki pierwszego stopnia jest kierowany do dolnej części wyparki drugiego stopnia, gdzie następuje zateżnienie ługu do stężenia ok. 98% (drugie wykorzystanie ciepła reakcji). W drugiej wyparce utrzymuje się lekkie podciśnienie wytwarzane za pomocą pompy próżniowej i skraplacza barometrycznego. Tak otrzymany roztwór kierowany już jest do granulacji.

Podczas opracowywania tej instalacji stawiano nacisk głównie na możliwości przerobu niższej procentowego kwasu przy równoczesnym otrzymaniu roztworu wysokoprocentowego.

Neutralizator Stengela

Proces neutralizacji przebiega w temperaturze od 200 do 240°C na wypełnieniu reaktora,



Rys. 24. Reaktor i separator wchodzący w skład instalacji Stengela: 1 - reaktor, 2 - separator, 3 - odzielnik kropel, 4 - termoelementy [2,3,26].

przy niewielkim nadmiarze amoniaku (Rys. 24). Otrzymany produkt przechodzi do górnej części separatora, w której następuje oddzielenie pary od produktów. Tak otrzymany produkt zasza wypełnienie dolnej części separatora, w której następuje dalsze odparowanie roztworu kosztem ciepła powietrza nagrzanego do temperatury ok. 205°C, wdmuchiwanego pod wypełnienie separatora. Azotan(V) amonu odbierany z aparatu zawierający tylko ok. 2 do 0,2% wody jest kierowany do zbiornika pośredniego, z którego można go bezpośrednio poddawać granulacji.

Metoda ta jest znacznie prostsza niż wszystkie poprzednie rozwiązania, gdyż pozwala na otrzymanie stężonego AA w jednym ciągu operacyjnym, co w znacznym stopniu zwiększa bezpieczeństwo podczas pracy instalacji.

Zalety aparatury tego typu:

- wielofunkcyjność aparatury (w jednym aparacie zachodzi neutralizacja, odparowanie wstępne i końcowe),
- minimalizacja aparatury przy tych samych mocach produkcyjnych,

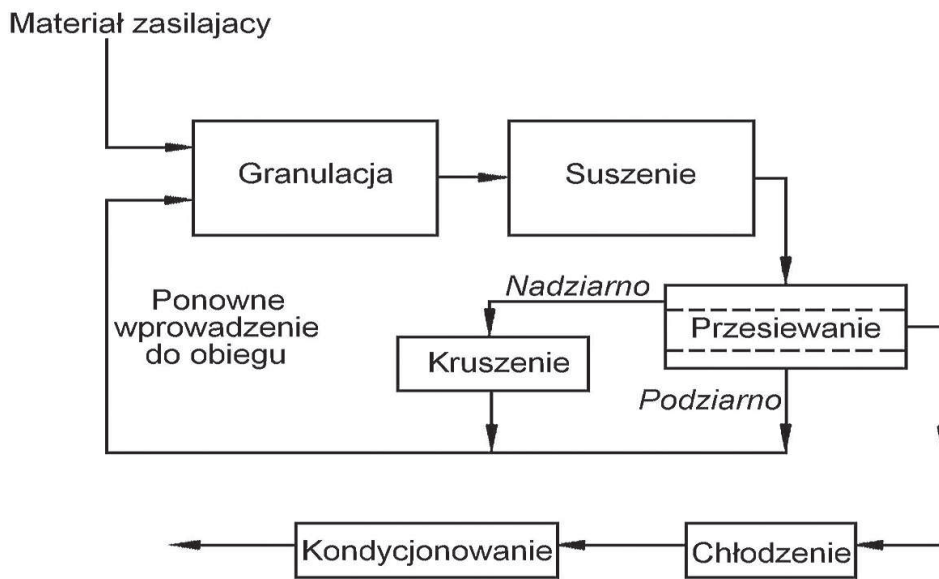
- małe nakłady inwestycyjne na aparaturę pomocniczą (w porównaniu do innych metod),
- bezpieczeństwo pracy (małe ilości produktu w aparaturze podczas trwania procesu),
- obniżenie kosztów produkcji.

Duże wymagania stawiane instalacjom ciśnieniowym pod względem konstrukcyjnym oraz ich skomplikowana obsługa, doprowadziły do tego, że za bardziej opłacalne uważa się dziś instalacje pracujące pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznym, oczywiście z wykorzystaniem energii reakcji do zateżnienia roztworu.

3.11. Metody granulacji stopu saletry amonowej

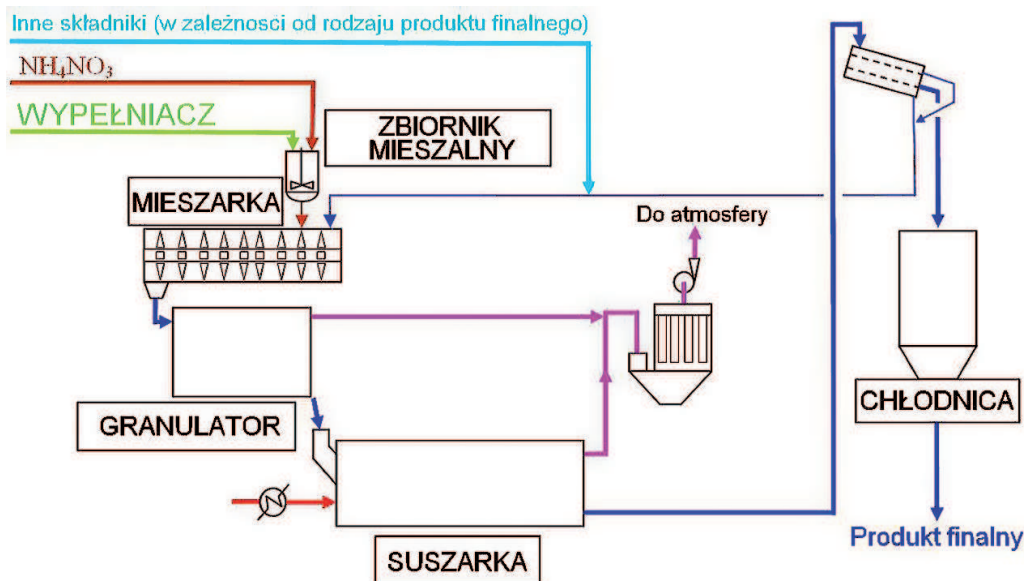
Znane są różne metody granulacji AA, z których najczęściej stosowane i rozpowszechnione są granulacja wieżowa i granulacja mechaniczna [30-33].

Ogólny schemat pętli granulacyjnej przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 25) [34].



Rys. 25. Schemat pętli granulacyjnej [34].

Inną propozycją jest rozwiązanie zaprezentowane poniżej (Rys. 26) [35].

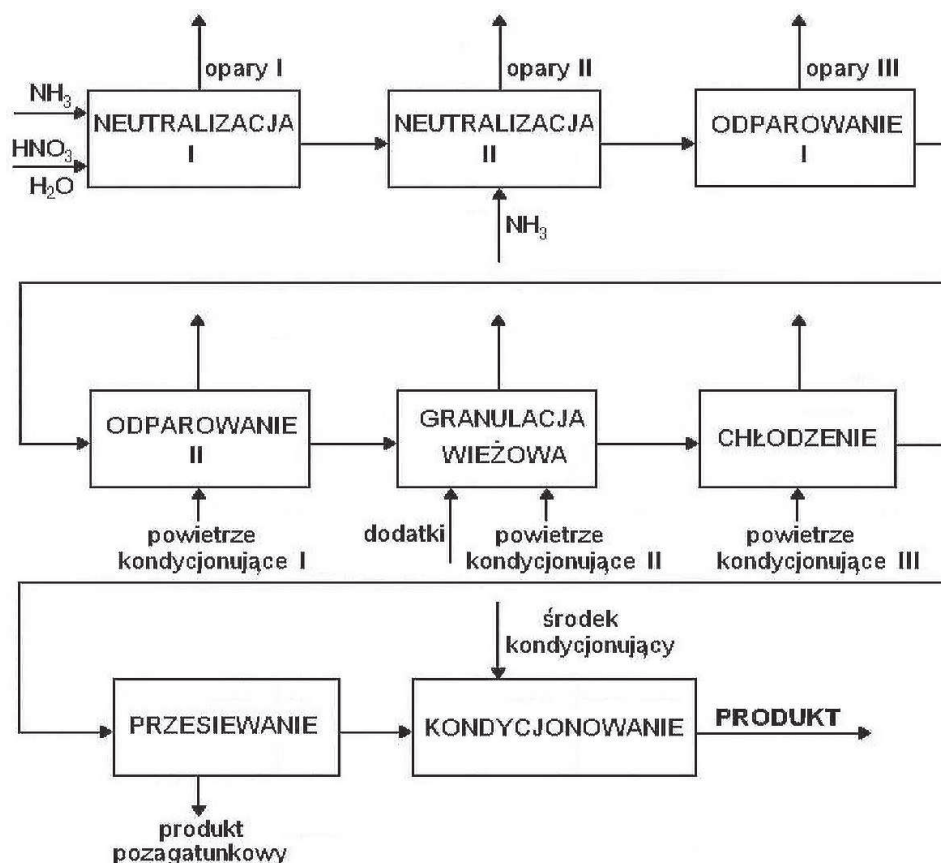


Rys. 26. Schemat granulacji nawozów sztucznych francuskiej firmy Ceomag [35].

Przedstawiony schemat ogólny może być wykorzystany do produkcji granulowanego AA lub innych nawozów sztucznych z jego udziałem.

Granulacja wieżowa

Granulacja wieżowa (*prilling*) polega na zestalaniu kropeł wytworzonych ze stopu AA (ewentualnie stopu z różnymi dodatkami) opadających w przeciwnym kierunku do kondycjonowanego powietrza w wieży granulacyjnej. Urządzenia do wytwarzania kropeł stopu AA mogą być różnego typu tj.: stacjonarne (np. dysze rozbryzgowy) i rotacyjne (np. wibrogranulatory). Uproszczony schemat ciągu produkcji nawozów z wykorzystaniem granulacji wieżowej przedstawiono poniżej (Rys. 27).



Rys. 27. Uproszczony schemat ciągu głównego produkcji nawozów typu AA i saletrzaka - granulacja wieżowa [30].

Granulacja mechaniczna

Granulacja mechaniczna nawozów saletrzanych może odbywać się w urządzeniach różnego typu tj.:

- w granulatorze bębnowym,
- w granulatorze talerzowym,
- w granulatorze fluidalnym,
- w mieszalniku dwuwiałowym.

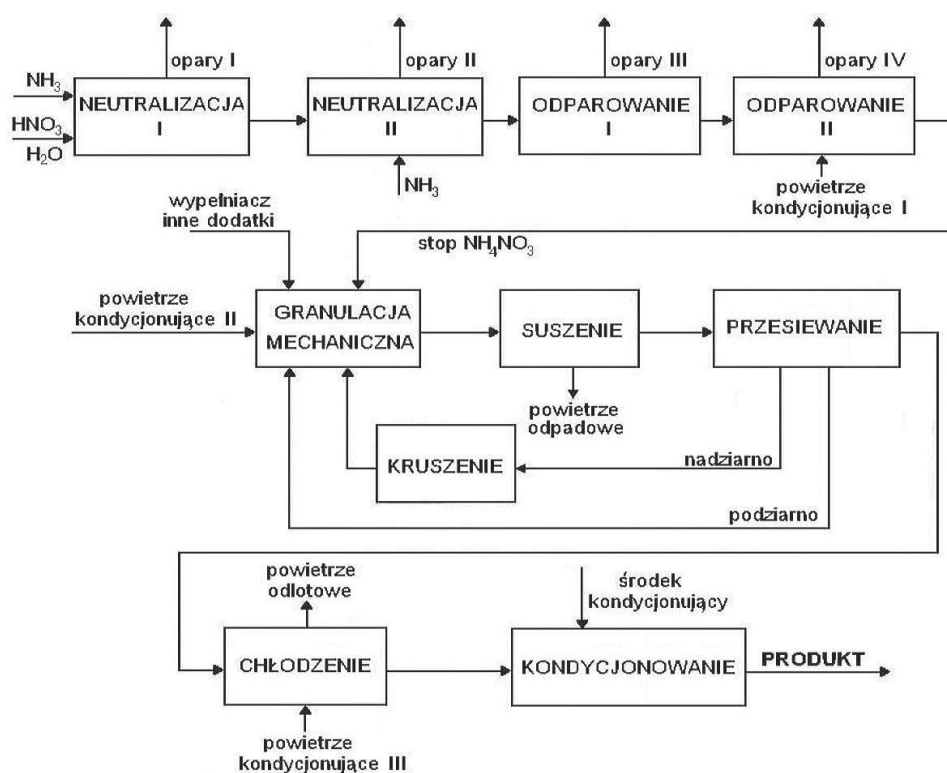
Praca tych urządzeń jest oparta głównie na zasadzie nawarstwiania (aglomeracji) stopu saletry amonowej na wprowadzanym do granulatora „nawrocie” lub cząsteczkach stałych surowców (komponentów).

Obydwa przedstawione wyżej sposoby granulacji wykorzystują stop saletry amonowej (ewentualnie z dodatkami) o różnych stężeniach. W przypadku granulacji wieżowej stop saletry powinien zawierać nie więcej niż 1% wody, a w przypadku granulacji mechanicznej zawartość

wody w nie powinna przekraczać 8%. Zawartość wody w stopie wpływa znacząco na bezpieczeństwo produkcji. Roztwór AA do granulacji wieżowej w celu odpowiedniego zateżenia, w końcowym etapie odparowania musi być ogrzany do temperatury 180°C. W takich warunkach pracy rozkład AA przebiega znacznie szybciej niż podczas przygotowania roztworu do granulacji mechanicznej (150-160°C).

Instalacje produkujące granulowany AA metodą wieżową są bardziej uciążliwe dla środowiska i dają produkty o gorszej jakości niż instalacje z mechanicznym sposobem granulacji.

Nawozy proste lub z niewielkimi ilościami innych substancji (komponentów) wytwarza się przez rozbrzgiwanie stopu, czyli metodami wieżowymi, natomiast nawozy złożone (większa ilość komponentów lub mieszanina stopu ze stałymi składnikami) wytwarza się prawie zawsze metodami mechanicznymi czyli przez aglomeracje (nawarstwianie). Wytwórnie te są tak projektowane, żeby w tej samej instalacji można wytwarzać różnego typu nawozy wieloskładnikowe. Uproszczony schemat ciągu produkcji nawozów z wykorzystaniem granulacji mechanicznej przedstawiono na rysunku 28.



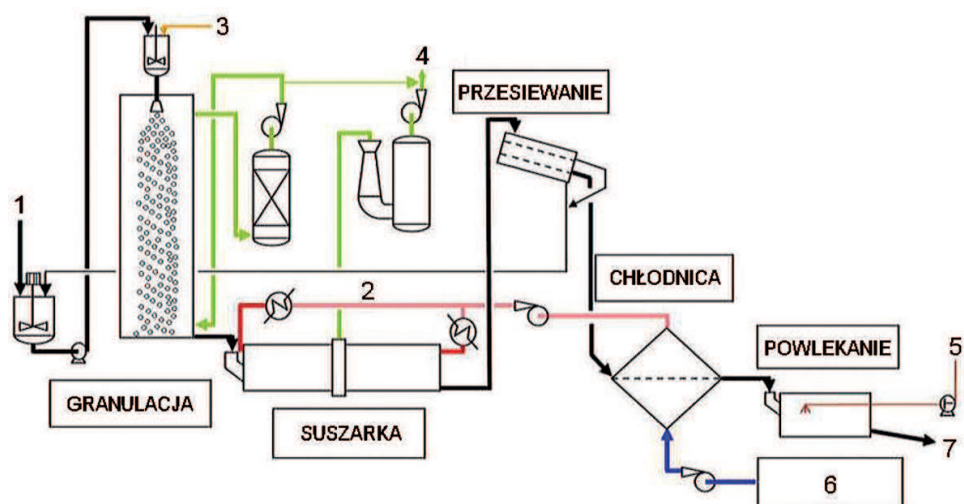
Rys. 28. Uproszczony schemat ciągu głównego produkcji nawozów typu AA i saletrzak - granulacja mechaniczna [30].

3.11.1. Granulacja wieżowa

Granulacja wieżowa polega na zestaleniu się kropeł roztworu opadających w przeciwnym kierunku do unoszącego się powietrza. Stosowane systemy granulacji mogą się różnić [28,31-33]:

- wysokością wieży,
- urządzeniami do wytwarzania kropeł roztworu,
- urządzeniami do odbierania produktu,
- urządzeniami do oczyszczania powietrza,
- urządzeniami do ochładzania powietrza.

