



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Honorata Życka**

## **Wytwarzanie amoniaku, kwasu azotowego(V) i nawozów azotowych 311[31].Z5.04**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**

**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy  
Radom 2006**

Recenzenci:

mgr inż. Halina Bielecka

dr Jacek Górski

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z5.04 „Wytwarzanie amoniaku, kwasu azotowego(V) i nawozów azotowych” zawartej w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	3
<b>2. Wymagania wstępne</b>	5
<b>3. Cele kształcenia</b>	6
<b>4. Materiał nauczania</b>	7
<b>4.1. Wytwarzanie amoniaku</b>	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	17
4.1.3. Ćwiczenia	17
4.1.4. Sprawdzian postępów	19
<b>4.2. Wytwarzanie kwasu azotowego(V)</b>	20
4.2.1. Materiał nauczania	20
4.2.2. Pytania sprawdzające	26
4.2.3. Ćwiczenia	26
4.2.4. Sprawdzian postępów	29
<b>4.3. Wytwarzanie nawozów azotowych</b>	30
4.3.1. Materiał nauczania	30
4.3.2. Pytania sprawdzające	36
4.3.3. Ćwiczenia	37
4.3.4. Sprawdzian postępów	38
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	39
<b>6. Literatura</b>	45

# 1. WPROWADZENIE

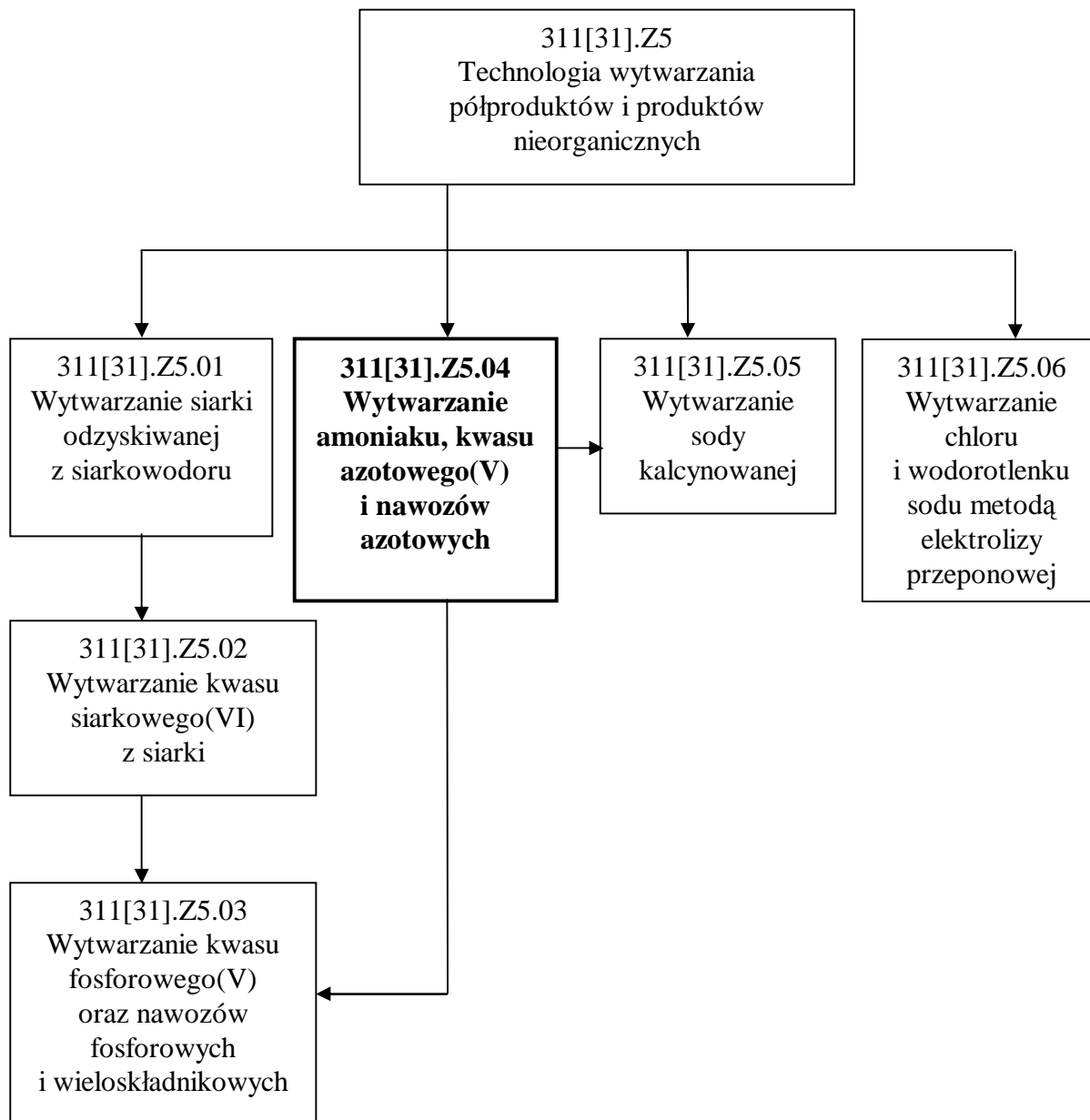
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o produkcji amoniaku, kwasu azotowego(V) i nawozów azotowych.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia tej jednostki modułowej, czyli wykaz umiejętności i wiedzy, które powinieneś opanować po zapoznaniu się z zamieszczonym w tym poradniku materiałem,
- materiał nauczania (rozdział 4), który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. W rozdziale tym, oprócz materiału nauczania zamieszczono:
  - pytania sprawdzające, które pomogą Ci ustalić, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń,
  - opis ćwiczeń do wykonania wraz z wykazem materiałów potrzebnych do ich realizacji,
  - sprawdzian postępów, czyli zestaw pytań sprawdzających, który pomoże Ci ustalić, które z zamieszczonych w materiale nauczania treści musisz jeszcze raz powtórzyć,
- sprawdzian osiągnięć, który pomoże sprawdzić opanowanie przez Ciebie umiejętności,
- literaturę dzięki, której możesz poszerzyć swoją wiedzę.

Jeżeli będziesz mieć trudności ze zrozumieniem tematu lub ćwiczenia, poproś nauczyciela o wyjaśnienie i ewentualne sprawdzenie, czy dobrze wykonujesz daną czynność.

W czasie pracy pamiętaj o zasadach bhp i wymogach ergonomii.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej „Wytwarzanie amoniaku, kwasu azotowego(V) i nawozów azotowych”, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji, np. katalogów handlowych, opisów technologicznych,
- czytać schematy procesów technologicznych,
- zorganizować stanowisko pracy zgodnie z wymogami ergonomii,
- nazwać związki chemiczne na podstawie ich wzoru sumarycznego,
- pisać równania reakcji chemicznych,
- wykonywać proste obliczenia oparte na równaniach reakcji,
- interpretować przebieg reakcji odwracalnych,
- stosować regułę przekory,
- stosować prawo działania mas,
- określać zasady technologiczne,
- rozróżniać rodzaje zniszczeń korozyjnych.

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- zinterpretować schemat ideowy wytwarzania związków azotowych:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , nawozów azotowych,
- scharakteryzować etapy wytwarzania i oczyszczania surowego gazu syntezowego do produkcji amoniaku,
- określić zależność wydajności reakcji syntezy amoniaku od temperatury i ciśnienia,
- określić sposób przygotowania katalizatora syntezy amoniaku,
- scharakteryzować pracę radialnego reaktora do utleniania amoniaku,
- wyjaśnić przebieg produkcji amoniaku w oparciu o uproszczony schemat instalacji przemysłowej,
- określić metody odzyskiwania energii w wytwórniach amoniaku,
- określić znaczenie amoniaku i kwasu azotowego(V) jako półproduktów w produkcji saletry amonowej i mocznika,
- przedstawić sekwencję zasadniczych reakcji przebiegających w aparatach wytwórni kwasu azotowego(V),
- ocenić wpływ temperatury i czasu zetknięcia reagentów na stopień utlenienia amoniaku na katalizatorze platynowo-rodowym,
- uzasadnić wybór temperatury i szybkości objętościowej w procesie utleniania amoniaku z zastosowaniem umiaru technologicznego,
- określić przebieg produkcji  $\text{HNO}_3$  w oparciu o uproszczony schemat instalacji przemysłowej,
- uzasadnić korzyści z wyboru podwyższonego, ale różnego ciśnienia w węzłach utleniania  $\text{NH}_3$  i absorpcji  $\text{NO}_2$ ,
- scharakteryzować zasady bhp obowiązujące w wytwórniach  $\text{NH}_3$  i  $\text{HNO}_3$ ,
- ocenić zagrożenia wybuchowym rozkładem saletry amonowej podczas procesu wytwarzania, magazynowania i użytkowania,
- zinterpretować uproszczony schemat wytwarzania saletry amonowej oraz zatężania jej roztworów i granulacji,
- wyjaśnić chemizm wytwarzania mocznika z ciekłego  $\text{NH}_3$ ,
- podać przykłady zastosowania mocznika,
- zastosować zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy,
- sporządzić prosty bilans materiałowy.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

### 4.1. Produkcja amoniaku

#### 4.1.1. Materiał nauczania

Amoniak ( $\text{NH}_3$ ) w warunkach normalnych jest bezbarwnym gazem o ostrej woni, działa drażniąco na skórę i błony śluzowe. Jego temperatura topnienia wynosi  $-77,7^\circ\text{C}$ , a temperatura wrzenia  $-33,4^\circ\text{C}$ . Gęstość amoniaku w warunkach normalnych wynosi  $0,771 \text{ g/dm}^3$ , a w punkcie wrzenia cieczy  $0,682 \text{ g/cm}^3$ . Jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie. W temperaturze  $0^\circ\text{C}$  ( $273\text{K}$ ) 1 objętość wody rozpuszcza 1176 objętości  $\text{NH}_3$ . W  $20^\circ\text{C}$  ( $293 \text{ K}$ ) rozpuszczalność spada do 702 objętości amoniaku na 1 objętość wody. W roztworach wodnych nie występują cząsteczki  $\text{NH}_4\text{OH}$ , następuje jonizacja z wytworzeniem roztworu zasadowego (stała dysocjacji,  $8 \cdot 10^{-5}$  – słaba zasada). Mieszanina 16–27% amoniaku z powietrzem może wybuchnąć przy zetknięciu z płomieniem. W tlenie amoniak spala się żółtym płomieniem, dając wodę i azot. Powyżej  $700^\circ\text{C}$  amoniak ma silne właściwości redukujące, co jest spowodowane jego rozkładem termicznym z wydzieleniem wodoru. W obecności katalizatora platynowego amoniak spala się do tlenku azotu(II) i wody.

#### Zastosowanie amoniaku

Największe ilości amoniaku w przemyśle zużywane są do produkcji nawozów sztucznych (80%) oraz do otrzymywania metodą Ostwalda tlenku azotu(II), który jest półproduktem w produkcji kwasu azotowego(V). Ponieważ amoniak łatwo skrapla się pod wpływem ciśnienia i posiada wysokie ciepło parowania ( $1,3 \text{ kJ/g}$ ), był używany w chłodnictwie, jednak został wyparty przez freony. Od kiedy odkryto niszczący wpływ freonów na ozonosferę amoniak coraz częściej jest używany jako czynnik chłodniczy. Ponadto amoniaku używa się do produkcji węgla sodu (sody amoniakalnej) metodą Solvaya, materiałów wybuchowych, cyjanowodoru, tkanin syntetycznych, barwników i innych wyrobów przemysłu chemicznego.

#### Metody otrzymywania amoniaku

Amoniak powstaje w reakcji syntezy z mieszaniny wodoru i azotu według równania:



Mieszanina 75% objętościowych wodoru i 25% objętościowych azotu jest to tzw. gaz syntezowy. Najpierw otrzymuje się jednak surowy gaz syntezowy zawierający, oprócz wodoru i azotu, tlenek węgla(II) i tlenek węgla(IV) oraz małe ilości innych związków. Gaz ten trzeba zatem oczyścić.

Około 83% produkcji amoniaku wytwarza się z gazu ziemnego. Parowy reforming gazu ziemnego (konwekcja metanu z parą wodną) i lekkich węglowodorów (węglowodory  $\text{C}_1 \div \text{C}_{10}$ ). Proces ten jest najbardziej rozpowszechniony na świecie i w Polsce.

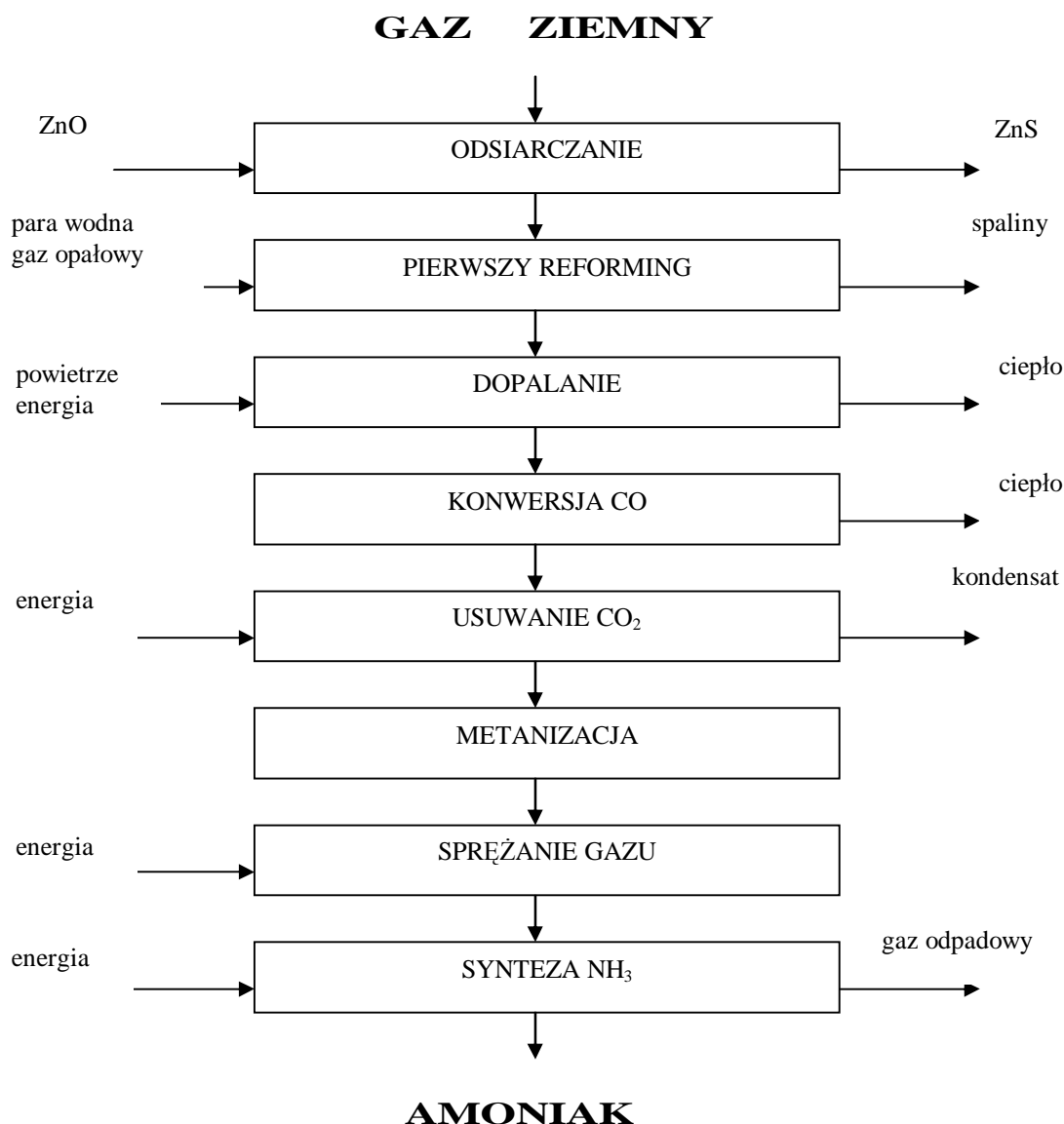
Około 16% amoniaku wytwarza się w oparciu o półspalanie ciężkich węglowodorów lub produktów zgazowania węgla i koksu, pozostałe 0,5% w oparciu o elektrolizę wody.

Wywarzanie amoniaku z gazu ziemnego. Proces przebiega w czterech zasadniczych etapach:

- odsiarczanie gazu ziemnego,
- otrzymywanie surowego gazu syntezowego,
- oczyszczanie surowego gazu syntezowego (usuwanie  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ ),
- właściwa synteza amoniaku.

