



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Vilius Bočys

AMONIO NITRATO GAMYBOS TECHNOLOGINIS
ĮVERTINIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Prof.dr. Saulius Kitrys

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**AMONIO NITRATO GAMYBOS TECHNOLOGINIS
ĮVERTINIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

(parašas) Prof.dr. Saulius Kitrys

(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

(data)

Projektą atliko

(parašas) Vilius Bočys

(data)

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. E.Valatka

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. *ST18-F-02-1*
2017 m. gegužės mėn. 02 d.

2017 m. gegužės mėn. 02 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) *Viliui Bočiui*

1. Darbo tema: *Amonio nitrato gamybos technologinis įvertinimas*
2. Darbo tikslas – Įvertinti amonio nitrato gamybos technologijas pagal šalies gamybos pajėgumus
Uždaviniai:
 1. *Atlikti amonio nitrato bei kalcio amonio nitrato modifikacinių perėjimų IV - III eksperimentus;*
 2. *Atlikti technologinius amonio nitrato perėjimo tyrimus į porėtą struktūrą;*
 3. *Įvertinti porėto amonio nitrato gamybos technologijas bei pasiūlyti technologinius sprendimus;*
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. *Santrauka*
 - 3.2. *Turinys*
 - 3.3. *Įvadas*
 - 3.4. *Literatūros apžvalga*
 - 3.5. *Metodinė dalis*
 - 3.6. *Rezultatai ir jų analizė*
 - 3.7. *Išvados*
 - 3.8. *Bibliografinių nuorodų sąrašas*

Užduoties išdavimo data 2017 m. vasario mėn. 01 d.
Užbaigto darbo pateikimo terminas 2017 m. birželio 01 d.

Vadovas: prof.dr. Saulius Kitrys
(vardas, pavardė)

_____ (parašas, data)

Užduotį gavau: Vilius Bočys
(studento vardas, pavardė)

_____ (parašas, data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

(Fakultetas)

VILIUS BOČYS

(Studento vardas, pavardė)

CHEMIJOS INŽINERIJA 621H81004

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Amonio nitrato gamybos technologinis įvertinimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 ____ m. _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Viliaus Bočio**, baigiamasis projektas tema „Amonio nitrato gamybos technologinis įvertinimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

TURINYS	5
SANTRAUKA.....	6
SUMMARY.....	7
Įžanga.....	8
1. Literatūros apžvalga.....	9
1.1 Amonio nitrato savybės ir naudojimas	9
1.2 Amonio nitrato polimorfiniai viršmai ir jų įtaka produktų savybėms.....	11
1.3 Amonio nitrato kaip azotinės trąšos gamybos technologijų apžvalga.....	21
1.4 Kalcio amonio nitrato bei porėto amonio nitrato gamybos technologijų apžvalga.....	23
2. Metodinė dalis.....	28
2.1 Tyrimams naudotos medžiagos	28
2.2 Amonio nitrato savybių matavimo metodai ir prietaisai	29
2.3 Amonio nitrato modifikacinių virsmų tyrimų aparatūra	31
3. Eksperimentinė dalis.....	32
3.1 Amonio nitrato ir kalcio amonio nitrato modifikacinių virsmų IV - III matavimo rezultatai ir jų aptarimas	32
3.2 Amonio nitrato konversijos į porėtą struktūrą rezultatai ir jų aptarimas.....	41
4. Inžinerinė dalis	46
4.1 Amonio nitrato gamybos agregato AS – 67A pagrindinės schemos aprašymas. Nautilizacijos medžiagų balansas.....	46
4.2. Tyrimo rezultatų panaudojimo galimybės ir technologiniai sprendimai.....	51
5. Rekomendacijos.....	61
6. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	63
Išvados	64
Naudotos literatūros sąrašas.....	65

Bočys, V. Amonio nitrato gamybos technologinis įvertinimas. *Chemijos inžinerijos magistras* baigiamasis darbas / vadovas prof.dr. Saulius Kitrys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Kaunas, 2017. 67 psl.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame darbe išnagrinėta amonio nitrato gamybos teorija bei technologija bei pasiūlyti technologiniai sprendimai porėto amonio nitrato gamybai.

Literatūros apžvalgoje aptarta amonio nitrato naudojimo mastai bei panaudojimo sritys. Pateikta amonio nitrato bei kalcio amonio nitrato gamybos apžvalga. Metodinėje ir eksperimentinėje dalyje nurodytos naudotos medžiagos, pateikti amonio nitrato savybių bei modifikacinių virsmų tyrimų metodai. Aptarti ir įvertinti gauti rezultatai. Inžinerinėje dalyje pateikta amonio nitrato gamybos technologija, apskaičiuotas medžiagų balansas, pateikti sprendimai porėtam amonio nitrato gaminti. Pagal eksperimento rezultatus apskaičiuoti technologiniai įrengimai porėtam amonio nitrato gaminti. Taip pat pateikti darbuotojų saugos ir sveikatos sprendimai.

Darbo apimtis – 67 puslapių. Jį sudaro įžanga, literatūros apžvalga, metodikos aprašymas, eksperimento rezultatai, inžinerinė dalis, rekomendacijos, darbo sauga, išvados, bibliografinių nuorodų sąrašas. Aiškinamajame rašte yra 11 lentelių, 5 paveikslai.

Bocys, V. Technological Assessment of Ammonium Nitrate Production. *Master's thesis* in Chemical Engineering / supervisor prof.dr. Saulius Kitrys; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Kaunas, 2017. 67 p.

SUMMARY

Master's thesis analyzes the theory of ammonium nitrate production technology and suggested technology of porous ammonium nitrate production.

The literature review discussed ammonium nitrate uses and application areas. Presented the main production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate technology. Methodological and experimental part listed the used materials, represented the methods of ammonium nitrate properties and phase modification analysis. The results discussed and valued. In engineering part examined ammonium nitrate production technology, calculated the mass balance, offered technology of porous ammonium nitrate. By the experimental section calculated technological equipment. Presented occupational safety and health solutions.

Working volume - 67 pages. It consists of an introduction, literature review, methodology description of the experimental results, the engineering part, recommendations, work safety, conclusions, bibliographical references list. The literature review consists of 11 tables and 5 paintings.

IŽANGA

Amonio nitratas, kitaip amonio salietra – viena iš plačiausiai naudojamų nitratinų trąšų visoje Europoje. Ji skirta naudoti azotiniams tręšimui prieš sėją arba papildomam tręšimui, vegetacijos metu. Azotas yra labai svarbi augalų maistinė medžiaga, kuri padeda augti ir pagreitina medžiagų apykaitos procesus, gerina derlių. Amonio nitrato privalumas yra tai, kad jame yra didelis azoto kiekis ir nedidelė kaina, lyginant su kitomis kompleksinėmis trąšomis. Šios amonio nitrato savybės nulėmė jo platų panaudojimą žemės ūkyje. Amonio nitrato sudėtyje yra 33,5% azoto, kuris yra dviejų azoto formų – amoniakinis (17,5%) ir nitratinis (17,5%), kuriuos augalai įsisavina skirtingu greičiu. Amoniakinį azotą augalai įsisavina lėčiau, o nitratinį azotą įsisavina greičiau. Dėl šios priežasties augalai azotą įsisavina vienodžiau ir gaunamas tolygesnis tręšimas. Porėtos struktūros amonio nitratas labai plačiai naudojamas sprogmenų gamyboje. Porėto amonio nitrato gamybos technologija yra sudėtingesnė. Amonio nitratas turi sorbuoti pakankamą kiekį (5 – 6%) dyzelinio kuro. Porėto amonio nitrato gamyboje labai svarbu išgauti pakankamą porėtumą dyzelinio kuro sorbcijai. Šios technologijos metu labai amonio nitrato mechanines savybes. Todėl technologijoje reikalingi papildomi įrenginiai, kurie kiek įmanoma mažiau paveikia amonio nitrato mechanines savybes ir leidžia jį naudoti tolimesnei technologijai gaminant sprogmenis. Jo žema kaina ir mažas jautrumas nulėmė amonio nitrato panaudojimą griovimo, žaliavų kasimo ir kituose darbuose.

Darbo tikslas: Įvertinti amonio nitrato gamybos technologijas pagal šalies gamybos pajėgumus

Darbe keliami uždaviniai:

1. Atlikti amonio nitrato bei kalcio amonio nitrato modifikacinių perėjimų IV – III eksperimentus;
2. Atlikti technologinius amonio nitrato perėjimo tyrimus į porėtą struktūrą;
3. Įvertinti porėto amonio nitrato gamybos technologijas bei pasiūlyti technologinius sprendimus;

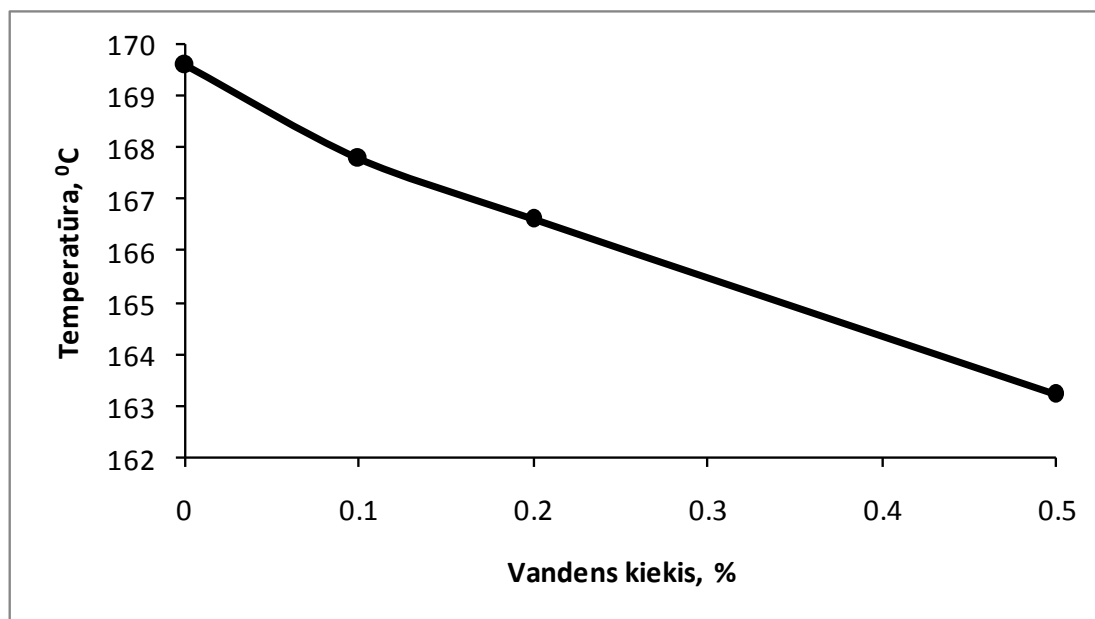
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Amonio nitrato savybės ir naudojimas

Amonio nitratas NH_4NO_3 yra balta, bekvapė, kristalinė medžiaga, kurios molekulinė masė yra lygi 80,043 g/mol. Amonio nitrato tankis esant 20 °C temperatai yra lygus 1,725 g/cm³. Esantis drėgmės kiekis amonio salietroje stipriai sumažina lydymosi temperatūrą. Amonio nitrato lydymosi temperatūros priklausomybė nuo drėgmės yra pateikiama 1.1 lentelėje [5].

Lentelė 1.1. Amonio nitrato lydymosi temperatūros prie skirtingo drėgnumo [5].

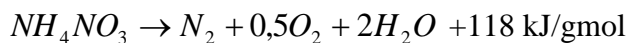
Vandens kiekis, %	Lydymosi temperatūra, °C
0	169,6
0,1	167,8
0,2	166,6
0,5	163,2



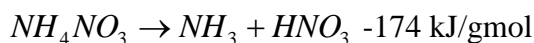
1.1 pav. Amonio nitrato lydymosi temperatūros priklausomybė nuo skirtingo drėgnumo.

Amonio nitratas gerai tirpsta vandenyje. Tirpdamas jis sugeria šilumą, kuo didesnė temperatūra tuo tirpimo greitis bei kiekis yra didesni. Amonio nitrato tirpimo šiluma yra lygi +26,4 kJ/mol esant 18 °C. Taip pat amonio nitratas gerai tirpsta kituose tirpikliuose, tokiuose kaip amoniakas ir absorbuoja NH₃ iš tirpalų. 50 – 70 % koncentracijos amonio nitratas gali būti naudojamas amoniako absorbciniame dujų valyme.

Amonio nitrato sprogo reakcija:

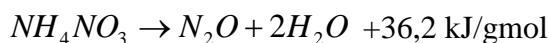


Esant aukštomis temperatūroms amonio nitratas skyla. Jau nuo 110 °C vyksta disociacija į amoniaką ir azoto rūgštį [2]:

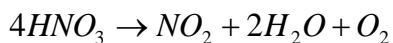


Reakcija yra endoterminė. Ši disociacija nėra didelė, esant 165 °C temperatūrai amonio nitrato per parą disocijuoja tik apie 6 %. Kuo didesnė temperatūra tuo didesnis disociacijos greitis. Taip pat disociacija priklauso nuo priemaišų koncentracijos, drėgnumo ir kitų parametrų.

Nuo 200 °C temperatūros vyksta amonio nitrato skilimo reakcija [2]:



Reakcijos metu išsiskiria šiluma. Jos metu išsiskiria azotas, azoto oksidai, deguonis. Tai įvyksta dėl azoto rūgšties terminio skilimo reakcijos, kurios metu susidaro azoto dioksidas, o tada azoto dioksido sąveika su amonio nitratu [2]:



Reakcija yra stipriai egzoterminė. Žemesnėse temperatūrose susidariusi azoto rūgštis, kuri skyla į azoto dioksidą gali iššaukti autokatalizinį skilimą, kuris didelėje amonio nitrato masėje pereina į intensyvų skilimą. Skilimą mažina skilimo inhibitoriai [2].

Amonio nitratas plačiausiai naudojamas kaip azotinė trąša. Amonio nitratas taip pat yra naudojamas kitų trąšų gamyboje. Amonio nitrato tirpalas naudojamas kalcio amonio nitrato (KAN) gamybai. Amonio nitratas yra maišomas su dolomitu ir granuliuojamas. Kalcio amonio nitratas yra daug patvaresnis už amonio nitrata. Jis įvedamas kaip priedas.

Amonio sulfato nitratas (ASN). Tai yra amonio nitrato ir amonio sulfato mišinys. Tai hidroskopiškas produktas 2NH₄NO₃·NH₄SO₄. Produktą gana sudėtinga sandėliuoti dėl galimų reakcijų, todėl įdedama inhibitorių. Jame yra ne daugiau kaip 26 % azoto ir ne daugiau kaip 13 % sieros.

Nitromagnezija trąša gaminama iš amonio sulfato, amonio nitrato ir magnio mišinių, tokių kaip dolomito, magnio karbonato, magnio sulfato.

Kitas žinomas amonio nitrato panaudojimas yra kaip priedas sprogmensams. Amonio salietra yra viena iš nejautriausių sprogiųjų medžiagų, kurios susprogdinimui reikalingas galingas sužadinamasis užtaisas. Amonio nitratas yra labai jautrus šilumai, dėl šios priežasties gali įvykti sproginimas. Tai stiprus oksidatorius, todėl amonio nitratas naudojamas įvairiuose sprogmensuose.

Amonio nitratas yra vienas pagrindinių komponentų sprogmensyje ANFO. Tai yra amonio nitrato ir dyzelinio kuro mišinys, kurį sudaro 94 % amonio nitrato ir 5 - 6 % dyzelinio kuro. Kadangi amonio nitratas turi sugerti pakankamą kiekį dyzelinio kuro, jo gamybos technologija skiriasi nuo gamybos trąšoms. Amonio nitratas turi būti pagamintas porėtos struktūros. Tai padidina paviršiaus plotą, ko pasekoje yra gaunama didesnė skysčio sugertis. ANFO daugiausiai naudojamas anglių kasybos, karjerų eksplotavimo, metalo kasybose ir statybose. ANFO maža kaina ir naudojimo paprastumas lėmė šio sprogmens platų panaudojimą griovimo tikslams. Jis yra atsparus vandeniui, turi didelį detonavimo greitį ir našumą [4]. Kadangi iš amonio nitrato yra nesudėtinga pasigaminti sprogmens, kai kuriose šalyse amonio nitratas yra neparduodamas be leidimo. Lietuvoje amonio nitrato kaip ir kalcio amonio nitrato nusipirkti be specialaus leidimo yra draudžiama.