Poniżej zamieszczony jest schemat wieży granulacyjnej z zamkniętym systemem cyrkulacji powietrza (Rys. 29) [35].

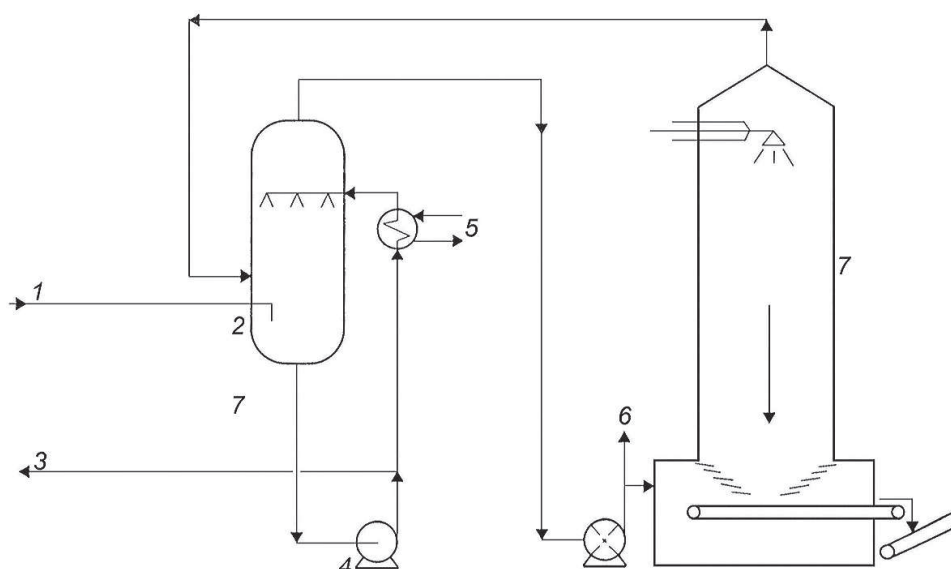


Rys. 29. Granulacja wieżowa wraz z systemem oczyszczania powietrza i dalszą obróbką otrzymanego produktu: 1 – stopiony AA, 2 – para wodna, 3 – modyfikator postaci kryształu, 4 – do atmosfery, 5 – środek przeciwbrylający, 6 – klimatyzator, 7 – produkt końcowy [35].

Większość wież granulacyjnych starego typu pracuje bez cyrkulacji powietrza. Od dołu wieży zasysane jest świeże powietrze, które po spełnieniu swojej roli (zestaleniu kropeł stopu) kierowane jest do specjalnych urządzeń czyszczących.

Firma ESPINDESA zaproponowała bardziej efektywne rozwiązanie (Rys. 30). Powietrze odbierane u szczytu wieży granulacyjnej poddawane jest oczyszczeniu i wychłodzeniu. Tak przygotowane powietrze zasysane jest przez wentylator, który ponownie kieruje je do wieży granulacyjnej. Powietrze oczyszczane i schładzane jest w skruberze zraszanym zimnym, rozcieńczonym roztworem AA. Cyrkułujący roztwór pod wpływem zanieczyszczonego powietrza (porwane drobiny AA) ulega zateżnieniu. Część roztworu ulega ciągłemu odprowadzeniu, a na jego miejsce wprowadzana jest świeża porcja wody.

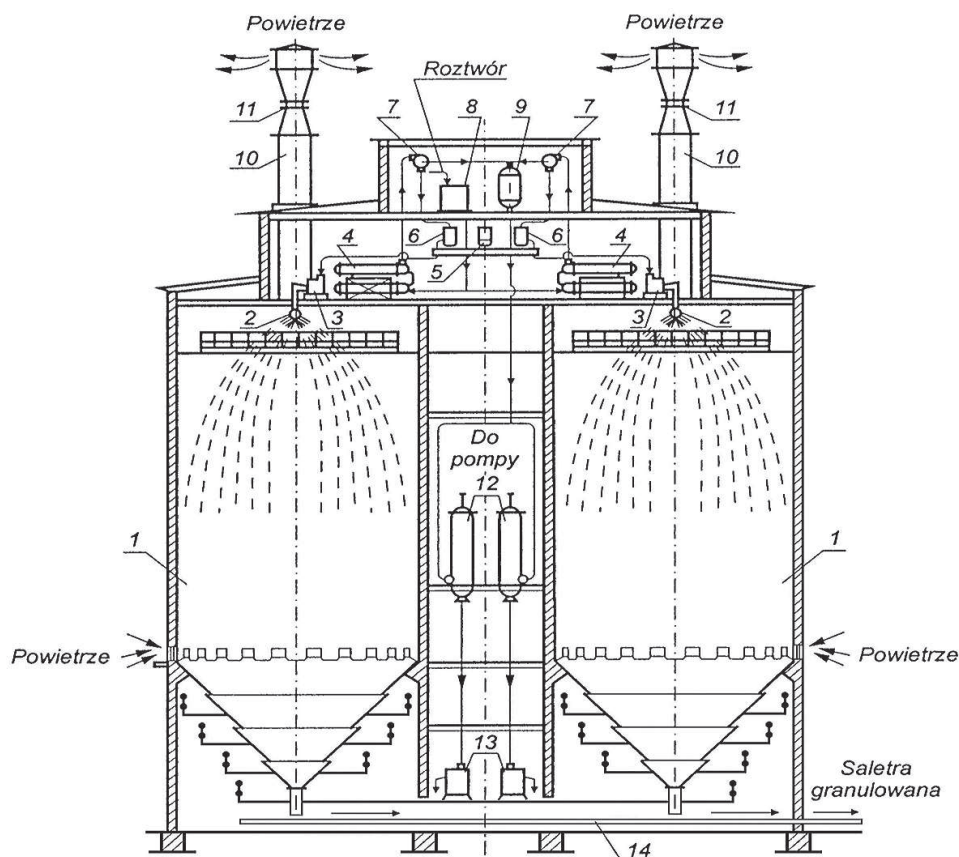
Takie rozwiązanie przynosi duże oszczędności w porównaniu do rozwiązań tradycyjnych, w których proces oczyszczania i chłodzenia był wykonywany w oddzielnych aparatach.



Rys. 30. Granulacja wieżowa wraz z systemem oczyszczania powietrza firmy ESPINDESA: 1 – woda, 2 – kolumna płuczkowa i chłodząca, 3 – sklarowana ciecz płuczkowa, 4 – pompa, 5 – woda chłodząca, 6 - wyciąg powietrza, 7 – dmuchawa, 8 – wieża granulacyjna [28].

Kropelki spadające w przeciwnym kierunku do wychłodzonego powietrza ulegają zestaleniu, opadają na przenośnik taśmowy lub urządzenie zgarniające, a następnie są kierowane do urządzeń chłodzących, sortujących i natryskujących preparatem antyzbrylającym. Tak otrzymane granulki są pakowane i przekazywane do indywidualnych odbiorców.

Poniżej przedstawiono schemat dwukomorowej wieży do granulacji AA z instalacją wyparną (Rys. 31).



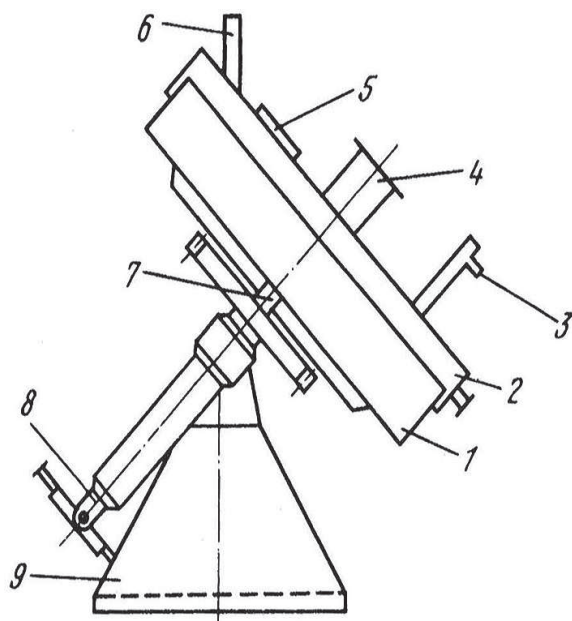
Rys. 31. Dwukomorowa wieża do granulacji AA z instalacją wyparną: 1 – komory wieży, 2 – dysze doprowadzające stop saletry, 3 – zbiornik stopu, 4 – wyparki, 5 – pośredni zbiornik stopu, 6 – zawory, 7,9 – separatory, zbiornik roztworu SA, 10 – kanały wyciągowe, 11 – wentylatory powietrza, 12 – skraplacze barometryczne, 13 – zbiorniki kondensatu, 14 – przenośnik granulatu [4].

3.11.2. Granulacja talerzowa

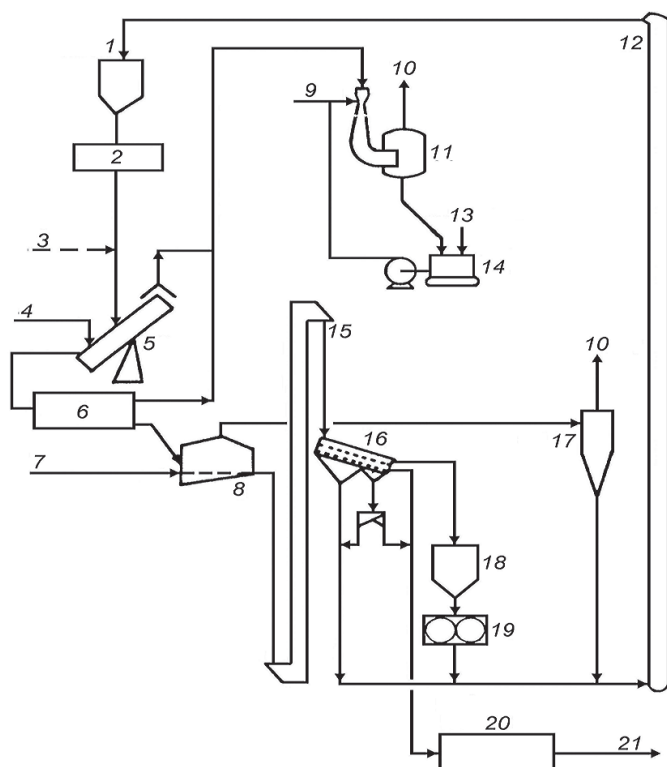
Granulator stanowi cylindryczny talerz (panwie), który obraca się wokół własnej osi, pochyło do pionu (kąąt nachylenia wynosi 45-70°; Rys. 32) [32,36]. Podczas obrotu talerza granule unoszą się do góry i przechodzą pod dyszami natryskowymi zasilanymi roztworem AA. Do granulatora podawany jest również nawrót, ewentualnie jakiegoś rodzaju wypełniacz. Proces granulacji w tego typu urządzeniach polega na nawarstwianiu (aglomeracji) gorącego roztworu rozpylanego przez dysze na chłodniejsze granulki unoszące się ku górze wraz z obrotem bębna. Po nawarstwieniu i wzroście granule w sposób ciągły opuszczają one talerz przetaczając się przez krawędź do bębna polerującego, w którym zostają w sposób mechaniczny zaokrąglone i wygładzone.

Metoda granulacji talerzowej pozwala wyprodukować granulki o różnych rozmiarach (od 4 do 8mm) i o dużej wytrzymałości.

Mankamenty i mała elastyczność metody wieżowej skłoniły w latach 70-tych ubiegłego wieku wielu producentów nawozów do poszukiwania innych metod granulowania nawozów azotowych. Firma Norsk Hydro rozwinęła metodę właśnie granulacji talerzowej (Rys. 33).



Rys. 32. Granulator talerzowy: 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 [32].



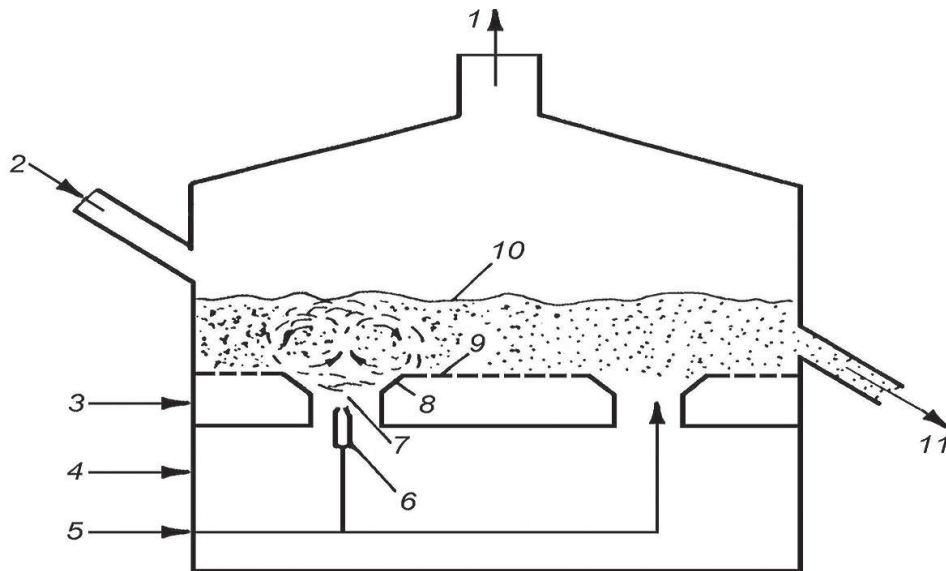
Rys. 33. Proces granulacji talerzowej firmy Norsk Hydro: 1 - zbiornik nawrotu, 2 - dozownik, 3 - dodatkowy materiał stały, 4 - stop, 5 - granulator talerzowy, 6 - bęben polerujący, 7 - powietrze chłodzące, 8 - chłodziarka, 9 - HNO_3 , 10 - do atmosfery, 11 - skruber, 12 - przenośnik nawrotu, 13 - kondensat technologiczny, 14 - zbiornik kondensatu, 15 - przenośnik zasilający sito, 16 - sito, 17 - cyklon, 18 - zbiornik naziarna, 19 - kruszarka, 20 - system otoczkujący (opcjonalnie), 21 - produkt [36].

Metoda granulacji talerzowej pozwala na produkcję granulatów o dużej wytrzymałości i zróżnicowanym rozmiarem granul [36].

3.11.3. Granulacja fluidalna

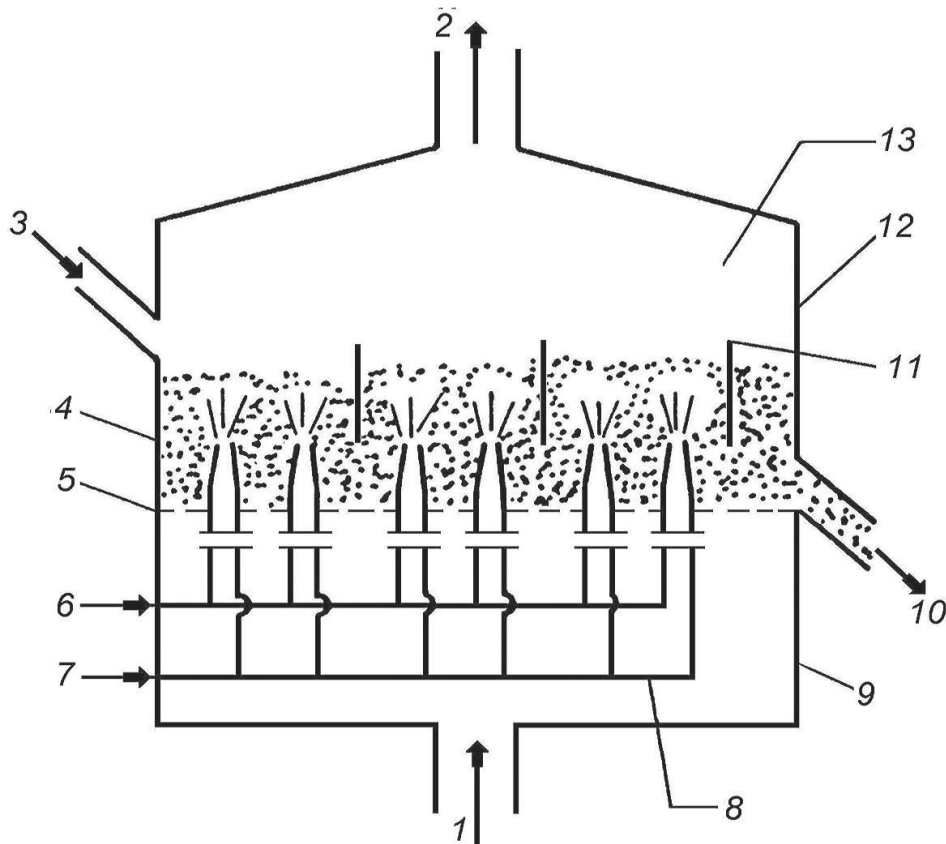
Ten typ granulacji (Rys. 34) polega głównie na rozpryskiwaniu roztworu lub stopu na utrzymującą się warstwę fluidalną, którą następnie się chłodzi wprowadzającym pod złożę powietrzem [33,36].