Na proces wytwarzania amoniaku składają się następujące operacje:



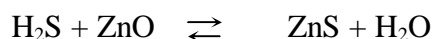


Rys. 1. Schemat wytwarzania amoniaku przez parowy reforming gazu ziemnego [5]

### Odsiarczanie gazu ziemnego

Gas ziemny jako surowiec do syntez jest pobierany przez zakłady z gazociągów PGNiG. Zawiera on siarkę w postaci  $H_2S$  i związków organicznych. Dopuszczalna zawartość siarki w gazie transportowanym gazociągami w Polsce wynosi  $40 \text{ mg S/m}^3$ . Jako surowiec do syntez nie może zawierać więcej niż  $0,5 \text{ mg S/m}^3$ . Konieczne jest zatem dodatkowe zastosowanie tzw. głębokiego odsiarczania. Proces ten jest niezbędny, ponieważ katalizatory ciągu przygotowania gazu syntezowego i syntezy amoniaku są wrażliwe na zatrucie (dezaktywację) siarką. Ponadto siarkowodór wzmacnia korozję aparatury i rurociągów.

W procesie głębokiego odsiarczania gaz ziemny, po podgrzaniu do temperatury około  $350^\circ\text{C}$  kieruje się do reaktora z katalizatorem kobaltowo-molibdenowym. Następuje uwodornienie organicznych związków siarki na katalizatorze, a następnie adsorpcja  $H_2S$  w adsorberach wypełnionych tlenkiem cynku, zgodnie z reakcją:

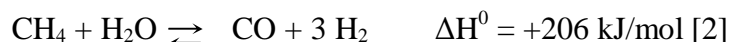


W temperaturze powyżej 400°C mogą się tworzyć produkty krakowania, które, osiadając na powierzchni katalizatora, zanieczyszczają go. Wodór potrzebny do uwodornienia organicznych związków siarki pochodzi zwykle z recyrkulacji z węzła syntezy. Zawartość siarki po odsiarczaniu spada do poziomu 0,1 ppm.

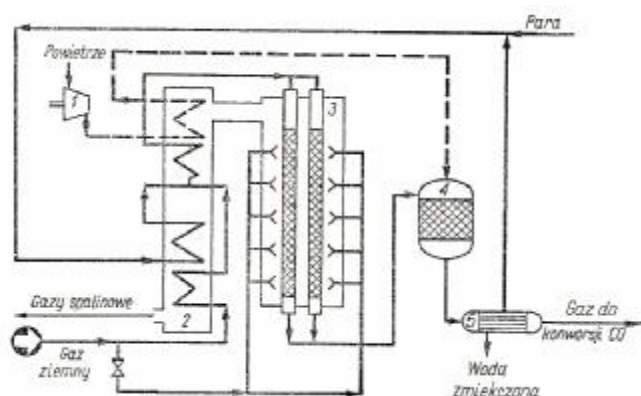
### Otrzymywanie surowego gazu syntezowego

Jedną z metod otrzymywania surowego gazu syntezowego jest katalityczna konwersja – reforming z przegrzaną parą. Używa się w niej wysokometanowego gazu ziemnego jako surowca i jako paliwa.

Reforming metanu z parą wodną zachodzi zgodnie z reakcją:



Parowa konwersja gazu ziemnego przebiega w dwóch etapach. Etap pierwszy nazywa się pierwszym reformingiem i jest prowadzony w konwertorze – reformerze (piec rurowy), w którym znajdują się rury z chromoniklowej stali żaroodpornej. Rury wypełnione są katalizatorem niklowym (tlenek niklu), osadzonym na nośniku glinowym. Ciepło potrzebne do procesu podawane jest przez ścianki rur ogrzewanych od zewnątrz przez spalanie innej porcji gazu ziemnego. Tylko część metanu ulega konwersji w rurach pierwszego reformera. Konwersja pozostałej części metanu zachodzi w drugim stopniu reformingu zwanym dopalaczem. Ciepło potrzebne do przeprowadzenia konwersji pozostałego metanu dostarcza się przez spalanie części gazu procesowego z powietrzem, wprowadzając tym sposobem potrzebną ilość azotu do strumienia gazu procesowego.



**Rys. 2.** Produkcja surowego gazu syntezowego przez konwersję metanu z parą wodną [2]  
1 – sprężarka, 2 – komora spalania, 3 – konwertor-reformer, 4 – dopalacz, 5 – kocioł-utylizator

### Pierwszy reforming

Odsiarczony gaz ziemny, po zmieszaniu z parą wodną (w stosunku 1:3) ogrzewa się do temperatury 500÷600°C w komorze spalin ciepłem gazów spalinowych z pieca i wprowadza do rur reformera. Reformer zbudowany jest z wielkiej liczby rur wykonanych ze stopu nikiel-chrom o średnicy wewnętrznej około 120 mm i grubości ścianki 15÷20 mm, umieszczonych w komorze wyłożonej wewnątrz materiałem termoizolacyjnym. Rury wypełnione są katalizatorem niklowym osadzonym na nośniku glinowym.

Endotermiczna reakcja konwersji metanu z parą wodną zachodzi w temperaturze 780÷830°C i pod ciśnieniem 3,0÷3,5 MPa. Potrzebne ciepło otrzymuje się przez spalanie strumienia gazu ziemnego opałowego w komorze pieca. Komora ogrzewana jest systemem bocznym za pomocą wielkiej liczby palników umieszczonych w rzędach na kilku różnych wysokościach pieca. Ciepło

spalania gazu opałowego wykorzystane do przeprowadzenia reakcji konwersji metanu stanowi tylko 50÷60% całkowitego ciepła spalania. Ciepło, pozostające w strumieniu gorących spalin opuszczających piec, zagospodarowuje się w sekcji utylizacji ciepła do podgrzewania surowców, do wytwarzania i przegrzewania pary wysokociśnieniowej i mieszaniny para-gaz wprowadzanej do rur katalitycznych konwertora oraz do podgrzewania wody kotłowej i innych strumieni procesowych. Spaliny ochłodzone do temperatury 180–250°C są wyrzucane do atmosfery.

### Drugi reforming – dopalanie

Wytworzona mieszanina (gaz procesowy) zawiera oprócz H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> również nieprzereagowany metan i parę wodną. Aby mieszanina ta była surowym gazem syntezowym do produkcji amoniaku, potrzebny jest jeszcze azot, który wprowadza się z powietrzem do tzw. dopalania metanu.

Gaz procesowy z pierwszego reformera, zawierający około 14% nieprzereagowanego metanu (w przeliczeniu na gaz suchy) kieruje się do dopalacza. W dopalaczu miesza się strumień gazu procesowego ze strumieniem powietrza tłoczonego sprężarką pod ciśnieniem 3,16 MPa, w takiej ilości, aby zawarty w nim tlen przereagował całkowicie z metanem. Powietrze przed skierowaniem do dopalacza ogrzewa się w komorze spalin do temperatury 550°C. Częściowe spalanie mieszaniny w dopalaczu podnosi temperaturę reagentów do około 1000°C i pozwala na doprowadzenie reakcji konwersji metanu do końca. Strumień powietrza podawanego do dopalacza wnosi też stechiometryczną ilość azotu, potrzebną do wytworzenia surowego gazu syntezowego. Dopalenie przebiega w komorze dopalacza w obecności katalizatora niklowego ułożonego warstwami. [2]

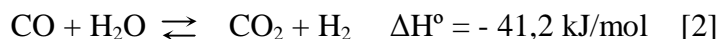
Strumień gazu procesowego za dopalaczem zawiera 0,2÷0,4 % metanu. Gaz procesowy chłodzi się do temperatury około 350°C w kotłach, a ciepło odebrane z gazu procesowego wykorzystuje się do produkcji wysokociśnieniowej pary przegrzanej (11,7MPa), używanej w instalacji energetycznej omawianego procesu syntezy amoniaku. [1]

Otrzymany surowy gaz syntezowy ma następujący skład:

Składniki gaz	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
% objętościowy	40–50	20–22	10–15	10-15	0,2–0,4	około 0,2

### Konwersja CO

Gaz za dopalaczem zawiera 12÷15% CO, który w egzotermicznej reakcji konwersji z parą wodną daje dodatkowy strumień wodoru, zgodnie z równaniem:



Reakcja przebiega zwykle w dwóch etapach, z międzystopniowym chłodzeniem gazu procesowego. Konwersja wysokotemperaturowa przebiega w temperaturze około 400°C na katalizatorze tlenkowym żelazowo-chromowym. Zawartość CO spada do około 3%. Gaz ten oziębia się w szeregu wymienników ciepła do temperatury 200÷220°C i pod ciśnieniem 2,93 MPa podawany jest do konwektora niskotemperaturowego. W wyniku konwersji niskotemperaturowej zachodzącej na katalizatorze miedziowo-cynkowym w temperaturze 200÷220°C, zawartość CO w gazie procesowym spada do poziomu 0.2÷0.4 %. Końcowy poziom CO w gazie ma duży wpływ na energetyczną sprawność całego procesu wytwarzania amoniaku. Gaz procesowy opuszczający konwertor niskotemperaturowy jest chłodzony w wymiennikach

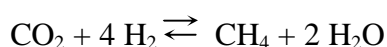
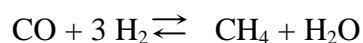
ciepła do około 100°C. Ochłodzeniu gazu procesowego towarzyszy wydzielanie dużej ilości kondensatu procesowego. Kondensat ten zawiera znaczącą ilość zanieczyszczeń, będących produktami ubocznymi wcześniejszych procesów.

### **Usuwanie CO<sub>2</sub>**

Gaz po konwersji CO zawiera około 20% CO<sub>2</sub> i nadmiarową parę wodną, wprowadzoną do reformingu. Systemy stosowane do usuwania CO<sub>2</sub> z gazu syntezowego oparte są na zjawisku absorpcji, wymywaniu. Roztworem chemicznym stosowanym w tym procesie jest gorący roztwór węglanu potasu aktywowany różnymi dodatkami (aktywator dietanoloamina). Zawartość CO<sub>2</sub> w gazie procesowym na wylocie z instalacji spada zwykle do poziomu 100–1000 ppm, w zależności od zastosowanej metody. Roztwór myjący poddawany jest regeneracji (desorber CO<sub>2</sub>) w temperaturze około 100°C i pod ciśnieniem 0,05 MPa. Regeneracja roztworu prowadzi do uwolnienia zaabsorbowanego CO<sub>2</sub>, wykorzystywanego częściowo do produkcji mocznika lub do innych celów. Niezagospodarowany CO<sub>2</sub> jest zrzucany do atmosfery. Usunięcie pozostałych w gazie ilości CO i CO<sub>2</sub>, tak aby pozostały tylko ilości śladowe, przeprowadza się w metanizerze w temperaturze 350°C.

### **Metanizacja**

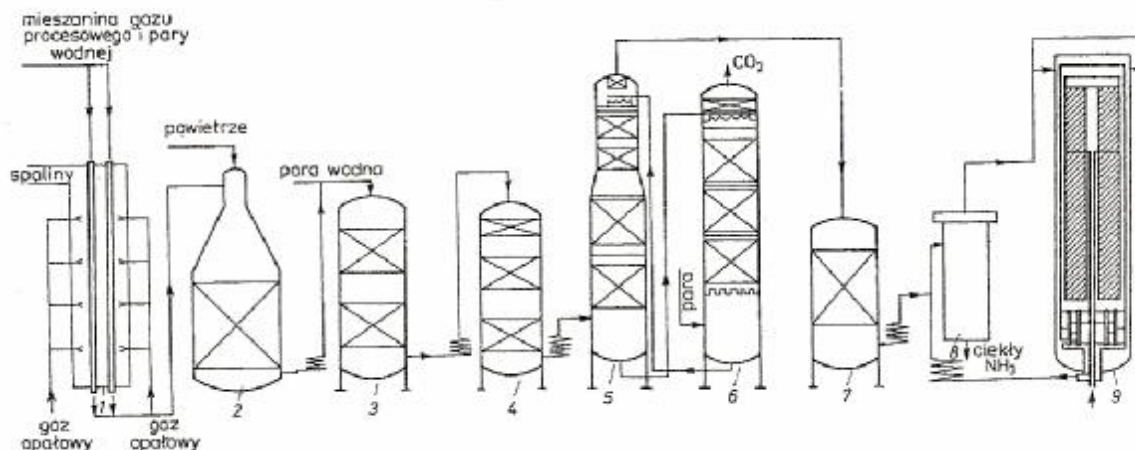
Niewielkie ilości CO i CO<sub>2</sub> pozostające w gazie mogłyby spowodować zatrucie katalizatora syntezy amoniaku i muszą być dokładnie usunięte z gazu przed podaniem go do węzła syntezy. Metanizację prowadzi się na katalizatorze niklowym, zgodnie z równaniami:



Suma pozostałości CO i CO<sub>2</sub> w gazie opuszczającym metanizator nie przekracza 10 ppm. W wyniku przemiany powstaje metan oraz woda, które zatrują katalizator i muszą być usunięte przed skierowaniem do syntezy amoniaku.

### **Sprężanie i osuszanie gazu syntezowego**

Wytwórnice amoniaku stosują kompresory odśrodkowe do sprężania gazu do ciśnienia wymaganego w węźle syntezy amoniaku, czyli do 21 MPa. Podczas sprężania gazu przy zastosowaniu kompresorów powstają niewielkie ilości zanieczyszczonego kondensatu. Sprężony gaz po odseparowaniu wydzielonego kondensatu, zawierający pozostającą jeszcze równowagową ilość pary wodnej, miesza się ze strumieniem gazu obiegowego, opuszczającego konwertor syntezy amoniaku. Para wodna rozpuszcza się w kondensującym amoniaku w sekcji chłodzenia i wraz z nim usuwana jest z obiegu syntezy. Zapobiega to wprowadzeniu do konwertora syntezy NH<sub>3</sub> pary wodnej, która również jest trucizną katalizatora. Nowoczesne wytwórnice amoniaku wyposażone są w dodatkowy węzeł osuszania świeżego gazu syntezowego, który umożliwia zasilanie węzła syntezy gazem świeżym, całkowicie pozbawionym śladów wilgoci. Końcowe osuszanie gazu świeżego z jednoczesnym usuwaniem śladowych ilości CO i CO<sub>2</sub>, pozostających w gazie po metanizacji realizuje się techniką adsorpcyjną na sitach molekularnych lub z zastosowaniem przemycania gazu strumieniem ciekłego amoniaku, lub ciekłego azotu.



Rys. 3. Schemat instalacji do produkcji amoniaku [1]

- 1 – reformer–konwerter, 2 – dopalacz, 3 – konwerter wysokotemperaturowy, 4 – konwerter niskotemperaturowy, 5 – absorber CO<sub>2</sub>, 6 – desorber CO<sub>2</sub>, 7 – metanizator, 8 – separator, 9 – konwerter syntezowy

### Synteza amoniaku

Przemysłowe syntezy amoniaku można podzielić na trzy grupy [1]

- wysokociśnieniowe 70–100 MPa,
- średnociśnieniowe 20–30 MPa,
- niskociśnieniowe 8–10 MPa.

Największe znaczenie przemysłowe mają instalacje pracujące pod ciśnieniem 20–30 MPa.

Synteza amoniaku zachodzi na katalizatorze żelazowym w temperaturze 350–550°C, zgodnie z reakcją:

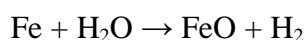


Zgodnie z tzw. regułą przekory przebiega ona z lewa na prawo tym wydajniej, im niższą temperaturę oraz wyższe ciśnienie się zastosuje. Reakcja ta przebiega bardzo wolno, dlatego przemysłową syntezę amoniaku przeprowadza się w obecności katalizatora, którym jest najczęściej żelazo aktywowane małym dodatkiem tlenków metali alkalicznych (K<sub>2</sub>O i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### Sposób przygotowania katalizatora (kontaktu)

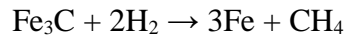
Aby przygotować kontakt do syntezy amoniaku, należy spalić czyste żelazo w tlenie. Wytworzony Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> miesza się z tlenkiem glinu i tlenkiem potasu (3–7%) i stapia w piecu elektrycznym. Gotowy kontakt stanowią granulki stopu o średnicy ziaren od 3–8 mm. Redukcja Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> do żelaza następuje w trakcie procesu w reaktorze syntezy amoniaku.