1.2 Amonio nitrato polimorfiniai virsmai ir jų įtaka produktų savybėms

Temperatūrų intervale (-17 – 169,6 °C) amonio nitratas yra penkių kristalinių modifikacijų. Šios kristalinės modifikacijos pastoviam slėgyje yra patvarios, tačiau keičiantis temperatūrai vyksta polimorfiniai virsmai - perėjimas iš vienos modifikacijos į kitą. Viena iš savybių yra tai, kad šie virsmai yra grįžtami, pasikeitus temperatūrai vėl pereina į būdingą modifikaciją. Vykstant perėjimams pasikeičia kristalinė gardelė, jos santykinis tūris, išsiskiria arba yra sugerama šiluma, pasikeičia šiluminė talpa. Dėl šių pasikeitimų granulė praranda savo stiprumą ir gali subyrėti [2].

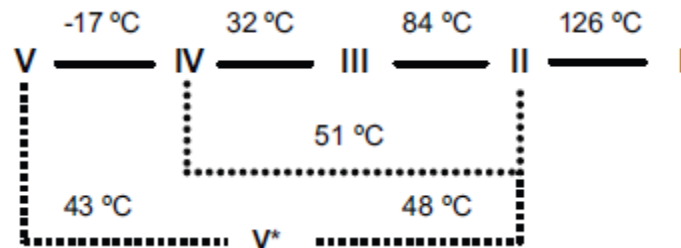
Lentelė 1.2. Kristalinės amonio nitrato būsenos [5].

Sistema	Temperatūra, °C	Būsena
-	>169,9	Skysta
I	169,9 - 125,2	Kūbinė
II	125,2 - 84,2	Tetragoninė
III	84,2 – 32,3	α-rombinė
IV	32,3 – (-16,8)	β-rombinė
V	<(-16,9)	Tetragoninė

Lentelė 1.3. Amonio nitrato polimorfinių virsmų tūrio ir šilumų pokyčiai [5].

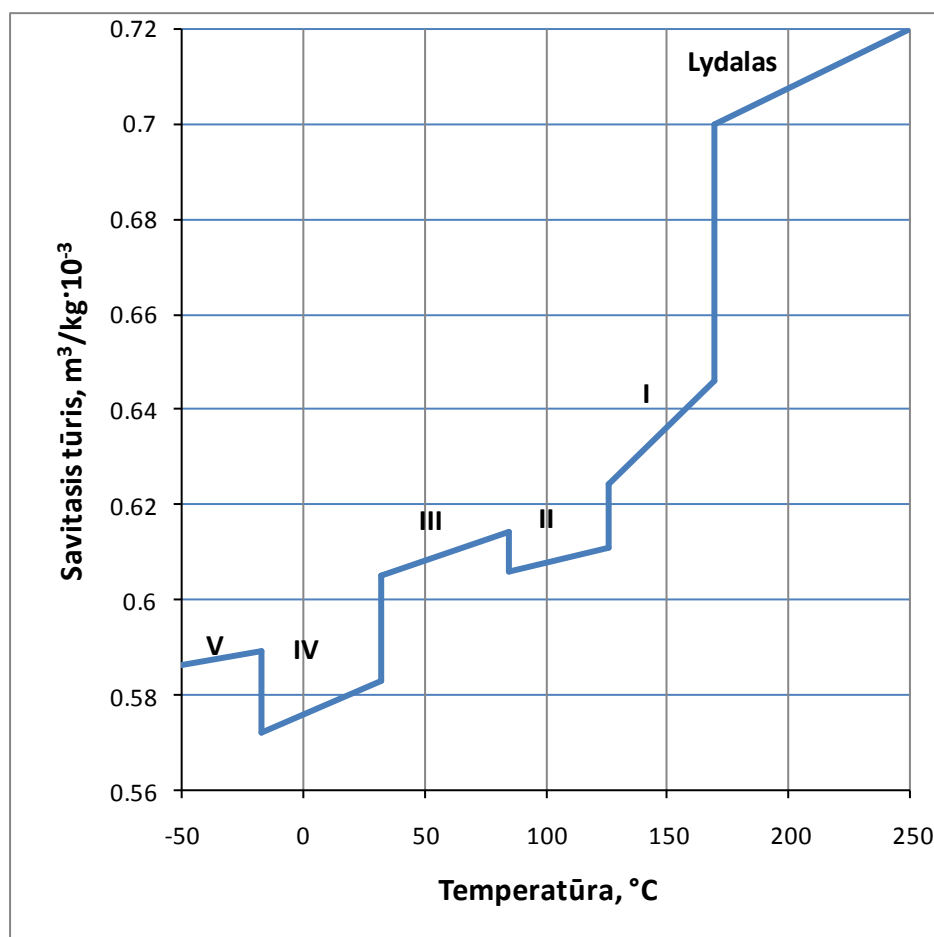
Polimorfinis virsmas	Temperatūra, °C	Tūrio pokytis, %	ΔH , J/g	Tūrio pokyčio kryptis
Skystis – I	169,9		73,7	
I – II	125,2	1,9 – 2,1	52,6	Sumažėja
II – III	84,2	1,3 – 1,6	15,5	Padidėja
III - IV	32,3	3,4 – 3,6	18,4	Sumažėja
IV - V	-16,9	0,9 – 2,9	5,9	Padidėja

Virsmo II – III metu santykinis tūris padidėja apie 1,3 %, o virsmo III – IV santykinis tūris sumažėja apie 3,5 %. Šie pakitimai daro didelę įtaką granulei. Virsmas III – IV yra artimas kambario temperatūrai. Egzistuoja vienas metastabilus II – IV polimorfinis virsmas, kuris vyksta esant 51 °C temperatūrai. Yra nustatyta, kad šio virsmo metu įvyksta tik labai maži kristalinės gardelės pasikeitimai. Todėl yra ypatingai svarbu sumažinti II – III – IV virsmus ir pakeisti juos į metastabilų II – IV virsmą [6]. Galimi amonio nitrato virsmai yra pateikti 2.4 paveiksle [7].



1.2 pav. Amonio nitrato polimorfiniai virsmai [7].

Kartojami kaitinimo – šaldymo ciklai turi reikšmingų, negrįžtamų pakitimų. Yra nustatyti tūrio pokyčiai, kurie gaunami iš vienos modifikacijos pereinant į kitą. Kietesnės prilės ar granulės gaunamos tada, kai gaunami mažiausi struktūros ir tūrio pokyčiai. Todėl norint gauti geresnių savybių granules reikia pakeisti II – III – IV virsmus į virsmą II – IV. Santykinius tūrio pokyčius galima apskaičiuoti pagal savituosius tūrius, kurie yra parodyti 2.5 paveiksle [6].



1.3 pav. Amonio nitrato savitojo tūrio priklausomybė nuo temperatūros [6].

Polimorfinių virsmų temperatūrą galime pakeisti tik priedų pagalba. Vienas iš tokių priedų yra drėgmė. Tai yra neigiamą įtaką darantis priedas. Drėgmė labai nulemia polimorfinių virsmų temperatūras. Virsmo IV – III temperatūra sumažėja nuo 48 iki 37 °C, drėgmei padidėjus nuo 0,05 iki 3,4 %, o tai yra artima kambario temperatūrai reikšmė, todėl šis virsmas gali įvykti tiesiog sandėliuojant produktą. Didžiausią įtaką drėgnumas turi metastabiliam II – IV virsmui, nes viršijus 0,07 % drėgmės ribą šis šuoliškas virsmas jau nebevyksta. Virsmas II – III gali vykti tik esant 0,12 % drėgmės ir padidėjus drėgmei iki 3,4 % virsmo temperatūra pakyla nuo 49 iki 81 °C [2].

Amonio nitratas yra higroskopiška medžiaga. Higroskopiškumas yra savybė sugerti drėgmę. Jis yra apibūdinamas higroskopiniu tašku (h). Tai tokia būseną, kai druska nei džiūsta, nei sugeria drėgmę, tuomet druska yra pusiausvyroje būsenoje. Vandenyje tirpių druskų higroskopinis taškas (h) išreiškiamas vandens garų virš sotaus druskos tirpalo dalinio slėgio (p_a) santykiu su oro prisotinto vandens garų slėgiu (p), esant tam tikrai temperatūrai [8]:

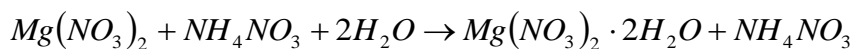
$$h = \frac{P(a)}{p} \cdot 100\% , \quad (1)$$

Sugėrus tam tikrą kiekį drėgmės amonio nitrato kristalai sulimpa, o jei pasikeičia sąlygos sudžiūsta į monolitą. Tokie pakeitimai technologijoje yra nepageidaujami. Tirpių neorganinių medžiagų priedai nepagerina amonio salietros higroskopinių savybių. Tam reikia naudoti hidrofobines granuliuotą dangą, kurios yra sudaromos kondicionavimo metu [2].

Amonio nitrato modifikacinius virsmus įtakoja kai kurie priedai. Modifikacinius virsmus įtakojantys priedai skirstomi į tris grupes:

- 1) Vandenyje tirpūs priedai (NaNO₃, KNO₃, KCl ir kiti)
- 2) Vandenyje netirpūs priedai (Al₂O₃, SiO₂, CaF₂ ir kiti)
- 3) Organiniai junginiai

Magnio nitratas yra vienas iš labiausiai plačiausiai neorganinių priedų amonio salietros gamyboje [2]. Gamintojai naudoja šį priedą siekiant sumažinti amonio nitrato drėgnumą sandėliavimo ir transportavimo metu. Supaprastinta šios sistemos reakcija [7]:



Praktikoje gaunamos sudėtingesnės reakcijos, jų metu magnio ir amonio nitratas suformuoja dvigubąsias druskas. Magnio nitratas veikia kaip vandens surišėjas. Šio priedo pagalba yra stabilizuojami polimorfiniai virsmai 25 – 50 °C temperatūrų intervale [7]. 0.1 % magnio nitrato priedas amonio nitrato padidina III – IV virsmo temperatūrą iki 40 °C.

Padidinus magnio nitrato kiekį iki 1 % ši virsmo temperatūra padidėja iki 50 °C. Taip pat yra padidinama III – II virsmo temperatūra. Magnio nitratas stabilizuoja ir IV virsmą. Šis priedas sumažina amonio nitrato lydymosi temperatūrą iki 167 °C [2].

Magnio nitratas taip pat turi įtakos kristalizacijos procesuose, jis padeda susidaryti mažesniems ir apvalesniems kristalams ir sumažina amonio nitrato porėtumą. Šio priedo trūkumas yra gautų produktų higroskopiškumas, jis turi kritinės drėgmės reikšmę 10 %, todėl amonio nitratas turi būti pristatomas įpakuotas. Kitos magnio druskos (natrio magnezitas, magnio sulfatas ir kiti) yra taip pat efektyvūs amonio nitrato stabilizavimo priedai [7].

Stabilizacija su kalcio nitratu turi panašų poveikį kaip ir stabilizacija su magnio nitratu, kurio metu produktas tampa higroskopiškesnis. Kalcio nitratas padidina IV – III virsmo temperatūrą, tačiau

neturi jokios žymios įtakos III – II virsmui. Granuliacijos metu išsiskiria anglies dioksidas bei amoniakas. Taip pat gaunamos mažesnio tankio prilės [7].

Stabilizacija amonio sulfatu. Amonio sulfato priedas padidina granuliu stiprumą ir gali būti naudojamas esant ne didesniame nei 0,6 % drėgmės kiekyje. Amonio sulfatas suformuoja dvigubąsias druskas priklausomai nuo jų molinio santykio: 2:1 – $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir 3:1 – $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Šis priedas turi įtakos polimorfinių virsmų temperatūroms, esant iki 8,5 % amonio sulfato, virsmo IV – temperatūra padidėja nuo 40 iki 50 °C. Virsmo III – II temperatūra keičiasi nežymiai. Amonio sulfatas stabilizuoja I modifikaciją. Šis priedas stipriai padidina lydymosi temperatūrą iki 178 °C esant 8,5 % amonio sulfato priedo. Šis priedas stabilizuoja modifikacijų II – IV virsmą. Gali būti naudojami amonio sulfato su 0,2 % boro rūgštis ir 0,2 % monoamonio fosfato priedas. Šie priedai padaro produktą atsparų šiluminiams ciklams, tačiau boro rūgštis yra toksiška medžiaga augalams todėl jo kiekis yra griežtai kontroliuojamas [7].

Norint, kad granulės būtų tvirtos amonio nitrato lydalą reikia aušinti greitesnio aušinimo sąlygomis, kai aušinimo greitis yra skirtingas įvairiose temperatūrose. Plačiausiai naudojamas ir geriausias yra magnio nitrato priedas [2].

Dažniausiai amonio nitrato gamybos metu naudojama ne vienas, o keletas priedų, kurie yra įvedami skirtingose gamybos fazėse. Šie įvairūs priedai sumažina amonio nitrato dulkėjimą, padidina kristalinės struktūros dispersiškumą, sumažina virsmo IV – III greitį, stabilizuoja II – IV virsmus ir sumažina lydalo terminį skilimą. Tai fosfatiniai, sulfatiniai, boratiniai priedai.

Taip pat yra įvedama kristalizacijos centrus sudarančių priedų, tokių kaip kaolino, perlito ir kitų. Šie priedai padidina granuliu tvirtumą, bet technologija tampa sunkesnė. Paviršiaus aktyvios medžiagos (PAM) tai - įvairios katijoninės ir anijoninės medžiagos. Jos sumažina granuliu susigulėjimą. Susigulėjimui sumažinti yra naudojama ir apipudrinimas kreida, dolomitu. Didelis trūkumas yra tai, kad neišvengiamai kaupiasi dulkės.

Amonio salietra be savo polimorfinių virsmų, kurie turi endoterminį efektą, turi egzoterminį, todėl amonio salietra yra sprogį medžiaga. Yra buvę daugybė įvykių susijusių su amonio salietros sprogdinimu teroristiniais tikslais. Nors amonio salietra yra neįtrauktas sprogmuo, tačiau detonatoriaus pagalba yra itin galingas sprogmuo [9]. Dėl šių priežasčių amonio salietrai keliami specialūs sandėliavimo reikalavimai. Trašų pardavimo sąlygas nustato Europos Komisijos reglamentas. Jo turi laikytis kiekviena šalis narė. Draudimas prekiauti salietra Europos Sąjungoje buvo priimtas 2009 m.

birželio 22 d. O Lietuvos mažmeninei rinkai amonio nitratas (salietra) negali būti tiekiamas nuo 2010 m. birželio 27 d. kaip medžiaga arba mišiniuose, kurių ne mažiau kaip 16 proc. masės sudaro amonio nitrato azotas. Toks draudimas priimtas todėl, kad minėtą cheminę medžiagą galima panaudoti gaminant savadarbius sprogmenis [10].

Amonio nitrato prilių gebėjimas sugerti skystį yra vienas pirminių veiksnių lemiantis fizikinį stabilumą bei detonacijos parametrus sprogmenų gamyboje. Yra nustatyta, kad amonio nitrato gebėjimas sugerti skystį yra įtakojamas keleto veiksnių, kuriuos nuliame skysčio savybės:

- Paviršiaus įtempimas
- Klampumas
- Tankis
- Grynumas

Kurias nulemia granulių savybės:

- Granulių paviršius
- Porėtumas
- Dalelių dydis
- Terminė bei drėkinimo granulių istorija

Taip pat amonio nitrato polimorfinių virsmų metu pasikeičia granulių tūris, o tai labai įtakoja amonio nitrato savybes sugerti skystį. Amonio salietra gali būti sumalta (miltelių pavidalu) arba granuliuota (porėta). Lygtis, kuri apibūdina skysčių prasiskverbimo kinetiką į miltelius arba porėtus kūnus:

$$M^2 = \frac{K \cdot \rho^2 \cdot \gamma_{lv} \cdot \cos \theta}{2\eta} t \quad (2)$$

Kur, M – masė skysčio, kuris prasiskverbia į kapiliarinę sistemą laiko momentu t; θ – kontakto kampas tarp skysčio ir kietos dalelės; ρ - skysčio tankis; γ_{lv} - skysčio paviršiaus įtempimas; η - skysčio kinematinė klampa; K – geometrinis faktorius, kuris priklauso nuo skerspjuvio ploto, poringumo ir spindulio. Lygtis nepaiso slydimo, gravitacijos poveikio, inercijos poveikio ir priima, kad nėra išorinio slėgio poveikio [11].