Na warstwę stałego produktu będącego w rozrzedzonej warstwie fluidalnej natryskiwany jest roztwór AA. Tworzenie granul polega na nawarstwianiu roztworu na cząsteczki nawrotu, ewentualnie jakiegoś innego czynnika stałego. W miarę przesuwania się złoża następuje wzrost granul poprzez ciągłą aglomerację.



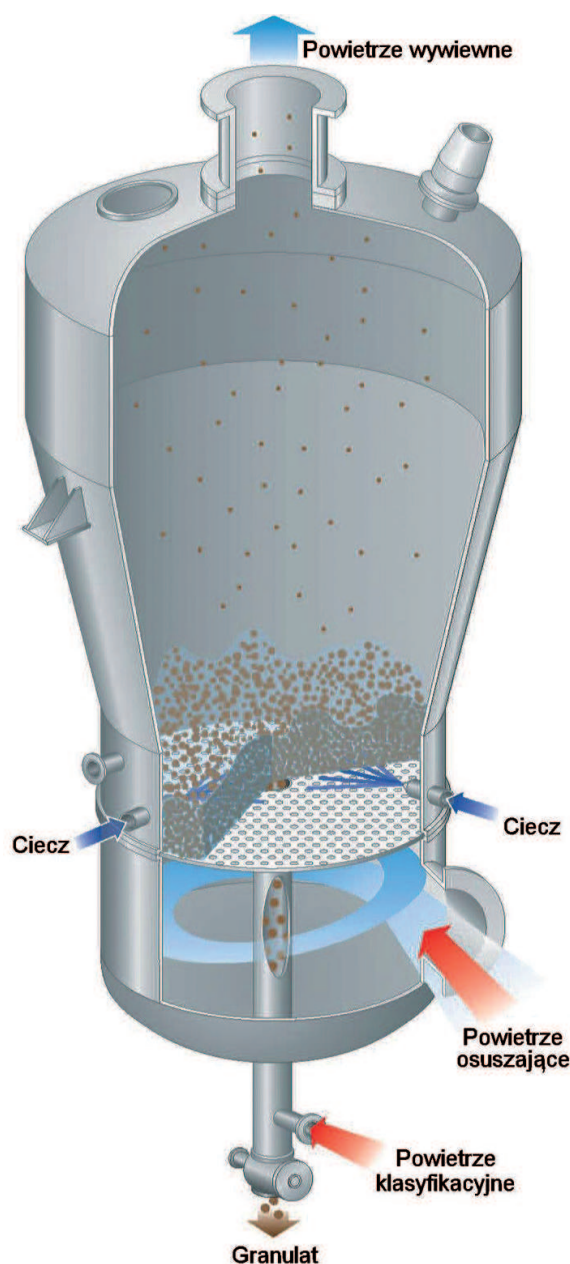
Rys. 34. Granulator fluidalny firmy MTC: 1 – powietrze odlotowe, 2 – wlot nawrotu, 3 – powietrze do fluidyzacji, 4 – powietrze do złoża fontannowego, 5 – stop/roztwór, 6 – dysza rozpylająca, 7 – strumień powietrza, 8 – stożek, 9 – płyta perforowana, 10 – złożo fluidalne, 11 – wylot granul [36].

Belgijska firma NSM udoskonaliła metodę granulacji w złożu fluidalnym (Rys. 35), której podstawą jest odpowiednie i równomierne rozpylenie stężonego roztworu na rozrzedzonej warstwie stałego produktu (nawrotu z ewentualnym dodatkiem).



Rys. 35. Granulator fluidalny firmy NSM: 1 – powietrze do fluidyzacji, 2 – powietrze odlotowe, 3 – wlot nawrotu, 4 – dysza rozpylająca, 5 – płyta perforowana, 6 – rozwór, 7 – powietrze do rozpylania, 8 – kolektor wtryskowy, 9 – obudowa dolna, 10 – wylot granul, 11 – przegrody, 12 – obudowa górna, 13 – przestrzeń rozdzielająca [36].

Schemat poglądowy granulatora fluidalnego niemieckiej firmy Allgaier przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 36) [37].



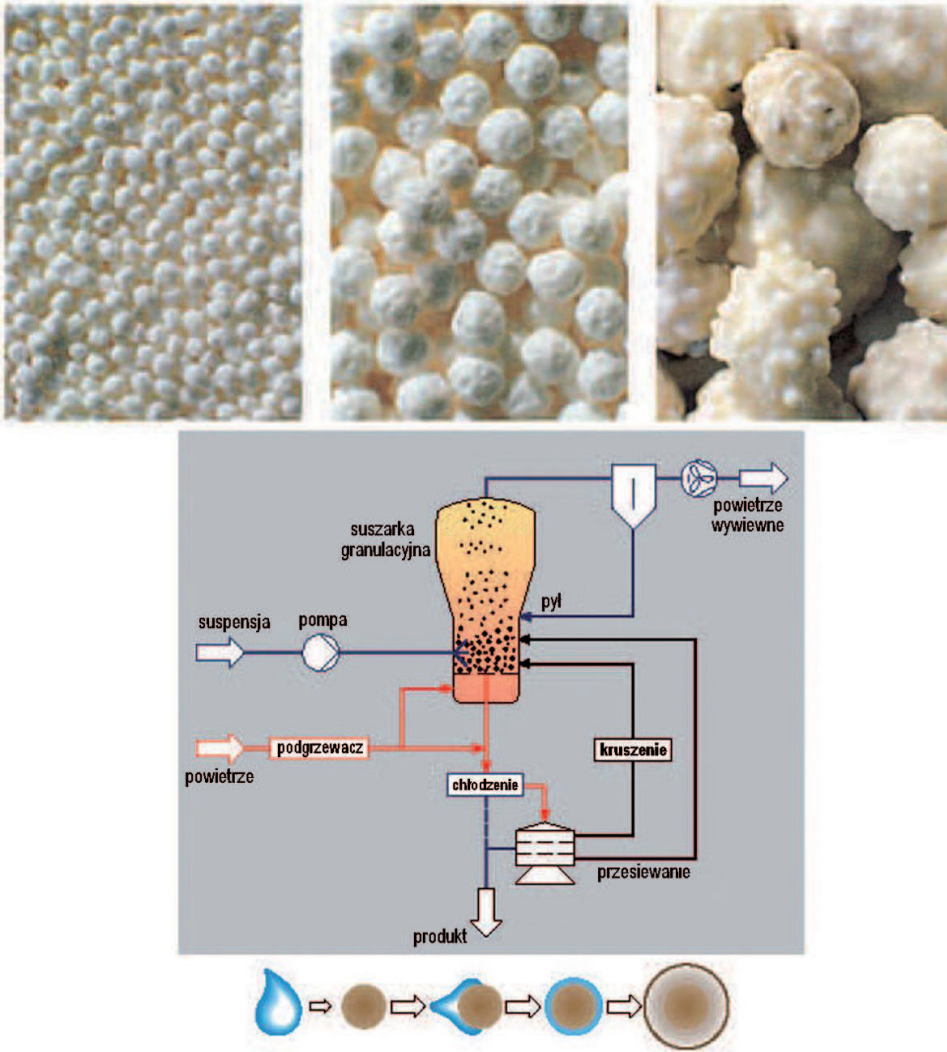
Rys. 36. Schemat granulatora fluidalnego firmy Allgaier [37].

Na kolejnym rysunku (Rys. 37) przedstawiono uproszczony schemat otrzymywania granulowanego produktu metodą granulacji fluidalnej.

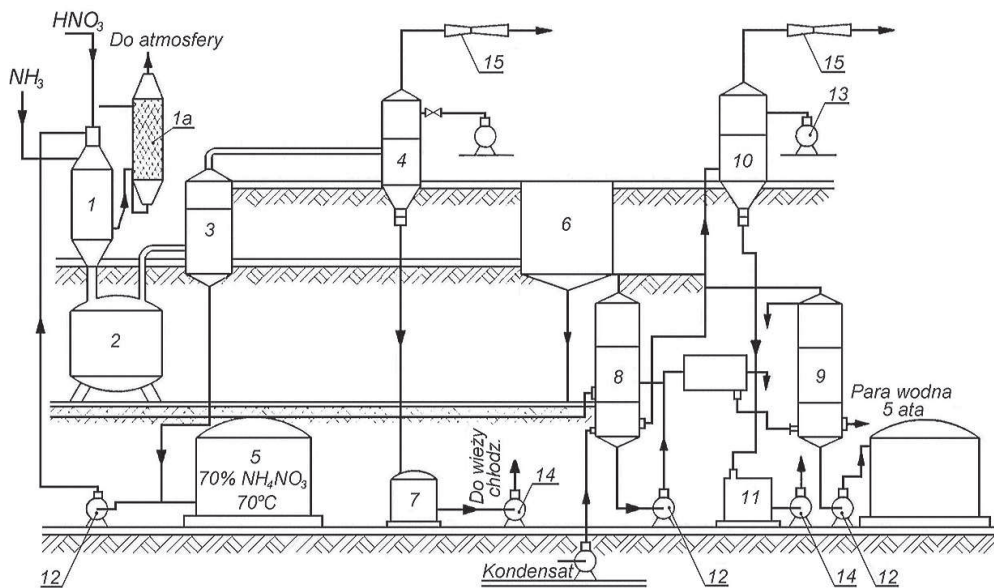
3.11.4. Granulacja bębnowa

Granulator bębnowy jest obracającym się wokół własnej osi cylindrem poziomym lub pochylonym pod kątem 1-3° w kierunku wylotu gotowego produktu (Rys. 38) [2,32].

Mechanizm tworzenia i wzrostu granulek w bębnowym granulatorze jest analogiczny jak w przypadku granulatorów ze złożem fluidalnym. Roztwór jest natryskiwany na powierzchnie opadających w płaszczyźnie cząsteczek.



Rys. 37. Uproszczony schemat granulacji fluidalnej [37].

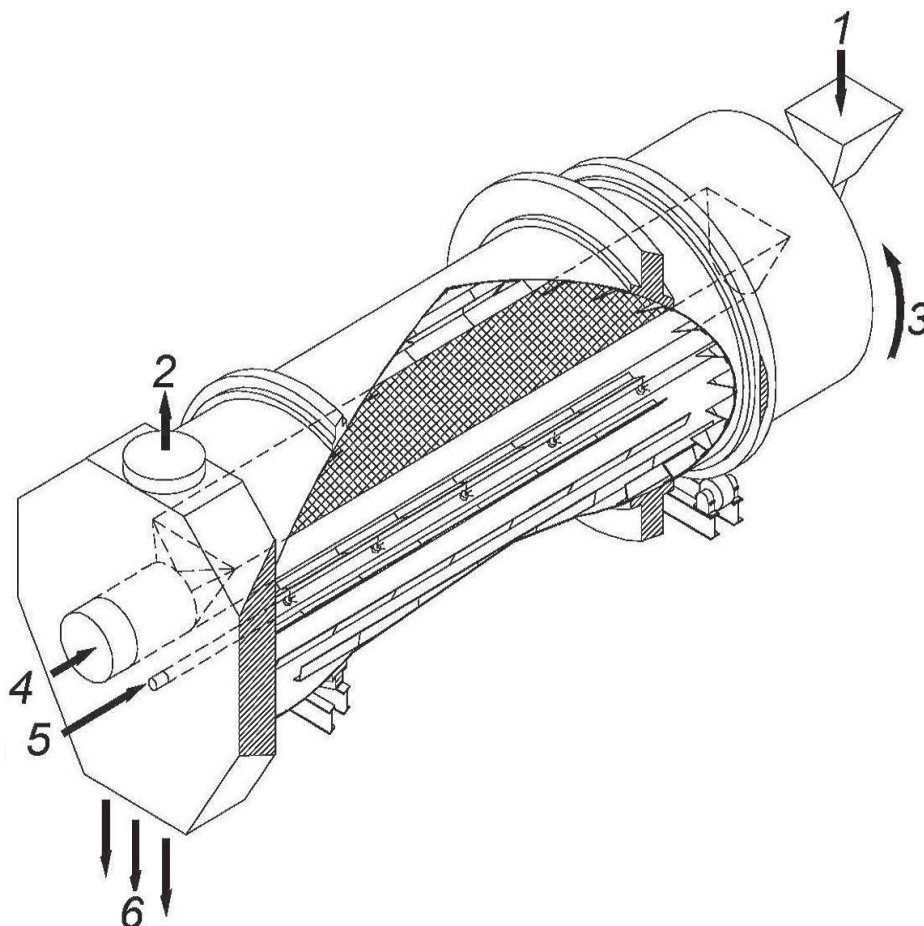


Rys. 38. Granulator bębnowy technicznego azotan(V) amonu w zakładach Leuna: 1 - podgrzewacz powietrza, 2 - suszarka obrotowa z granulacją rozbrzygową, 3 - sita wibracyjne, 4 - bęben chłodzący, 5 - zbiornik, 6 - skrubler, 7 - wentylator, 8 - podnośnik, 9 - waga, 10 - workownica, 11 - przenośnik gotowego produktu [2].

Granulacja AA prowadzona w zakładach Leuana odbywa się w obrotowym bębnie spełniającym równocześnie rolę suszarki. Bęben przy wlocie posiada dysze rozpraszającą gorący roztwór (o temperaturze 135°) AA za pomocą strumienia ogrzanego powietrza. Produkt odbierany z granulatora poddawany jest sortowaniu i chłodzeniu.

3.11.5. Granulacja fluidalno-bębnowa

Granulator bębnowo-fluidalny jest połączeniem granulatora bębnowego ze złożem fluidalnym (Rys. 39).



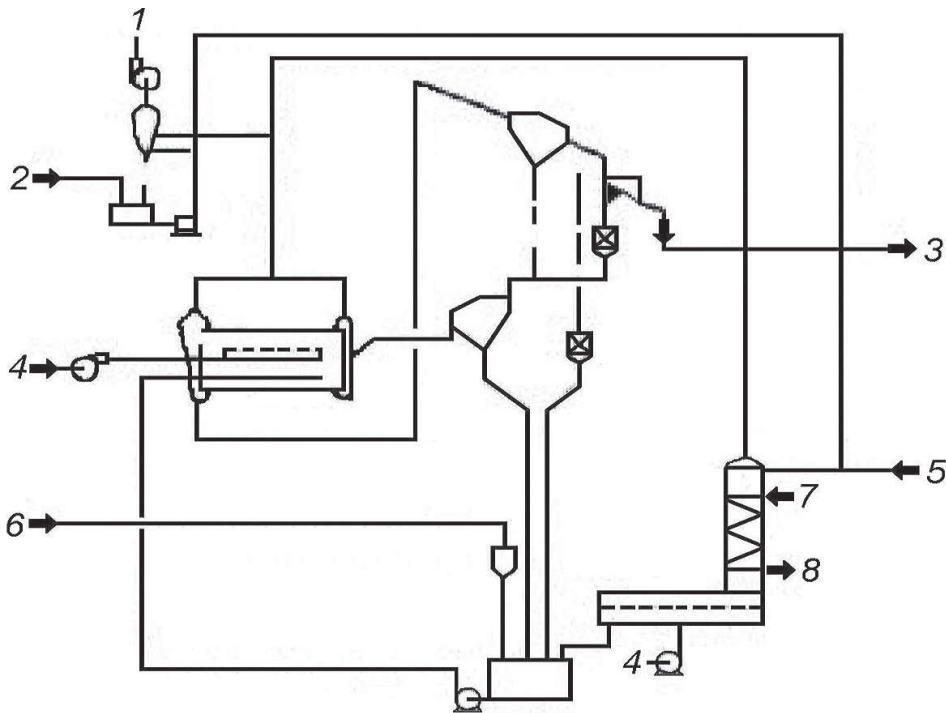
Rys. 39. K-T granulator bębnowo-fluidalny: 1 - zasilenie nawrotu, 2 - wylot powietrza, 3 - kierunek obrotu, 4 - wlot powietrza, 5 - zasilenie roztworem, 6 - wylot gotowego produktu [38].

Granulator stanowi bęben cylindryczny obracający się wokół własnej osi, wewnątrz którego umieszczone jest „fluidyzacyjne łóżko”, przez które wdmuchiwane jest powietrze. Granulator w sposób ciągły zasilany jest podziarnem i zmielonym nadziarnem. Nawrót wraz z zarodkami kryształów podrywane są z dna granulatora przez przegrody obracającego bębna i opadają na złożo fluidalne, gdzie następuje chłodzenie i zestalanie nawarstwionego uprzednio stopu AA. Tak zestalone granule przesypują się z powrotem na dno bębna. W trakcie tego przesypywania następuje natryskiwanie granul świeżą porcją roztworu. Cykl jest tak długo powtarzany aby osiągnąć odpowiedni rozmiar granul.