Kontakt ten łatwo ulega zatruciu (dezaktywacji), jeżeli zetknie się z truciznami działającymi trwale (siarkowodór, węglowodory z wyjątkiem metanu) lub przejściowo (para wodna). Jeżeli surowy gaz syntezowy został źle oczyszczony z CO<sub>2</sub> i CO, to gazy te pośrednio zatrują kontakt, gdyż w reakcjach CO<sub>2</sub> i CO z wodorem powstaje para wodna. Zatrucie parą wodną jest wprawdzie przejściowe i można przywrócić aktywność kontaktu, ale będzie ona nieco mniejsza.



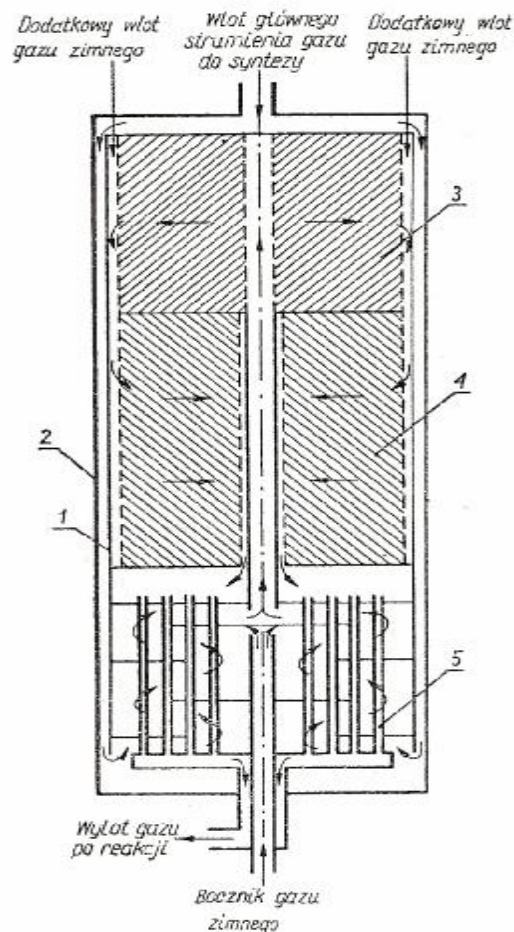
Tlenek żelaza(II) nie ma działania katalitycznego. Przepuszczenie oczyszczonego gazu syntezowego powoduje redukcję tlenku żelaza(II) do żelaza i przywrócenie aktywności kontaktu.

Dodatkową trudność stwarza fakt, że w reaktorach do syntezy amoniaku bardzo groźna jest tzw. korozja wodorowa, która nasila się ze wzrostem temperatury i ciśnienia. Wodór z gazu syntezowego ulega adsorpcji na powierzchni stali, a następnie dyfunduje w głąb tworzywa metalicznego. Gromadzący się w sieci krystalicznej stali gazowy wodór powoduje naprężenia mechaniczne, których skutkiem jest tzw. kruchość wodorowa, a w konsekwencji pękanie korozyjne. Dodatkowo, zawarty wewnątrz stali wodór, powoduje jej odwęglenie:



Stal, zubożona w istotny dla jej wytrzymałości mechanicznej cementyt  $\text{Fe}_3\text{C}$ , staje się krucha, mniej plastyczna, a tym samym mniej odporna na wysokie ciśnienia. Wytworzony w tej reakcji odwęglania metan oraz obecny jeszcze w strukturze tworzywa wodór redyfundują do powierzchni stali powodując jej łuszczenie.

Rozwiązania konstrukcyjne reaktorów (konwertyorów) do syntezy amoniaku są wciąż unowocześniane. Nowe rozwiązania konstrukcyjne konwertyorów polegają na radialnym przepływie gazu przez szereg równoległych złożeń katalizatora, co daje wielokrotne obniżenie oporów przepływu i pozwala na zastosowanie katalizatora o drobnej granulacji, którego aktywność jest znacznie wyższa.

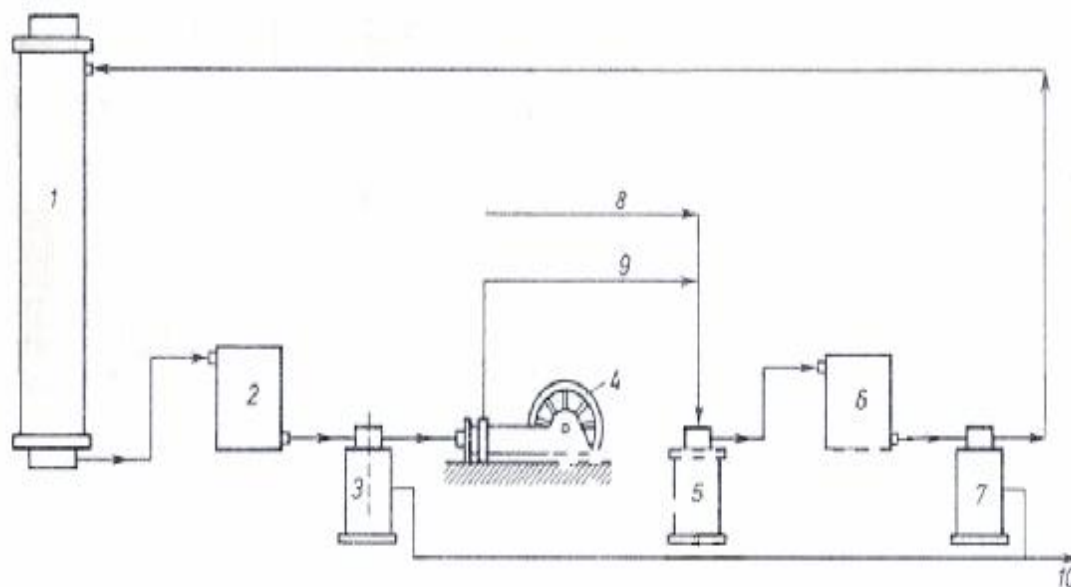


**Rys. 4.** Schemat reaktora radialnego do syntezy amoniaku [2]  
 1 – kosz z kontaktem, 2 – zewnętrzny płaszcz ciśnieniowy, 4 – dolna warstwa kontaktu,  
 5 – rura wymiennika ciepła

Przepływ gazu syntezowego następuje od osi ku ścianom i następnie wzdłuż ścian. Strumień gazu przepływa przez cylindryczną przestrzeń oddzielającą zewnętrzny płaszcz ciśnieniowy 2 od ściany wewnętrznego wkładu (kosza) 1 z kontaktem. Dzięki temu temperatura płaszcza jest mniejsza od 100°C, co ogranicza jego korozję wodorową. Po nagrzaniu w przestrzeni międzyrurowej wymiennika ciepła 5 (ciepłem gazów poreakcyjnych) gaz syntezowy przepływa rurą centralną z perforowaną ścianką, a następnie przez górną warstwę kontaktu 3, w której zaczyna przebiegać reakcja. W warstwie tej powinna panować temperatura około 400°C. Regulacja temperatury jest bardzo ważna, gdyż powyżej 500°C kontakt traci aktywność. Dlatego gaz opuszczający pierwszą warstwę ochładza się przez dostrzyk zimnego gazu syntezowego. W ten sposób reguluje się temperaturę gazu przed jego wprowadzeniem do drugiej warstwy 4.

Przepływ gazu przez górną warstwę kontaktu odbywa się od rury centralnej do przestrzeni pierścieniowej pomiędzy warstwą a ścianą wkładu. Przez dolną warstwę kontaktu gaz przepływa w odwrotnym kierunku. Z uwagi na niekorzystne warunki równowagowe tylko 15–20% gazu przereagowuje do amoniaku podczas jednokrotnego przejścia gazu przez reaktor. Nieprzereagowany gaz, po ochłodzeniu, wykropleniu i odseparowaniu ciekłego amoniaku, jest zwracany do reaktora syntezy po uzupełnieniu strumieniem gazu świeżego. [2]

Synteza amoniaku jest procesem egzotermicznym, dlatego skuteczne odprowadzanie ciepła reakcji korzystnie przesuną stan równowagi. Podzielenie katalizatora na kilka warstw i zastosowanie międzywarstwowego chłodzenia poprzez wtrysk zimnego gazu świeżego pozwala na utrzymanie temperatury katalizatora w kontrolowanym zakresie. Skuteczną separację wykroplonego amoniaku uzyskuje się dopiero w wyniku zastosowania chłodzenia amoniakalnego. Parę amoniaku gazowego z układu chłodzenia skrapla się ponownie z użyciem kompresora amoniaku chłodniczego. Konfiguracje pętli syntezy obejmującej wymienniki ciepła, chłodnice powietrzne, wodne i amoniakalne, separatory amoniaku wraz z obiegiem amoniaku chłodniczego są różne.



**Rys. 5.** Otrzymywanie amoniaku w obiegu kołowym według Habera i Boscha [1]

1 – konwertor syntezowy, 2 – chłodnica wodna, 3 – separator, 4 – kompresor, 5 – filtr, 6 – chłodnica amoniakalna, 7 – separator, 8 – reagenty świeże, 9 – reagenty zwracane, 10 – odprowadzanie ciekłego  $\text{NH}_3$

Do obiegu syntezy, wraz ze świeżym gazem syntezowym, wprowadza się gazy obojętne (metan i argon). By nie dopuścić do ich nagromadzenia się w obiegu należy stale odprowadzać strumień gazu wydmuchowego (reszkowego). Zawartość inertów w pętli utrzymuje się zwykle na poziomie 10–15%. Gaz wydmuchowy zawierający wodór, azot, metan i argon, po przemyciu wodą dla odzyskania wynoszonego wraz z nim amoniaku jest kierowany na opał. W nowych instalacjach gaz ten kieruje się do odrębnej jednostki, w której następuje jego rozdestylowanie na frakcję wodorową i azotową zwracaną do procesu i gaz odpadowy wykorzystywany do opału. Frakcjonowanie gazu wydmuchowego prowadzi się przeważnie z zastosowaniem techniki membranowej.

### **Obsługa i kontrola aparatury pracującej pod zwiększonym ciśnieniem**

W wytwórni amoniaku wiele aparatów pracuje pod zwiększonym ciśnieniem. Są to aparaty grubościenne o budowie cylindrycznej wydłużonej, zamknięte płaskimi dnami. Ścianka aparatów musi być wykonana z jednolitego materiału, gdyż wytrzymałość spawów jest mała. Przy doborze materiału na aparaty ciśnieniowe bierze się pod uwagę:

- ciśnienie panujące w aparacie,
- temperaturę ścianek w czasie pracy,
- rodzaj i aktywność związków chemicznych wypełniających wnętrze aparatury.

Zwykła stal węglowa wytrzymuje dobrze wysokie ciśnienia i zwiększoną temperaturę, ale nie jest odporna na działanie czynników korodujących. Dlatego też, aby dobrać odpowiedni materiał do procesu prowadzonego w danych warunkach, konieczne są obliczenia wytrzymałościowe. Równie ważne jest, aby w czasie eksploatacji kontrolować często stan metalowych powierzchni narażonych na korozję. Osłabia ona bowiem wytrzymałość stali i może stać się przyczyną zniszczenia aparatu ciśnieniowego.

Przy obsłudze aparatów ciśnieniowych obowiązuje ściśle przestrzeganie odpowiednich przepisów bhp oraz specjalnych zaleceń Urzędu Dozoru Technicznego. Urząd ten przechowuje dokumenty dotyczące każdego aparatu ciśnieniowego, zawierające:

- protokół odbioru aparatu na stanowisku pracy wraz z decyzją o dopuszczeniu go do ruchu,
- protokoły okresowych przeglądów kontrolnych.

Nieprawidłowa eksploatacja aparatów ciśnieniowych może doprowadzić do:

- rozerwania aparatu wskutek wzrostu ciśnienia (powyżej dopuszczalnego) lub osłabienia ścianek (korozja),
- oderwania elementów aparatu (np.: pokrywa wjazdu, zawór). [2]

Powstająca fala uderzeniowa może spowodować duże zniszczenia i wypadków pracowników. Do wypadków może również dojść na skutek kontaktu z cieczami, parami i gazami uwolnionymi z rozerwanych aparatów i rurociągów.

Obsługując aparat ciśnieniowy, należy wszystkie nieszczelności natychmiast usuwać. Najpierw należy obniżyć ciśnienie i dopiero potem dokładnie zbadać i usunąć nieszczelność. Po każdym remoncie przy ponownym uruchamianiu aparatury pracownik obsługujący aparat musi sprawdzić pracę mechaników, a w szczególności kompletność i dokręcenie śrub na połączeniach.

Uzyskanie jak największej wydajności procesu produkcji amoniaku zależy od:

- stopnia czystości reagujących gazów i stosunku objętościowego azotu do wodoru (1:3),
- aktywności stosowanego katalizatora,
- utrzymania optymalnej temperatury,
- utrzymania możliwie wysokiego ciśnienia,
- obciążenia reaktora,
- zawartości amoniaku przed i za reaktorem.



Gaz poreakcyjny odbierany z reaktora zawiera od 15–20% amoniaku. Jeżeli po wielomiesięcznej pracy kontaktu zmniejszenie aktywności jest na tyle duże, że uzyskuje się co najwyżej 10% amoniaku w gazie poreakcyjnym, wtedy należy wymienić kontakt. Nagłe obniżenie zawartości amoniaku świadczy o zniszczeniu kontaktu przez zatrucie lub przegrzanie.

### **Zalety produkcji amoniaku z gazu ziemnego**

Nowoczesne zakłady produkujące amoniak z gazu ziemnego można nazwać zakładami samowystarczalnymi energetycznie. Schematy technologiczne przewidują zastosowanie ciepła powstającego w poszczególnych etapach procesu technologicznego. Duży nadmiar ciepła zawartego w gazach spalinowych pierwszego reformera oraz w gazie procesowym po dopalaczu, po konwersji wysokotemperaturowej i po reaktorze syntezy amoniaku jest wykorzystywany do produkcji wysokociśnieniowej pary przegrzanej (zwykle o ciśnieniu ponad 100 atm). Para ta zasila turbinę parową stanowiącą główny napęd kompresora gazu syntezowego. Z upustu turbiny odbiera się parę o ciśnieniu zredukowanym, która w części jest wykorzystywana do wytwarzania mieszaniny para: gaz kierowanej do reformingu, a pozostała ilość zużywana jest się w części kondensacyjnej turbiny kompresora gazu syntezowego oraz w turbinach napędzających kompresory amoniaku chłodniczego, powietrza technologicznego kierowanego do dopalacza oraz innych kompresorów i pomp zainstalowanych w różnych węzłach wytwórni amoniaku. Nowoczesne wytwórnie amoniaku nie potrzebują energii do napędu zainstalowanych maszyn ze źródeł zewnętrznych; w większości przypadków oddają na zewnątrz nadmiar energii w postaci pary lub energii elektrycznej.

### **Magazynowanie i transport amoniaku**

Ciekły amoniak może być przetwarzany na miejscu lub magazynowany. Transport amoniaku do odbiorców zewnętrznych odbywa się z użyciem cystern samochodowych, kolejowych oraz statków i rurociągów przesyłowych.

Bezwodny amoniak jest magazynowany w trzech rodzajach zbiorników stokażowych:

- zbiorniki z pełnym chłodzeniem do temperatury około  $-33^{\circ}\text{C}$ , wyposażone w system chłodniczy,
- zbiorniki bez chłodzenia – amoniak jest magazynowany pod pełnym ciśnieniem w temperaturze otoczenia,
- zbiorniki kuliste z niepełnym chłodzeniem - amoniak jest magazynowany w temperaturze  $0-5^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem około 5 bar.

Do magazynowania wielkich ilości amoniaku stosuje się zbiorniki z pełnym chłodzeniem ponieważ wyciek amoniaku w przypadku awarii jest znacznie mniejszy niż ze zbiorników ciśnieniowych. Konstrukcja zbiornika musi spełniać wszystkie wymagania dla zbiorników ciśnieniowych. Zbiornik musi być wyposażony w system alarmów i automatycznych zaworów odcinających oraz zabezpieczenia przed nadmiernym wzrostem lub nadmiernym spadkiem ciśnienia. Ponadto muszą być zainstalowane dodatkowe zabezpieczenia przed rozprzestrzenianiem się wycieku w przypadku awarii – zewnętrzny zbiornik stalowy, betonowy lub wał ziemny, mogący pomieścić całą pojemność zbiornika, lub jego część, wyposażony w system umożliwiający zawracanie wycieku do zbiornika oraz w system pokrywania powierzchni rozlanej cieczy folią polietylenową lub pianą, co zmniejsza jej parowanie. Rurociągi do przesyłania gazów i cieczy są wyposażone w zawory odcinające. Transport drogowy i kolejowy odbywa się w cysternach ciśnieniowych, bez chłodzenia. W transporcie morskim stosuje się zarówno zbiorniki ciśnieniowe, jak i chłodzone.