Kaip trąša ir sprogmuo amonio salietra yra maišoma su įvairiais priedais, kurie stabilizuoja amonio nitrato sprogumą arba sumažina detonaciją. Todėl trąšų gamintojams ypač svarbu stabilizuoti

amonio nitrato sprogumą (pagaminti tokią amonio salietrą, kurios nebūtų galima detonuoti). Sprogmenų gamintojams svarbu pagaminti galingesnius, turinčius didesnę detonavimo greitį, atsparius vandeniui bei pigesnius sprogmenis [9].

Amonio salietros tyrimai yra atliekami diferencine skenuojamąja kolorimetrija, tai yra terminės analizės rūšis, kurios metu įdėjus tam tikrų priedų yra nustatomi endoterminiai arba egzoterminiai efektai [9].

Lentelėse pateikti amonio nitrato DSC analizės su įvairiais priedais egzoterminiai minimumai ir maksimumai. Mišinių su grynu AN, kurių egzoterma yra žemesnė nei 326 °C yra laikoma kaip destabilizacija, o aukštesnė kaip stabilizacija. Priedų kiekis yra procentinis, kuris atitinka priedo kiekį 100 gramų amonio nitrato.

Lentelė 1.4. AN su halogenų druskomis egzoterminiai maksimumai [9].

Priedo kiekis, %	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	CaCl ₂	KF	KCl	KBr	KI
	Temperatūra, °C							
5	262	256	257	261	348	256	319	319
10	263	254	256	262	-	-	-	-
20	264	256	256	266	381	-	-	-

Lentelė 1.5. AN su halogenų druskomis egzoterminiai maksimumai [9].

Priedo kiekis, %	NaNO ₃	KNO ₃	CaNO ₃
	Temperatūra, °C		
5	328	326	330
20	328	323	328

Lentelė 1.6. AN su karbonatų druskomis egzoterminiai maksimumai [9].

Priedo kiekis, %	E ₂ CO ₃		EHCO ₃	
	5	20	5	20
Temperatūra, °C				
Na	354	381	348	378
K	351	374	345	372
NH ₄	349	374	-	-
Ca	360	389	-	-
Mg	-	-	-	-

E – druskos katijonas

Lentelė 1.7. AN su sulfatų druskomis egzoterminiai maksimumai [9].

	E ₂ SO ₄		EHSO ₄	
Priedo kiekis, %	5	20	5	20
	Temperatūra, °C			
Na	333	349	331	329
K	332	343	332	328
NH ₄	337	348	331	322
Ca	333	334	-	-
Mg	-	-	-	-

E – druskos katijonas

Lentelė 1.8. AN su fosfatų druskomis egzoterminiai maksimumai [9].

	E ₃ PO ₄		E ₂ HPO ₄		EH ₂ PO ₄	
Priedo kiekis, %	5	20	5	20	5	20
Na	329	345	338	366	328	339
K	339	362	339	364	337	348
NH ₄	-	-	340	364	336	347
Ca	-	-	336	337	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-

E – druskos katijonas

Lentelė 1.9. AN su organiniais junginiais egzoterminiai maksimumai [9].

Bandinio pavadinimas	Egzoterminis maksimumas, °C	Išskiriama šiluma, J/g
Grynas AN	326	1182
AN + 5% karbamido	370	1465
AN + 10% karbamido	384	1539
AN + 20% karbamido	394	1653
AN + 30% karbamido	402	1738
AN + 20% amonio acetato	372	1541
AN + 10% kalio acetato	357	1016
AN + 20% amonio formato	384	1389
AN + 10% kalio formato	368	1026
AN + 20% amonio oksalato	385	1513
AN + 10% kalio oksalato	383	1287

Stabilizuojantis priedas laikomas tas, kuris padidina egzoterminio efekto temperatūrą ne mažiau kaip 5 °C, nes mažesnis rezultatas neturi didelės įtakos. Gryno amonio nitrato egzoterma yra esant 326 °C temperatūrai. Halogenų druskos įtaka gana stipri, jos smarkiai destabilizuoja amonio nitrata.

Chloridai sumažina amonio nitrato egzoterminį maksimumą apie 70 °C. Halogenų nitratų druskos neturi nei stabilizuojančio, nei destabilizuojančio efekto. Karbonatai turi vieną didžiausių stabilizuojančių efektų. 20 % kalcio karbonato priedas padidina amonio salietros egzoterminį maksimumą nuo 326 °C iki 389 °C. Fosfatai neturi tokios didelės įtakos kaip karbonatai tačiau, kai kurie pakėlia amonio nitrato egzoterminį maksimumą apie 35 °C. Vienas iš jų kalio fosfatas, kuris labai dera agrokultūrai. Sulfatų poveikis dar mažesnis, jie turi stabilizuojantį, tačiau labai nežymų efektą apie 10 – 20 °C, priklausomai nuo katijono. Organiniai junginiai turi labai didelę įtaką amonio nitrato egzoterminiam maksimumui. 30 % karbamido padidina egzoterminį maksimumą iki 402 °C, tačiau karbamidas kritiškai padidina amonio salietros higroskopiškumą. Kiti organiniai junginiai turi stabilizuojantį efektą, tačiau organinių priedų kaina yra žymiai didesnė nei neorganinių, todėl pramonėje dideli organinių priedų procentiniai kiekiai yra per brangūs [9].

Taip pat amonio salietra gali veikti kaip save oksiduojanti medžiaga sumaišyta su kuru. Praktiniam naudojimui salietra yra maišoma su kuru. Pirmasis kuras su kuriuo buvo naudojamas AN yra akmens anglis, vėliau pradėta naudoti angliavandeniliai. Amonio nitratas su įvairiais detonuojančiais priedais yra pateiktas sekančiose lentelėse.

Lentelė 1.10. AN su kuro priedais egzoterminiai maksimumai [9].

5 % priedo	Pirma egzoterma		Antra egzoterma		Bendras energijos kiekis
	° C	J/g	° C	J/g	
Pavadinimas					J/g
Grynas AN	326				1184
AN + anglis	211	1268	334	548	1816
AN + mineralinis aliejus	268	925	358	1523	2448
AN + dyzelinas	284		344		2021
AN + cukrus	185	469	343	1059	1527
AN + siera	248		301		2209
AN + nitrobenzenas	334	1192	285		1192
AN + nitrometanas	331	954			954
AN + aliuminis	332		770		770

Lentelė 1.11. AN su įvairiais kiekiais kuro priedų egzoterminiai maksimumai [9].

Priedo pavadinimas	Pirma egzoterma °C		Antra egzoterma °C		Bendras energijos kiekis
	° C	J/g	° C	J/g	J/g
Grynas AN	326				1184
AN + 2 % dyzelino	331	1187			1187
AN + 4 % dyzelino	330	1541			1541
AN + 5 % dyzelino	284	900	344	1121	2020
AN + 6 % dyzelino	294	996	341	1188	2191
AN + 8 % dyzelino	296	1464	348	1284	2750
AN + 10 % dyzelino	291	1699	358	1510	3210
AN + 5 % cukraus	185	468	343	1057	1525
AN + 7 % cukraus	183	711	345	1135	1846
AN + 8 % cukraus	183	802	348	1257	2059
AN + 15 % cukraus	186	1340	364	1486	2827
AN + 20 % cukraus	185	1660	364	1486	3146
AN + 5 % mineralinio aliejaus	268	924	358	1521	2445
AN + 15 % mineralinio aliejaus	292	898	363	1877	2774
AN + 30 % mineralinio aliejaus	308	955	375	1509	2464

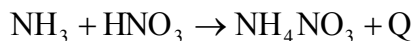
Amonio salietra su dyzelinu nuo 2 iki 10 % išskiriama šiluma padidėja nuo 1187 iki 3210 J/g, esant cukraus koncentracijai nuo 5 iki 20 % išskiriama šiluma padidėja nuo 1525 iki 3146 J/g, esant mineralinio aliejaus koncentracijai nuo 5 iki 15 % išsiskyrusi šiluma padidėja nuo 2445 iki 2774 J/g, o toliau didinant koncentraciją iki 30 % šiluma mažėja. Taip pat šie priedai gana stipriai sumažina pirmąjį egzoterminį maksimumą. Antrasis egzoterminis maksimumas apytiksliai svyruoja nuo 340 iki 375 ° C. Gryna amonio salietra antrojo egzoterminio maksimumo neturi.

Angliavandenilių terminė reakcija su amonio salietra pagrįsta sąveika su susidariusiu azoto rūgštimi [9]:



1.3 amonio nitrato kaip azotinės trąšos gamybos technologijų apžvalga

Gaminant amonio nitratą yra naudojama nekoncentruota azoto rūgštis, paprastai iki 60 % ir amoniakas. Mažo ar atmosferinio slėgio sistemose dujinis, didelio slėgio – skystas. Azoto rūgštis ir amoniako sąveikos metu vyksta neutralizacijos reakcija [2]:



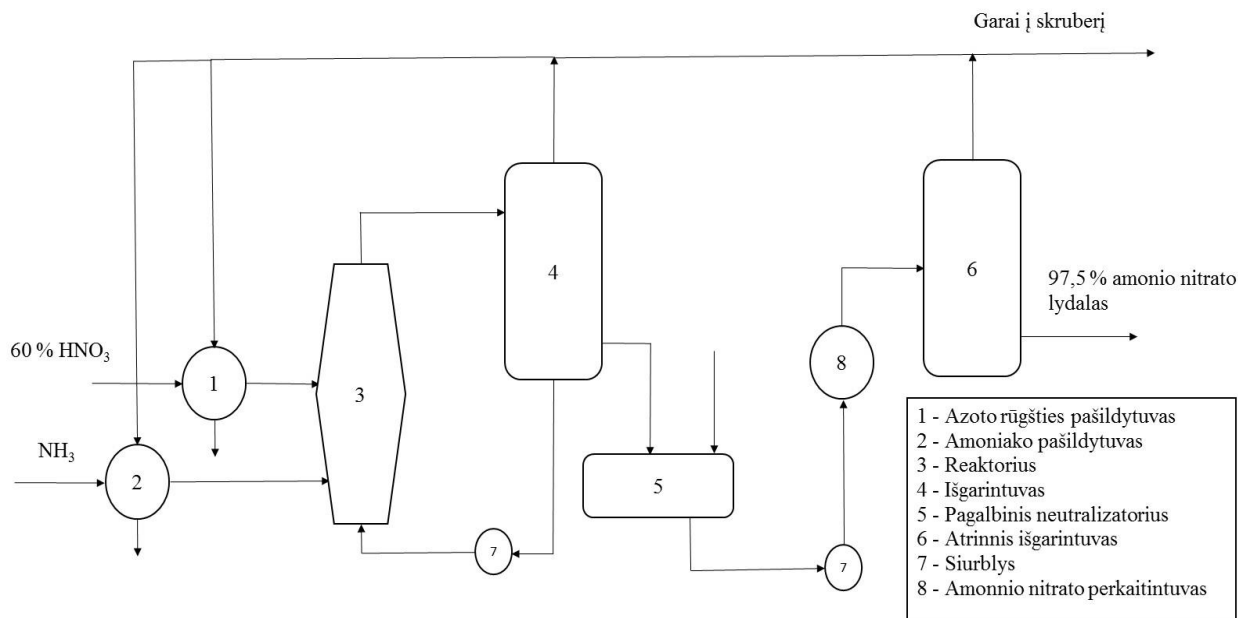
Reakcija yra egzoterminė, jos metu išsiskiria didelis šilumos kiekis. Reakcijos šiluminis efektas yra 144936 J/mol, esant šimtaprocentinėms reagentų koncentracijoms [2].

Gaminant amonio nitratą pagrindinės gamybos stadijos yra šios:

1. Neutralizacija
2. Amonio nitrato tirpalo koncentravimas
3. Lydalo kristalizacija
4. Produkto atvėsinimas
5. Granulių kondicionavimas

Uhde neutralizacija esant 0,2 – 0,25 MPa slėgiui. Šios technologijos metu neutralizacijos metu išsiskyrusi šiluma yra sunaudojama šilumokaityje, kad sukonzentruoti amonio nitratą. Šiuo būdu yra gaunami 0,5 MPa vandens garai, kurie yra panaudojami produkto koncentravimui [5].

Uhde neutralizacija esant vakuumui arba atmosferiniam slėgiui. Šios technologijos metu gaunamos mažiausios sąnaudos. Iš pradžių reaktoriuje yra sukuriamas nedidelis slėgis, norint išvengti amonio nitrato tirpalo virimo, kol prasideda amoniako absorbcija. Naudojant koncentruotesnę azoto rūgštį bei pašildant reagentus, gaunamas iki 95 % amonio nitrato lydalas. To neužtenka granuliavimui, todėl jis yra dar labiau sukonzentruojamas išgarinimo aparate. Azoto rūgštis bei dujinis amoniakas yra pašildomas pašildytuvuose. Reakcijos metu susidarę garai suaudojami reagentų pašildymui. Perteklinis bei panaudotas garas yra išvalomas skruberyje. Ši technologija yra vykdoma 0,03 – 0,12 MPa slėgyje, reakcijos temperatūra 130 – 145 °C [5]. Udhe neutralizacijos schema pateiktas 1.4 paveiksle.



1.4 pav. Blokinė Udhe amonio nitrato gamybos schema.

AZF – Grand Paroisse neutralizacija. Neutralizacija yra vykdoma vamzdiniame reaktoriuje. Naudojamas dujinis, pašildytas amoniakas ir pašildyta azoto rūgštis, kad tiesiogiai gauti iki 97 % amonio nitrato lydalą. Išsiskyręs antrinis garas yra panaudojamas amoniako ir azoto rūgšties pašildymui. Amoniakas ir azoto rūgštis yra greitai sumaišoma reaktoriuje esant nedideliame slėgiui. Reaktoriuje pasiekama apie 200 °C temperatūra. Toliau amonio nitrato tirpalas plėveliniame garintuve yra sukcentruojamas iki 99 % [5].

Iš esmės gamybos būdai skiriasi tuom, kad jie gali būti vykdomi prie skirtingų slėgių: atmosferiniame, didesnio slėgio ir mažesnio slėgio (vakuume) sąlygomis. Taip pat galima naudoti didesnės koncentracijos azoto rūgštį bei pašildyti reagentus iki temperatūros, kuri leistų pagaminti beveik bevandenį amonio nitrata, tačiau tokiomis sąlygomis yra gaunami dideli energijos nuostoliai. Neutralizacija esant didesnio slėgio sąlygomis leidžia sumažinti įrenginių matmenis ir gauti didesnio slėgio bei temperatūros vandens garus, tačiau naudojamas skystas amoniakas bei sudėtingesnė technologija. Neutralizacija vakuume gaunama didelės koncentracijos tirpalas tačiau mažiau išnaudojama reakcijos metu išsiskyrusi šiluma. Plačiausiai yra taikoma neutralizacija atmosferiniame slėgyje, kuri leidžia panaudoti išsiskiriančius garus tolimesniam amonio nitrato tirpalo koncentravimui [2].

1.4 Kalcio amonio nitrato bei porėto amonio nitrato gamybos technologijų apžvalga

Kalcio amonio nitratas

Kalcio amonio nitratas yra amonio nitratas su 20 -25 % dolomito priedu. Kalcio amonio nitratas turi daug privalumų lyginant su paprasta amonio salietra, nes jame esantis kalcio oksidas stabilizuoja amonio nitrata. Kalcio amonio nitrata sudaro: 27 % azoto (13,5 % amoniakinio, 13,5 % nitratinio), 46 % kalcio oksido bei 4 % tirpaus vandenyje magnio oksido. Trašose esantis azotas yra dviejų formų, lėtai tirpstantis amoniakinis ir greitai tirpstantis nitratinis [12].