Firma Kaltenbach-Thuring zaprojektowała i zbudowała instalacje granulacji z wykorzystaniem granulatora bębnowo-fluidalnego na zlecenie Petrokemija Kutina (Chorwacja, Rys. 40).

Roztwór AA o stężeniu 95%, mieszany z roztworem cyrkulacyjnym częściowo odtłaczanym ze skrubera, poddawany jest zateżeniu do stężenia ok. 99,3%. Tak przygotowany roztwór AN po ewentualnym wprowadzeniu wypełniacza rozpryskiwany jest w granulatorze. Produkt otrzy-

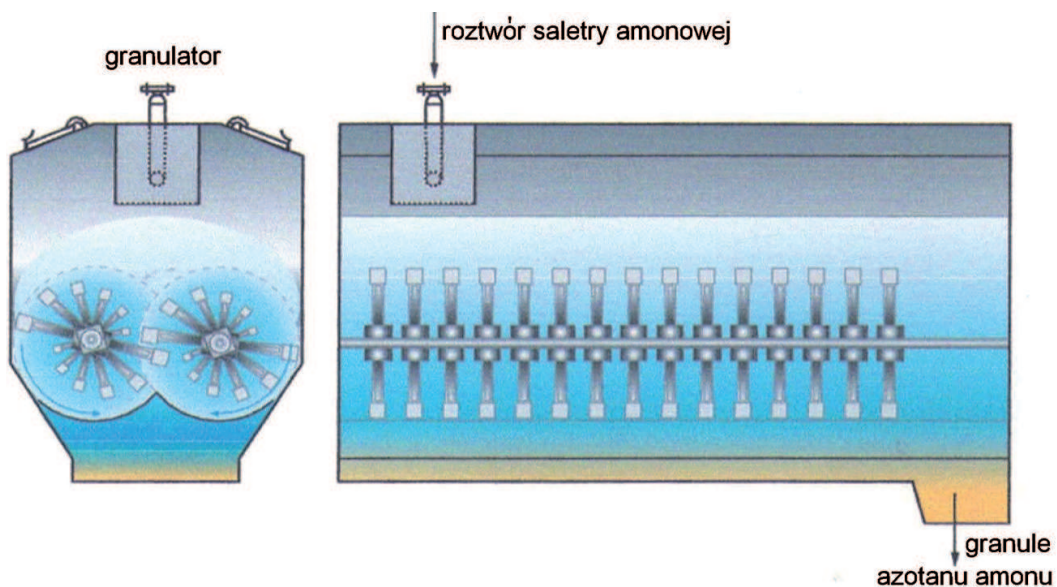
many z granuladora poddawany jest sortowaniu, chłodzeniu i natryskiwaniu preparatem anty-zbrylającym.



Rys. 40. Schemat granulacji bębnowo-fluidalnej firmy Kaltenbach-Thuring: 1 - powietrze oczyszczone do atmosfery, 2 - woda, 3 - gotowy produkt, 4 - powietrze, 5 - 95% roztwór azotanu(V) amonu, 6 - wypełniacz, 7 i 8 - para [38].

3.11.6. Granulacja w mieszalniku dwuwałowym

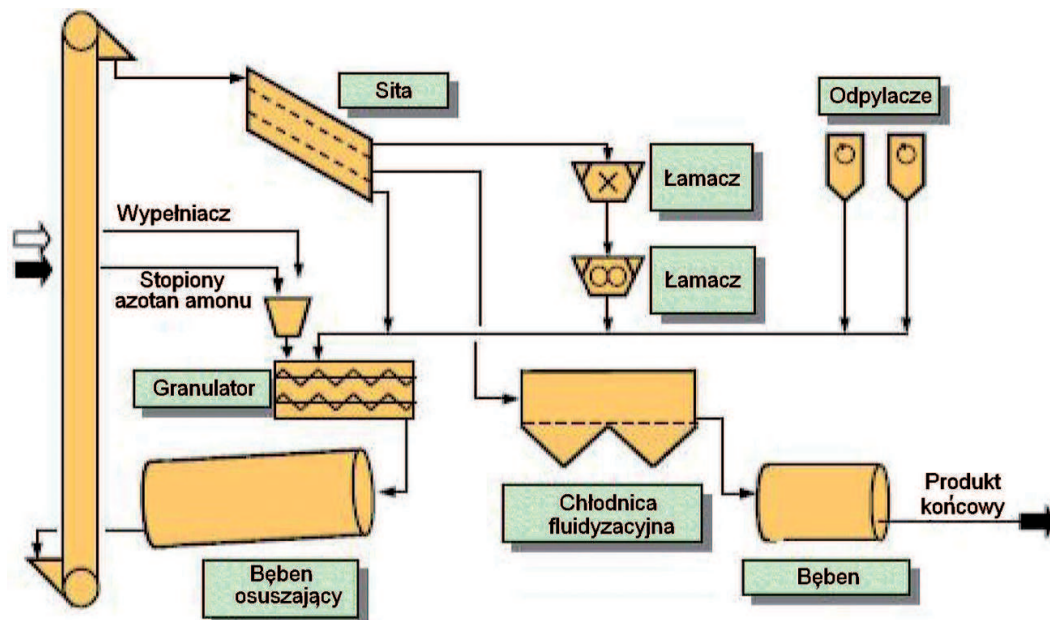
Wysoką jakość produktów charakteryzuje się instalacja granulacji mechanicznej na licencji firmy Krupp Uhde. Podstawowym aparatem jest granulador dwuwałowy współpracujący bezpośrednio z obrotową suszarką, której pierwsza część spełnia rolę bębna granulacyjnego (Rys. 41) [28,29,39].



Rys. 41. Schemat mieszarki firmy Uhde wykorzystywanej do produkcji granulowanego AA [29].

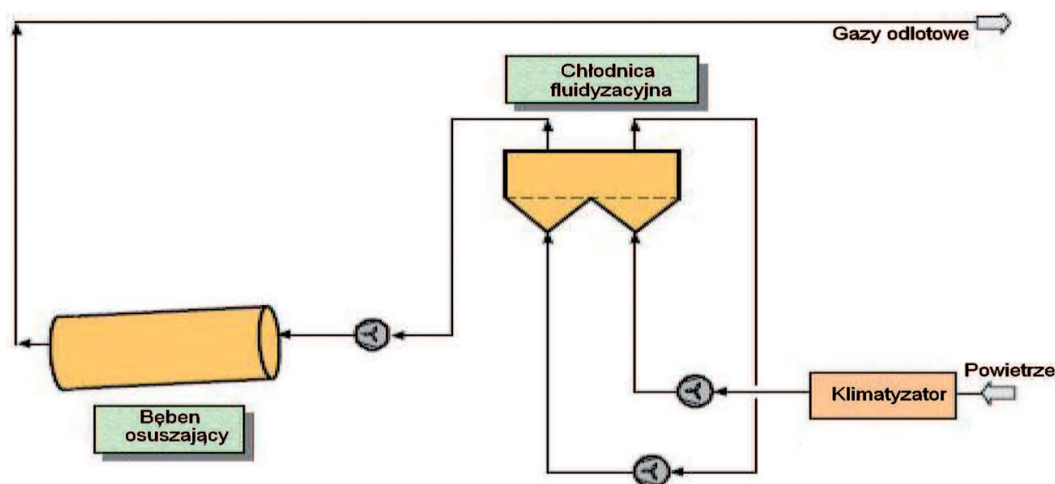
Granulator dwuwałowy firmy Uhde jest urządzeniem w kształcie koryta, wewnątrz którego znajdują się dwa wały wyposażone w łopaty ścinające obracające się w kierunku na zewnątrz aparatu. W wyniku rotacji produkt z dna koryta porywany jest ku górze i utrzymywany w wierzchniej warstwie granul.

Roztwór AA przed wprowadzeniem do granulatora mieszany jest z wypełniaczem lub dodatkami (Rys. 42). Tak przygotowana mieszanina (ewentualnie sam azotan(V) amonu) wprowadzana jest do granulatora wraz z „nawrotem”.



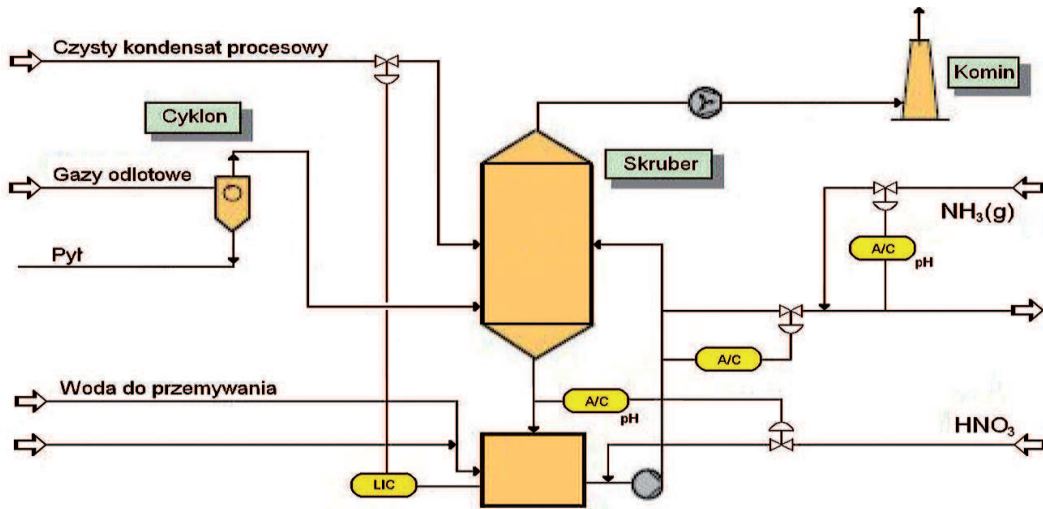
Rys. 42. Schemat technologiczny granulacji firmy Uhde [39].

Proces granulacji polega na nawarstwianiu (aglomeracji) roztwory na zarodkach kryształów lub na cząsteczkach stałych. Gorące, wilgotne ziarenka przesypują się do bębna suszącego, w którym następuje ostateczne odparowanie wody z granulek za pomocą gorącego powietrza. Poza wymienionymi właściwościami bębna służy on również do ostatecznego nadania kształtu granul poprzez delikatne ocieranie. Wysuszone granule przesiewane są na sitach, chłodzone i natryskiwane preparatem antyzbrylającym. Podziarno i zmielone nadziarno zawracane jest do granulatora. Chłodzenie otrzymanego gotowego produktu odbywa się w chłodziarce fluidalnej za pomocą kondycjonowanego powietrza (Rys. 43).



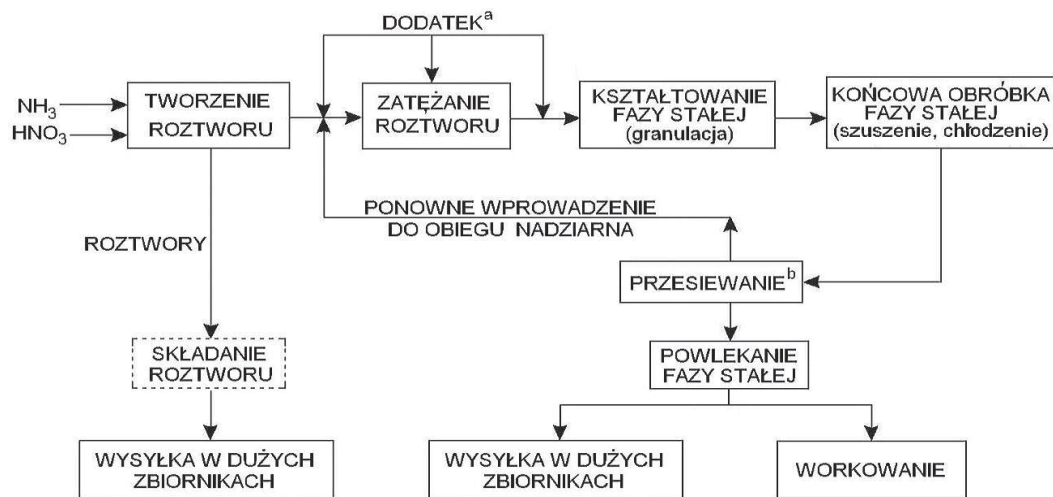
Rys. 43. Obieg powietrza w procesie firmy Uhde [38].

Czynnik chłodzący po przejściu przez wielostopniową chłodzarkę ulega ogrzaniu po czym jest wykorzystywany w bębnie suszącym. Taki obieg powietrza zapewnia zmniejszenie energii, która jest potrzebna do ogrzania powietrza przed wprowadzeniem do bębna suszącego, jak również zmniejsza ilość powietrza wykorzystanego w procesie, które należy oczyścić (Rys. 44).



Rys. 44. Układ oczyszczania powietrza w procesie firmy Uhde [39].

Większość pyłów porwanych przez powietrze jest usunięta w cyklonach i zawrócona do granuladora. Powietrze opuszczające cyklony zawiera jednak jeszcze porwany amoniak i bardzo drobne cząsteczki AA. Aby normy środowiskowe były zachowane powietrze takie należy poddać głębokiemu oczyszczeniu w skruberze za pomocą cyrkulującego kwaśnego rozcieńzonego roztworu AA. Roztwór w trakcie cyrkulacji ulega zateżnieniu i dlatego jest on ciągle kierowany do wyparki, a na jego miejsce wprowadzana świeża porcja wody. System taki pozwala na dokładne oczyszczenie powietrza użytego w tego typu instalacji.



^adodatek może być dodawany przed, w czasie lub po zateżnieniu roztworu

^bprzesiewanie wykonuje się przed lub po końcowej obróbce fazy stałej

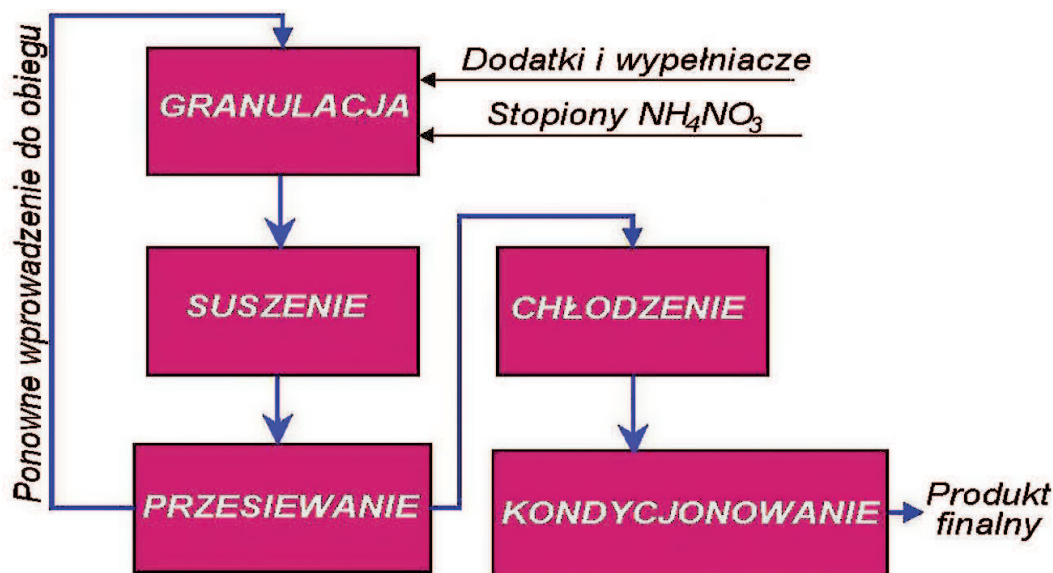
Rys. 45. Operacje związane z produkcją AA [40].

Granulowanie nawozów metodą wieżową, po wielu latach bezwzględnej dominacji, znajduje w chwili obecnej konkurencję w postaci oferty innych metod granulowania, dających produkty jakościowo lepsze i pozwalających na skuteczniejsze opanowanie podstawowego mankamentu procesów granulacji, jakim jest zrzut znacznych ilości pyłów do atmosfery [36].

Na schemacie przedstawiono podstawowe operacje związane z produkcją AA (Rys. 45) [40].

Jako konkurencyjne metody granulowania nawozów azotowych należy wymienić granulowanie w złożu fluidalnym, granulację talerzową oraz granulację bębnowo-fluidalną [36]. Wszystkie wymienione metody pozwalają na wykorzystanie części ciepła krystalizacji produktu granulowanego do odparowania pozostałej w stopie soli nawozowej wody. Dzięki temu można również zmniejszyć ilość powietrza niezbędnego do schłodzenia produktu końcowego [36].