## 4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. W jakim stosunku molowym reaguje wodór z azotem w reakcji bezpośredniej syntezy amoniaku?
2. W jaki sposób wykorzystywana jest reguła przekory przy ustalaniu warunków syntezy amoniaku?
3. Jakie są podstawowe surowce do produkcji amoniaku?
4. W jaki sposób przygotowuje się surowce do syntezy amoniaku?
5. Jakie są kolejne etapy syntezy amoniaku z gazu ziemnego?
6. Jak przebiega proces produkcji amoniaku (wyjaśnij na podstawie schematu – rys. 3)?
7. Jakie parametry i w jaki sposób, wpływają na wydajność procesu otrzymywania amoniaku?
8. W jaki sposób można sterować procesem wytwarzania amoniaku?
9. Jak należy przygotować katalizator do syntezy amoniaku?
10. Jak pracuje reaktor radialny do syntezy amoniaku?
11. Na czym polega specyfika obsługi i kontroli pracy aparatów ciśnieniowych?
12. W jaki sposób odzyskuje się amoniak z gazów po reakcji?
13. W jaki sposób odzyskiwana jest energia w wytwórni amoniaku?
14. Jakie zastosowanie w przemyśle ma amoniak?

## 4.1.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy instrukcji obsługi reaktora do syntezy amoniaku.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) uważnie przeczytać instrukcję obsługi reaktora do syntezy amoniaku,
- 2) wypisać kolejne etapy obsługi urządzenia,
- 3) napisać cel wykonywanej czynności przy kolejnych etapach obsługi urządzenia,
- 4) podkreślić czynności o szczególnie istotnym znaczeniu dla prawidłowego przebiegu procesu,
- 5) wypisać zagrożenia związane z obsługą aparatu,
- 6) uzupełnić tabelę:

Etapy obsługi urządzenia	Cel wykonanej czynności	Uwagi – porady techniczne i technologiczne	Uwagi (specjalne przepisy bhp)

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcja obsługi reaktora do syntezy amoniaku.

## Ćwiczenie 2

Zaprojektuj sposób prowadzenia ruchu w wytwórni amoniaku.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem dotyczącym wytwarzania amoniaku (4.1.1),
- 2) określić, od jakich parametrów zależy wydajność procesu,
- 3) scharakteryzować te parametry,
- 4) wymienić, jakie czynniki mogą wpłynąć na zmianę poszczególnych parametrów,
- 5) zaproponować, jakie działania należy podjąć, jeżeli poszczególne parametry procesu ulegną zmianie,
- 6) zaprezentować wykonane ćwiczenie,
- 7) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.1.1),
- literatura do jednostki 311[31].Z5.04.

## Ćwiczenie 3

Zanalizuj schemat obiegu kołowego gazów podczas wytwarzania amoniaku. Określ korzyści wynikające z zastosowania obiegu gazów.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem dotyczącym wytwarzania amoniaku (4.1.1),
- 2) określić zawartość amoniaku w gazach poreakcyjnych,
- 3) uzasadnić potrzebę zastosowania obiegu kołowego w procesie wytwarzania amoniaku,
- 4) zapoznać się z rysunkiem 5 (materiał nauczania punkt 4.1.1),
- 5) wyjaśnić na podstawie schematu zasadę działania obiegu kołowego gazów w wytwórni amoniaku,
- 6) wymienić korzyści wynikające z zastosowania obiegu kołowego,
- 7) opisać zasady technologiczne realizowane w obiegu kołowym,
- 8) zaprezentować wykonane ćwiczenie,
- 9) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- schemat otrzymywania amoniaku w obiegu kołowym,
- materiał nauczania (4.1.1),
- literatura dla jednostki 311[31].Z5.04.

#### 4.1.4. Sprawdźan postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) napisać równanie reakcji otrzymywania amoniaku w reakcji bezpośredniej syntezy amoniaku z uwzględnieniem entalpii reakcji?	..	..
2) objaśnić regułę przekory na przykładzie reakcji otrzymywania amoniaku?	..	..
3) określić zależność wydajności syntezy amoniaku od temperatury i ciśnienia?	..	..
4) podać, jak przygotowuje się surowce do syntezy amoniaku?	..	..
5) zinterpretować schemat (rysunek) wytwarzania amoniaku metodą średniociśnieniową?	..	..
6) przedstawić procesy zachodzące w wytwórni amoniaku?	..	..
7) określić sposób przygotowania katalizatora syntezy amoniaku?	..	..
8) scharakteryzować prace reaktora radialnego do syntezy amoniaku?	..	..
9) określać korzyści wynikające z stosowania obiegu kołowego gazów w wytwórni amoniaku?	..	..
10) uzasadnić stwierdzenie, że zakłady produkujące amoniak z gazu ziemnego można nazwać zakładami samowystarczalnymi energetycznie?	..	..
11) określić znaczenie amoniaku jako półproduktu w przemyśle chemicznym?	..	..
12) przewidywać zagrożenia wynikające z pracy z substancjami niebezpiecznymi?	..	..
13) planować stanowisko pracy zgodnie z przepisami bhp?	..	..
14) projektować sposób prowadzenia wytwórni amoniaku?	..	..

## 4.2. Produkcja kwasu azotowego(V)

### 4.2.1. Materiał nauczania

Kwas azotowy(V) jest jednym z najważniejszych kwasów nieorganicznych. Gęstość stężonego kwasu azotowego(V) wynosi 1,50 g/cm<sup>3</sup>, temperatura wrzenia 86°C. Jest mocnym kwasem - ulega całkowitej dysocjacji w roztworach wodnych. Kwas azotowy(V) i jego sole są bardzo silnymi utleniaczami. Stężony kwas azotowy dymi, gdyż rozkłada się z wydzieleniem brunatnego tlenku azotu(IV) zgodnie z równaniem reakcji:



Powstający w reakcji tlenek azotu(IV) jest silnie trującym gazem, o bardzo intensywnym, nieprzyjemnym zapachu i brunatnym zabarwieniu.

#### Zastosowanie

Z kwasu azotowego(V) otrzymujemy ważne, łatwo rozpuszczalne sole, estry, a także związki nitrowe. Największa ilość kwasu azotowego(V) jest używana do produkcji saletry amonowej, materiałów wybuchowych, barwników. Kwas azotowy(V) jest również wykorzystywany w przemyśle farmaceutycznym. Służy także do oczyszczania powierzchni metali. W handlu najczęściej spotyka się 65% roztwór kwasu azotowego(V).

#### Otrzymywanie

Obecnie na skalę przemysłową kwas azotowy(V) produkuje się przez katalityczne utlenienie amoniaku do tlenków azotu (metoda Ostwalda). Proces ten przebiega w trzech etapach:

- utlenienie amoniaku tlenem z powietrza do tlenku azotu(II) wobec kontaktu platynoworodowego,
- utlenienie NO do NO<sub>2</sub>,
- adsorpcja tlenków azotu w wodzie.

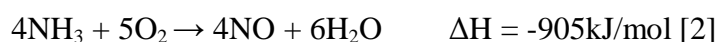
Kwas azotowy(V) średniego stężenia (40–50%) produkuje się kilkoma metodami. Różnią się one parametrami procesów utleniania amoniaku i absorpcji tlenków azotu:

- utlenianie i absorpcja pod ciśnieniem atmosferycznym,
- utlenianie pod ciśnieniem atmosferycznym i absorpcja pod ciśnieniem podwyższonym (0,4 MPa),
- utlenianie i absorpcja pod ciśnieniem podwyższonym (0,4 lub 0,8 MPa),
- utlenianie pod ciśnieniem podwyższonym (0,4 MPa) i absorpcja pod ciśnieniem podwyższonym (0,8 MPa).

Czwarty sposób, kombinowany, jest obecnie najczęściej stosowany ze względu na zastosowanie zasady umiaru technicznego.

#### Utlenianie amoniaku

Głównymi produktami utleniania amoniaku w obecności katalizatora są: NO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.



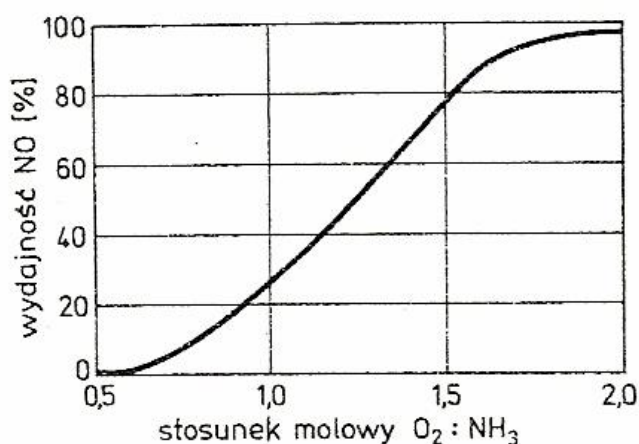
W rzeczywistości podczas utleniania amoniaku zachodzą również inne procesy pośrednie, które prowadzą do powstania azotu i tlenku azotu(II). W ukierunkowaniu procesu utleniania amoniaku do tlenku azotu(II) pomaga zastosowanie odpowiedniego katalizatora o działaniu selektywnym.

### Katalizator platynowo-rodowy w utlenianiu amoniaku

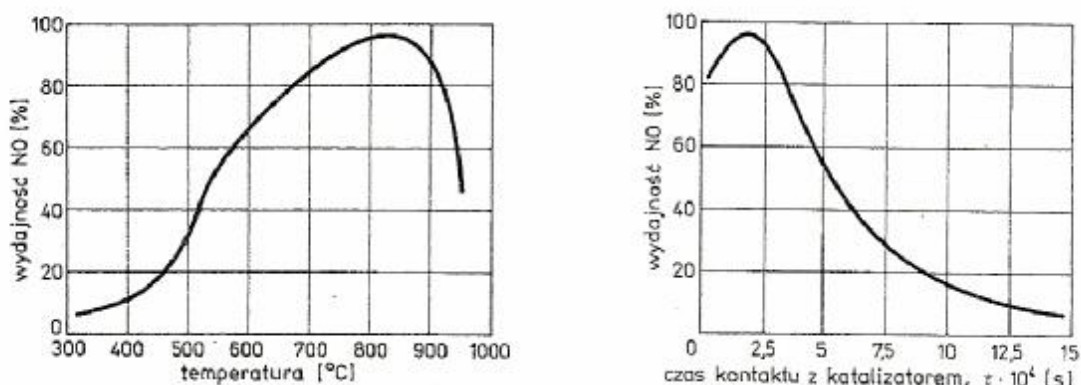
Najlepszym katalizatorem okazał się tu stop platyny z rodem (93% Pt i 7% Rh). Ze stopu tego plecie się siatki (grubość drutu 0,06–0,07 mm) o gęstości 1024 oczka na  $1\text{cm}^2$ . Stosuje się najczęściej od 2–4 siatek umieszczonych w aparacie kontaktowym prostopadle do kierunku przepływu reagujących gazów. W przypadku stosowania zwiększonego ciśnienia należy zwiększyć ilość stosowanych siatek. Podczas pracy katalizatora zmniejsza się wytrzymałość mechaniczna siatki, a pewne ilości platyny unoszą się z gazami poreakcyjnymi. Spowodowane jest to tarciem gazów o powierzchnię siatek, które jest większe przy wyższej temperaturze. Początkowo gładka powierzchnia staje się z czasem chropowata, gdyż powstają na niej narośla i szczeliny. Następuje samorzutne zwiększenie powierzchni siatki, które początkowo zwiększa aktywność jej. Siatki platynowe są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia: związkami siarki, fluorowodorem, acetylenem, a nawet pyłem. Dlatego co pewien czas przemyna się je rozcieńczonym roztworem kwasu solnego lub azotowego(V). Pod wpływem zanieczyszczeń kontakt ulega zatruciu. Zmniejsza się aktywność katalizatora. Zmiana siatek następuje, jeżeli zostanie uniesione 1/3 części platyny. Aby temu przeciwdziałać, należy stosować do produkcji kwasu azotowego(V) substraty, czyli amoniak i powietrze (źródło tlenu) oczyszczone i odpylone.

Reakcja utlenienia amoniaku do tlenku azotu(II) jest jedną z najszybszych reakcji między substancjami gazowymi wobec katalizatora stałego. Na szybkość jej przebiegu oraz na wydajność może mieć wpływ wiele czynników, takich jak:

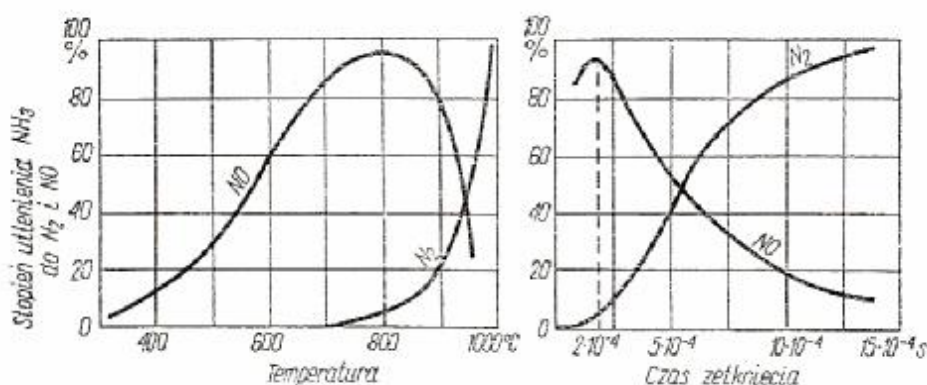
- skład mieszaniny wyjściowej,
- temperatura,
- ciśnienie,
- czas zetknięcia z katalizatorem.



Rys. 6. Wpływ stosunku molowego  $\text{O}_2 : \text{NH}_3$  na wydajność reakcji utlenienia  $\text{NH}_3$  do NO [1]



Rys. 7. Wpływ temperatury i czasu kontaktu z katalizatorem na wydajność utleniania NH<sub>3</sub> do NO [1]



Rys. 8. Wpływ temperatury i czasu kontaktu z katalizatorem na wydajność utleniania NH<sub>3</sub> do N<sub>2</sub> i NO [3]

Analizując wykresy zależności temperatury i czasu kontaktu z katalizatorem, należy pamiętać, że oba te parametry dobiera się zawsze łącznie. Jeżeli czas zetknięcia jest krótki, to należy zwiększyć temperaturę, aby reakcja utlenienia miała pożądany przebieg. Przy dłuższym czasie zetknięcia korzystniejsza jest niższa temperatura.

Na podstawie zamieszczonych wykresów można stwierdzić, że reakcje utleniania amoniaku wobec kontaktu platynowo-rodowego, pozwalają utlenić do NO nawet 98% amoniaku, jeżeli przestrzegane są następujące parametry:

- temperatura siatki Pt-Rh 750–850°C,
- czas zetknięcia gazu z kontaktem nie dłuższy niż 0,0003 s,
- zawartość amoniaku w mieszaninie amoniakalno-powietrznej 10–11%. [3]

Przy dłuższym czasie zetknięcia lub wyższej temperaturze zwiększy się udział niepożądanego utlenienia amoniaku do azotu.

### Utlenianie NO do NO<sub>2</sub>

Gaz po procesie utleniania amoniaku zawiera około: 10% NO, 6% O<sub>2</sub>, 16% wody, a resztę stanowi azot. Aby otrzymać z tego gazu kwas azotowy(V) należy utlenić NO do NO<sub>2</sub> :

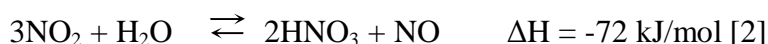


Podczas tego procesu mogą zachodzić reakcje wtórne, a mianowicie dimeryzacja NO<sub>2</sub> do N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oraz redukcja NO<sub>2</sub> do N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za pomocą NO. Wzajemny stosunek ilościowy poszczególnych tlenków zależy od warunków prowadzenia procesu utleniania, które należy tak dobrać, aby głównym produktem był NO<sub>2</sub>.