Kalcio amonio nitrato gamyba

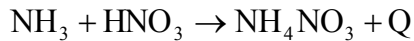
Pagrindinės KAN gamybos stadijos:

- Dolomito skaldos malimas
- Sumalto dolomito tiekimas į sumaišytuvą
- Amonio nitrato tirpalo gamyba bei pirminis išgarinimas
- Amonio nitrato tirpalo antrinis išgarinimas
- Dolomito miltų bei amonio nitrato tirpalo sumaišymas
- Granuliacija
- Džiovinimas
- Sijojimas ir trupinimas
- Granulių aušinimas
- Produkto kondicionavimas
- Produkto transportavimas į produkcijos sandėlį
- Užterštų dujų valymas

Technologinės schemos aprašymas

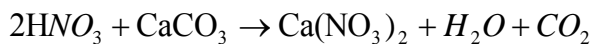
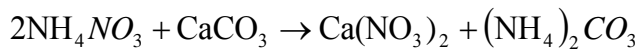
Skystas amoniakas 0,65 – 1,5 MPa slėgio tiekiamas į išgarintuvą 1. Iš jo dujinis amoniakas patenka į pašildytuvą 2 ir yra pašildomas vandens garu iki 70 – 120 °C temperatūros. Pašildytas amoniakas tiekiamas į apatinę neutralizatoriaus 4 dalį. Azoto rūgštis, kurios koncentracija yra 56 – 59 % pašildoma azoto rūgšties pašildytuve iki 30 – 80 °C temperatūros ir tiekama į neutralizatorių 4.

Neutralizatoriuje vyksta egzoterminė reakcija:

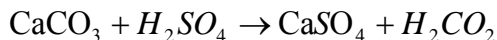


Išsiskyrusi šiluma panaudojama tolimesniam amonio nitrato koncentravimui. Iš neutralizatoriaus 76 – 80 % koncentracijos amonio nitratas yra tiekiamas į išgarinimo aparatą 5. Išgarinimo aparate iš amonio nitrato išgarinama drėgmė ir yra pasiekama 95 – 97,5 % koncentracija. Šios koncentracijos amonio nitratas yra tiekiamas į sumaišytuvą 7. Dolomitas yra smulkinamas švytuokliniame malūne 6 iš jo tiekiamas į sumaišytuvą 7 ir yra sumaišomas su amonio nitratu.

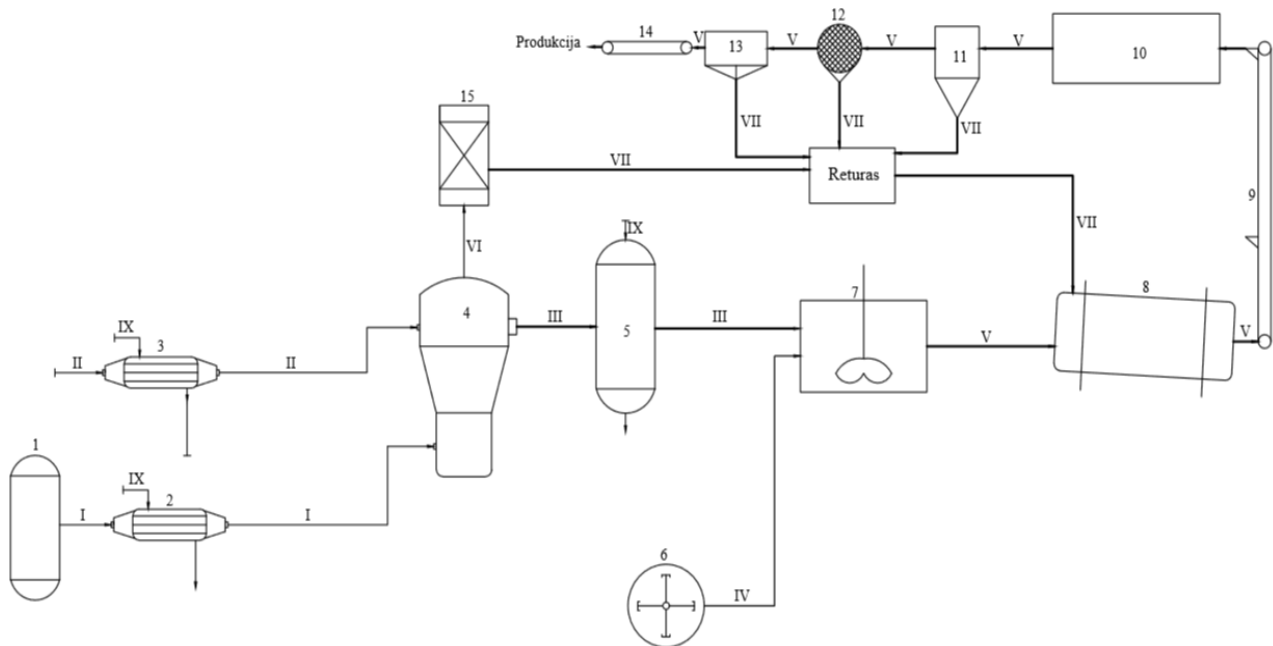
Sumaišymo metu tarp amonio nitrato ir dolomito miltų vyksta nepageidaujamos reakcijos:



Kalcio nitratas mažina trąšų higroskopinį tašką. Amonioo karbonatas greitai skyla didėjant temperatūrai, todėl trąšose yra prarandamas amoniakas. Norint išvengti šių nepageidaujamų reakcijų gali būti tiekama sieros rūgštis, kuri suriša likusį dolomito kiekį:



Sumaišyta žaliava tiekiamas į granuliatorių 8, kur taip pat yra tiekiamas returas (cirkuliacinis produktas), kuris grąžinamas iš kitų gamybos stadijų. Granulės susidaro aglomeraciniu principu dėl sukibimo jėgų. Kapiliarinių jėgų veikiamos žaliavos sukimba ir sudaro granulę. Kuo mažesni tarpai tarp kietų dalelių ir kuo geresnis drėkinimas tuo geriau dalelės sukimba. Nepageidaujamos priemonės blogina granuliacijos procesą. Kuo daugiau skysčio tuo dalelės sudaro didesnius aglomeratus, todėl būtinas nei per didelis, nei per mažas skysčio kiekis. Esant per dideliu skysčio kiekiui susidaro vientisa masė, o per mažam mažos granulės. Susidariusios 1 - 4 mm, kurios turi iki 1,5 % drėgmės granulės juostiniu transporteriu 9 tiekiamos į besisukantį būgninį džiovintuvą. Džiovinimo būgne granulės džiovinamos 18 -20 min. Išdžiovintas 85 – 105 °C temperatūros produktas tiekiamas į trupintuvą 11, kur per didelės granulės yra susmulkinamos, o per mažos granulės yra gražinamos kaip returas. Iš trupintuvo produktas patenka į siojimo įrenginį 12, kur yra atskiriamos per mažos granulės ir gražinamos kaip returas. Tinkamo dydžio granulės yra ataušinamos aušinimo ir kondicionavimo įrenginyje 13. Produktui kondicionavimui yra naudojami organiniai priedai. Gautas produktas juostiniu transporteriu 14 tiekiamas į sandėlius bei fasavimą. Proceso metu susidariusios užterštos dujos yra išvalomos absorberioje 15.



1.5 pav. Kalcio amonio nitrato gamybos schema.

- 1 – amoniako išgarintuvas; 2 – amoniako pašildytuvas; 3 – azoto rūgšties pašildytuvas; 4 – neutralizatorius;
 5 – išgarinimo aparatas; 6 – švytuoklinis malūnas; 7 – sumaišytuvas; 8 – granuliatorius;
 9 – kaušinis transporteris; 10 – džiovintuvas; 11 – trupintuvas; 12 – sijoimo įrenginys;
 13 – aušinimo ir kondicionavimo įrenginys; 14 – juostinis transporteris; 15 – absorberis;
 I – amoniakas; II – azoto rūgštis; III – amonio nitratas; IV – dolomitas; V – KAN;
 VI – užterštas oras; VII – amonio nitratas; VIII – returas; IX – vandens garai.

Porėtą amonio nitrato gamyba

Yra daug būdų pagaminti porėtą amonio salietrą. Tačiau būtina pritaikyti tinkamiausią būdą amonio salietros gamybos procese. Pagrindiniai porėtos amonio salietros gamybos būdai:

1. Priliavimo bokšte naudojant prilingo metodą.
2. Didelio tankio prilių konversija
3. Didelio tankio prilių konversija, kurių sudėtyje yra stabilizuojantys neorganiniai priedai
4. Specialiai pritaikytame granuliatoriuje išgauti porėtą granulių struktūrą.

1. Mažo tankio amonio nitratas yra išgaunamas priliavimo bokštuose, kai salietros drėgnumas yra apytiksliai 4 – 6 %. Proceso metu priliuojama amonio salietra turi išlaikyti didžiąją dalį drėgmės. Džiovinimo ir aušinimo įrangos specialiai pritaikytos porėtos amonio salietros gamybai, kurios nesukelia fizikinio prilių nuovargio. Tipiškos mažo tankio amonio nitrato prilės turi apytiksliai 0,2 % drėgmės, kurių tankis yra $0,72 - 0,80 \text{ g/cm}^3$. Porėtos prilės yra mažesnio stiprumo nei didelio tankio prilės. Porėtos struktūros amonio nitratas taip pat yra higroskopiškas, dėl to į jį pridama susigulėjimą mažinantys priedai. Mažo tankio amonio nitrato prilingo technologija yra sudėtingesnė nei didelio tankio. Gaminant mažo tankio amonio nitratai turi būti specialiai įrengti įrengimai. Taip pat į porėtos struktūros amonio nitratai yra dedami polimorfinius virsmus stabilizuojantys priedai, tačiau dažniausiai kitokie nei didelio tankio prilėse. Mažo tankio prilės yra labiau linkusios sukepti bei subyrėti.

Kita svarbi charakteristika išgauti porėtą amonio nitratai yra leisti IV – III – IV modifikacinio virsmo perėjimą, kurio metu padidėja amonio nitrato santykinis tūris. Kitas būdas yra pridėti polimorfinių virsmų formavimo preidų. Šis procesas gali būti atliekamas drėgną amonio nitrato lydalą aušinant karštu oru. Tačiau šis procesas nėra labai pasitvirtinęs, nes yra reikalingi keli drėkinimo, šildymo ar šaldymo ciklai, norint išgauti kietą porėtą fazę. Dėl šios priežasties prilės gali prarasti mechanines savybes ir subyrėti, taip pat tai užtrunka ganėtinai ilgą laiko tarpą. Taip pat padidėja energijos sąnaudos [14].

2. Stabilias didelio tankio amonio nitrato priles su stabilizuojančiais priedais galima paversti į porėtas. Šis metodas buvo naudojamas mažuose įrengimuose, prie žaliavų kasyklų. Jas galima gauti pridėdant apie 1 % drėgmės bei vykdant perėjimus modifikacijų IV – III - IV perėjimus. Tai galima padaryti padidinus temperatūrą virš $32,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Vykdamas keliatą tokių ciklų nepablogėja prilių mechaninės savybės, o kurų adsorbciją galima padidinti iki 6 – 8 %. Šie įrengimai būdavo gana mažo pajėgumo apie 1 t/h ir naudojami tik prie kasyklų [14].
3. Didelio tankio amonio salietra, kuri turi 0,1 – 3 % neorganinių druskų priedų galima išgauti porėtos struktūros nesudėtinguose įrengimuose, kuriuose turi būti įdiegta drėkinimo įranga, dujų srautas apipūtimui bei termostatas. Šio metodo metu amonio salietra yra kaitinama iki $95 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, kuri atitinka III – II modifikacinio virsmo temperatūrą. Šio proceso metu būtinas didesnis vandens kiekis, kuris hidrolizuotų visus neorganinius priedus. Kiti labai svarbūs parametrai yra oro srautas bei sąveikos trukmė. Produktas gali adsorbuoti kurą

dar šiltas arba yra aušinamas bei džiovinamas. Šis procesas reikalauja tik vieno terminio ciklo, todėl yra pranašesnis už daug ciklų reikalaujančią konversiją, kurios metu salietra yra veikama žemesnės temperatūros. Reikalingas vandens kiekis yra apie 1 – 2 %. Šis procesas taip pat sėkmingai gali būti vykdomas kitokio tipo granulatoriuose [14].

4. Specialios paskirties granulatoriai, savo konstrukcija leidžia išgauti porėtos struktūros amonio nitrata. Vienas iš tokių granuliatorių yra sukūrinio tipo granulatorius. Šio tipo konstrukcija labai pagerina srautų dinamiką. Šio tipo granulatoriuje amonio nitrato lydalas yra išpurškiamas iš viršutinės aparato dalies, o oro srautas iš apatinės dalies. Dėl specialios granulatoriaus konstrukcijos oro srautas įgauna sukūrinį judesį. Amonio salietros lydalas veikiamas šios srauto jėgos kristalizuojasi įgaudamas porėtą struktūrą. Kaip ir kituose procesuose gaunant porėtos struktūros salietrą, prieš granuliaciją reikalingas atitinkamas drėgmės bei šilumos kiekis [15].

2. METODINĖ DALIS

2.1 Tyrimams naudotos medžiagos

Tyrimams buvo naudotos AB „ACHEMA“ trąšos: amonio salietra (N-34,4) ir kalcio amonio salietra (N-27). Platesnė informacija apie mėginių specifikaciją pateikta 2.1, 2.2 lentelėse.

Lentelė 2.1. Amonio nitrato specifikacijų lentelė.

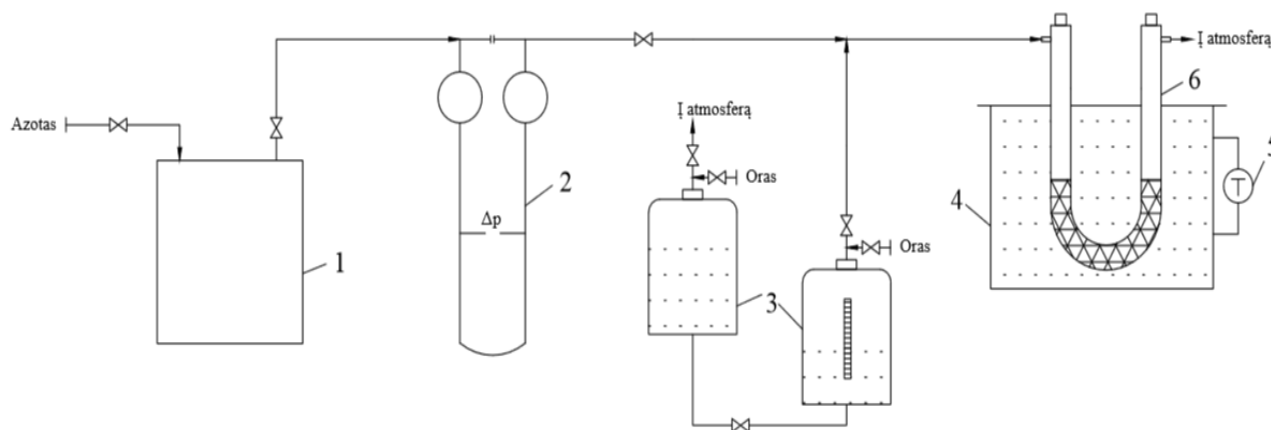
Rodiklis	Norma
1. Išvaizda	Baltos granulės
2. Bendrojo azoto masės dalis, %	34,4 ± 0,3
3. Vandens masės dalis, džiovavimo būdu %, ne didesnė kaip	0,3
4. 10 % vandeninio tirpalo pH, ne mažesnis kaip	5,0
5. Granulimetrinė sudėtis:	
a) granuliu nuo 1 mm iki 4 mm masės dalis %, ne mažesnė kaip	97
b) granuliu nuo 2 mm iki 4 mm masės dalis %, ne mažesnė kaip	88
c) granuliu, mažesnių kaip 1 mm masės dalis ne didesnė kaip	1,5
d) granuliu, didesnių kaip 6 mm masės dalis ne didesnė kaip	0,0
6. Statinis granuliu stiprumas, N/granulę, ne mažesnis kaip	14
7. Birumas, %, ne mažesnis kaip	100
8. Akytumas (naftos sulaikymas) naftos sulaikymo rodiklis, %, ne didesnis kaip	4,0
9. Degių medžiagų, perskaičiavimas į elementinę anglį, masės dalis, %, ne didesnė kaip	0,2
10. Chloro, nustatomo kaip chlorido jono (Cl ⁻), masės dalis, %, ne didesnė kaip	0,02
11. Vario (Cu) kiekis, mg/kg, ne didesnis kaip	10
12. Sprogumo įvertinimas, nustatant šešių vario cilindru suardymą	nesprogi

Lentelė 2.2. Kalcio amonio nitrato specifikacijų lentelė.