Schemat zaprezentowany poniżej (Rys. 46) przedstawia diagram blokowy granulacji.



Rys. 46. Diagram blokowy granulacji [39].

4. Technologia stosowana w Z.A. „Puławy” S.A.

Technologia produkcji saletry amonowej granulowanej stosowana w Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. jest oparta na licencji francuskiej firmy KALTENBACH.

Technologia produkcji roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM) została zaprojektowana przez Biuro Projektów Zakładów Azotowych „Puławy” [41].

4.1. Zdolność produkcyjna

Projektowa zdolność produkcyjna instalacji saletry amonowej granulowanej wynosi 3345 t/d, (1 103 850 t/r). W skład instalacji wchodzi trzy jednostki o tej samej zdolności produkcyjnej.

Po uruchomieniu produkcji nawozu płynnego (roztwory saletrzano-mocznikowego tzw. RSM) zdolność produkcyjna instalacji wynosi:

granulowanej saletry amonowej - 2230 t/d, (735 900 t/r),

roztwór saletrzano-mocznikowy (RSM) 32% N - 2480 t/d, (818 400 t/r).

Dane te są zestawione przy wykorzystaniu jednej jednostki produkcyjnej dla potrzeb RSM, a dwóch pozostałych dla potrzeb granulowanej saletry amonowej.

Istnieją możliwości dostosowania produkcji do zapotrzebowania na dany rodzaj nawozu [41].

4.2. Licencjodawca i pierwsze uruchomienie

Instalacja produkcji saletry amonowej granulowanej zbudowana została przez firmę VÖEST i uruchomiona w listopadzie 1967 roku. Produkcja roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM) została uruchomiona w grudniu 1989 r. [41].

4.3. Wymagania jakościowe wytwarzanych produktów

Obowiązujące normy dla saletry amonowej:

Tabela 5. Dokument normalizacyjny: Polska Norma PN-C-87054:2000 [41].

Lp.	WYMAGANIA	
1	Zawartość azotu całkowitego, [%]	36±0,600
2	Zawartość składników palnych w przeliczeniu na węgiel (C), [%] nie więcej niż	0,200
3	Zawartość chloru w postaci chlorków (Cl), [%] nie więcej niż	0,020
4	Zawartość miedzi (Cu), [%] nie więcej niż	0,001
5	Straty suszenia w temperaturze (105±3°C), [%] nie więcej niż	0,500
6	Retencja oleju po dwóch cyklach termicznych w temperaturze od 25 °C do 50 °C, [%] nie więcej niż	4,000
7	pH roztworu wodnego, co najmniej	4,500
8	Skład ziarnowy: Przesiew przez sito o wymiarze boku oczek kwadratowych: - 1,0 mm, [%] nie więcej niż - 0,5 mm, [%] nie więcej niż	5,000 3,000
9	Sypkość, [%] co najmniej	92,000

Obowiązujące normy dla roztworu saletrano-mocznikowego (RSM):

W zależności od zawartości azotu całkowitego rozróżnia się trzy rodzaje roztworu saletrano-mocznikowego:

- 28 – o zawartości azotu całkowitego 28%,
- 30 – o zawartości azotu całkowitego 30%,
- 32 – o zawartości azotu całkowitego 32%.

Dokument normalizacyjny - Warunki Techniczne: WT-2005/ZA-26 (Tabela 6).

Tabela 6. Dokument normalizacyjny: Warunki Techniczne WT-2005/ZA-26 [41].

Lp.	RODZAJ	RSM 28	RSM 30	RSM 32
1	Zawartość azotu całkowitego, [%]	28±0,60	30±0,60	32±0,60
2	Zawartość sumy azotu amonowego i azotanowego(III), [%]	14±0,60	15±0,60	16±0,60
3	Zawartość azotu amidowego, [%]	dopełnienie	dopełnienie	dopełnienie
4	Gęstość w temperaturze 20°C, [kg/dm ³]	1,28±0,01	1,30±0,01	1,32±0,01
5	pH roztworu w granicach	7±0,50	7±0,50	7±0,50
6	Zawartość biuretu, [%], nie więcej niż	0,50	0,50	0,50

4.4. Wskaźniki zużycia surowców i mediów energetycznych

Projektowe wskaźniki zużycia surowców i mediów energetycznych na wyprodukowanie 1 tony granulowanego azotanu(V) amonu:

Amoniak	- 225 kg
Kwas azotowy(V)	- 811 kg
Energia elektryczna	- 16,5 kWh
Para 1,4 MPa	- 160 kg

Projektowe wskaźniki zużycia surowców i energii elektrycznej na wyprodukowanie 1 tony roztworu saletrano-mocznikowego 32, (RSM-32):

Saletra amonowa	- 460 kg
Mocznik	- 360 kg
Energia elektryczna	- 2 kWh

4.5. Opis procesu technologicznego

Poniżej przedstawiono opis procesu produkcji AA jednej linii z uwzględnieniem różnic pomiędzy pozostałymi liniami produkcyjnymi [41,44].

4.5.1. Neutralizacja kwasu azotowego(V) amoniakiem

Azotan amonu otrzymywany jest na drodze neutralizacji kwasu azotowego amoniakiem według równania:



Reakcja jest prowadzona w neutralizatorach R1, R2. Ilość wydzielanego ciepła jest uzależniona od stężenia kwasu azotowego zastosowanego do procesu. W Zakładach Azotowych w Puławach do produkcji stosowany jest kwas azotowy(V) o stężeniu 54,5÷56%.

Neutralizacja kwasu azotowego(V) amoniakiem prowadzona jest pod ciśnieniem 0,37MPa i w temperaturze ok. 180°C. Temperatura panująca w reaktorach jest stabilizowana wtryskiem roztworu powrotnego (ok. 10% roztwór azotanu(V) amonu). Wyzwalająca się energia cieplna w postaci tzw. pary alkalicznej jest wykorzystywana w ok. 93% do odparowania wody z powstającego roztworu AA. Roztwór opuszczający neutralizatory ma stężenie ok. 78%. Natomiast niewielki nadmiar pary jest emitowany do atmosfery [41].

4.5.2. Odparowanie pierwszego stopnia

Zateżanie wstępne roztworu AA opuszczającego neutralizatory przeprowadza się w wyparkach próżniowych o przepływie opadającym. Roztwór AA z neutralizatorów pod ciśnieniem ok. 0,37MPa przepływa do zbiornika naporowego, gdzie rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego, a następnie spływa do pionowego wymiennika ciepła.

Odparowany roztwór azotanu(V) amonu zostaje odseparowany od oparów w dolnej części wyparek (separator), skąd pod wpływem sił grawitacyjnych spływa do homogenizatora. Stężenie roztworu azotanu(V) amonu po wyparkach wynosi 93÷96,5%, natomiast temperatura ustala się na poziomie 130÷150°C.

Próżnia w wyparkach pierwszego stopnia wytwarzana jest przez układ próżniowy, który stanowią kondensatory spiralne oraz inżektory, tzw. smoczki parowe, napędzane parą alkaliczną 0,37MPa [41].

4.5.3. Homogenizacja

Homogenizacja polega na mieszaniu roztworu azotanu(V) amonu odbieranego z wyparek pierwszego stopnia z roztworem azotanu(V) magnezu oraz z pyłami AA.

Pyły azotanu(V) amonu pochodzą z sita zgrubnego jako zmielone nadziarno, z sita dokładnego jako podziarno, jak również pochodzą z odpylania powietrza chłodniczego z chłodziarki fluidalnej.

Intensywne mieszanie mechaniczne prowadzone w sposób ciągły, jak również ogrzewanie roztworu parą alkaliczną, przyspiesza rozpuszczanie pyłów AA i homogenizację roztworu azotanu(V) amonu [41].

4.5.4. Odparowanie końcowe i odpylanie powietrza wyparek i wieży granulacyjnej

Proces odparowania końcowego AA prowadzi się w dwóch rodzajach wyparek filmowych (cienkowarstwowych):

- w wyparkach statycznych SECI (na linii pierwszej i drugiej),
- w wyparkach mechanicznych LUWA, (na linii trzeciej).

Ujednorodniony roztwór azotanu(V) amonu o stężeniu 93-96,5% i temperaturze 130-150°C podawany z homogenizatora jest kierowany na tace rozlewcze pionowej części wyparki statycznej, gdzie za pomocą kielichów rozprowadzany jest po powierzchni grzewczej wyparki (wyparki statyczne SECI). Natomiast jeżeli chodzi o wyparki mechaniczne LUWA, to roztwór podawany z homogenizatora ulega rozlaniu po powierzchni grzewczej za pomocą łopatek obracającego się rotora (wirnika) napędzanego silnikiem elektrycznym. W przeciwnym kierunku do opadającego roztworu AA wprowadzane jest gorące powietrze o temperaturze 165-180°C, charakteryzujące się dużą chłonnością wilgoci. Dlatego też gorące powietrze przepływające przez wyparki ułatwia i przyspiesza zateżnienie roztworu azotanu(V) amonu oraz usuwa opary i produkty częściowego rozpadu AA. Nośnikiem ciepła na tym etapie produkcji jest nasycona para średniociśnieniowa 1,2 MPa.

Zanieczyszczone pyłami AA i oparami powietrze z wyparek drugiego stopnia, wież granulacyjnych jak również opary z homogenizatora (linia pierwsza i druga) jest kierowane do instalacji mokrego odpylania.

Zanieczyszczone powietrze z wieży granulacyjnej o temperaturze 40°C i powietrze z wyparek statycznych o temperaturze 170°C jest kierowane do czterech równolegle pracujących skrubców za pomocą wentylatorów osiowych zabudowanych w kominach odlotowych nad skrubcami.

W procesie odpylania powietrza wykorzystuje się jako media zraszająco-płuczające, roztwór cyrkulacyjny i oczyszczoną frakcję kondensatu alkalicznego (permeat) lub wodę zdeminielizowaną (podczas postoju instalacji odwróconej osmozy). Roztwór cyrkulacyjny przetłaczany jest do dysz mgłowych zabudowanych dwupoziomowo w środkowej części skrubera. Celem tego systemu dysz jest nawilżenie powietrza do stanu bliskiego nasyceniu i jednoczesne wstępne oczyszczenie go z pyłów AA. Pomiędzy dolnym a górnym systemem dysz mgłowych zostały zabudowane przegrody w kształcie rynien tzw. kierownice mające na celu wydłużenie czasu kontaktu powietrza z roztworem cyrkulacyjnym, poprzez wprowadzenie powietrza w zawirowanie i intensywne mieszanie z roztworem cyrkulacyjnym. Podczas cyrkulacji roztwór zateżnia się do ok. 20%, stężenie to jest wyznaczane analitycznie. Tak zagęszczony roztwór jest odprowadzany ze skrubców do zbiornika roztworu powrotnego. Końcowy etap odpylania powietrza zachodzi w demisterach zabudowanych nad dyszami mgłowymi zasilanymi permeatem lub w przypadku postoju instalacji odwróconej osmozy wodą zdeminielizowaną. Atmosfera mgły permeatu lub wody zdeminielizowanej i intensywnie rozwinięta powierzchnia demisterów umożliwia drobnym pyłom AA (przepuszczonym przez roztwór cyrkulacyjny) pokonanie sił napięcia powierzchniowego i wnikięcie do wnętrza kropeł. Rolą górnych dysz mgłowych jest uniemożliwienie krystalizacji porwanej AA i zmniejszenia tym samym oporów przepływającego powietrza. System tych dysz uzupełnia również w sposób ciągły część roztworu cyrkulacyjnego, który uległ odparowaniu.

Natomiast zanieczyszczone powietrze z wyparek Luwa (linia trzecia) powstałe w procesie intensywnego odparowania roztworu AA przed wylotem do atmosfery kierowane jest do chłodnic. W chłodnicach zachodzi proces oczyszczania z pyłów na powierzchni ożebrowania, zanieczyszczone powietrze oziębia się, następuje kondensacja pary wodnej, wraz z wydzielaniem pyłów AA. Wykroplona w ten sposób ciecz to rozcieńczony roztwór AA, który jest kiero-

wany do zbiornika roztworu powrotnego. Zanieczyszczone powietrze z wieży granulacyjnej na linii trzeciej nie jest poddawane procesowi oczyszczania, a do atmosfery jest wyciągane za pomocą wentylatorów osiowych [41].

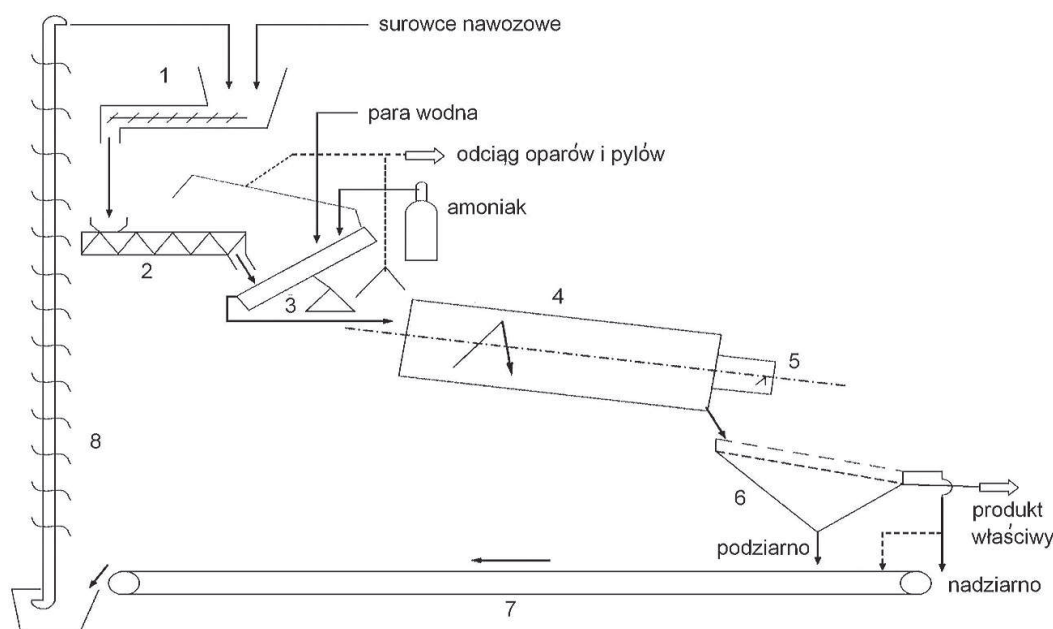
4.5.5. Granulacja stopu azotanu(V) amonu

Stop AA o stężeniu ok. 99,7% i temperaturze 170-180°C ze zbiornika naporowego wtryskiwany jest do wieży granulacyjnej za pomocą wibrogranulatora. Stop AA może być również wprowadzany do wieży granulacyjnej za pomocą dysz granulacyjnych, usytuowanych wzdłuż boków wieży granulacyjnej na czterech rampach granulacyjnych. Metoda ta stosowana jest okresowo.

Stop AA wypływający z wibrogranulatora lub dysz granulacyjnych formowany jest w równomierne krople, które opadając grawitacyjnie do dołu wieży ulegają zakrzepnięciu. Podczas opadania, stop AA schładza się do temperatury 95-125°C przyjmując postać stałych granул w kształcie sferycznym.

Czynnikiem chłodzącym jest powietrze atmosferyczne przepływające w przeciwnym kierunku z prędkością 1,2 m/s [41].

Próby półtechniczne wytwarzania granulatów nawozowych prowadzono przy wykorzystaniu instalacji Instytutu Nawozów Sztucznych (INS) w Puławach (Rys. 47).



Rys. 47. Schemat instalacji półtechnicznej granulacji nawozów INS: 1- mieszalnik i podajnik ślimakowy, 2 – granulator łopatkowy, 3 – talerz granulacyjny, 4 – suszarka obrotowa, 5 – palnik gazowy, 6 – sito wibracyjne, 7 – podajnik taśmowy, 8 – podajnik kubekowy [42,43].

4.5.6. Sortowanie, chłodzenie i kondycjonowanie AA preparatem antyzbrylającym

Granulowany AA poprzez zespół przenośników taśmowych kierowana jest do sita zgrubnego, gdzie następuje oddzielenie nadziarna. Frakcja właściwa z sita zgrubnego kierowana jest do chłodziarki fluidalnej. Czynnikiem chłodzącym granulki AA jest kondycjonowane (uprzednio schłodzone, nadmiar wilgoci wykroplony i ponownie podgrzane) powietrze atmosferyczne o wilgotności względnej maksymalnie 50%. Granulki AA przechodząc kolejno przez stopnie chłodziarki fluidalnej wychładzają się do temperatury nie wyższej niż 32°C. Powietrze przechodząc przez warstwę fluidalną porywa pyły azotanu(V) amonu. Tak zanieczyszczone powietrze zostaje poddane odpyleniu w bateriach cyklonów przed wypuszczeniem do atmosfery.