Szybkość utleniania wzrasta NO do NO<sub>2</sub> z obniżeniem temperatury. Reakcja pod tym względem należy do wyjątków, bowiem w większości reakcji chemicznych szybkość reakcji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Dlatego gazy z utleniania amoniaku muszą być najpierw ochłodzone. Ponieważ reakcja utleniania NO do NO<sub>2</sub> przebiega ze zmniejszeniem objętości reagentów, zgodnie z regułą przekory (Le Chateliera) podwyższenie ciśnienia zwiększy wydajność reakcji. Reasumując, najkorzystniejszymi warunkami prowadzenia procesu jest obniżona temperatura i zwiększone ciśnienie. W produktach utleniania zdecydowanie dominuje tlenek azotu(IV) oraz jego dimer.

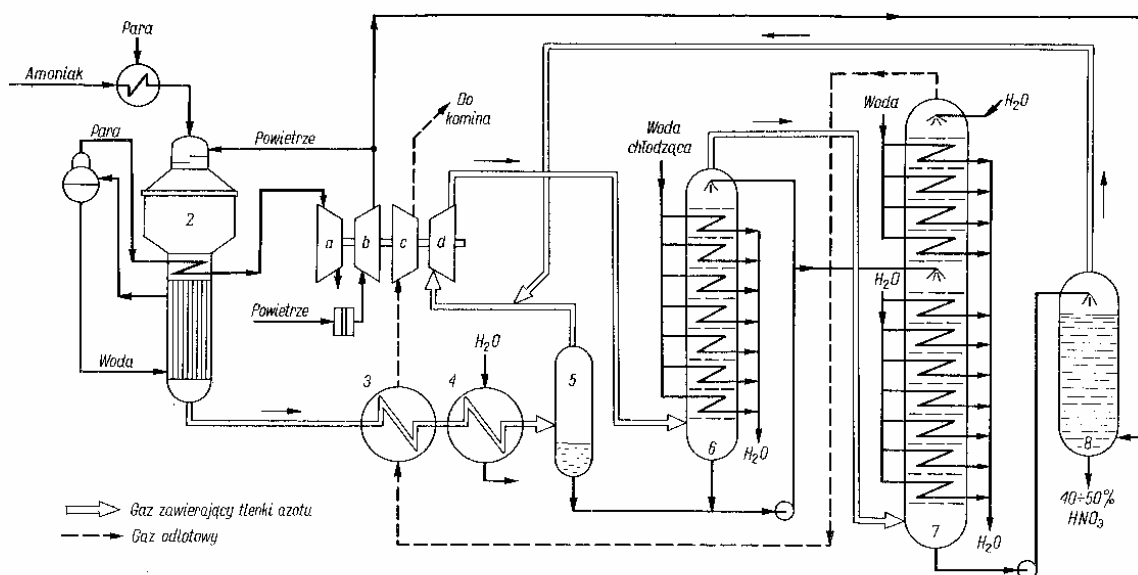
### Absorpcja tlenków azotu w wodzie

Reakcja tlenku azotu(IV) z wodą jest również reakcją odwracalną, o zapisie sumarycznym:



Produktami pośrednimi są: niestabilny kwas azotowy(III), który ulega rozkładowi na kwas azotowy(V), tlenek azotu(II) i wodę. Analizując warunki reakcji tlenku azotu(IV) z wodą, zgodnie z regułą Le Chateliera wydajność reakcji będzie duża, jeżeli obniżymy temperaturę i poniesiemy ciśnienie. Aby proces absorpcji był prowadzony w możliwie niskiej temperaturze, kolumny absorpcyjne mają na każdej półce węzownicę, przez którą przepływa woda chłodząca. W kolumnach absorpcyjnych przebiegają jednocześnie dwie reakcje: utlenianie NO do NO<sub>2</sub> i otrzymywanie kwasu azotowego(V), ponieważ obydwie reakcje wymagają obniżonej temperatury i zwiększonego ciśnienia. Dlatego obie te reakcje można prowadzić w jednym aparacie. Szybkość reakcji otrzymywania kwasu azotowego(V) z NO<sub>2</sub> zależy w znacznym stopniu od stężenia samego kwasu. Najlepiej proces absorpcji przebiega w wodzie lub rozcieńczonym kwasie. [3]

### Produkcja kwasu azotowego(V) – schemat technologiczny i przebieg procesu



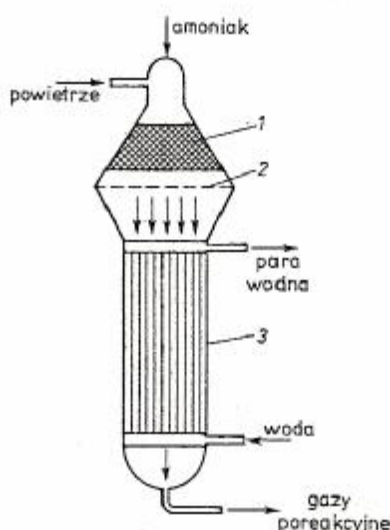
Rys. 9. Schemat produkcji kwasu azotowego(V) [2]

1a–1d – sprężarki, 2 – reaktor, 3 – wymiennik ciepła, 4 – chłodnica wodna, 5 – oddzielacz, 6 – kolumna dotleniająca, 7 – kolumna absorpcyjna, 8 – kolumna bieląca



Zastosowanie sposobu kombinowanego (utlenianie pod ciśnieniem podwyższonym 0,4 MPa i absorpcja pod ciśnieniem podwyższonym 0,8 MPa) przy produkcji kwasu azotowego(V) jest typowym przykładem zastosowania **zasady umiaru technologicznego**. W procesie tym spotykamy się z oddziaływaniem sprzecznych czynników na wydajność procesu. Dlatego należy je tak dobrać, aby uzyskać optymalne warunki procesu. Dotyczy to procesu utleniania amoniaku i absorpcji tlenku azotu(IV). Dla procesu absorpcji najlepsze byłoby ciśnienie 0,8 MPa (zmniejszenie rozmiarów aparatury), a dla utleniania prowadzenie procesu pod ciśnieniem atmosferycznym (straty platyny są najmniejsze). W procesie technologicznym powyższe węzły ściśle współpracują ze sobą, zachowanie podanych parametrów byłoby nieopłacalne (konieczność stosowania dodatkowych etapów produkcji) dlatego, uwzględniając zasadę umiaru technologicznego, przyjęto dla procesu utleniania ciśnienie 0,4 MPa. Straty ciepła są wtedy o wiele mniejsze (gazy po utlenieniu amoniaku spręża się tylko od 0,4 do 0,8 MPa), a straty platyny unoszonej z siatek nie są aż tak duże, jak pod ciśnieniem 0,8 MPa.

Reakcję utlenienia amoniaku przeprowadza się w aparacie (reaktorze) kontaktowym.



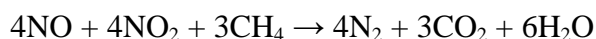
**Rys. 10.** Aparat kontaktowy do utleniania amoniaku [1]  
1 – wkładka ceramiczna, 2 – katalizator, 3 – kocioł parowy (chłodnice)

Do mieszalnika stanowiącego górną część reaktora tłoczone jest za pośrednictwem sprężarki powietrze oraz wprowadzany jest amoniak. Mieszalnik pracuje pod ciśnieniem 0,4 MPa. Mieszanina przepływa przez siatki platynowo-rodowe umieszczone pionowo w reaktorze (rys. 10). Na siatkach tych w temperaturze 800°C przebiega proces utleniania amoniaku. Wytworzone gazy nitrozowe (zawierające tlenki azotu) ochładzają się, przepływając przez wnętrze rur kotła parowego 3, stanowiącego dolną część reaktora. Dalsze chłodzenie następuje w wymienniku i chłodnicy wodnej (rys. 9). W czasie przepływu gazów przez te aparaty następuje wykroplenie się wody, a tlenek azotu(II) zaczyna się utleniać. Powstała nieduża część kwasu azotowego(V) zostaje zaabsorbowana w skroplinach wodnych. Powstaje 10% kwas azotowy(V), który oddziela się w oddzielaczu. Gaz z oddzielacza zostaje sprężony do 0,8 MPa i przesłany do kolumny dotleniającej (utlenianie NO do NO<sub>2</sub> i absorpcja NO<sub>2</sub> w wodzie). Kolumna jest chłodzona przez wężownice znajdujące się na półkach oraz zraszana kwasem obiegowym tłoczonym z jej dna i z oddzielacza. Z kolumny dotleniającej gaz przepływa do kolumny absorpcyjnej, która jest zraszana wodą. Podczas przeciwprądowego zetknięcia się wody z gazem następuje jego absorpcja. Z dołu kolumny odbiera się kwas zawierający 40–50% HNO<sub>3</sub>.

Gazy odlotowe kierowane są do wymiennika, w którym zostają ogrzane ciepłem gazów nitrozowych. Energię wytworzoną podczas ich rozprężania wykorzystuje się do napędzania sprężarek (napędza je turbina parowa). Otrzymany kwas ma barwę brunatną (powoduje ją obecność tlenku azotu(IV) w kwasie), dlatego należy go oczyścić. Kieruje się go do kolumny bielącej, w której przeciwprądowo z kwasem spotyka się sprężone powietrze i unosi z niego NO<sub>2</sub> oraz niewielkie ilości par kwasu, które są kierowane przez sprężarkę do systemu absorpcyjnego.

### **Ochrona środowiska w zakładach produkujących kwas azotowy(V)**

Instalacje kwasu azotowego(V) emitują dwa rodzaje zanieczyszczeń do środowiska. Są to tlenki azotu, określane wspólnym wzorem NO<sub>x</sub> oraz tlenek azotu(I) (podtlenek azotu N<sub>2</sub>O), które są szkodliwe zwłaszcza drzew iglastych. Obecność tlenków azotu NO<sub>x</sub> w gazach odlotowych jest spowodowana niepełną ich przemianą w kwas azotowy(V) w etapie absorpcji. Obecność N<sub>2</sub>O jest natomiast wynikiem częściowej przemiany amoniaku w N<sub>2</sub>O w etapie utleniania oraz brakiem możliwości jego przemian w etapie absorpcji. Nie można wypuszczać gazów z kolumny absorpcyjnej bez ich uprzedniego oczyszczenia. Oczyszczanie gazów można prowadzić metodą katalitycznej redukcji tlenków azotu za pomocą wodoru lub gazu ziemnego (metanu):



Obniżenie emisji N<sub>2</sub>O można uzyskać, stosując tą samą metodę. Metoda ta jest najlepsza, ale mimo to nie w pełni skuteczna.

Lokalizacja zakładów przemysłu azotowego (zwykle na nieużytkach rolnych i z dala od lasów iglastych) musi być kompromisem uwzględniającym ochronę środowiska i potrzebę rozwoju produkcji nawozów dla rolnictwa.

### **Zasady bhp w zakładach produkujących kwas azotowy(V)**

Pracownicy tego zakładu powinni sobie zdawać sprawę z licznych zagrożeń na jakie są narażeni:

- mieszaniny amoniaku z powietrzem są wybuchowe, jeżeli zawartość amoniaku waha się w granicach 15,5–26,6% objętościowego. Należy prowadzić stałą kontrolę składu mieszaniny amoniakalno-powietrznej. Należy również zwrócić szczególną uwagę na wyeliminowanie czynników inicjujących wybuch, takich jak: otwarty ogień, iskra elektryczna,
- tlenki azotu są toksyczne, zawartość tlenków azotu w powietrzu nie powinna przekraczać 0,005 mg·dm<sup>-3</sup>,
- amoniak i pary kwasu azotowego(V) działają na organizm ludzki toksycznie,
- kwasy i gazy działają parząco.

### **Sterowanie procesem wytwarzania HNO<sub>3</sub>**

Prowadzenie produkcji kwasu azotowego(V) wymaga kontroli i regulacji w zakresie:

- stężenia amoniaku w mieszaninie amoniakalno-powietrznej,
- temperatury siatek platynowych,
- obciążenia reaktorów,
- składu, temperatury i ciśnienia gazów i kwasów, we wszystkich aparatach instalacji.

Zawartość amoniaku w mieszaninie amoniakalno-powietrznej ze względu na zagrożenie wybuchem nie powinna przekroczyć 12%. Ponadto, przy dużej zawartości amoniaku podczas utleniania, wydzieli się zbyt dużo ciepła i trudno będzie ochłodzić otrzymane gazy przed wprowadzeniem ich do kolejnego etapu procesu technologicznego.

Zbyt duże obciążenie reaktora utleniania amoniaku (ilość kg amoniaku utlenionego w ciągu 1 godziny) pociąga za sobą wzrost temperatury siatki platynowej (zwiększenie strat platyny) oraz przedostanie się nieprzereagowanego amoniaku do gazów nitrozowych. Temperaturę siatki w reaktorze należy kontrolować.

Temperatura poszczególnych etapów procesu ma duże znaczenie na końcową wydajność otrzymywanego kwasu, dlatego jej kontrola na poszczególnych etapach jest taka ważna. Odpowiednie ochłodzenie kwasów zraszających kolumnę absorpcyjną wpływa na jej wydajność, również ochłodzenie gazów przyspiesza utlenienie NO. Należy jednak pamiętać, że gazy nitrozowe nie mogą ochłodzić się w dolnej części aparatu kontaktowego do utlenienia amoniaku poniżej 373 K, gdyż skropliłaby się para wodna, która reagowałaby z tlenkami azotu. Powstałby kwas azotowy(V) rozcieńczony. Doszłoby do zniszczenia kotła parowego, który wykonany jest ze zwykłej stali. [2]

#### 4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Na czym polega metoda Ostwalda wytwarzania kwasu azotowego(V)?
2. Jaka jest zasadnicza różnica między metodami wytwarzania technicznego kwasu azotowego(V)?
3. Jakie są podstawowe etapy wytwarzania kwasu azotowego(V) z amoniaku?
4. Zapisz podstawowe reakcje zachodzące podczas wytwarzania kwasu azotowego(V)?
5. Opisz przebieg produkcji kwasu azotowego(V) na podstawie schematu (rys. 9)?
6. Co to jest umiar technologiczny? Jaka jest jego rola przy ustalaniu parametrów procesu wytwarzania kwasu azotowego(V)?
7. Jaki katalizator jest stosowany podczas produkcji kwasu azotowego(V)? Na czym polega jego działanie?
8. Jakie parametry mają wpływ na stopień utlenienia amoniaku na katalizatorze stosowanym podczas produkcji kwasu azotowego(V)?
9. Jak pracuje aparat kontaktowy do utleniania amoniaku?
10. W jaki sposób można sterować procesem wytwarzania kwasu azotowego(V)?
11. W jaki sposób oczyszcza się gazy odlotowe w wytwórni kwasu azotowego(V)?
12. Jakie są zasady bhp obowiązujące w wytwórni kwasu azotowego(V)?

#### 4.2.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Sporządź bilans materiałowy procesu utleniania amoniaku w odniesieniu do masy amoniaku potrzebnej do wyprodukowania 1000 kg 100% kwasu azotowego(V). Obliczenia należy przeprowadzić, przyjmując następujące dane wyjściowe:

- zawartość amoniaku w mieszaninie amoniakalno-powietrznej wynosi 10,5% obj., z czego 97% utlenia się do tlenku azotu(II), a pozostałe 3% do azotu,
- powstały tlenek azotu(II) przereagowuje na kwas azotowy z wydajnością procesu – 98%.

## Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

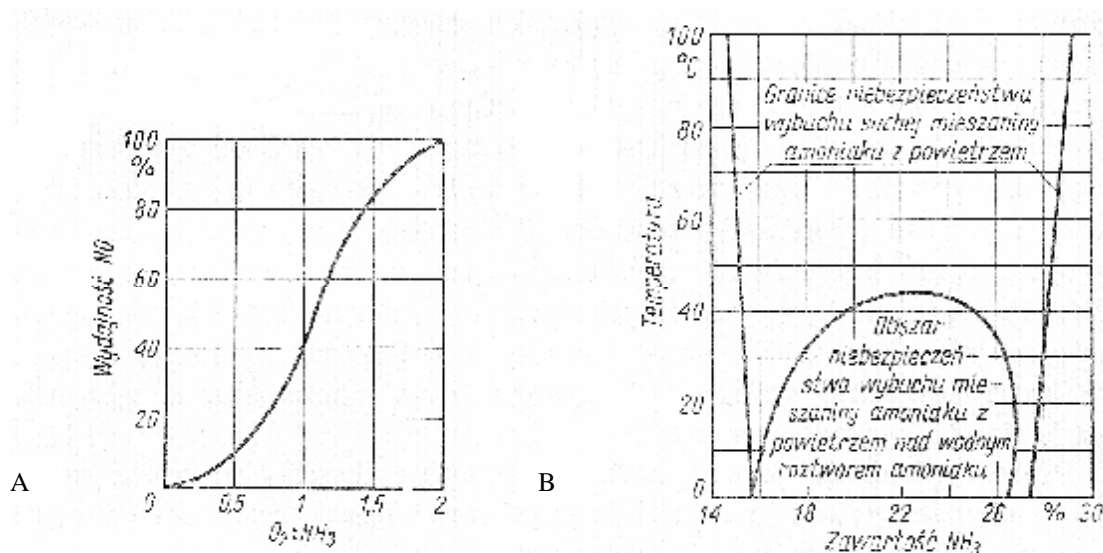
- 1) obliczyć teoretyczną masę  $\text{NH}_3$  potrzebną do wyprodukowania 1000 kg 100%  $\text{HNO}_3$ ,
- 2) obliczyć rzeczywistą masę  $\text{NH}_3$  potrzebną do wyprodukowania 1000 kg 100%  $\text{HNO}_3$ , uwzględniając wydajność procesu,
- 3) ustalić objętość mieszaniny amoniakalno-powietrznej zawierającej potrzebną ilość amoniaku do wyprodukowania 1000 kg 100%  $\text{HNO}_3$ ,
- 4) obliczyć masę tlenku azotu(II) otrzymanego w wyniku utlenienia amoniaku,
- 5) obliczyć masę azotu otrzymanego w wyniku utlenienia amoniaku,
- 6) obliczyć masę pary wodnej wytworzonej w reakcji utlenienia amoniaku,
- 7) obliczyć masę nieprzereagowanego tlenu,
- 8) obliczyć masę azotu w gazach odlotowych,
- 9) sporządzić zestawienie bilansowe.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- układ okresowy pierwiastków,
- przykładowe zestawienie bilansowe,
- kalkulator,
- literatura z rozdziału 6.

## Ćwiczenie 2

Jednym z etapów procesu otrzymywania kwasu azotowego(V) z amoniaku jest utlenianie kontaktowe amoniaku w reaktorze. Ustal optymalny skład mieszaniny amoniaku z powietrzem, uwzględniając wydajność tego etapu produkcji i zagrożenia wynikające z właściwości wybuchowych mieszaniny, w oparciu o załączone wykresy fizykochemiczne.



**Rys. 11.** A – zależność wydajności NO od stosunku stężenia  $\text{O}_2:\text{NH}_3$  w mieszaninie, B – zawartość  $\text{NH}_3$  w powietrzu, powodująca niebezpieczeństwo wybuchu mieszaniny [4]

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) napisać równanie reakcji utleniania amoniaku tlenem do NO,
- 2) odczytać z wykresu (rys. 11 A) stosunek tlenu do amoniaku, jeżeli wydajność procesu otrzymywania NO wynosi od 90–100%,
- 3) obliczyć, jaki musi być stosunek powietrza z amoniakiem, aby wartości stosunku stężenia tlenu i amoniaku w mieszaninie reakcyjnej ustalone na podstawie wykresu zostały zachowane (do obliczeń przyjmij zawartość tlenu w powietrzu 21%),
- 4) odczytać z wykresu zawartość amoniaku w powietrzu, powodującą niebezpieczeństwo wybuchu mieszaniny,
- 5) ocenić, czy ustalony skład mieszaniny reakcyjnej amoniaku w powietrzu w procesie utleniania do NO jest bezpieczny i nie grozi wybuchem,
- 6) ustalić, jakie czynniki zwiększają granice wybuchowości mieszaniny,
- 7) ustalić, jakie czynniki powodują zmniejszenie granicy wybuchowości mieszaniny,
- 8) porównać otrzymane wyniki z danymi zawartymi w materiale nauczania (4.2),
- 9) dokonać oceny poprawności wykonanych obliczeń.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- wykresy fizykochemiczne zamieszczone w treści ćwiczenia,
- podstawy fizykochemiczne produkcji kwasu azotowego(V) (materiał nauczania 4.2),
- przybory do pisania.

### Ćwiczenie 3

Przeprowadź analizę zagrożeń środowiska w wyniku procesów prowadzonych podczas wytwarzania kwasu azotowego(V).

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania punkt 4.2.1,
- 2) zapisać wzory i nazwać tlenki azotu znajdujące się w gazach odlotowych wytwórni kwasu azotowego(V),
- 3) zaproponować sposób usunięcia ich z gazów odlotowych, napisać równania reakcji ilustrujące te procesy,
- 4) ustalić, jakie wartości NDS (Największe Dopuszczalne Stężenie) są dopuszczalne dla środowiska,
- 5) wymienić, jakie zagrożenia dla środowiska wynikają z przekroczenia NDS dla tlenków azotu,
- 6) określić, jakie inne związki chemiczne szkodliwe dla środowiska mogą powstać z uwolnionych do otoczenia tlenków azotu, napisać odpowiednie równania reakcji,
- 7) przewidzieć, jakie reagenty procesu wytwarzania kwasu azotowego(V) mogą powodować zagrożenia dla pracowników wytwórni,
- 8) zaproponować środki ochrony osobistej dla pracowników wytwórni kwasu azotowego(V) w związku z istniejącymi zagrożeniami,
- 9) opisać po zapoznaniu się z Kartą charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego sposoby postępowania przy udzielaniu pierwszej pomocy poszkodowanym w związku z istniejącymi zagrożeniami,
- 10) zaprezentować wykonane ćwiczenie,
- 11) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.2.1),
- literatura do jednostki 311[31].Z5.04,
- karta charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego dla: amoniaku, kwasu azotowego(V), tlenków azotu.

#### 4.2.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) scharakteryzować surowce do produkcji kwasu azotowego(V)?	..	..
2) zapisać równania zasadniczych reakcji zachodzących podczas wytwarzania kwasu azotowego(V)?	..	..
3) zinterpretować schemat (rys. 9) wytwarzania kwasu azotowego(V)?	..	..
4) opisywać procesy przebiegające w wytwórni kwasu azotowego(V)?	..	..
5) analizować wykresy fizykochemiczne dotyczące wytwarzania kwasu azotowego(V)?	..	..
6) objaśnić zasadę umiaru technologicznego przy doborze parametrów procesów utleniania i absorpcji?	..	..
7) oceniać wpływ temperatury i czasu zetknięcia reagentów na stopień utlenienia amoniaku na katalizatorze platynowo-rodanowym?	..	..
8) sporządzać proste bilanse materiałowe?	..	..
9) przewidywać zagrożenia wynikające z pracy z substancjami niebezpiecznymi podczas produkcji HNO <sub>3</sub> ?	..	..
10) planować stanowisko pracy zgodnie z przepisami bhp?	..	..

## 4.3. Produkcja nawozów azotowych

### 4.3.1. Materiał nauczania

#### Finalne produkty zakładów przemysłu azotowego

Podstawowymi produktami końcowymi przemysłu azotowego są nawozy azotowe. Nawozy dzielimy na cztery podstawowe grupy:

nawozy na bazie azotanów(V) zawierające azot w dwóch formach: azotanowej  $\text{NO}_3^-$  i amonowej  $\text{NH}_4^+$ . Zaliczamy do nich między innymi: saletrę amonową (34% azotu) i azotan(V) amonu z wypełniaczem (saletrzak 27% azotu),

- nawozy na bazie mocznika zawierające azot w postaci amidowej  $\text{NH}_2$ . Zaliczamy do nich między innymi mocznik nawozowy (46% azotu),
- nawozy siarczanowo-amonowe zawierające azot w formie amonowej  $\text{NH}_4^+$  oraz siarczan(VI). Zaliczamy do nich między innymi siarczan(VI) amonu (20% azotu),
- roztwory azotowe zawierające azot w trzech formach: azotanowej, amonowej lub amidowej. Zaliczamy do nich między innymi: roztwór saletrzano-mocznikowy RSM (30% azotu).

Działanie nawozów zawierających azot w formie azotanowej jest szybkie, natomiast pozostałych - wolniejsze. Rośliny pobierają z gleby azot w postaci azotanowej. Amonowe i amidowe formy azotu ulegają w glebie przemianom do azotanów(V) i dopiero wtedy mogą być pobierane przez rośliny.

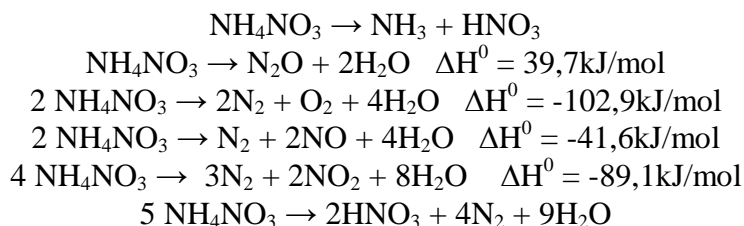
W Polsce, obecnie produkowane są następujące rodzaje nawozów azotowych: saletra amonowa nawozowa, azotan amonu z wypełniaczem (zwany dawniej saletrzakiem), mocznik nawozowy, siarczan amonu, roztwory azotowe (głównie roztwór saletrzano-mocznikowy i amoniak nawozowy). W najbliższym czasie planowana jest produkcja siarczanoazotanu amonu (saletrosiarczanu amonu).

#### Produkcja saletry amonowej

Saletra amonowa otrzymywana jest na drodze neutralizacji 56% kwasu azotowego(V) gazowym amoniakiem, zgodnie z reakcją:



Reakcja ta jest silnie egzotermiczna, ciepło reakcji wykorzystane jest do zateżenia roztworu saletry. Ciepło to jednak może również spowodować wzrost temperatury prowadzący do rozkładu azotanu(V) amonu, który opisać można następującymi równaniami: [5]

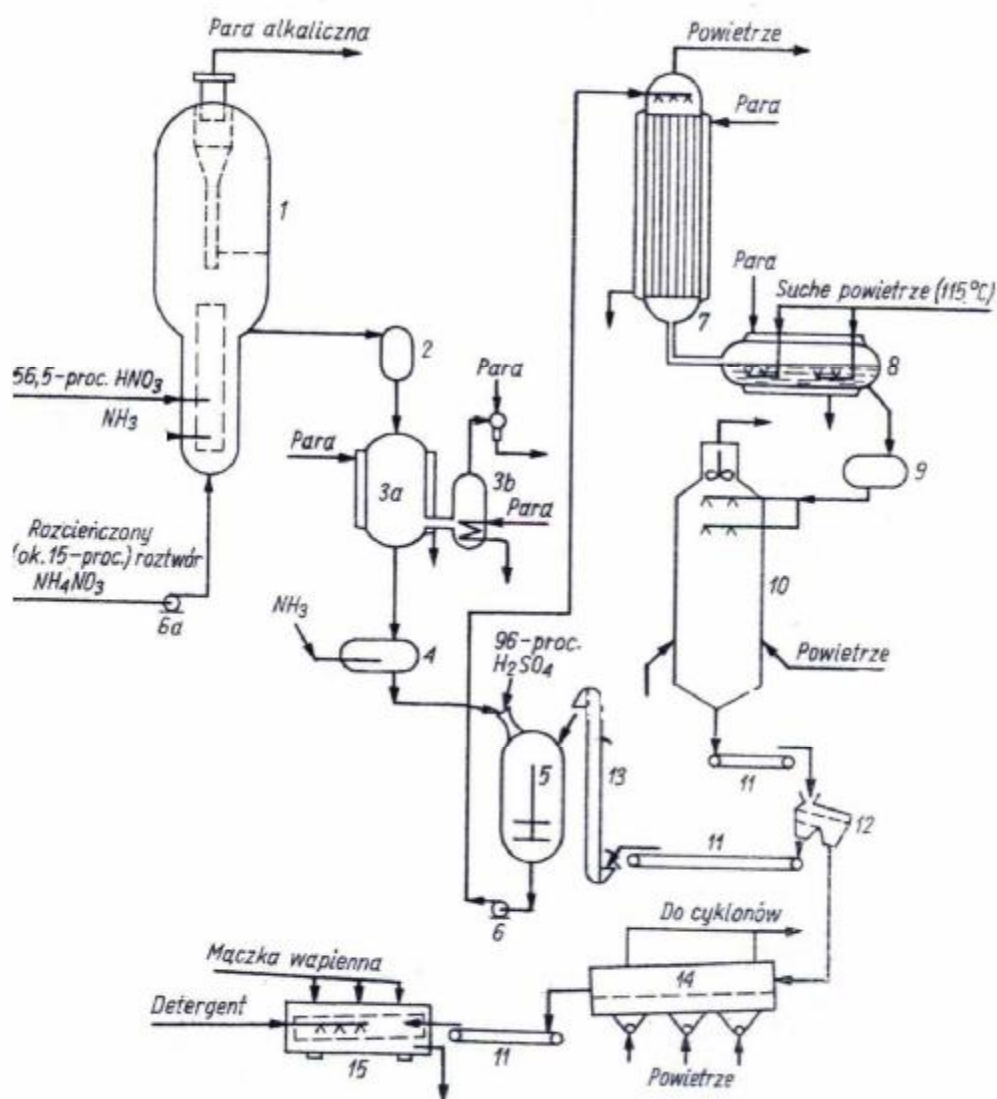


Ponieważ podane reakcje (za wyjątkiem pierwszej) są egzotermiczne prowadzą, do nagrzewania całej masy nawozu i przyspieszenia rozkładu. Gwałtowny rozkład  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  jest reakcją wybuchową.

Rozkład azotanu(V) amonu przebiega nie tylko podczas produkcji, ale także podczas przechowywania nawozów, co również doprowadzić może do wybuchu lub pożaru. Szybkość rozkładu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zależy od temperatury, warunków wymiany masy i ciepła z otoczeniem oraz od obecności innych substancji. Przyspieszają go chlorki i kwas azotowy(V), a spowalniają: amoniak, mocznik oraz węglany wapnia i magnezu.

### Etapy produkcji saletry amonowej

Na produkcję saletry amonowej składają się cztery podstawowe etapy: neutralizacja, odparowanie, granulacja i frakcjonowanie. Dodatkowo w skład instalacji do produkcji tego nawozu wchodzi sekcja oczyszczania gazów odlotowych i roztworów odpadowych.



**Rys. 12.** Schemat instalacji do produkcji saletry amonowej [2]

1 – neutralizator, 2 – zbiornik rozprężający, 3a i 3b – wyparka próżniowa z płaszczem grzewczym i wężownicą, 4 – zbiornik pośredni, 5 – zbiornik homogenizacyjny, 6 – pompa, 7 – wyparka końcowa, 8 – zbiornik z płaszczem grzewczym, 9 – zbiornik naporowy, 10 – wieża granulacyjna, 11 – przenośniki taśmowe, 12 – sito wibracyjne, 13 – podnośnik, 14 – chłodnica fluidyzacyjna, 15 – bęben obrotowy pudrujący



## **Neutralizacja kwasu azotowego(V) amoniakiem**

Ze względu na to, że ciepło wydzielone podczas neutralizacji może spowodować rozkład kwasu azotowego(V) i azotanu(V) amonu, w prowadzonym procesie nie wprowadza się bezpośrednio amoniaku do kwasu. Zwykle w kolumnie neutralizacyjnej utrzymywana jest pewna ilość roztworu azotanu(V) amonu, który zawracany jest z dalszej części procesu.

Proces neutralizacji może być prowadzony pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym. W przypadku podwyższonego ciśnienia, surowce (amoniak i kwas azotowy(V)) są podgrzewane ciepłem pochodzącym z procesu, a powstające pary są źródłem energii wykorzystywanym w procesie. Jeżeli proces prowadzony jest pod ciśnieniem normalnym niezbędne jest doprowadzenie energii z zewnątrz. W wyniku neutralizacji otrzymuje się roztwór azotanu(V) amonu i parę zawierającą niewielkie ilości azotanu(V) amonu i amoniaku lub kwasu azotowego(V).

## **Odparowanie**

W procesie odparowania, prowadzonym w wyparkach, roztwór saletry przygotowujący jest do granulacji. Zawartość wody w  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  spada, w zależności od stosowanej następnie granulacji, poniżej 8% (przy przygotowaniu do granulacji mechanicznej) lub poniżej 1% (przy przygotowaniu do granulacji wieżowej). Tak zatężony roztwór po oziębieniu krzepnie na twardą masę.

## **Granulacja**

Do najbardziej rozpowszechnionych sposobów granulacji azotanu(V) amonu zaliczyć można:

- granulację wieżową,
- granulację mechaniczną.