Rodiklis	Norma
1. Bendrojo azoto masės dalis, %	27,0 ± 0,4
2. Kalcio oksido (CaO) masės dalis, %, ne mažesnė kaip	6,0
3. Magnio oksido (MgO) masės dalis, %, ne mažesnė kaip	4,0
4. Kalcio nitrato (Ca(NO ₃) ₂) masės dalis, %, ne didesnė kaip	0,5
5. Kalcio karbonato ir magnio karbonato masės dalies suma (CaCO ₃ + MgCO ₃), %, ne mažesnė kaip	20
6. Vidutinis granulės dydis, mm, ne mažesnis kaip	3,5
7. Drėgmė, %, ne didesnė kaip	0,3
8. Granuliometrinė sudėtis: granulių nuo 2 mm iki 5 mm, %, ne mažesnė kaip	95
Statinis granulių stiprumas, N/granulę, ne mažesnis kaip	35

2.2 Amonio nitrato savybių matavimo metodai ir prietaisai

Atlikti trys lygiagretūs bandymai amonio nitrato konversijai į porėtą struktūrą. Eksperimento sąlygos: atmosferinis slėgis 1016 Pa, aplinkos temperatūra 20 °C, santykinė drėgmė 60 %, slėgių skirtumas reometre 55 mm, temperatūra termostate 55 °C. Eksperimento įranga pateikta 2.1 paveiksle.

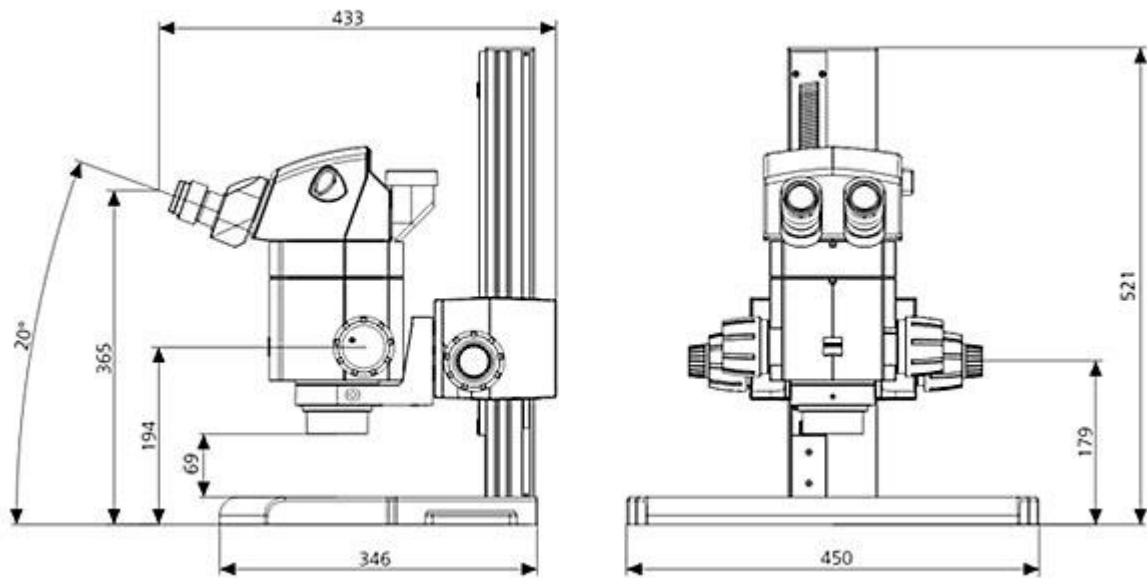


2.1 pav. Amonio nitrato konversijos į porėtą struktūrą laboratorinė schema.

1- dujų talpa; 2 – reometras; 3 – aspiratorius; 4 – vonia; 5 – termostatas; 6 - reaktorius

Dujos iš talpos 1 pro reometrą (kurio slėgis yra pastovus ir sukalibruotas pastoviam debitui) patenka į reaktorių ir praėjusios amonio nitrato prilių įkrovą išmetamos į atmosferą. Vandens garai dozuojami per reometrą 3. Debitas išmatuojamas vandens ištekėjimo greičiu iš aspiratoriaus, kuriame vandens garų slėgis atitinka absoliučiąją drėgmę ore esančioje temperatūroje. Skysčio varomoji jėga – hidrostatinis stulpo aukštis kuris sudaromas pakeliant indą. Termostatas palaiko pastovią temperatūrą viso eksperimento metu.

Granulių nuotraukos fotografuotos optiniu mikroskopu SteREO Discovery.V12. Optinio mikroskopo didinamasis vaizdas 12:1. Didinimo lęšių pagalba mikroskopas gali didinti nuo 20 iki 120 kartų. Šviesos šaltinis Coaxial Reflected – Light Illuminator S. Nuotraukų apdirbimui naudota integruota programinė įranga ZEN. Optinio mikroskopo schema pateikta 2.2 paveiksle.



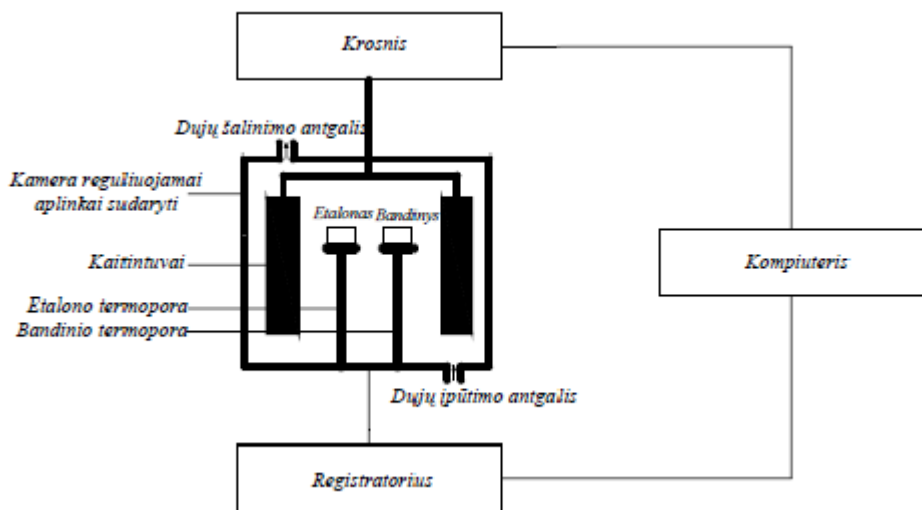
2.2 pav. Optinio mikroskopo SteREO Discovery.V12 schema.

Granulių stiprumo nustatymo prietaisas IPG – 2. Prietaiso matavimo ribos 5 – 200 N. ribinė paklaida $\pm 2,00$ % nuo viršutinės matavimo ribos (kai temperatūra 20 °C). Matavimo metu įjunginama prietaiso trupinanti dalis ir užfiksuojama jėga. Tiriamia 20 skirtingo dydžio granulių [17].

2.3 Amonio nitrato modifikacinių virsmų tyrimų aparatūra

VTA atlikta LINSEIS STA PT1000 terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 2 C/min, temperatūros intervalas – 30 – 80 °C, etalonas - tuščias aliuminio (Al) tiglio, atmosfera krosnyje – azotas (N₂). Matavimų tikslumas ± 3° C. Vidutinė bandinio masė 45±2 mg.

VTA eksperimento atlikimo sąlygos yra visiškai identiškos abiem TGA ir DSK metodams: tokia pat krosnies dujų aplinka, dujų tekėjimo greitis, garų slėgis virš bandinio, temperatūros kėlimo greitis, šiluminis kontaktas tarp bandinio tiglio ir laikiklio, spinduliavimo efektas ir t. t. Šios analizės metu gaunami gerokai daugiau informacijos, negu jos gaunama tiriant tą pačią medžiagą atskirais aparatais. Be to, rezultatus interpretuoti gerokai lengviau, nes eksperimento metu gaunamos dvi kreivės, todėl patikimai galima atskirti tokius procesus kaip fazių perėjimas ar vandens atsiskyrimas.



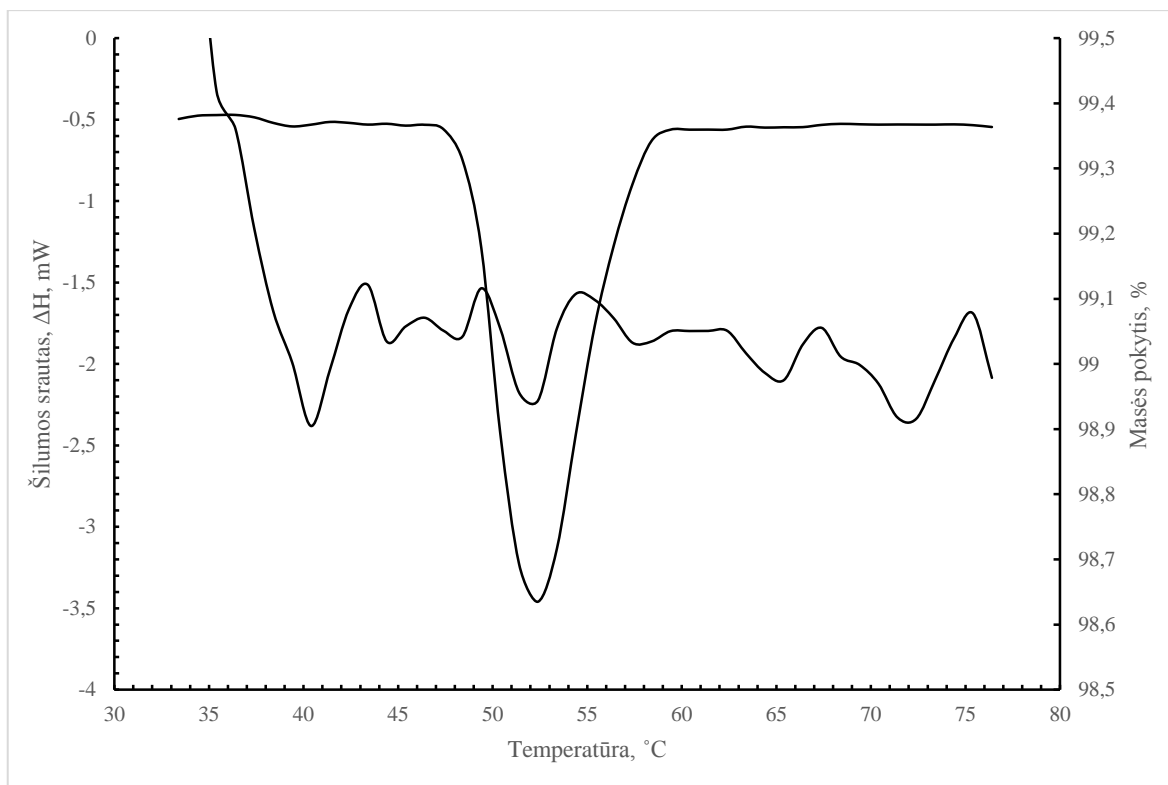
2.3 pav. Terminio analizatoriaus LINSEIS STA PT1000 schema.

Terminės analizės rezultatai apdoroti bei reakcijos greičiai apskaičiuoti programine įranga Origin Pro.

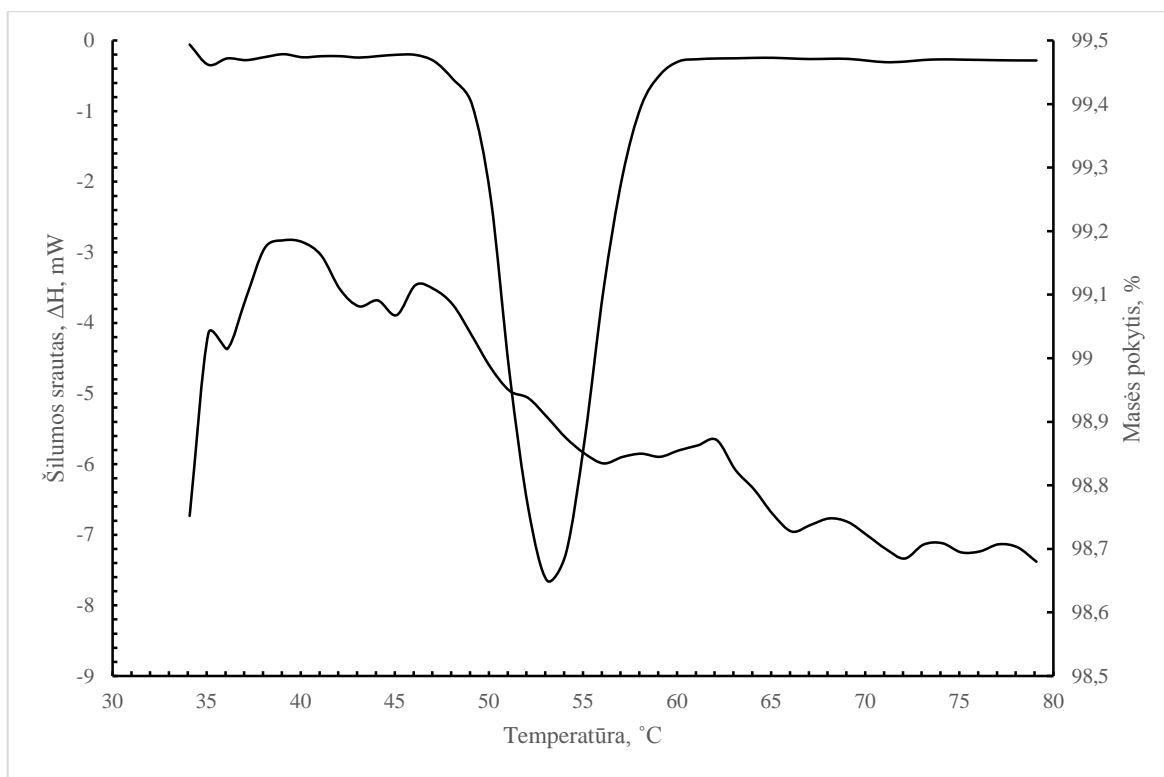
3. EKSPERIMENTINĖ DALIS

3.1 Amonio nitrato ir kalcio amonio nitrato modifikacinių virsmų IV - III matavimo rezultatai ir jų aptarimas

Atlikta amonio salietros bei kalcio amonio salietros vienalaikė terminė analizė. Analizės atliktos tiek su granuliuotais produktais, tiek su maltais. Temperatūros kėlimo greitis 1 °C per minutę. Maksimali temperatūra 80 °C. Analizės rezultatai pateikti sekančiuose paveiksluose.