Wychłodzony AA następnie kierowany jest na sita dokładne w celu oddzielenia podziarna od frakcji właściwej gotowego produktu.

Tak przygotowana AA granulowany, przed przejściem do instalacji pakowania jest natryskiwany preparatem antyzbrylającym.

Nadziarno, podziarno, jak i pyły AA są zawracane odpowiednim systemem przenośników z powrotem do produkcji [41].

4.5.7. Pakowanie i załadunek azotanu(V) amonu

Gotowy produkt AA przenośnikami taśmowymi transportowany jest do zbiorników, skąd jest odważany do worków i załadowywany na wagony lub samochody [41].

4.5.8. Oczyszczanie kondensatu alkalicznego w instalacji odwróconej osmozy

Instalacja ta została zaprojektowana i zbudowana w ramach zakładowego programu ochrony środowiska przed zrzutem nadmiaru kondensatu alkalicznego (niewykorzystanego w instalacji kwasu azotowego, podczas produkcji roztworu RSM oraz podczas produkcji roztworu azotanu(V) magnezu) do kanalizacji przemysłowej.

Proces oczyszczania kondensatu alkalicznego na instalacji odwróconej osmozy polega na rozdzieleniu rozpuszczalnych cząstek AA od cząsteczek wody. Podział zneutralizowanego kondensatu alkalicznego na składniki zachodzi na membranach półprzepuszczalnych poszczególnych sekcji odwróconej osmozy. Proces oczyszczania kondensatu jest procesem wielostopniowej osmozy.

Produktami instalacji odwróconej osmozy są: permeat (frakcja oczyszczona o zawartości AA maksymalnie 0,0025%) oraz koncentrat (roztwór AA o stężeniu minimum 10%).

Proces oczyszczania kondensatu alkalicznego na instalacji odwróconej osmozy przebiega w kilku różnych etapach:

1. rozcieńczanie kwasu azotowego(V) o stężeniu 54,5-56% do stężenia 15%,
2. neutralizację kondensatu alkalicznego 15% roztworem kwasu azotowego(V) do pH ok.6,5,
3. filtrację wstępną na filtrach workowych,
4. oczyszczanie kondensatu do permeatu w dwóch sekcjach odwróconej osmozy,
5. zateżnienie koncentratu powstałego po oczyszczeniu kondensatu w poprzednich sekcjach do ok. 10%-owego roztworu AA (też w dwóch sekcjach) [40].

4.5.9. Produkcja RSM

Do produkcji roztworu saletrzano-mocznikowego wykorzystywane są:

- roztwór AA o stężeniu 93-96,5% pochodzący z homogenizatora,
- roztwór mocznika o stężeniu 73-78% dostarczany z instalacji mocznika,
- kwas azotowy(V) o stężeniu 54,5-56%,
- kondensat pary alkalicznej 0,37MPa,
- inhibitor korozji.

Roztwór saletrzano-mocznikowy otrzymywany jest poprzez zmieszanie roztworu AA z roztworem mocznika w stosunku molowym $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 1$. Rozcieńczanie mieszaniny roztworu AA i roztworu mocznika w celu otrzymania roztworu jednolitego RSM o stężeniu $32 \pm 0,6\%$ N dokonywane jest za pomocą kondensatu pary alkalicznej zakwaszonego kwasem azotowym(V) w celu wyrównania pH roztworu RSM-u. Do produkcji roztworu RSM-u wykorzystywane są również okresowo wodne roztwory azotanu(V) amonu odpadowego nie zawierającego antyzbrylacza. Proces mieszania roztworów jest procesem endotermicznym, obydwa roztwory wykazują całkowitą mieszalność, tworząc układ jednofazowy. Po uzyskaniu odpo-

wiednich parametrów roztwór saletrzano-mocznikowy kierowany jest do zbiorników stożkowych, po uprzednim zmieszaniu z inhibitorem korozji. W zależności od potrzeb odbiorców jest możliwość produkcji roztworu RSM o stężeniach 28% N, 30% N, 32% N jednocześnie, poprzez rozcieńczenie roztworu 32% N w cysternach ściśle określoną objętością kondensatu pary alkalicznej [41].

4.5.10. Produkcja roztworu azotanu(V) magnezu

Roztwór azotanu(V) magnezu otrzymywany jest poprzez neutralizację zawiesiny tlenku magnezu 54,5-56% kwasem azotowym(V):



Potrzebny do roztworzenia tlenek magnezu, dostarczany do zakładów azotowych transportem kolejowym, pobierany jest ze zbiornika magazynowego (silosu) przenośnikami ślimakowymi i kierowany do mieszalnika, gdzie równocześnie miesza się z dopływającym kondensatem alkalicznym z utworzeniem jednorodnej zawiesiny. Zawiesina powstająca w mieszalniku (minimum 15% MgO) przepływa do dwóch neutralizatorów gdzie zachodzi egzotermiczna reakcja neutralizacji tlenku magnezu kwasem azotowym(V). Reakcja ta jest reakcją. Po całkowitym przereagowaniu zawiesiny tlenku magnezu, klarowny roztwór kierowany jest do zbiornika magazynowego, po uprzednim przefiltrowaniu w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych pochodzących z mączki magnezowej (głównie związki krzemu). Roztwór ze zbiornika magazynowego poddawany jest zateżeniu do ok. 50-70% w wyparkach, kosztem ciepła pary alkalicznej. Tak otrzymany gotowy roztwór azotanu(V) magnezu spływa grawitacyjnie z wyparek do homogenizatora [41].

4.6. Próby produkcji azotanu(V) amonu porowatego (LDAN) w Z.A. „Puławy” S.A.

4.6.1. Azotan(V) amonu porowaty

Azotan(V) amonu porowaty w skrócie LDAN (*low density ammonium nitrate*), jest to AA o niskiej gęstości lub azotanu(V) amonu o zwiększonej ilości i powierzchni porów obecnych w granulach.

Azotan(V) amonu jest najbardziej rozpowszechnionym nośnikiem tlenu, i bywa stosowany jako materiał wybuchowy (MW). Aby AA porowata mogła być użyta jako materiał wybuchowy musi być odpowiednio przygotowana. W tym celu miesza się ją z substancjami stanowiącymi paliwo, takimi jak:

- olej napędowy,
- mączka drzewna,
- pył aluminiowy itp.

Oprócz wyżej wymienionych paliw używanych do komponowania MW na bazie porowatego AA stosuje się dodatki innych materiałów, które podwyższają właściwości wybuchowe:

- nitrogliceryna,
- nitroglikol,
- trotyl,
- oraz inne substancje utleniające.

Najbardziej rozpowszechnionym materiałem wybuchowym, w skład którego wchodzi AA porowata jest ANFO (*Ammonium Nitrate Fuel Oil*), czyli mieszanina azotanu(V) amonu porowatego i oleju napędowego (inna nazwa takich materiałów wybuchowych to saletrole).

Materiały wybuchowe wytwarzane z AA stosowane są głównie w górnictwie oraz jako zastępczy materiał wybuchowy stosowany w czasie trwania działań wojennych. ANFO dzięki ni-

skim kosztem wytwarzania i wysokiej efektywności jest popularnym materiałem wybuchowym o właściwościach kruszących.

Saletrole wytwarzane z typowego AA rolniczego wykazują niezadowalające właściwości ze względu na:

- niską porowatość,
- niską zdolność do detonacji,
- niską chłonność oleju.

Wyżej wymienione trudności powodują, że do wytwarzania takich właśnie materiałów wybuchowych należy stosować AA charakteryzujący się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi niż produkt nawozowy. Dlatego końcowy etap wytwarzania porowatego azotanu(V) amonu, czyli granulacja, musi być odmienny [45].

Tabela 7. Własności azotanu(V) amonu porowatego i nawozowego [44].

	AA porowaty	AA nawozowy
Chłonność oleju	10-18%	do 4%
Objętość porów	powyżej 20%	8-10%
Ciężar nasypowy (przy granulach 1-2mm)	750-850kg/m ³	ok. 1000kg/m ³

Szerokie zastosowanie materiałów wybuchowych wykonanych na bazie AA porowatej i oleju napędowego (saletrole) związane jest z:

- tanimi i łatwo dostępnymi składnikami,
- bezpieczeństwem w czasie produkcji i eksploatacji,
- możliwością przygotowania materiału wybuchowego bezpośrednio przed użyciem.

4.6.2. Sposoby otrzymywania porowatego azotanu(V) amonu

Metody otrzymywania porowatego AA to:

- otrzymywanie gotowego porowatego produktu;
- przetwarzanie AA rolniczej na produkt porowaty, głównie poprzez obróbkę termiczną.

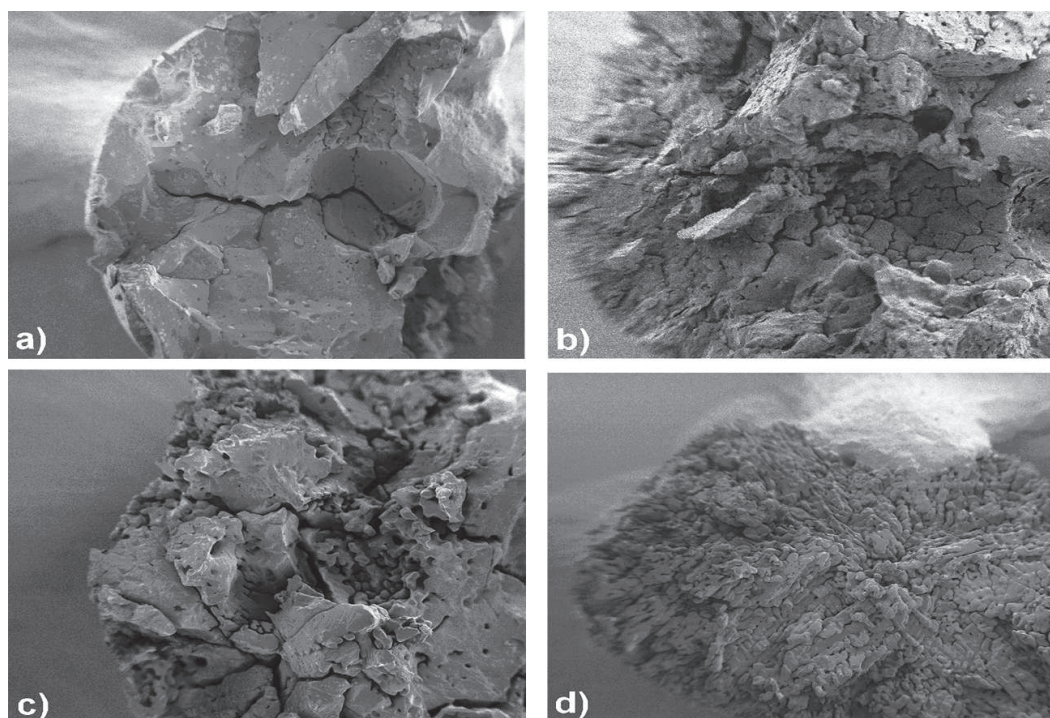
Podstawowymi różnicami występującymi podczas produkcji AA porowatej i nawozowej są: odmienne stężenia roztworów poddawanych granulacji oraz znacznie ulepszone urządzenia suszące gotowy produkt [45].

4.6.3. Porównanie struktury różnych postaci azotanu(V) amonu porowatego i nawozowego

W celu wizualizacji struktury różnych postaci AA przedstawiono poniżej zdjęcia wykonane metodą SEM (*scanning electron microscopy* – skaningowa mikroskopia elektronowa).

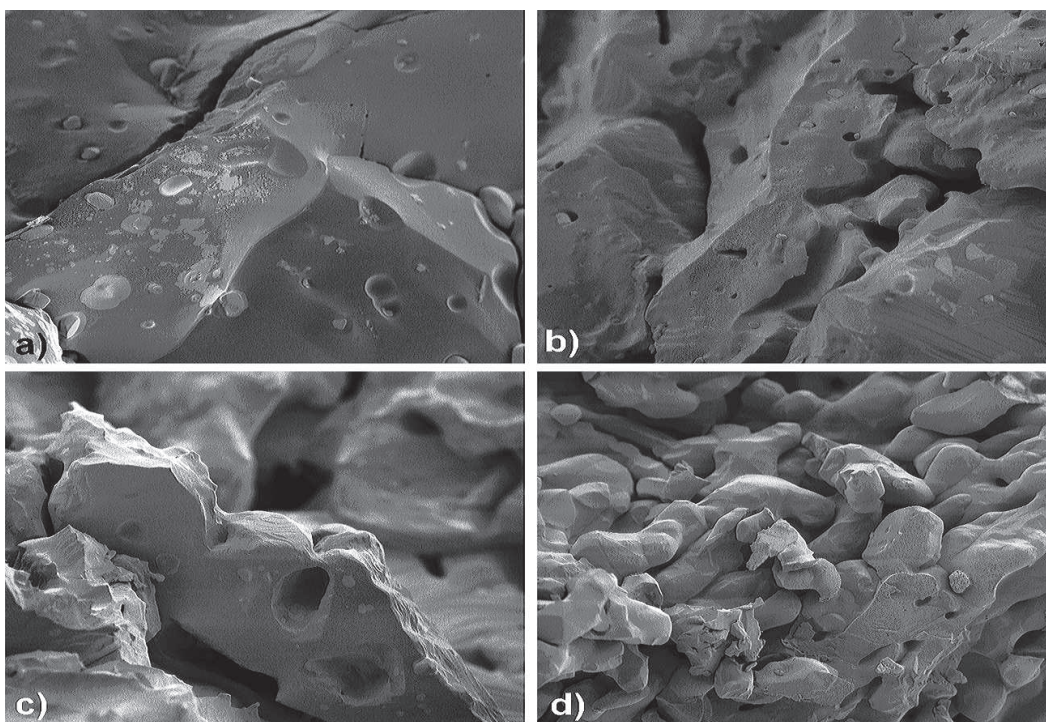
Na zdjęciach przy powiększeniu 75X (Rys. 48), bardzo wyraźnie widać różnice w strukturze granul, spowodowane odmiennymi technologiami wytwarzania. Granula AA rolniczego (Rys. 48a) odznacza się zwartą, litą budową z pojedynczymi pęknięciami wywołanymi naprężeniami, które powstały w trakcie zestalania się kropli roztworu AA.

Poddanie rolniczego AA „porowaceni” powoduje radykalną zmianę obrazu mikroskopowego granul (Rys. 48b i c). Kilkakrotnie wymuszona przemiana polimorficzna wywołuje powstanie wewnątrz granul przestrzennej siatki spękań wychodzących zarówno na zewnętrzną powierzchnię granul, jak i na powierzchnię jamy usadowej wewnątrz granul [45]. Struktura fizyczna granul AA porowaczonej wieżowo jest zdecydowanie odmienna (Rys. 48d). Granula taka jest polikryształem zbudowanym z wielu pojedynczych, wydłużonych kryształów o długości kilkudziesięciu mikrometrów, ciasno ułożonych i częściowo zrosniętych ze sobą. Przez całą granulę przenika siatka połączonych porów i szczelin, nadając jej zdolność wchłaniania cieczy.



Rys. 48. Struktura porowatej AA w powiększeniu 75 razy: a) AA rolniczy, nieporowaty (gęstość $1,03 \text{ g/cm}^3$), b) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej $8 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (gęstość $0,79 \text{ g/cm}^3$), c) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej $15 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (gęstość $0,68 \text{ g/cm}^3$), d) AA górniczy porowacony wieżowo (gęstość $0,82 \text{ g/cm}^3$) [45].

Na zdjęciach przy powiększeniu 500x (Rys. 49), można ocenić kształt powierzchni kryształów tworzących granule.