Granulacja wieżowa polega na wytworzeniu kropeł z saletry i ich zestaleniu w wieży granulacyjnej przy użyciu powietrza. Ten typ granulacji wymaga zastosowania 99,5% roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ze względu na tak wysokie stężenie saletry i wysoką temperaturę (powyżej  $180^\circ\text{C}$ ) proces ten jest zagrożony wybuchem.

Granulacja mechaniczna polega na wytworzeniu granulatu przy użyciu roztworu azotanu(V) amonu, surowców stałych i zawrotu, czyli drobnych cząsteczek produktu o wielkościach niespełniających norm, które zawracane są do etapu granulacji z frakcjonowania. Roztwór  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  użyty do procesu musi mieć stężenie 92–96%. Granulacja mechaniczna jest bezpieczniejsza ze względu na niższe stężenie saletry niż w podczas granulacji wieżowej.

## **Frakcjonowanie produktu**

W procesie frakcjonowania z gotowego produktu oddzielone zostają granulki o wielkości niespełniającej norm. Zarówno ziarenka zbyt małe (podziarno), jak i zbyt duże (nadziarno) zawracane są z powrotem do procesu. Produkt pełnowartościowy pakowany jest w opakowania zabezpieczające nawóz przed zawilgoceniem (np. worki polietylenowe) i przesyłany do magazynu.

## **Oczyszczanie gazów odlotowych z granulacji i chłodzenia**

Pyły z urządzeń węzła granulacji wyłapywane są za pomocą cyklonów, filtrów workowych i filtrów świecowych i następnie zawracane do procesu. Do końcowego oczyszczenia powietrza, przed wypuszczeniem go do atmosfery, stosuje się skrubery, w których ciecz absorpcyjna zawiera dodatek kwasu azotowego(V). Obecność  $\text{HNO}_3$  w skrubkach umożliwia wyłapanie ze spalin amoniaku.

## Oczyszczanie powstających roztworów odpadowych

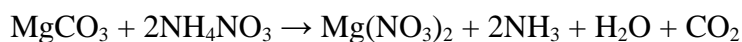
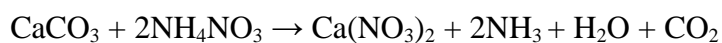
W procesie produkcji saletry amonowej powstają duże ilości oparów, które następnie są skraplane. W wyniku skraplania powstają kondensaty zanieczyszczone amoniakiem lub kwasem azotowym(V) i azotanem(V) amonu. Aby zmniejszyć zanieczyszczenie kondensatu, opary poddaje się oczyszczaniu przed ich skropleniem. W wyniku tego oczyszczania uzyskuje się ścieki o podwyższonej zawartości związków azotu, na ogół, roztwory o stężeniu 15–25%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . W Polsce ścieki te:

- wykorzystywane są jako ciecz absorpcyjna przy produkcji kwasu azotowego,
- wykorzystywane są jako surowiec do produkcji nawozów płynnych głównie RSM (roztwór saletrzano – mocznikowy),
- poddawane są wymianie jonowej lub odwróconej osmozie, a odzyskane w ten sposób związki azotu wykorzystywane są do produkcji podstawowej oraz jako wody do celów technologicznych lub energetycznych,
- poddawane są działaniu kwaśnego roztworu cyrkulacyjnego lub wody, a wymyte tym sposobem z pary alkalicznej związki azotu zwracane są do produkcji podstawowej,

## Bezpieczeństwo procesu wytwarzania i przechowywania saletry amonowej

Saletra amonowa jest utleniaczem, co powoduje, że podsyca palenie się innych materiałów, nawet bez dostępu powietrza. Sama natomiast nie jest łatwo palna. Nie wybucha pod wpływem niewielkich wstrząsów i tarcia przy normalnych pracach przeładunkowych. Może natomiast detonować pod wpływem ciepła (zwłaszcza jeżeli znajduje się w niewielkiej przestrzeni np. w rurze, zagłębieniu terenu) albo na skutek gwałtownego wstrząsu. Podczas pożaru saletra amonowa ulega rozkładowi, uwalniając trujące gazy. Nawet po ugaszeniu pożaru, niektóre rodzaje saletry, dalej się rozkładają wydzielając duże ilości toksycznych oparów. Zagrożenie pożarem albo wybuchem jest większe, jeżeli saletra amonowa jest zmieszana z łatwopalnymi lub specyficznymi substancjami takimi jak sproszkowany metal, metale alkaliczne, moczniak, chrom, sole miedzi, substancje zawierające węgiel, siarkę, azotany(III), zasady, kwasy itp. Właściwości wybuchowe saletry wzrastają również, jeżeli ulega ona zbryleniu w czasie magazynowania bądź stosowania.

W celu poprawy bezpieczeństwa, do procesu wytwarzania saletry amonowej wprowadza się dodatki spowalniające rozkład  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i utrudniające zbrylanie się nawozu. Najczęściej stosowanymi dodatkami są węglany wapnia i magnezu. Reagują one z azotanem(V) amonu zgodnie z następującymi równaniami:



Wydzielający się w tych reakcjach amoniak hamuje egzotermiczny rozkład  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Z tego powodu produkcja nawozów saletranych, które zawierają węglany wapnia lub magnezu (albo ich mieszaninę) jest bezpieczniejsza niż procesy prowadzone bez dodatku węglanów. W sytuacjach awaryjnych, do rozcieńczenia roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  po neutralizacji jako podstawowy środek zapobiegający wybuchowi, stosuje się wodę zdemineralizowaną lub kondensat z procesu.

Również składowanie gotowego nawozu może stwarzać zagrożenie wybuchem. Z tego powodu w czasie magazynowania saletry amonowej należy przestrzegać następujących zasad:

- przechowywać w suchych i czystych pomieszczeniach,
- zabezpieczyć przed wpływem wilgoci i nasłonecznieniem,
- przechowywać w temperaturze maksymalnie  $30^\circ\text{C}$ ,

- worki układać poziomo, najwyżej do 12 warstw, worki uszkodzone należy składować osobno,
- składować w minimalnej odległości od ścian równej 20 cm, od urządzeń grzewczych równej 150 cm,
- w pomieszczeniach do przechowywania saletry amonowej przewody elektryczne winny być zabezpieczone,
- w jednym pomieszczeniu nie należy przechowywać saletry w ilościach większych niż 300 t,
- w pomieszczeniach, w których przechowuje się saletrę amonową nie wolno palić tytoniu, używać światła z otwartym płomieniem, spawać i prowadzić innych prac z otwartym ogniem,
- nie przechowywać z materiałami reagującymi z saletrą amonową lub materiałami palnymi, jak np. środki ochrony roślin, mocznik, superfosfat, tlenki metali, kwasy, sproszkowane metale, materiały pędne, oleje, smary, słoma, cement,
- worki z saletrą należy zabezpieczyć przed mechanicznym uszkodzeniem. [6]

### Chemizm wytwarzania mocznika

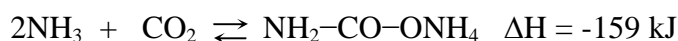
Mocznik zawiera najwięcej azotu ze wszystkich nawozów azotowych. Jest nawozem uniwersalnym, może być stosowany na wszystkich etapach produkcji rolnej. Te cechy powodują, że jest jednym z najczęściej wykorzystywanych nawozów.

Mocznik otrzymuje się w reakcji ciekłego amoniaku z tlenkiem węgla(IV) pod wysokim ciśnieniem 10–25 MPa, w temperaturze 160–200°C. W fazie gazowej surowce te nie reagują ze sobą. Reakcję syntezy mocznika można opisać następującym równaniem: [5]



Proces ten składa się z dwóch, przebiegających równolegle, etapów: [5]

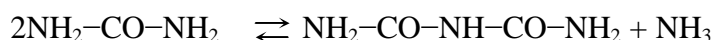
1) powstawanie karbaminianu amonu:



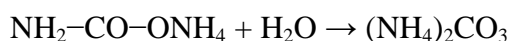
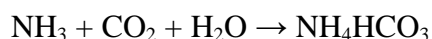
2) dehydratacja karbaminianu amonu do mocznika:



Powstawanie karbaminianu amonu jest reakcją egzotermiczną, szybką i przebiegającą praktycznie do końca. Reakcja dehydratacji karbaminianu amonu jest endotermiczna i nie zachodzi do końca. Tylko 50% CO<sub>2</sub> wprowadzonego do procesu ulega przemianie do mocznika. Im wyższa temperatura, tym więcej wprowadzonego do procesu CO<sub>2</sub> przechodzi w mocznik. Jednak przekroczenie temperatury 200°C obniża wydajność procesu na skutek zachodzenia reakcji ubocznych, głównie powstawania dimocznika (biuretu), zgodnie z równaniem:



Do reakcji ubocznych procesu zalicza się także, zachodzące w miarę przebiegu dehydratacji karbaminianu amonu i uwalniania wody, powstawanie węglanów amonu:



Oprócz temperatury na wydajność reakcji syntezy mocznika wpływ ma również stosunek molowy  $\text{NH}_3$  :  $\text{CO}_2$ . Zwykle do procesu wprowadza się 2–5 razy większą ilość amoniaku. W takich warunkach prowadzenia procesu jednym z najważniejszych problemów technologicznych staje wydzielenie czystego mocznika z mieszaniny substratów i produktów oraz odzyskanie nadmiaru wprowadzonego amoniaku.

### **Metody odzysku mocznika i amoniaku z procesu**

Ścieki z produkcji mocznika zawierają, oprócz pewnych ilości mocznika, także nadmiar amoniaku i tlenku węgla(IV). W celu odzyskania  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  poddaje się je hydrolizie w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. W wyniku tego procesu zawarty w ściekach mocznik rozkłada się do tlenku węgla(IV) i amoniaku. Następnie ścieki kierowane są do absorbera, w którym następuje oddzielenie  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  od ścieków. Amoniak i tlenek węgla(IV) zawracane są do procesu, a oczyszczona woda kierowana jest do zasilania kotłów. Część ścieków z produkcji mocznika wykorzystywana jest, bez oczyszczania, do produkcji nawozów płynnych azotowych i wieloskładnikowych.

Również gazy z produkcji (głównie z procesu granulacji) poddawane są oczyszczaniu w celu odzyskania amoniaku i pyłu mocznika. Odzyskane składniki zawracane są z powrotem do produkcji. Niestety, zazwyczaj oczyszczanie gazów jest niewystarczające i część zapylnych gazów odlotowych przedostaje się do atmosfery.

### **Mocznik jako surowiec w innych działach produkcji chemicznej**

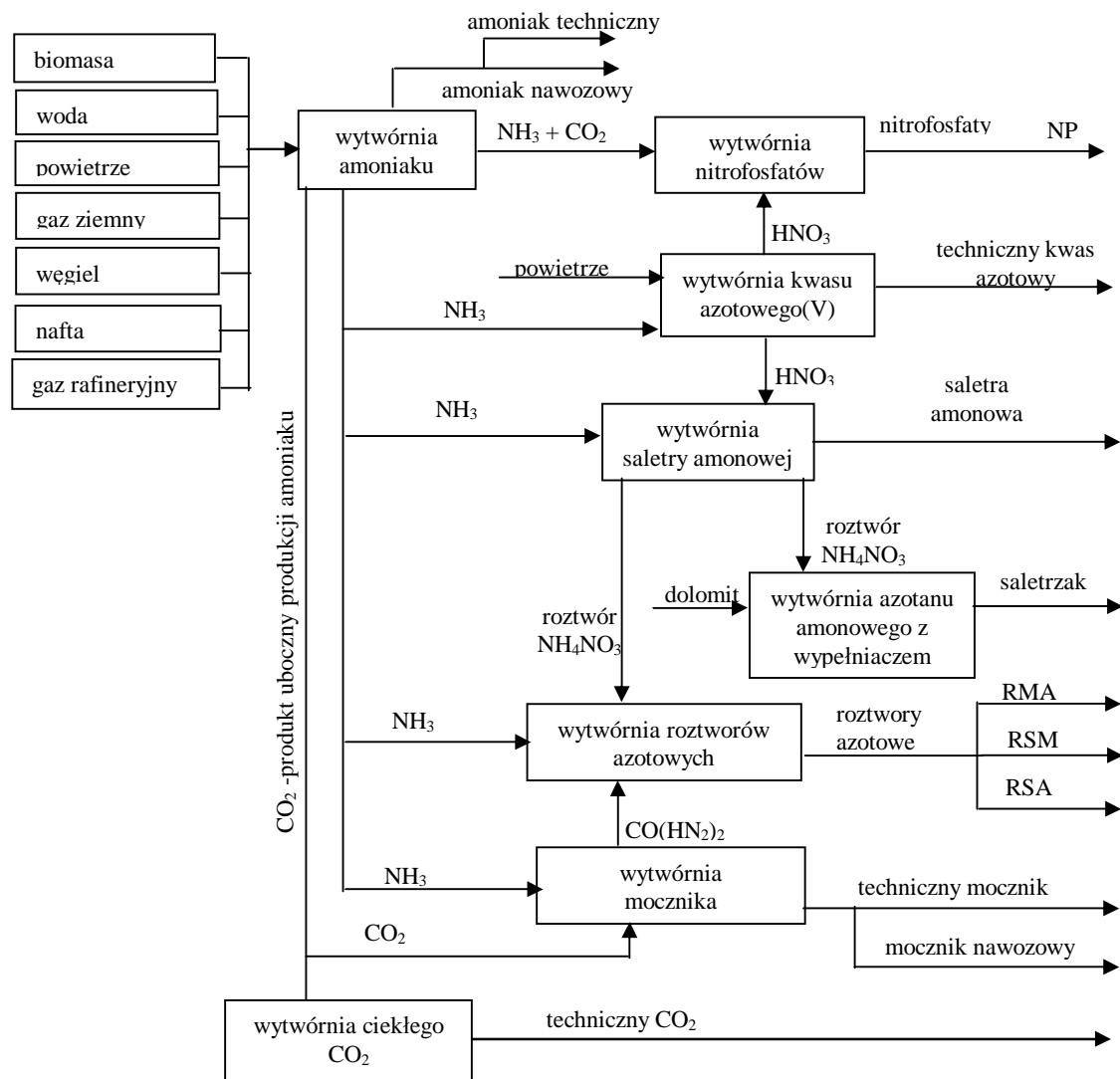
Mocznik ma zastosowanie nie tylko jako nawóz sztuczny. Jest także surowcem w innych działach produkcji chemicznej. Służy do otrzymywania:

- melaminy  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ , z której produkuje się: żywice syntetyczne, środki ognioochronne, środki do modyfikacji betonu, impregnaty do drewna i tkanin, tworzywa dla przemysłu elektrotechnicznego i wytwarzania przedmiotów gospodarstwa domowego,
- żywic mocznikowo formaldehydowych, które wchodzi w skład chemoutwardzalnych klejów, zachowujących wysoką wytrzymałość w podwyższonych temperaturach,
- żywic melaminowo-mocznikowo-fomaldehydowych oraz melaminowo-mocznikowo-fenolowo-formaldehydowych, które są składnikiem klejów, stosowanych do produkcji odpornych na wodę materiałów drewnopochodnych,
- środków farmaceutycznych stosowanych przy leczeniu dolegliwości neurologicznych oraz dermatologicznych,
- dodatków do pasz przeznaczonych dla bydła,
- niektórych herbicydów (środków chwastobójczych).

### **Powiązanie surowce – półprodukty – produkty w przemyśle azotowym**

Jak już zostało wspomniane na początku rozdziału nawozy azotowe są produktem końcowym procesów w przemyśle azotowym. Podstawowym półproduktem niezbędnym do ich wytworzenia jest amoniak w postaci gazowej (w przypadku saletry amonowej) lub ciekłej (w przypadku mocznika). Również pozostałe podstawowe surowce do produkcji nawozów azotowych takie, jak: kwas azotowy(V) i tlenek węgla(IV) (będący produktem ubocznym wytwórni amoniaku) pochodzą z produkcji zakładów azotowych. Z kolei część produktów odpadowych z wytwarzania nawozów (np. ścieki z oczyszczania skroplin w produkcji saletry amonowej) jest wykorzystywane do otrzymywania innych niż nawozy, produktów przemysłu azotowego. Ze względu na wzajemne powiązania surowcowe największe polskie zakłady azotowe prowadzą kompleksową produkcję wszystkich wytwarzanych przez ten przemysł produktów. Na terenie jednego zakładu zgromadzone są wytwórnie amoniaku, kwasu azotowego(V) i nawozów (często nie tylko

azotowych, ale także wieloskładnikowych). Wzajemne powiązania surowców, półproduktów i produktów w przemyśle azotowym przedstawia rys. 13.