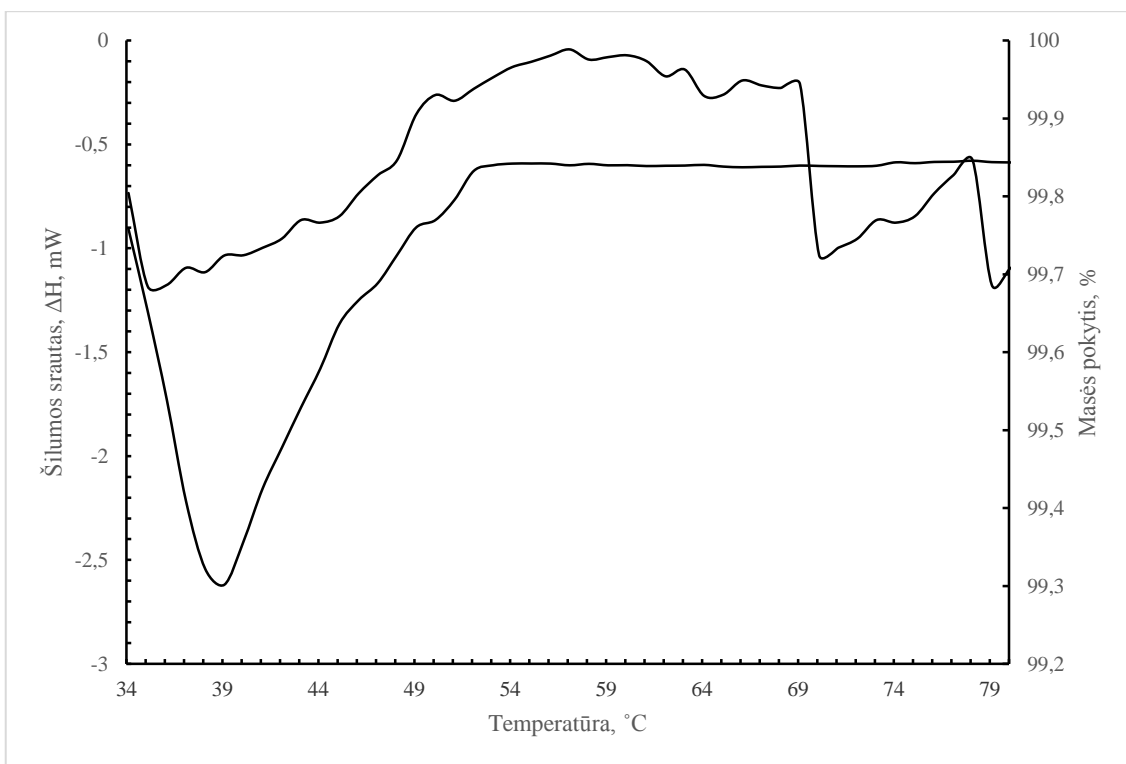


3.1 pav. Amonio nitrato (granuliuoto) vienalaikės terminės analizės kreivė.

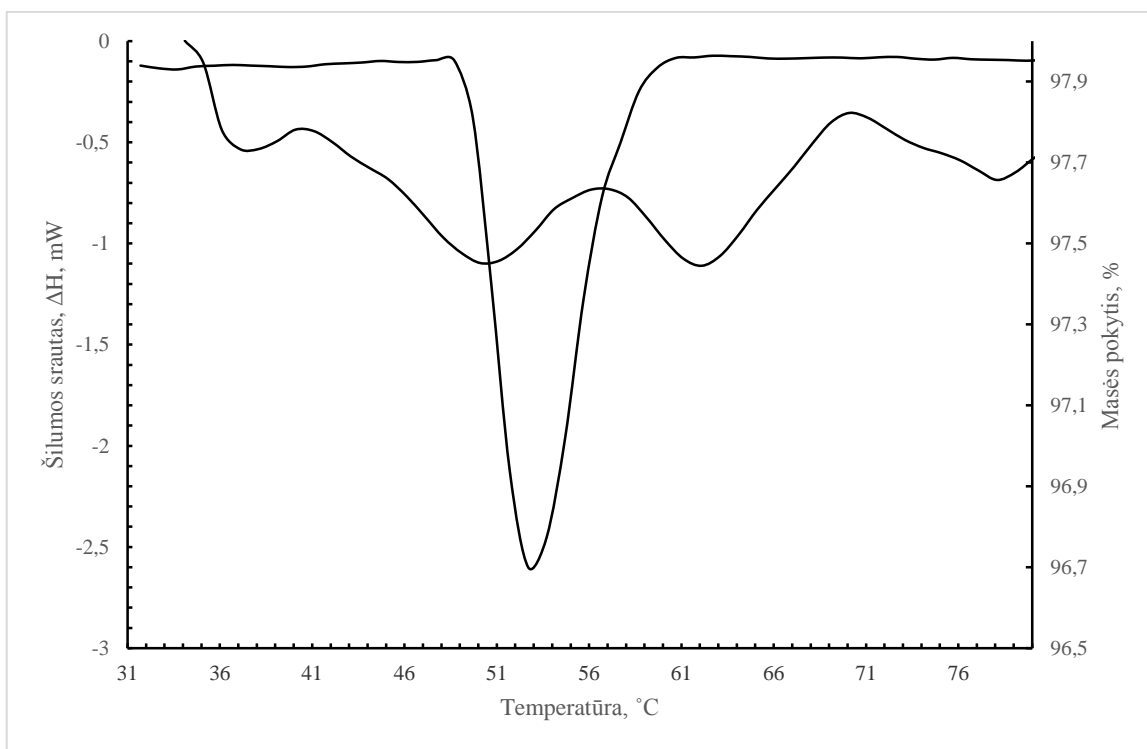


3.2 pav. Amonio nitrato (malto) vienlaikės terminės analizės kreivė.

Iš analizės rezultatų matoma, kad maltos amonio salietros modifikacinis virsmas IV - III įvyksta esant 52,1 °C temperatūrai, masė sumažėja 0,98 %. Granuliuoto bandinio modifikacinis virsmas įvyksta esant 53,3 °C temperatūrai, masė sumažėja 0,07 %. Bandinių masė faktiškai nekinta, nes nėra jokių medžiagos skilimų. Nedidelį masės sumažėjimą galima traktuoti kaip vandens išgarinimą. Kadangi maltoje medžiagoje yra žymiai didesnis sąveikos plotas, bei ji yra netekusi kondicionavimo poveikio paviršiuje, ji yra žymiai drėgnesnė nei granuliuota amonio salietra. Endoterminis maksimumas maltame bandinyje gaunamas esant 1,2 °C žemesnei temperatūrai. Tai galima paaiškinti didesniu sąveikos plotu, ko pasekoje medžiagoje virsmai įvyksta greičiau. Kadangi rezultatai su maltu bandiniu mažai skiriasi nuo granuliuoto tolimesniuose bandymuose naudojami tik granuliuoti bandiniai, kurie geriau atspindi amonio nitrato elgseną technologiniuose procesuose.



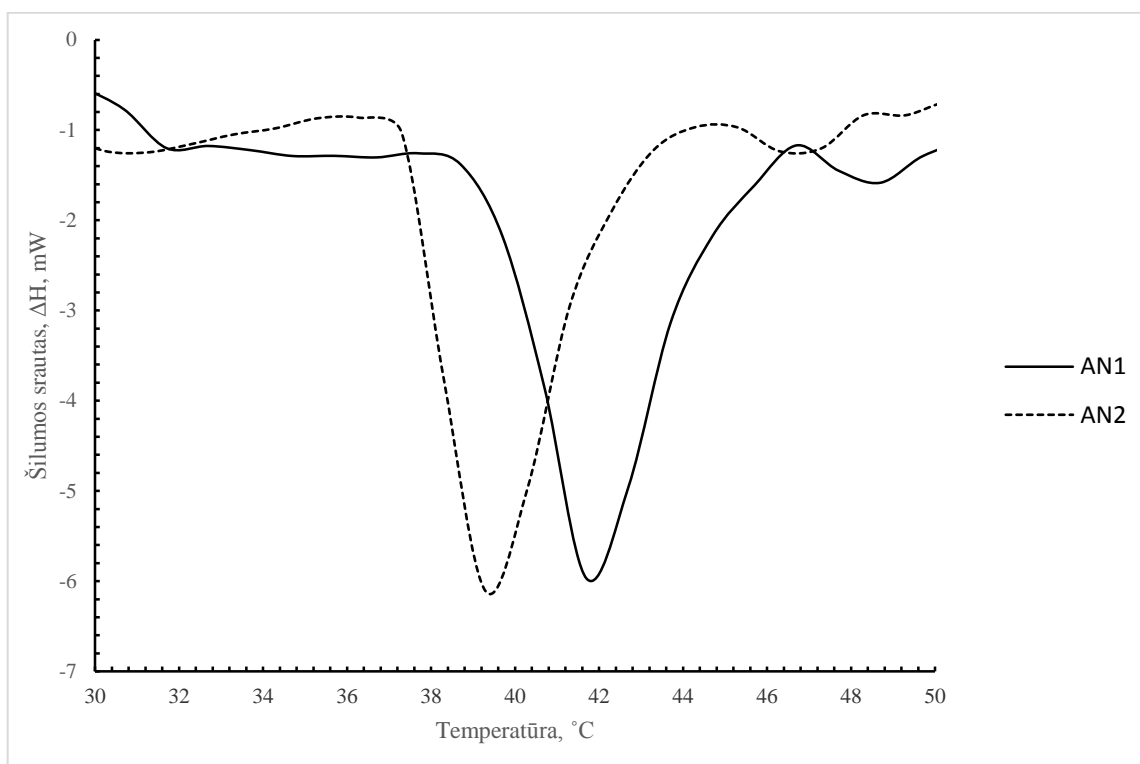
3.3 pav. Kalcio amonio nitrato (malto) vienalaikės terminės analizės kreivė.



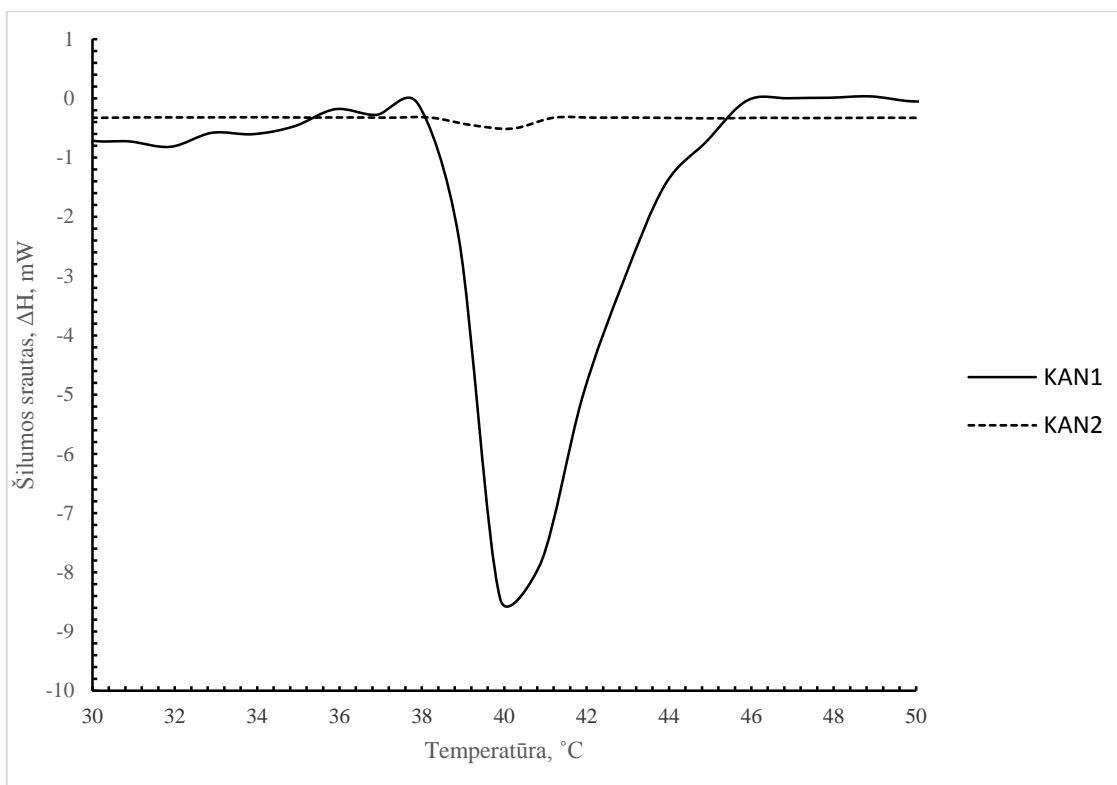
3.4 pav. Kalcio amonio nitrato (granulioto) vienalaikės terminės analizės kreivė.

Malto KAN bandinio endoterminis maksimumas gaunamas esant 38,8 °C temperatūrai. Masė sumažėja 0,11 %. Granuliuoto bandinio endoterminis maksimumas gaunamas esant 52,9 °C temperatūrai. Masė sumažėja 0,12 %. Kadangi kalcio amonio salietroje yra didesnis neorganinių junginių spektras, stipresnės bei didesnės granulės, todėl granuliuoto bandinio endoterminis maksimumas yra esant žymiai didesnei temperatūrai. Masė pasikeičia beveik vienodai, atitinkamai 0,11 % ir 0,12 %. Masės pokytis tarp granuliuoto ir malto bandinio tai rezultatas mažesnio higroskopiškumo. Kadangi amonio salietra yra žymiai higroskopiškesnė už kalcio amonio salietrą, todėl malta amonio salietra sugeria daugiau drėgmės, o kaitinama daugiau jos praranda.

Atliktas cikliškumo bandymas su amonio nitrato ir kalcio amonio nitrato granuliuotais bandiniais. Granulės buvo šildomos didesniu temperatūros kėlimo greičiu, 2 °C per minutę. Vėliau atvėsintos kambario temperatūroje. Tada bandymas pakartotas. Iš bandymo rezultatų galima spręsti apie pakitimus ivykusius medžiagoje. Rezultatai pateikti sekančiuose paveiksluose.



3.5 pav. Kalcio amonio nitrato (granuliuoto) vienalaikės terminės analizės kreivė. Kur AN1 – pirmas ciklas, AN2 – antras ciklas.

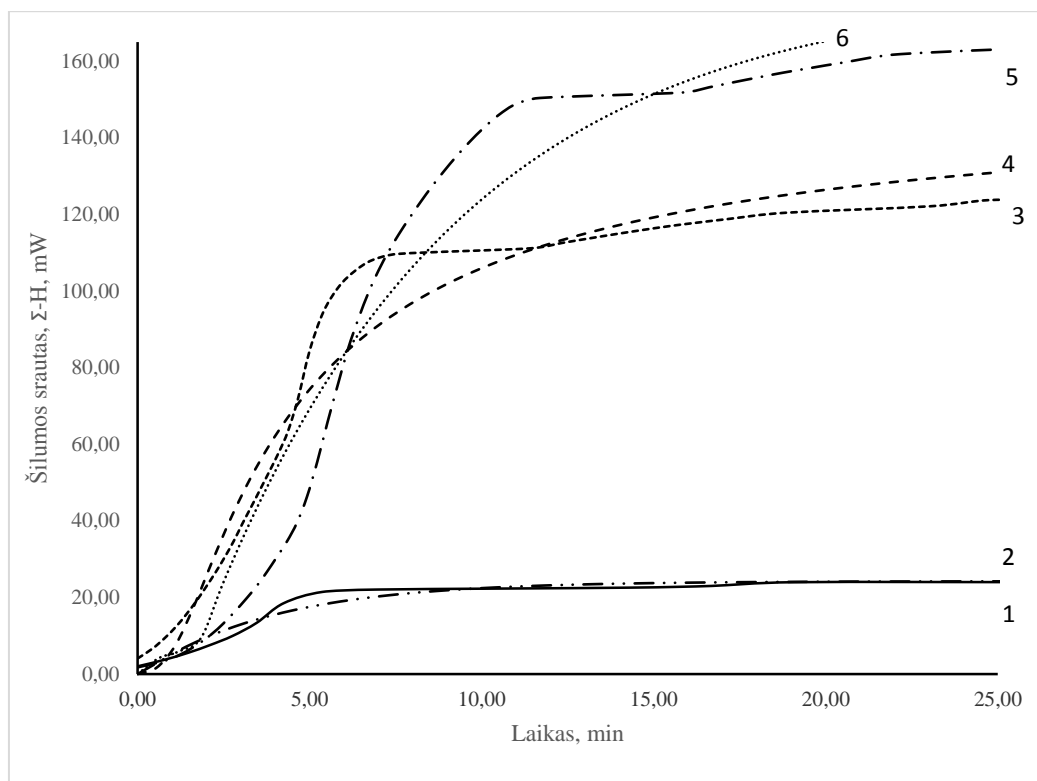


3.6 pav. Kalcio amonio nitrato (granuliuoto) vienlaikės terminės analizės kreivė. Kur KAN1 – pirmas ciklas, KAN2 – antras ciklas.