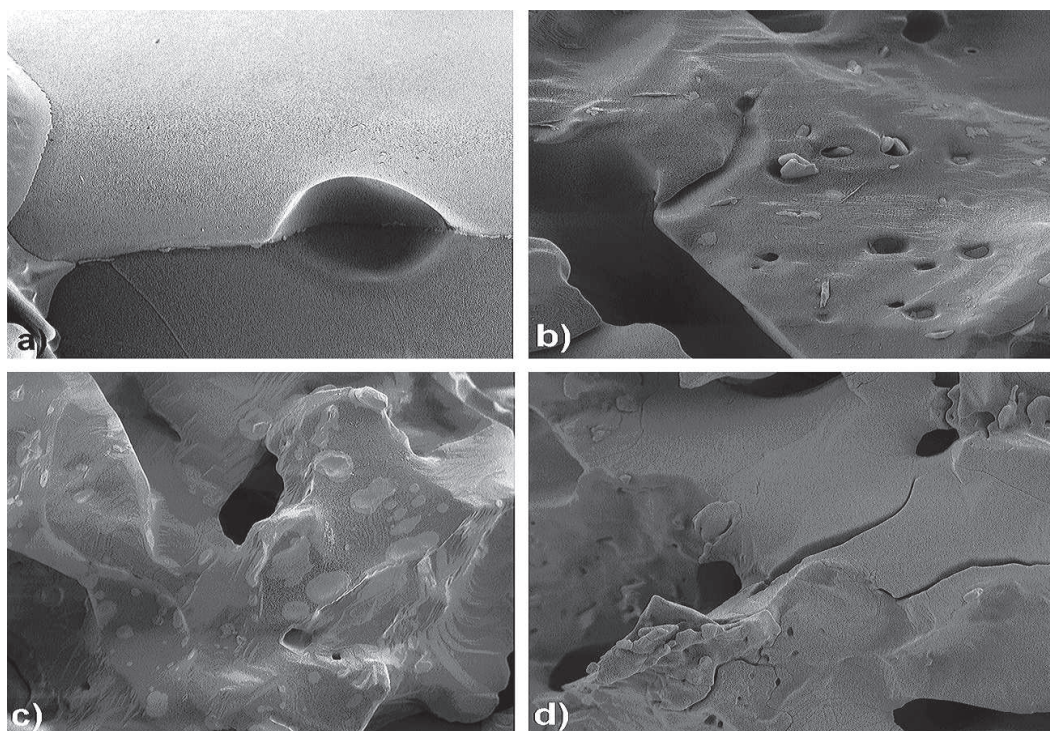


Rys. 49. Struktura porowatej AA w powiększeniu 500 razy: a) AA rolniczy, nieporowaty (gęstość $1,03 \text{ g/cm}^3$), b) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej $8 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (gęstość $0,79 \text{ g/cm}^3$), c) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej $15 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (gęstość $0,68 \text{ g/cm}^3$), d) AA górniczy porowacony wieżowo (gęstość $0,82 \text{ g/cm}^3$) [45].

Powierzchnia kryształu w granuli AA rolniczego (Rys. 49a) jest zdecydowanie gładka, a granice między kryształami są wyraźne i ostro zaznaczone. Poddanie AA procesowego porowaceniu wymusza pękanie większych kryształów wewnątrz granuli i powstanie wielu mniejszych. Powoduje to zatarcie wyraźnych granic (Rys. 49b) oraz wypiętrzenie gładkich dotychczas powierzchni kryształów. Szczególnie wyraźnie widać to na Rys. 49c przedstawiającym granule AA o największej chłonności oleju.

Na rysunku 49d można zaobserwować regularną drobnokrystaliczną budowę AA górniczej, determinującą dobre właściwości wytrzymałościowe granuli oraz dużą prędkość detonacji wytworzonego z takiego produktu saletrolu.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono strukturę porowatej AA przy powiększeniu 2000 razy (Rys. 50) oraz zdjęcia powierzchni ziaren nieporowatej AA mielonej przy różnych powiększeniach (Rys. 51).



Rys. 50. Struktura porowatej AA w powiększeniu 2000 razy: a) AA rolniczy, nieporowaty (gęstość $1,03 \text{ g/cm}^3$) b) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej $8 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (gęstość $0,79 \text{ g/cm}^3$) c) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej $15 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (gęstość $0,68 \text{ g/cm}^3$), d) AA górniczy porowacony wieżowo (gęstość $0,82 \text{ g/cm}^3$) [44].

4.6.4. Próby wytwarzania azotanu(V) amonu porowatego (LDAN) w Z.A. „Puławy” S.A.

W roku 1992 wystąpiły bardzo duże trudności ze zbytem AA zarówno na rynkach krajowych jak i zagranicznych. W związku z zaistniałymi problemami przeanalizowano istniejące sposoby produkcji azotanu(V) amonu porowatego i podjęto próby wytworzenia jej na Wydziale Saletry Amonowej. W ramach tych postanowień rozpatrzono dogłębnie możliwości techniczne i technologiczne własnej instalacji produkcyjnej i przystąpiono do dostosowania instalacji produkującej AA rolniczy w celu wytworzenia azotanu(V) amonu porowatego.

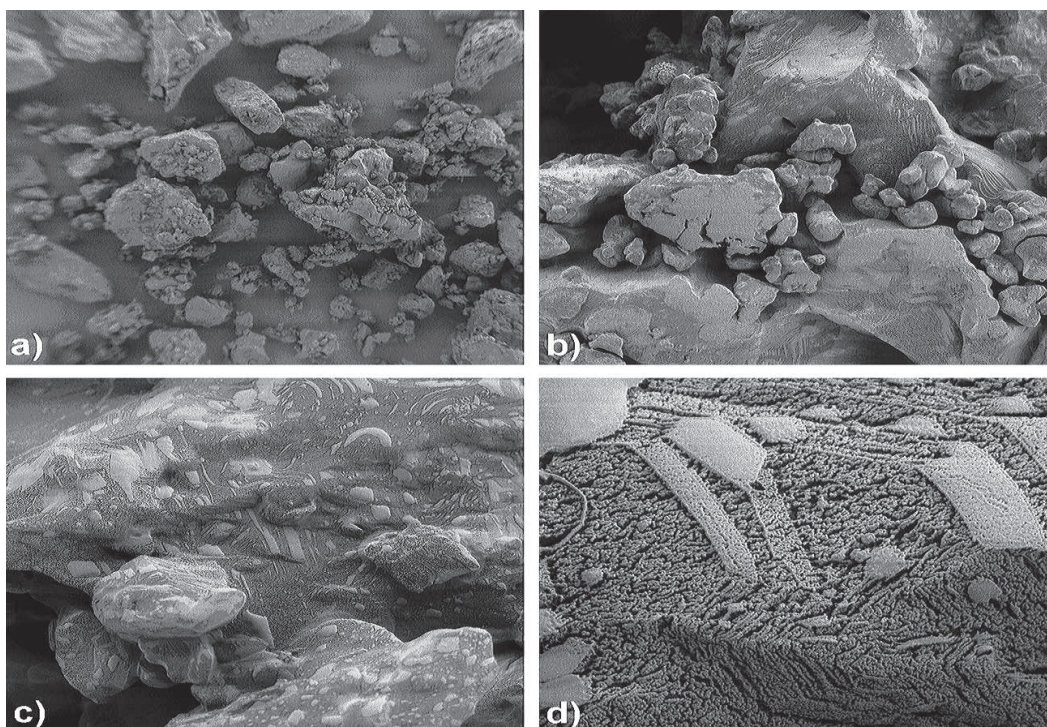
W celu wytworzenia pożądanego produktu przeprowadzono wiele zmian technicznych i technologicznych, takich jak:

- granulacji poddawano bezpośrednio roztwór pochodzący z homogenizatora o podwyższonej zawartości wody (stężenie roztworu 95-97%),

- w węźle sortowania przekwalifikowano jedną z chłodziarek fluidalnych na suszarkę fluidalną (zainstalowano dodatkową nagrzewnicę powietrza zasilaną parą 1,4 MPa w celu podgrzania powietrza do temperatury 80-120°C),
- zainstalowano dodatkowe przenośniki taśmowe w celu skierowania wysuszonego produktu do chłodziarki fluidalnej na sąsiednią linię.

Po wykonanych próbach otrzymano produkt niespełniający podstawowych właściwości azotan(V) amonu porowatego tj.: chłonności oleju (otrzymany AA wykazywał chłonność na poziomie ok. 3%). Poza złymi właściwościami produktu wystąpiło też wiele trudności związanych z podwyższoną wilgotnością AA czego skutkiem było lepienie się granul i podwyższona tendencja do zbrylania granulatu.

Zaistniałe trudności jak i nieodpowiednie właściwości otrzymanego produktu przyczyniły się do zaniechania dalszych prób otrzymania AA porowatej.



Rys. 51. Mikroskopowe zdjęcia powierzchni ziaren nieporowatego AA mielonego: a) powiększenie 75 razy, b) powiększenie 500 razy, c) powiększenie 2000 razy, d) powiększenie 25000 razy [44].

5. Inne technologie stosowane w Polsce

Stałe nawozy sztuczne zawierające azotan(V) amonu są wytwarzane w czterech krajowych wytwórniach (Rys. 52) [30,46-49]:

- ANWIL S.A. (azotan(V) amonu, saletrzak o nazwie firmowej CANWIL, nawóz azotowo siarkowy o nazwie firmowej CANWIL S),
- Zakłady Azotowe KĘDZIERZYN S.A. (azotan(V) amonowo magnezowo-wapniowy, saletrzak o nazwie firmowej SALMAG oraz grupa nawozów wieloskładnikowych o nazwie SALMAG z nazwą dodatkowego składnika),
- Zakłady Azotowe PUŁAWY S.A. (azotan(V) amonu),
- Zakłady Azotowe TARNÓW S.A. (azotan(V) amonu, saletrzak dolomitowy, inne saletrzaki).



Rys. 52. Rozmieszczenie największych w Polsce zakładów produkujących nawozy azotowe zawierające AA [50].

Zakłady Azotowe PUŁAWY S.A. (ZAP) i Zakłady Azotowe TARNÓW S.A. produkują nawozy saletrzane granulowane wieżowo, Zakłady Azotowe KĘDZIERZYN S.A. tylko nawozy granulowane mechanicznie, a ANWIL S.A. nawozy granulowane wieżowo (azotan(V) amonu) i mechanicznie (pozostałe nawozy).

5.1. Z.A. ANWIL S.A. (licencja firmy Kaltenbach)

Zakład ten produkuje AA według licencji francuskiej firmy Kaltenbach-Thuring S.A. Neutralizacja przebiega jednoetapowo pod zwiększonym ciśnieniem (około 3,5 MPa). Taka technologia prowadzenia procesu pozwala na otrzymanie energii, która jest wykorzystywana do zateżenia stopu AA do około 94%.

Proces otrzymywania AA jest bardzo podobny do instalacji zastosowanej w Zakładach Azotowych PUŁAWY S.A. Azotanu amonu w Anwil-u produkowany jest na dwóch ciągach technologicznych. Azotan(V) amonu granuluje się wieżowo, a pozostałą gamę nawozów na bazie AA otrzymuje się tylko w sposób mechaniczny [30,46].

W trakcie produkcji AA pod zwiększonym ciśnieniem powstaje duża ilość pary alkalicznej. W Zakładach Azotowych ANWIL prowadzi się odzysk związków azotu z oparów przez wymywanie wodą i kwaśnym roztworem cyrkulacyjnym. Powstały rozcieńczony roztwór zwraca się do produkcji, natomiast skondensowane opary kierowane są do instalacji kwasu azotowego(V).

5.2. Z.A. „Tarnów” S.A. (licencja firmy ITN)

Instalacja zobojętniania kwasu azotowego amoniakiem w tym zakładzie pracuje pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznym w kolumnie neutralizacyjnej Hoblera (rys. 17). Opary powstające w procesie zobojętniania posiadają zbyt słabe parametry, aby mogły być wykorzystane do wstępnego zateżenia roztworu [30,47].

W Zakładach Azotowych TARNÓW S.A. (ZAT) otrzymuje się tylko nawozy granulowane wieżowo, które reprezentują dość niski poziom techniczny. Pozytywną zmianą jest budowa nowej instalacji granulacji mechanicznej, która w znacznym stopniu poprawi jakość oferowanych produktów.

W celu zmniejszenia strat azotu występującego w oparach procesowych w ZAT zainstalowano instalację odwróconej osmozy w celu odzysku tych że związków. Koncentrat po oczyszczeniu kondensatów procesowych jest wykorzystywany do produkcji nawozów płynnych oraz stałych nawozów saletranych, a oczyszczona frakcja zasila wodę do celów technologicznych lub energetycznych. Tym samym instalacja osmozy nie tylko sprzyja ochronie środowiska, ale również zwiększa masę produkowanych nawozów.

5.3. Z.A. „Kędzierzyn” S.A. (licencja firmy ITN)

Instalacja neutralizacji pracuje pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego, analogicznie jak instalacja neutralizacji w Zakładach Azotowych TARNÓW S.A. [30,46].

W Zakładach Azotowych KĘDZIERZYN S.A. (ZAK) produkuje się nawozy na bazie azotanu(V) amonu tylko przy zastosowaniu granulacji mechanicznej (granulator łopatkowy i bęben granulujący). Obecnie instalacja granulacji mechanicznej zastosowana w ZAK spełnia najwyższy poziom techniczny pod względem jakości wytwarzanych produktów, obok instalacji granulacji mechanicznej stosowanej w ANWILU S.A.

Odzysk związków azotu z kondensatów procesowych polega na metodzie wymiany jonowej. Wdrożenie takiego sposobu odzysku związków azotu było jednym z pierwszych w skali światowej. Do instalacji kwasu azotowego kierowany jest roztwór po dekanionizacji, natomiast roztwór po deanionizacji wykorzystywany jest jako woda do celów technologicznych lub energetycznych. Cała ilość związków azotowych jest odzyskiwana i ponownie zawracana do głównego ciągu technologicznego zwiększając masę wytwarzanych nawozów saletranych.

6. Zastosowanie azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu znajduje zastosowanie jako:

- a) nawóz sztuczny,
- b) surowiec do produkcji materiałów wybuchowych,
- c) komponent nawozów wieloskładnikowych,
- d) surowiec do otrzymywania tlenu diazotu.

Ad a) Azotan(V) amonu, powszechnie zwany saletrą amonową, jest wytwarzany w formie granulowanej (SAG-granulowana saletra amonowa) w ilości kilkudziesięciu milionów ton na rok. Znajduje zastosowanie głównie w rolnictwie, gdzie ze względu na dużą zawartość azotu (34% azotu całkowitego, w tym 17% azotu w formie amonowej i 17% azotu w formie azotanowej) jest jednym z najczęściej stosowanych nawozów sztucznych. Może być stosowany na wszystkie rodzaje gleb, pod wszystkie rośliny uprawne, do przedsięwzięcia i pogłównego nawożenia [45,51].

Ad b) Dzięki swoim właściwości azotan(V) amonu znalazł zastosowanie jako składnik materiałów wybuchowych, głównie saletrolu (ANFO – *ammonium nitrate fuel oil*), jako jego podstawowy składnik. Materiały wybuchowe (MW) na bazie azotanu(V) amonu to między innymi: amonity, dynamity, amonale, emulsyjne oraz zawieszinowe MW. Materiały wybuchowe oprócz azotanu(V) amonu zawierają głównie jakiegoś typu rozpuszczalnik organiczny. MW na bazie AA znajdują zastosowanie w technice cywilnej, głównie w górnictwie [45].

Ad c) Azotan(V) amonu znajduje również zastosowanie jako komponent nawozów wieloskładnikowych. AA może wchodzić w skład nawozów typu: AN (nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu na bazie AA), CAN (azotan(V) amonu z wypełniaczem – dawniej saletrzak), MAN (AA z dolomitem o wysokiej zawartości magnezu), ASN (saletro-siarczan amonu) oraz nawozów azotowo-potasowych (granulacja mieszaniny soli potasowych z AA). Poza nawozami stałymi AA wchodzi w skład nawozów nitrofosfatowych oraz nawozów płynnych typu RSM (z angielskiego UAN – *urea ammonium nitrate*) [30].

Ad d) Azotan(V) amonu jest też głównym surowcem do otrzymywania tlenku diazotu (N_2O). Tlenek ten otrzymuje się poprzez termiczny rozkład AA w temperaturze ok. $170^{\circ}C$ (reakcja (6), str. 8).

Otrzymany tlenek wykorzystywany jest głównie w medycynie i stomatologii jako gaz znieczulający (dawniej nazywany gazem rozweselającym). Gaz ten stosowany jest również w przemyśle spożywczym, motoryzacyjnym (tuning), raketowym (utleniacz paliwa). Obecnie zaprzestaje się używania N_2O w medycynie, ze względu na jego działanie narkotyczne (wprowadzanie w stan euforii) [51].

7. Zagrożenia związane z azotanem amonu

Na początku XX wieku azotan amonu w postaci czystej był uważany za substancję bezpieczną, natomiast w połączeniu z rozpuszczalnikami palnymi (najczęściej organicznymi) uchodził za substancję silnie utleniającą i w odpowiednich warunkach wybuchową. Szybki rozwój rolnictwa przyczynił się do masowej produkcji AA. Konieczność przechowywania i transportowania dużych ilości zwiększała ryzyko zagrożenia ze strony azotanu(V) amonu. Seria przykrych doświadczeń związanych z produkcją, magazynowaniem, transportem azotanu(V) amonu ujawniła jaki niesłuszny był pogląd o bezpieczeństwie czystego AA. Poniżej przedstawiono kilka przykładów odnotowanych katastrof z udziałem niewłaściwego obchodzenia się z AA [52-55]:

1. *Górny Śląsk, 1921r.* W fabryce produkującej dynamit podczas próby rozkruszenia zbrylonego azotanu(V) amonu (w wagonach kolejowych) dynamitem następuje eksplozja kilkudziesięciu ton, w wyniku której śmierć ponosi 19 osób i kilkadziesiąt osób odnosi poważne obrażenia. Następstwami tej katastrofy było zastosowanie dodatków obojętnych podnoszących bezpieczeństwo AA.