**Rys. 13.** Schemat powiązań surowce – półprodukty – produkty w przemyśle azotowym [opracowanie własne]  
 RMA – roztwór mocznikowo–amoniakalny, RSM – roztwór saletrzano–mocznikowy,  
 RSA – roztwór saletrzano-amoniakalny

#### 4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Z jakich surowców wytwarzana jest saletra amonowa?
2. Z jakich etapów składa się proces produkcyjny nawozów saletrzanych?
3. W jakich urządzeniach prowadzony jest proces produkcji saletry amonowej?
4. Dlaczego do saletry amonowej, w trakcie jej produkcji, dodawane są węglany wapnia i magnezu?
5. Jakie zanieczyszczenia wydostają się do środowiska z procesu produkcji nawozów saletrzanych?

6. W jaki sposób utylizowane i zagospodarowywane są odpady z produkcji saletry amonowej?
7. Z jakich surowców wytwarzany jest mocznik?
8. Jakie reakcje zachodzą w czasie produkcji mocznika?
9. Jakie zanieczyszczenia wydostają się do środowiska z procesu wytwarzania mocznika?
10. W jaki sposób utylizowane i zagospodarowywane są odpady z produkcji mocznika?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

W czasie wycieczki na teren zakładów azotowych dokonaj obserwacji pracy sterowni tych zakładów.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z obowiązującymi na terenie zakładu przepisami bhp i stosować się do nich,
- 2) pobrać od nauczyciela instrukcję i kartę obserwacji, która pomoże Ci w zbieraniu informacji,
- 3) zebrać informacje o zasadach pracy sterowni,
- 4) zebrać informacje o obowiązkach pracowników sterowni,
- 5) zebrać informacje o monitorowanych w sterowni procesach produkcyjnych,
- 6) narysować uproszczony schemat blokowy monitorowanej wytwórni,
- 7) na podstawie wypełnionego arkusza obserwacji przygotować sprawozdanie zgodnie z zasadami podanymi przez nauczyciela.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- karta obserwacji,
- instrukcja dla ucznia.

#### Ćwiczenie 2

W czasie wycieczki na teren zakładów azotowych dokonaj obserwacji obsługi aparatów instalacji produkcyjnych przemysłu azotowego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z obowiązującymi na terenie zakładu przepisami bhp, i stosować się do nich,
- 2) pobrać od nauczyciela instrukcję i kartę obserwacji, która pomoże ci w zebraniu informacji,
- 3) zebrać informacje o wykorzystywanych w procesie produkcyjnym surowcach,
- 4) zebrać informacje o produktach końcowych procesu,
- 5) zebrać informacje o urządzeniach stosowanych w procesie produkcji,
- 6) zebrać informacje o zagrożeniach związanych z procesem produkcji,
- 7) zebrać informacje o odpadach z procesu produkcyjnego i sposobach ich zagospodarowania,
- 8) narysować schemat blokowy obserwowanego procesu produkcyjnego,
- 9) na podstawie wypełnionego arkusza obserwacji przygotować sprawozdanie zgodnie z zasadami podanymi przez nauczyciela

Wyposażenie stanowiska pracy:

- karta obserwacji,
- instrukcja dla ucznia,
- karty charakterystyki produktów.

#### 4.3.4. Sprawdzenie postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) zinterpretować schemat ideowy wytwarzania nawozów azotowych?	..	..
2) wymienić etapy produkcji saletry amonowej?	..	..
3) podać zasady postępowania z saletrą amonową podczas jej produkcji?	..	..
4) podać zasady postępowania z saletrą amonową podczas jej magazynowania?	..	..
5) określić znaczenie amoniaku oraz kwasu azotowego(V) jako półproduktów do produkcji saletry amonowej?	..	..
6) określić znaczenie amoniaku oraz tlenku węgla(IV) jako surowców do produkcji mocznika?	..	..
7) wyjaśnić chemizm wytwarzania mocznika z amoniaku?	..	..
8) podać przykłady zastosowania mocznika inne niż jako nawóz?	..	..
9) podać zasady bhp obowiązujące na stanowiskach pracy w zakładach przemysłu azotowego?	..	..
10) podać sposoby postępowania z odpadami w zakładach przemysłu azotowego?	..	..

## **5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ**

### **INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ**

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań wielokrotnego wyboru o różnym stopniu trudności. W zadaniu pytaniu tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi, stawiając w odpowiedniej rubryce znak X. W przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci czas wolny.
8. Na rozwiązanie testu masz 45 minut.

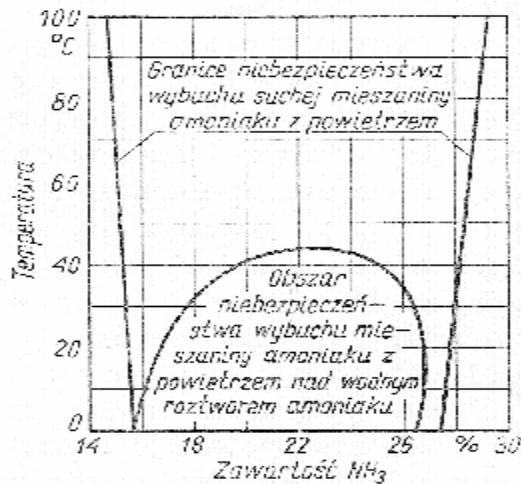
Powodzenia



## ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

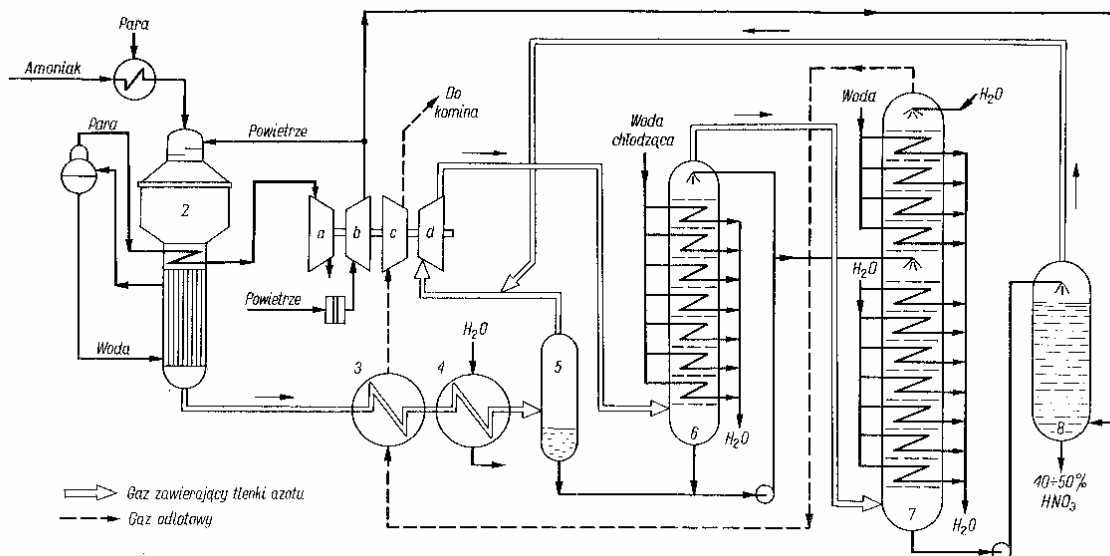
1. Gaz syntezowy używany do produkcji amoniaku musi być oczyszczony z:
  - a) związków siarki,
  - b) związków siarki, CO i CO<sub>2</sub>,
  - c) związków siarki i CO,
  - d) CO i CO<sub>2</sub>.
2. Skład procentowy gazu syntezowego używanego do produkcji amoniaku to:
  - a) 75% N<sub>2</sub> i 25% H<sub>2</sub>,
  - b) 50% N<sub>2</sub> i 50% H<sub>2</sub>,
  - c) 25% N<sub>2</sub> i 75% H<sub>2</sub>,
  - d) 65% N<sub>2</sub> i 35% H<sub>2</sub>.
3. Aby zwiększyć wydajność reakcji
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \quad \Delta H^0 = -92,4 \text{ kJ/mol}$$
należy układ:
  - a) ochłodzić i zwiększyć ciśnienie,
  - b) ogrzać i zwiększyć ciśnienie,
  - c) ochłodzić i zmniejszyć ciśnienie,
  - d) ogrzać i zmniejszyć ciśnienie.
4. Korozja wodorowa polegająca na przenikaniu wodoru do sieci krystalicznej, tworzeniu metanu i pękaniu metalu:
  - a) nasila się – tylko ze wzrostem temperatury,
  - b) nasila się – tylko z obniżeniem ciśnienia,
  - c) nasila się – ze wzrostem ciśnienia i temperatury
  - d) nie zależy od ciśnienia i temperatury.
5. Najlepszym kontaktem w syntezie amoniaku jest:
  - a) żelazo aktywowane dodatkiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
  - b) żelazo aktywowane tlenkami glinu i potasu,
  - c) stop platyny i rodu,
  - d) żelazo i platyna.
6. Do zatrucia kontaktu w syntezie amoniaku może dojść na skutek obecności:
  - a) siarki i węglowodorów w tym metanu,
  - b) siarki, metanu i wody,
  - c) węglowodorów z wyjątkiem metanu,
  - d) siarki, węglowodorów (z wyjątkiem metanu) i wody.
7. Na wydajność procesu utleniania amoniaku na katalizatorze platynowo-rodowym wpływa:
  - a) tylko temperatura siatki Pt-Rh,
  - b) tylko czas zetknięcia gazu z kontaktem,
  - c) tylko zawartość amoniaku w mieszaninie,
  - d) wszystkie wymienione parametry.

8. Do wybuchu mieszaniny amoniaku z powietrzem nad wodnym roztworem amoniaku może dojść, jeżeli zawartość amoniaku w temperaturze 30°C w mieszaninie wynosi:



- a) 11%,  
 b) 18%,  
 c) 28%,  
 d) 16%.
9. Która/które z substancji stanowią największy problem ekologiczny dla zakładów wytwarzających kwas azotowy(V):  
 a) tlenki azotu,  
 b) amoniak,  
 c) kwas azotowy(V),  
 d) kwas siarkowy(VI).
10. Podczas syntezy amoniaku wg równania  

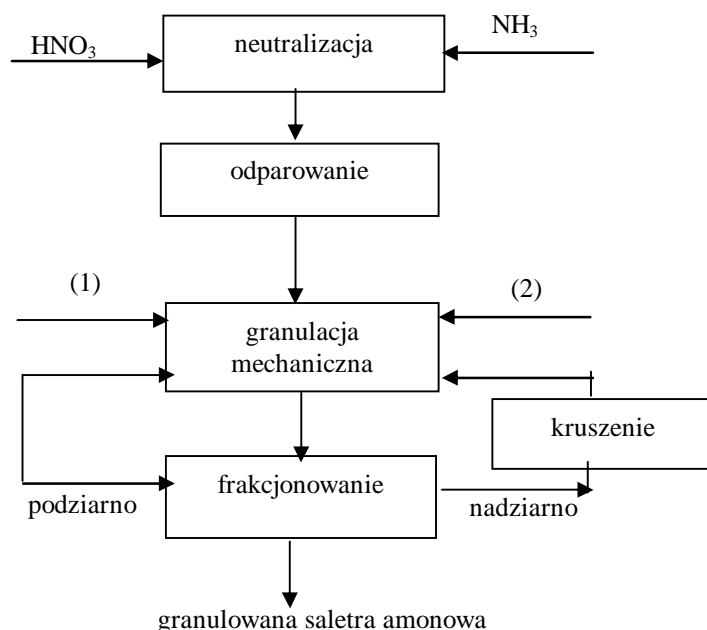
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$$
 otrzymano 140 t amoniaku w ciągu doby. Ile azotu zużyto w procesie jeżeli wydajność procesu wynosiła 98%:  
 a) 105 ton,  
 b) 107 ton,  
 c) 36 ton,  
 d) 143 tony.
11. W procesach technologicznych wytwórni kwasu azotowego(V) nie zachodzi reakcja:  
 a)  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ ,  
 b)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ ,  
 c)  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ,  
 d)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ .
12. Zgodnie z poniższym schematem produkcja kwasu azotowego(V) przebiega w następującej kolejności procesów jednostkowych:  
 a) utlenianie amoniaku, absorpcja NO<sub>2</sub>, utlenianie NO do NO<sub>2</sub>, chłodzenie,  
 b) utlenianie amoniaku, chłodzenie, utlenianie NO do NO<sub>2</sub>, absorpcja NO<sub>2</sub>,  
 c) chłodzenie, utlenianie amoniaku, utlenianie NO do NO<sub>2</sub>, absorpcja NO<sub>2</sub>,  
 d) utlenianie amoniaku, chłodzenie, absorpcja NO<sub>2</sub>, utlenianie NO do NO<sub>2</sub>.



**Rys. 9.** Schemat produkcji kwasu azotowego(V) [2]

1a-1d – sprężarki, 2 – reaktor, 3 – wymiennik ciepła, 4 – chłodnica wodna, 5 – oddzielacz,  
6 – kolumna dotleniająca, 7 – kolumna absorpcyjna, 8 – kolumna bieląca

13. W celu zmniejszenia właściwości wybuchowych saletry w procesie produkcji dodaje się do niej:
- pył węglowy,
  - mocznik,
  - węglan wapnia,
  - sole miedzi.
14. Reakcją niepożądaną w procesie produkcji mocznika jest:
- $2\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2 + \text{NH}_3$ ,
  - $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,
  - $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{-CO-ONH}_4$ ,
  - $\text{NH}_2\text{-CO-ONH}_4 \rightarrow \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
15. Mocznika nie wykorzystuje się w produkcji:
- środków chwastobójczych,
  - melaminy,
  - addatków do pasz,
  - superfosfatów.
16. Zgodnie z poniższym schematem do granulacji mechanicznej saletry amonowej wykorzystuje się:
- zawrót i  $\text{NH}_3$ ,
  - surowce stałe i roztwór  $\text{NH}_3$ ,
  - surowce stałe i roztwór  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,
  - roztwór  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $\text{HNO}_3$ .



17. Do produkcji saletry amonowej jako nawozu używa się:
- ciekłego  $\text{NH}_3$  i gazowego  $\text{CO}_2$ ,
  - gazowego  $\text{NH}_3$  i 96%  $\text{HNO}_3$ ,
  - ciekłego  $\text{NH}_3$  i 56%  $\text{HNO}_3$ ,
  - gazowego  $\text{NH}_3$  i 56%  $\text{HNO}_3$ .
18. W miejscu produkcji i magazynowania saletry amonowej nie wolno pracować z otwartym ogniem, ponieważ:
- saletra amonowa jest utleniaczem i podtrzymuje palenie innych materiałów,
  - saletra amonowa jest łatwo palna,
  - ogień powoduje, że saletra amonowa zmniejsza wilgotność i zbryla się,
  - powoduje to wysychanie powietrza, a saletra amonowa powinna być przechowywana w środowisku wilgotnym.
19. Wody odpadowe z produkcji saletry amonowej nie są w Polsce:
- wykorzystywane jako ciecz absorpcyjna przy produkcji kwasu azotowego,
  - poddawane wymianie jonowej, a odzyskane w ten sposób związki azotu wykorzystywane do produkcji saletry,
  - poddawane odwróconej osmozie, a odzyskane w ten sposób związki azotu wykorzystywane do produkcji amoniaku,
  - wykorzystywane jako surowiec do produkcji nawozów płynnych głównie RSM.
20. Zgodnie z poniższym schematem do produkcji roztworów azotowych jako nawozów używa się:
- $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , dolomit,
  - $\text{HNO}_3$ , mocznik,  $\text{NH}_3$ ,
  - $\text{NH}_3$ , mocznik, saletra amonowa,
  - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , dolomit, amoniak.

## KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

### Wytwarzanie amoniaku, kwasu azotowego(V) i nawozów azotowych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punktacja
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
<b>Razem</b>					

## 6. LITERATURA

1. Bortel E., Koneczny H.: Zarys technologii chemicznej. PWN, Warszawa 1992
2. Molenda J.: Chemia techniczna. WNT, Warszawa 1985
3. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1996
4. Muchlenow I., Kuzniecowa D. i inni: Ogólna technologia chemiczna. WNT, Warszawa 1974
5. Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce. Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych. Wersja II. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005
6. [www.hse.gov.uk/pubns/indg230.pdf](http://www.hse.gov.uk/pubns/indg230.pdf)- The Health and Safety Executive UK