2. *Oppau, Niemcy, 21.09.1921r.* W zakładach chemicznych BASF w Oppau w wyniku prób rozkruszenia hałdy zbrylonej mieszaniny AA i siarczanu amonu (zastępczy materiał wybuchowy stosowany w amunicji) dynamitem następuje przeniesienie detonacji na zawartość hałdy. W miejscu tego wybuch powstaje lej o średnicy 90 metrów i głębokości 15 metrów i w promieniu ok. 6,5 kilometra zostały zburzone wszelkiego rodzaju budynki. W następstwie tego wydarzenia śmierć poniosło ok. 565 osób, a wiele tysięcy zostało rannych. Była to największa katastrofa z udziałem AA w przemysłowej historii Niemiec (Rys. 53).



Rys. 53. Zdjęcie z miejsca eksplozji w Oppau (Niemcy) [52].

3. *Texas City, USA, 16.04.1947r.* W skutek nie przestrzegania warunków bezpieczeństwa (palenie papierosów przez pracowników portowych) podczas załadunku azotanu(V) amonu (AA zapakowany w papierowe worki zawierają ok. 1% oleju mineralnego zapobiegającego zbrylaniu) na statek następuje pożar a następnie eksplozja 2300 ton AA (Rys. 54). Następstwem tej katastrofy była śmierć 581 osób i obrażenia kilku tysięcy ludzi. Port uległ zniszczeniu, a wiele zakładów mieszczących się na jego terenie zostało zburzonych lub spłonęło. 2-tonowa kotwica statku, na którym wybuchł AA, przeleciała odległość 2,7 kilometra i utworzyła w ziemi 3-metrowy lej. Zdarzenie to uznano za największą katastrofę w przemysłowej historii USA.



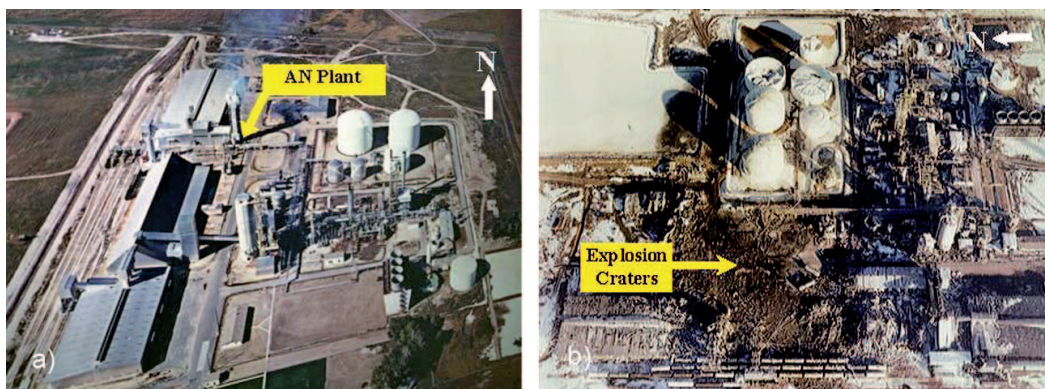
Rys. 54. Zdjęcie z miejsca eksplozji w Teksasie (USA) [53,54].

4. *Tuluza, Francja, 21.09.2001r.* Wybuch ok. 300-400 ton azotanu(V) amonu niespełniającego warunków jakości (tzw. AA odpadowego) przechowywanego w magazynie (Rys. 55). W skutek wybuchu śmierć poniosło 29 osób, przeszło 1000 zostało rannych. Przyczynami wybuchu najprawdopodobniej były katalityczne zanieczyszczenia i dodatki w przechowywanym AA.



Rys. 55. Zdjęcia z miejsca eksplozji w Tuluzie (Francja) [55].

Z przedstawionych powyżej wypadków można stwierdzić że zagrożenie przypadkową eksplozją azotanu(V) amonu jest nadal realne, pomimo znacznego postępu techniki i nagromadzonych doświadczeń (Rys. 56). Zagrożenie wybuchem i pożarem jest rzeczywiste na każdym etapie produkcji, magazynowania i stosowania.



Rys. 56. Zdjęcie sprzed (a) i po (b) eksplozji w Port Neal (Iowa, USA, 1994) [56].

8. Podsumowanie

Oceniając poziom techniczny krajowych instalacji stałych nawozów otrzymywanych na bazie azotanu(V) amonu należy stwierdzić, że najlepiej w tym zestawieniu wypadają instalacje granulacji mechanicznej ANWILU SA i ZAK, ze względu na jakość uzyskanych produktów, stopień zanieczyszczenia środowiska, bezpieczeństwo a także wskaźniki zużycia energii cieplnej czy też wydajność azotowa. Nieco niższy poziom technologiczny reprezentują instalacje granulacji wieżowej ANWILU SA i ZAP. Jednakże produkty tych instalacji nie odbiegają jakościowo od produktów granulowanych wieżowo światowych producentów ale są gorsze niż produkty granulowane w sposób mechaniczny. Zestawiając stan technologiczny krajowych nawozów stałych na bazie azotanu(V) amonu z wymogami zawartymi w drafcie BREF-su należy wnioskować że sytuacja jest dobra. Nie można więc mieć większych zastrzeżeń odnośnie jakości produktów. Stosowane rozwiązania zarówno w części technologicznej jak i w części dotyczącej ochrony środowiska są porównywalne do światowych wytwórni. Na tle czołowych firm europejskich jakość polskich nawozów saletrzanych jest wysoka. Nawozy pochodzące z krajowych instalacji granulacji mechanicznej należą do najlepszych w europie, natomiast instalacje granulacji wieżowej spełniają wszelkie wymagania Unii Europejskiej [30].

Wymagania jakościowe dla azotanu(V) amonu o dużej zawartości azotu są bardzo zaostrzone ze względów bezpieczeństwa. Azotan(V) amonu pochodzący z ZAP spełnia wszystkie wymagania z dużym nadmiarem [49].

Azotan(V) amonu pochodzący z Zakładów Azotowych „Puławy” S.A. jest wyrobem o wysokich parametrach jakościowych. Spełnia wymagania zawarte w:

- PN-C-87054: 2000 „Nawozy sztuczne. Prosty nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu(V) zawierający azotan amonu - Saletra Amonowa”,
- Ustawie z dnia 26 lipca 2000 r „O nawozach i nawożeniu” (Dz. U. z dnia 24 października 2000 r wraz z późniejszymi zmianami),
- Rozporządzeniu WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej.

Jakość saletry amonowej pochodzącej z ZAP jest udokumentowana następującymi certyfikatami:

- certyfikat (nr Q/13/20001/07/PC) wydany przez Polskie Centrum Badań i Certyfikacji S.A. uprawniający do oznaczania wyrobu znakiem jakości Q.
- certyfikat dla saletry amonowej nawozowej wystawiony przez akredytowane laboratorium Unii Europejskiej potwierdzający pozytywny wynik testu na przenoszenie detonacji przeprowadzonego zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej,
- certyfikat (nr 103/IPO-BC/2006) - certyfikat IPO - RID/ADR.

W chwili obecnej technologia produkcji saletry amonowej w ZAP spełnia wymogi dotyczące standardów BAT.

Tabela 8. Szczegółowe wymagania (w/g Rozporządzenia WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej) dla AA [49].

Lp.	Parametry	Wymagania	Wartości uzyskane
1	Zawartość azotu całkowitego % (m/m) powyżej	28	34,3
2	Zawartość składników palnych w przeliczeniu na węgiel (C), % (m/m) nie więcej niż <ul style="list-style-type: none"> • przy zawartości azotu całkowitego poniżej 31,5% (m/m) nie więcej niż • przy zawartości azotu całkowitego 31,5% (m/m) i powyżej nie więcej niż 	0,4	nie dotyczy
		0,2	0,08
3.	Zawartość chloru w postaci chlorków (Cl), % (m/m), nie więcej niż	0,02	0,0075
4	Zawartość miedzi (Cu), % (m/m), nie więcej niż	0,001	0,001
5	Retencja oleju po dwóch cyklach termicznych w temp. od 25°C do 50°C, % (m/m), nie więcej niż	4	1,9
6	pH roztworu wodnego, co najmniej	4,5	6,1
7	Skład ziarnowy: Przesiew przez sito o wymiarze boku oczek kwadratowych: <ul style="list-style-type: none"> • 1,0 mm, % (m/m), nie więcej niż • 0,5 mm, % (m/m), nie więcej niż 	5	1,0
		3	0,1
8	Pozytywny wynik testu na przenoszenie detonacji wykonanego wg Rozporządzenia WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej	Spełniony podczas każdego badania	

9. Literatura

- [1] www.kpatents.com/pdf/applications/apn-4-04-01.pdf
- [2] Praca zbiorowa, *Technologia związków azotowych*, tom II, PWT, Warszawa, 1956
- [3] W. Bobrownicki, S. Pawlikowski, *Technologia związków azotowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1974
- [4] K. Schmidt-Szałowski, J. Sentek, J. Raabe, E. Bobryk, *Podstawy technologii chemicznej. Procesy w przemyśle nieorganicznym*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004
- [5] G.R. Maxwell, *Synthetic Nitrogen Products, A Practical Guide to the Products and Processes*, Chapter 10 *Ammonium nitrate*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2005, pp 251-265
- [6] W.H. Shearon, W.B. Dunwoody, *Ammonium nitrate*, *Ind. Eng. Chem.*, **45** (1953) 496-504.
- [7] Patent amerykański, *Process for producing ammonium nitrate*, US 2 568 901 (1951)
- [8] Patent amerykański, *Process for production of ammonium nitrate*, US 2 739 037 (1953)
- [9] Patent amerykański, *Ammonium nitrate neutralizer*, US 3 870 782 (1975)

- [10] Patent amerykański, *Ammonium nitrate plant*, US 3 881 004 (1975)
- [11] Patent amerykański, *Process for prilling ammonium nitrate*, US 4 076 773 (1978)
- [12] Patent amerykański, *Ammonium nitrate neutralizer*, US 4 094 643 (1978)
- [13] Patent amerykański, *Manufacture of ammonium nitrate*, US 4 174 379 (1979)
- [14] Patent polski, *Sposób wytwarzania granulowanej saletry amonowej*, PL 134 740 (1986)
- [15] Patent amerykański, *Process and apparatus for the production of ammonium nitrate*, US 4 645 656 (1987)
- [16] Patent amerykański, *Process and apparatus for the preparation of ammonium nitrate*, US 4 699 773 (1987)
- [17] Patent polski, *Sposób zabezpieczania sypkości nawozów granulowanych*, PL 135 451 (1987)
- [18] Patent amerykański, *Process of producing concentrated solutions of ammonium nitrate*, US 4 927 617 (1990)
- [19] Patent amerykański, *Process for granulating ammonium nitrate fertilizer*, US 5 378 259 (1995)
- [20] Patent amerykański, *Granulated ammonium nitrate products*, US 5 395 559 (1995)
- [21] Patent amerykański, *Method for production of high density ammonium nitrate prills*, US 5 527 498 (1996)
- [22] Patent amerykański, *Porous prilled ammonium nitrate*, US 5 540 793 (1996)
- [23] Patent amerykański, *Process for producing porous ammonium nitrate and ammonium nitrates produced*, US 6 022 386 (2000)
- [24] Patent amerykański, *Process and manufacturing ammonium salts*, US 6 117 406 (2000)
- [25] Patent amerykański, *Prilling method*, US 7 175 684 (2007)
- [26] A.S. Hester, J.J. Dorsey, J.T. Kaufman, *Stengel process ammonium nitrate*, *Ind. Eng. Chem.*, **46** (1954) 622-632
- [27] J.J. Dorsey Jr., *Pilot plant- ammonium nitrate by the Stengel process*, *Ind. Eng. Chem.*, **47** (1955) 11-17
- [28] *Ammonium nitrate. Process improvements. Focus on safety, quality and cleanliness*, *Nitrogen*, **216** (1995) 34
- [29] A company of Thyssen-Krupp Technologies, Uhde, Nitrate fertilizers
- [30] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, *Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych*, wersja II, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, wrzesień 2005r
- [31] A. Kołaczkowski, B. Sorich, *Granulacja nawozów – teoria i praktyka*, *Przem. Chem.*, **82** (2003) 12212-1213
- [32] P.W. Kłassien, I.G. Griszajew, *Podstawy techniki granulacji*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1989
- [33] A. Biskupski, W. Picher, *Metody granulacji stosowane w krajowych wytwórniach nawozów oraz własności uzyskiwanych produktów*, *Chemik*, **61** (2008) 398
- [34] H. Dittmar, *Fertilizer granulation*, in *Ullman's Agrochemicals*, Vol. 1, Chap. 5, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weiheim, 2007, pp 70-86
- [35] materiały reklamowe francuskiej firmy Ceamag (www.ceamag.com).
- [36] *Granulacja, Stan techniki i perspektywy rozwoju procesów i aparatury*, IV Ogólnopolskie Sympozjum. Puławy'91
- [37] Prospekt reklamowy firmy Allgaier (www.allgaier.de), *From drops to powder – from a suspension to a granulate. Innovative processing of fluids in fluidised bed dryers*.
- [38] S. Valkov, *Fluidized-Bed Drum Granulation of Ammonium Nitrate and Calcium-Ammonium Nitrate*, *Chem. Petrol. Engn.*, **36** (2000) 3-5
- [39] H. Franzrahe, P. Niehues, *Pugmill granulation. The Process for Safe and reliable production of CAN and other AN based fertilisers*, IFA Technical Conference, 24-27 September, 2002, Chennai, India
A. Erben, *Pugmill granulation. The Process for Safe and reliable production of CAN and other AN based fertilisers*, International Conference and Exhibition, 23-26 February 2003, Warsaw, Poland
P. Kamermann, A. Erben, *The Uhde pugmill granulation. The process for safe reliable production of CAN and other AN based fertilizers*, 2006 IFA Technical Symposium, 25-28 April 2006, Vilnius, Lithuania
- [40] <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch08/final/c08s03.pdf>
- [41] *Instrukcja technologiczna procesu produkcji saletry amonowej i RSM*, ZAP 1998

- [42] A. Biskupski, S. Schab, Z. Kowalski, M. Borowik, *Badanie granulacji nawozów mineralnych NPKMgS do nawożenia lasów*, *Chemik*, **61** (2008) 383
- [43] A. Biskupski, S. Schab, Z. Kowalski, M. Borowik, *Technologia wytwarzania nawozów przeznaczonych do nawożenia lasów*, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 396-399
- [44] Materiały Zakładów Azotowych Puławy S.A. (*Metody produkcji porowatej saletry amonowej*).
- [45] D. Buczkowski, B. Zygmunt, *Modyfikowanie fizycznej struktury granul saletry amonowej do wytwarzania saletroli*, *Przem. Chem.*, **87** (2008) 707
- [46] A. Biskupski, *Metody granulacji stosowane w krajowych wytwórniach nawozów oraz własności uzyskiwanych produktów*, *Chemik*, **61** (2008) 398-408
- [47] A. Biskupski, A. Ochał, P. Malinowski, *Wpływ rozwiązań technologicznych i parametrów procesowych na jakość granulatów zawierających azotan amonu*, *Przem. Chem.*, **85** (2006) 193-200
- [48] J. Wiliński, S. Strzałka, *Rozwój rynku nawozów azotowych w Polsce w latach 90-tych a pozycja na nim Zakładów Azotowych „Puławy” S.A.*, *Przem. Chem.*, **80** (2001) 245-251
- [49] <http://www.zapulawy.pl/index1.php?dzial=12&lang=PL&node=29&doc=1000332>
- [50] M. Fotyma, J. Igras, J. Kopiski, *Wykorzystanie i straty obszarowe azotu z polowej produkcji roślinnej*, w *Udział polskiego rolnictwa w emisji związków azotu i fosforu do Bałtyku* (pod. red. J. Igrasa i M. Pastuszak), IUNG-PIB, Puławy, 2009.
- [51] http://pl.wikipedia.org/wiki/Podtlenek_azotu
- [52] <http://toxipedia.org/display/toxipedia/Oppau+explosion>
- [53] <http://www.nd.edu/~powers/ame.60636/archive.html>
- [54] http://pl.wikipedia.org/wiki/Katastrofa_w_Texas_City
- [55] <http://www.ciop.pl/18388.html>
- [56] http://www.exponent.com/process_plant_explosion/