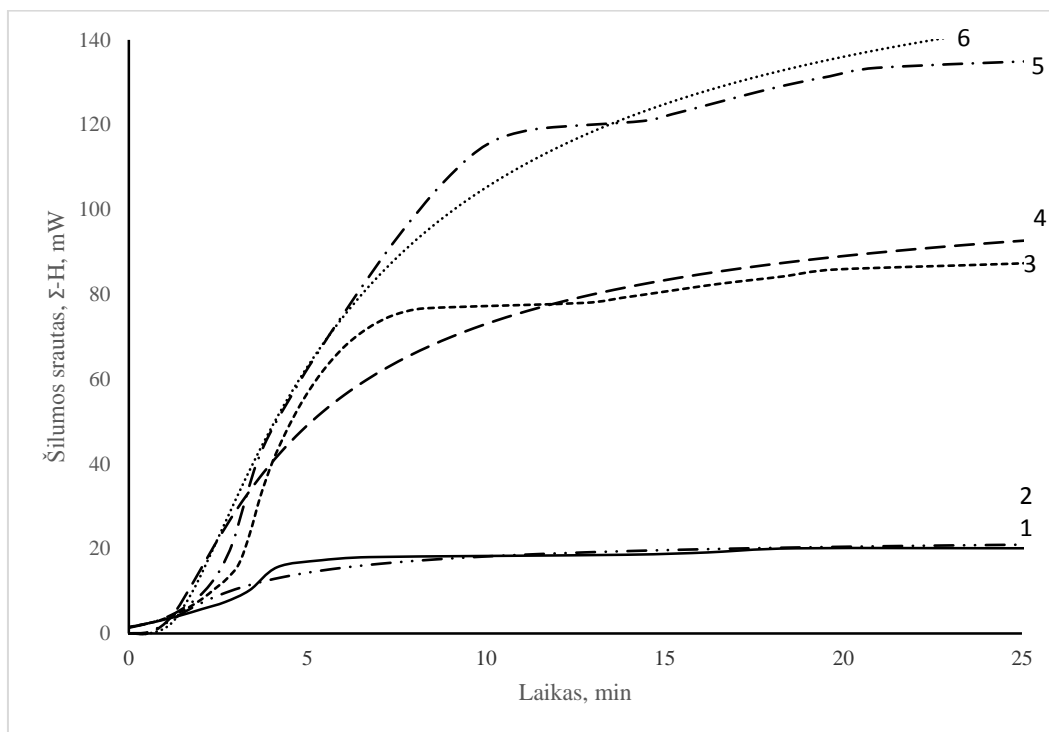
Amonio nitrato endoterminis maksimumas pirmo šildymo metu yra esant 42 °C temperatūrai, pakartotinio šildymo metu esant 39,5 °C temperatūrai. Iš eksperimento rezultatų matoma, kad amonio nitrato virsmas yra pusiausvyrinis, tai yra jis grįžta į prieš tai buvusę modifikaciją. Antro šildymo metu endoterminis maksimumas gaunamas esant žemesnei temperatūrai. Kadangi pasikeičia virsmo temperatūra, įvyksta ir granules struktūriniai pakitimai, todėl keli tokie ciklai gali labai pabloginti amonio nitrato granuliuotųjų mechanines savybes.

Kalcio amonio salietros endoterminis maksimumas gaunamas esant 40 °C temperatūrai. Tuo tarpu antro šildymo metu endoterminio maksimumo nėra. Šio modifikacinio virsmo metu nėra pusiausvyros. Tai įvyksta dėl to, kad kalcio amonio nitrato neorganiniai priedai sudaro junginius su amonio nitrato.

Atlikti reakcijos greičio tyrimai su amonio nitrato bei kalcio amonio nitrato granulėmis. Vienlaikės terminės analizės metu buvo atlikti trys lygiagrečiai eksperimentai su abiem bandiniais. Temperatūra buvo keliama atitinkamai iki 38 °C, 50 °C, 60 °C ir išlaikoma 30 minučių. Vidutinė granulės masė 0,045 ±0,001 g. Rezultatai pateikti sekančiuose paveiksluose.



3.7 pav. Amonio nitrato eksperimentinės ir apdorotos integralinės kreivės. 1,2 - 38 °C; 3,4 - 50 °C; 5,6 – 60 °C.



3.8 pav. Kalcio amonio nitrato eksperimentinės ir apdorotos integralinės kreivės. 1,2 - 38 °C; 3,4 - 50 °C; 5,6 – 60 °C.

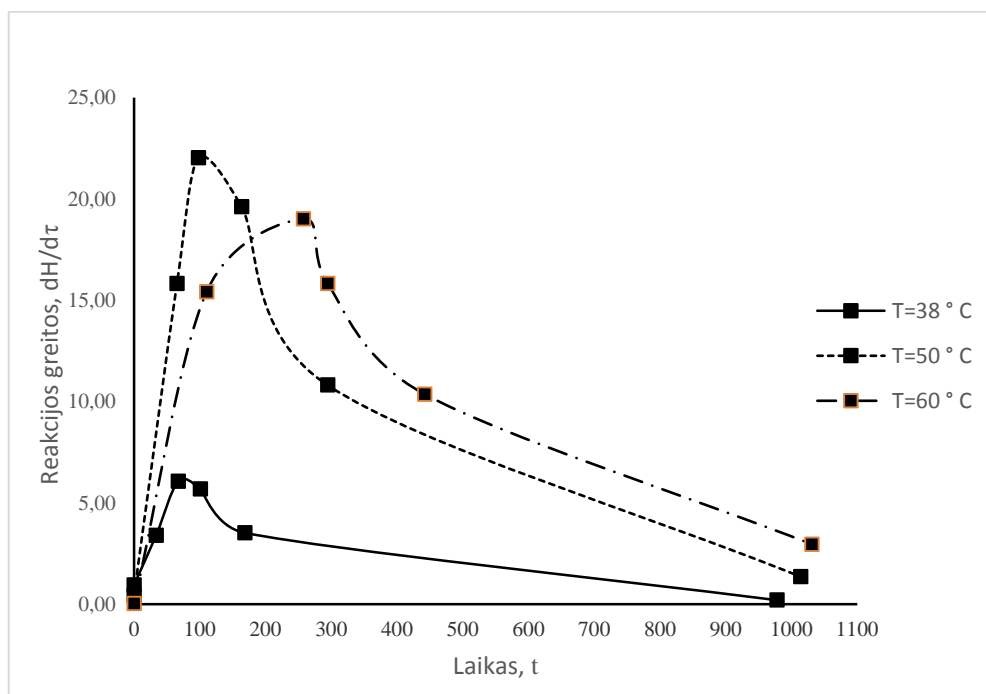
Iš gautų duomenų buvo apskaičiuotos išvestinės pasirinktuose taškuose, kurios atitinka amonio nitrato bei kalcio amonio nitrato polimorfinių virsmų reakcijos greičius laiko momente. Kadangi tyrimų aparatūra gali pasiekti reikiamą temperatūrą per tam tikrą laiko tarpą, tai matavimai pradėti registruoti pradėjus vykti reakcijai, bet nespėjus pasiekti reikiamai temperatūrai. Matavimo rezultatų fiksavimo pradžia priimta tada kai pradėjo vykti reakcija, todėl tuo momentu laikas priimtas kaip atskaitos pradžia. Dėl aparatūros inercijos nebuvo galima išlaikyti pastovios temperatūros, todėl temperatūra pateikiama kaip vidutinė. Rezultatai pateikiami sekančiose lentelėse bei paveiksluose.

Lentelė 3.1. Amonio nitrato reakcijos greičiai skirtingose izoterminio išlaikymo temperatūrose.

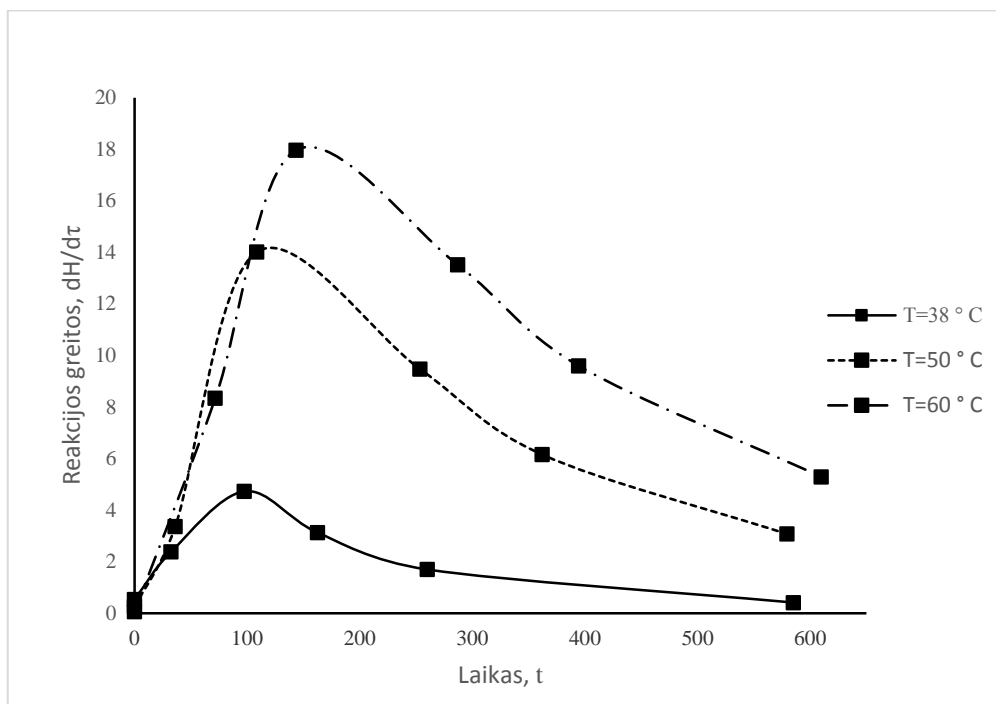
Vidutinė temperatūra, °C	Laikas, s	Reakcijos greitis, dH/dτ
36	1	0,95
	33	3,5
	67	6,06
	101	5,68
	168	3,52
	977	0,2
48	1	0,43
	65	15,82
	98	22,02
	163	19,61
	294	10,81
	1014	1,35
55	1	0,03
	65	15,41
	98	19,01
	163	15,82
	294	10,37
	1014	2,96

Lentelė 3.2. Kalcio amonio nitrato reakcijos greičiai skirtingose izoterminio išlaikymo temperatūrose.

Vidutinė temperatūra, °C	Laikas, s	Reakcijos greitis, dH/dτ
36	1	0,53
	32	2,37
	97	4,72
	162	3,12
	260	1,69
	585	0,41
48	1	0,25
	36	3,35
	108	14,01
	253	9,47
	362	6,15
	579	3,07
55	1	0,05
	71	8,33
	143	17,96
	287	13,51
	394	9,59
	609	5,28



3.9 pav. Amonio nitrato modifikacinio virsmo IV - III reakcijos greičiai, esant skirtingoms izoterminio išlaikymo temperatūroms



3.10 pav. Kalcio amonio nitrato modifikacinio virsmo IV - III reakcijos greičiai, esant skirtingoms izoterminio išlaikymo temperatūroms

Amonio nitrato didžiausias reakcijos greitis gaunamas esant 50 °C temperatūros izoterminiame išlaikyme. Izoterminio išlaikymo metu, kai yra šildoma iki 38 °C temperatūros reakcijos greitis yra lėtas. Esant 60 °C temperatūros izoterminiame išlaikyme reakcijos greitis pradeda mažėti. Iš gautų rezultatų matoma, kad optimaliausia temperatūra modifikaciniam perėjimui yra apie 50 °C. Amonio nitrato reakcijos trukmė yra 2 – 3 minutės. Vėliau reakcijos greitis sparčiai mažėja, nes didžioji dalis amonio nitrato yra sureagavusi.

Kalcio amonio nitrato didžiausias reakcijos greitis yra esant 60 °C temperatūros izoterminiame išlaikyme. Iš rezultatų matoma, kad esant 38 °C temperatūrai reakcijos greitis yra labai mažas. Reakcijos greitis didėja keliant temperatūrą. Didžiausias reakcijos greitis gaunamas keliant iki 60 °C temperatūros. Reakcijos trukmė 3 – 4 minutės. Trukmė ilgesnė nei amonio nitrato bei reakcijos greičiai mažesni. Tokie rezultatai gaunami dėl susidariusių neorganinių junginių. Jie susidaro sąveikaujant kalcio sulfatui su amonio nitratu. Ko pasekoje sumažėja amonio nitrato koncentracija, bei padidėja granulių stipris.

Reakcija praktiškai pasibaigia esant 123,75 mW suminiam energijos srautui. Todėl priimama, kad 100 % amonio nitrato pereina į IV modifikaciją. Per 4 minutes suminis energijos srautas yra lygus 68,53 mW. Skaičiuojamas sureagavęs medžiagos kiekis per 4 minutes:

$$m = \frac{Q}{Q_B} \cdot m$$

$$m = \frac{68,53}{123,75} \cdot 0,045 = 0,025 \text{ g}$$

Per 4 minutes 0,025 g amonio nitrato pereina iš IV į III polimorfinę modifikaciją (apie 55%). Teorinė virsmo III - IV šiluma yra 19,89 kJ/kg [2]. Apskaičiuojama eksperimento metu gauta šilumos vertė vienam gramui medžiagos:

$$Q_{\text{virsmo}} = \frac{Q_B}{m}$$

$$Q_{\text{virsmo}} = \frac{123,75}{0,045 \cdot 1000} = 2,75 \text{ W / g}$$

Eksperimento metu reakcijos šiluma yra 2,75 J/g, o tai apie 7 kartus mažesnė už teorinę šilumą. Eksperimento metu buvo naudojami labai maži kiekiai medžiagos, taip pat buvo apipučiama azoto srautu. Dėl šių priežasčių gaunama mažesnė reakcijos šiluma.

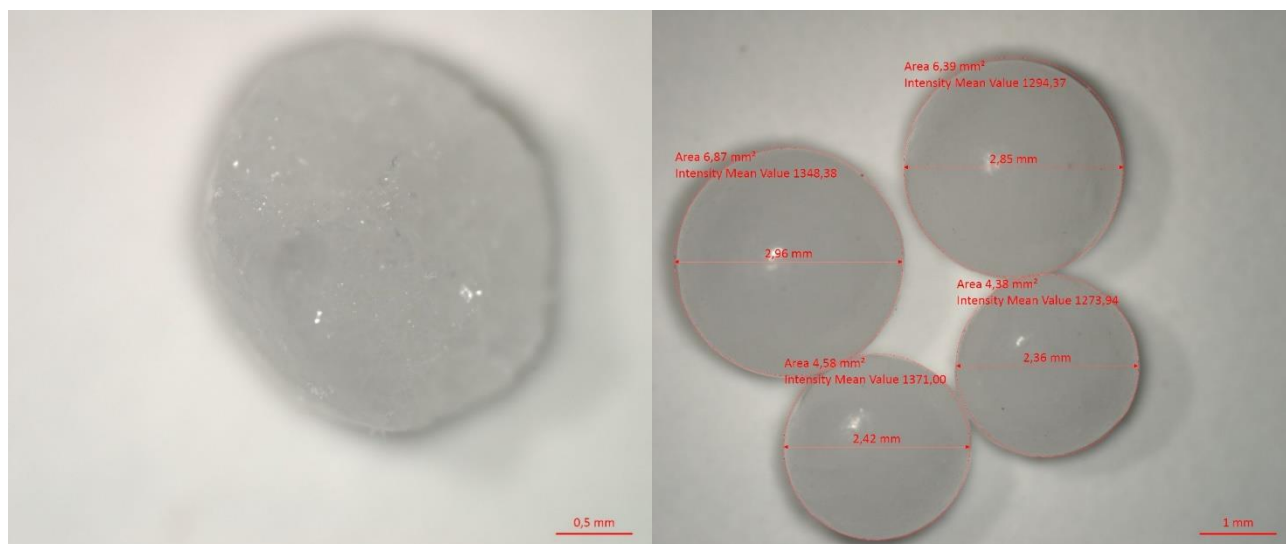
3.2 Amonio nitrato konversijos į porėtą struktūrą rezultatai ir jų aptarimas

Atlikti trys lygiagretūs eksperimentai amonio nitrato konversijai į porėtą struktūrą. Eksperimentų eiga bei rezultatai:

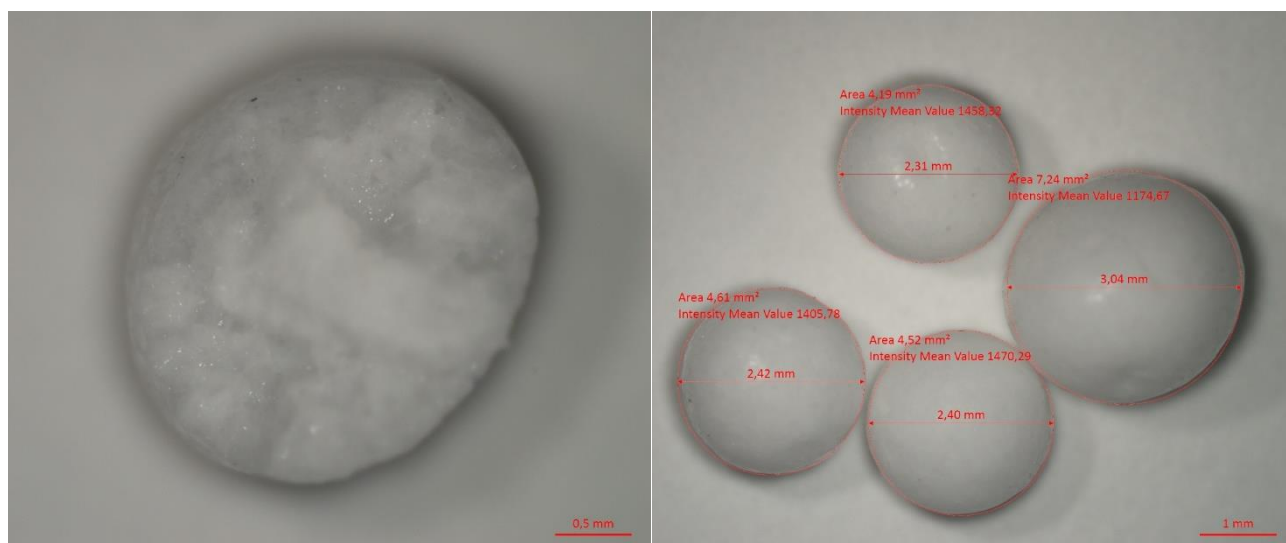
1. Atliktas amonio salietros apipūtimas azotu. Buvo pučiama sausomis azoto dujomis, 4 minutes į termostate panardintą reaktorių. Reaktoriuje įkrauta amonio nitrato granulės, kurių bendra masė 1 g. Po to granulės atausintos atmosferos sąlygomis. Azoto debitas 0,11 l/min. Debitas buvo išlaikomas pastovus visą eksperimento laiką.
2. Atliktas amonio salietros apipūtimas santykinės drėgmės oru ($\varphi = 60 \%$). Santykinė drėgmė ore 10,4 g/m³ oro. Eksperimento sąlygos analogiškos apipūtimui azotu.

3. Atliktas amonio salietros apipūtimas absoliutinės drėgmės oru ($\phi = 100\%$). Oro ir vandens garų mišinio debitas: 0,3 l/min, granulių bendra masė 1 g, absoliutinė drėgmė 17,3 g/m³ oro. Po eksperimento granulės ataušintos atmosferos sąlygomis ir bandymas vėl pakartotas (2 kartus), norint pasiekti reikiamą drėgmės kiekį amonio nitrato.

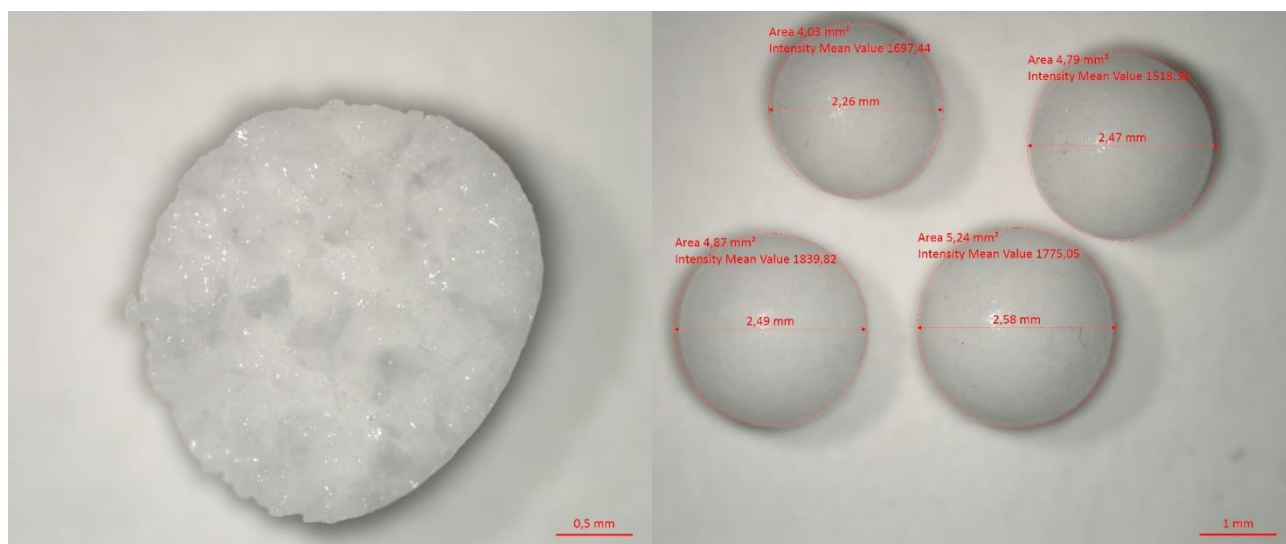
Granulių struktūriniai pasikeitimai buvo fiksuoti optiniu mikroskopu. Tirta išorinė granulių struktūra bei vidinė. Išoriniam granulių vaizdui didinta 20 kartų, vidiniam – 40. Taip pat nustatytas vidutinis tirtų granulių skersmuo. Rezultatai pateikti sekančiuose paveiksluose.



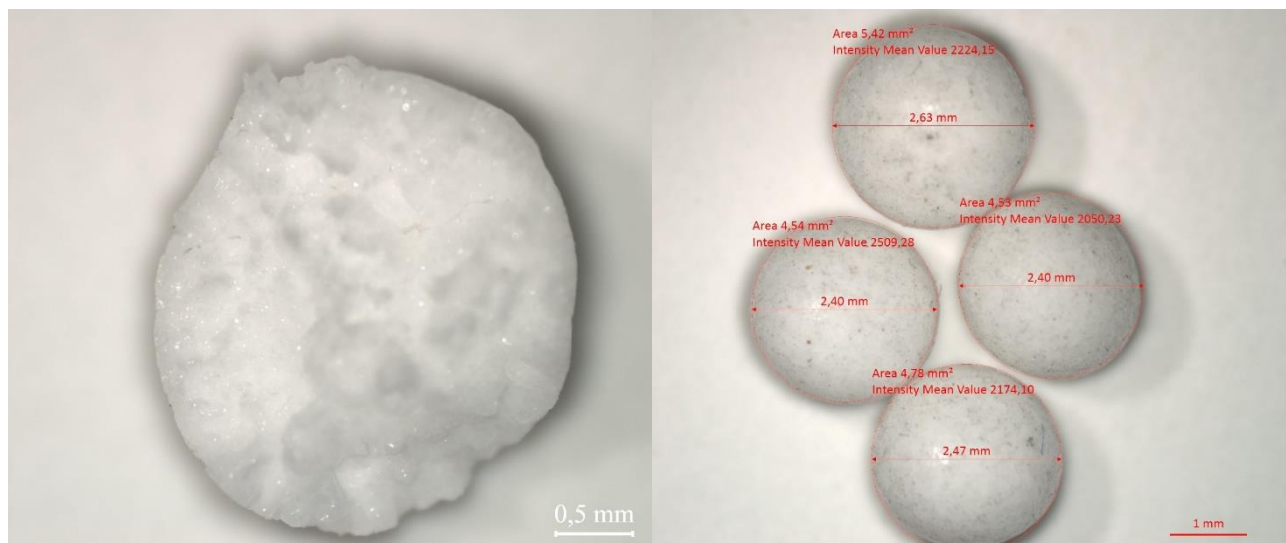
3.11 pav. Produkcinio amonio nitrato granulių vidinė bei išorinė struktūra



3.12 pav. Sausu azotu konvertuotų amonio nitrato granulių vidinė bei išorinė struktūra



3.13 pav. Santykinės drėgmės oru ($\phi = 60\%$) konvertuotų amonio nitrato granulių vidinė bei išorinė struktūra



3.14 pav. Absoliutinės drėgmės oru ($\phi = 100\%$) konvertuotų amonio nitrato granulių vidinė bei išorinė struktūra

Iš paveikslų matoma, kad produkcinės amonio nitrato granulės paviršius yra blizgus. Paveikus azotu matomas spalvos pasikeitimas, tai yra granulė prarado kondicionavimo poveikį. Dėl modifikacinio virsmo granulė neįgavo porėtos struktūros. Atmosferos oras buvo drėgnas, todėl aiškiai matomos dėl kapiliarinių jėgų susidariusios poros. Įdozavus didesnę drėgmės kiekį granulės pakeitė spalvą, pasidarė tamsesnės. Taip pat atsirado daugiau porų užuomazgų.

Granulių vidutinis stiprumas apskaičiuotas pagal formulę:

$$G_{vid} = \frac{G_1 + G_2 + \dots + G_n}{n \cdot (\pi \cdot d^2) / 4}; N / cm^2 [17]$$

čia: G_{vid} - vidutinis granulių stipris; G – kiekvienos granulės stipris, N; n – granulių skaičius; d – granulių dydis, cm. [17].

$$G_{vid(produkcija)} = \frac{112,1}{20 \cdot (3,14 \cdot 0,238^2) / 4} = 126 \text{ N/cm}^2$$

$$G_{vid(modifikuota)} = \frac{20 \cdot 4}{20 \cdot (3,14 \cdot 0,238^2) / 4} = 90 \text{ N/cm}^2$$

Lentelė 3.3. Amonio nitrato mechaninės savybės.

Amonio nitrato pavadinimas	Vidutinis granulių skersmuo, mm	Vidutinis granulės stipris, N/cm ²
Produkcinis	2,38	126
Paveiktas azotu		<90
Paveiktas oru (φ = 60 %)		<90
Paveiktas oru (φ = 100 %)		<90

Ekspimento metu gautų granulių statinis stiprumas buvo mažesnis už įrengimo žemutinę matavimo ribą, todėl granulių stiprumas yra mažesnis nei 4 N. Dėl modifikacinio perėjimo bei drėgmės poveikio granulės prarado stiprumą, kai kurios pradėjo byrėti. Modifikaciniai virsmai bei drėgmės poveikis stipriai pablogina amonio nitrato granulių mechanines savybes.

Kadangi porėtos struktūros amonio salietra naudojama adsorbuoti reikiamą kiekį (5 – 6 %) kuro.

Granulių adsorbcinės savybės tirtos svorio lyginamuoju metodu. 1 g granulių buvo sumaišyta su 0,1 ml dyzelino kuro. Tada granules išdžiovintos ant filtrinio popieriaus ir po 24 valandų pasvertos svarstyklėmis. Ekspimento rezultatai pateikiami 3.9 lentelėje.

Lentelė 3.4. Amonio nitrato adsorbcinės savybės kuru.

Eil. Nr	Amonio nitrato pavadinimas	Masė prieš, g	Masė po, g	Masės pokytis, g	Adsorbuoto kuro kiekis masės procentais, %
1.	Produkcinis	1,0000	1,0126	0,0126	1,26 %
2.	Paveiktas azotu	1,0126	1,0455	0,0329	3,24 %
3.	Paveiktas oru	1,0025	1,0296	0,0271	2,70 %
4.	Paveiktas drėgnu oru	1,0195	1,0688	0,0493	4,83 %

Produkcinė amonio salietra dėl savo tankios struktūros bei kondicionuojančio poveikio geba adsorbuoti tik apie 1 % kuro. Paveikus amonio salietrą temperatūra bei dujų srautu, įvykęs amonio salietros modifikacinis perėjimas pagerino salietros adsorbcines savybes iki 3 %. Didžiausia adsorbcija pasiekta amonio nitratai paveikus vandens garais. Modifikacinis perėjimas bei vandens garų kapiliarinės jėgos suardė tankią amonio nitrato struktūrą. Granulės tapo porėtos bei adsorbavo apie 5 % dyzelino kuro.

4 INŽINERINĖ DALIS

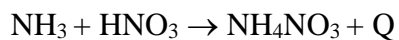
4.1 Amonio nitrato gamybos agregato AS – 67A pagrindinės schemos aprašymas.

Nautilizacijos medžiagų balansas

Azoto rūgštis, ne mažesnė kaip 58 % koncentracijos, siurbliu tiekama į vamzdinę rūgšties šildytuvo 2 ertmę, kur azoto rūgštis yra sušildoma iki 50 – 70 °C temperatūros. Šilumos agentas yra antrinis garas, kuris nukreipiamas iš neutralizatorių 3, į azoto rūgšties šildytuvo 2 tarpvamzdinę ertmę. Sušildyta azoto rūgštis yra tiekama į du lygiagrečiai veikiančius ITN neutralizatorius 3.

Dujinis amoniakas yra sušildomas amoniako šildytuve 1 iki ne mažesnės nei 70 °C temperatūros garo kondensatu, kuris tiekiamas į šildytuvo tarpvamzdinę ertmę iš išgarinimo aparato 6. Pašildytas amoniakas pasiskirsto į du srautus ir yra tiekiamas į du lygiagrečiai veikiančius ITN neutralizatorius 3. Produkto mechaninėms savybėms pagerinti į azoto rūgštį yra tiekiamas magnezito priedas. Magnezitas 30 – 55 °C temperatūros siurbliu 20 tiekiamas iš magnezito tirpalo talpos 12 ir yra sumaišomas su azoto rūgštimi ir yra tiekiamas į azoto rūgšties pašildytuvą 2.

Sąveikaujant amoniakui su azoto rūgštimi vyksta neutralizacijos reakcija:



Vykstant šiai neutralizacijos reakcijai, šalutiniai produktai nesusidaro, išsiskiria 144 kJ šilumos. Neutralizacijos metu išsiskyrusi šiluma yra panaudojama tirpalo koncentravimui. Nekoncentruotos azoto rūgšties neutralizacijos dujiniu amoniaku procesas vyksta dviejuose neslėginiuose, lygiagrečiai veikiančiuose ITN neutralizatoriuose 3, kur gaunamas ne mažesnės nei kaip 88 % koncentracijos 140 – 170 °C temperatūros amonio nitrato tirpalas.

Iš neutralizatorių 3 ne mažesnės kaip 88 % koncentracijos ir 1,5 – 2,0 pH amonio nitrato tirpalas, turintis 1-4 g/l azoto rūgšties, patenka į antrinį neutralizatorių 4. Šiame aparate, papildomai įvedamu 90 – 300 m³/h dujinio amoniako srautu, amonio nitrato tirpalas neutralizuojamas (amonizuojamas) iki silpnai šarminės terpės 0,1 – 0,5 g/l NH₃ ir 4,4 – 5,3 pH. Amonizuotas amonio nitrato tirpalas savitaka patenka į pagalbinį neutralizatorių 5, iš kurio amonio nitrato tirpalas (pH 4,4 - 5,3) patenka į išgarinimo aparatą 6.

Dujinės fazės išėjimo iš aparatų vietoje yra pastatytas separatorius, kuris atskiria skystą ir dujinę fazes. Skysta fazė grįžta į aparato išėjimo liniją, o dujinė fazė nukreipama į skruberį 7. Skruberio įkrova (plieniniai žiedai) yra cikliškai laistomi 20 %, 4 – 10 m³/h parūgštinto AN tirpalo srautu 11 iš amonio nitrato tirpalo talpyklos 11. Išvalytos dujos iš skruberio 7 yra išleidžiamos į atmosferą.

Iš pagalbinio neutralizatoriaus 5 amonio nitrato tirpalas savitaka patenka į išgarinimo aparatą 6, kuriame tirpalas garinamas esant 175 – 185 °C temperatūrai ir atmosferiniam slėgiui, pasiekama ne mažesnė kaip 99,7 % amonio nitrato koncentracija.

Išgarinimo aparatas yra vertikalus cilindro formos ir susideda iš trijų dalių. Viršutinėje aparato dalyje yra separatorius, atskiriantis dujų - garų mišinį nuo amonio salietros lašų. Vidurinė aparato dalis yra vamzdinė, ant kurios viršaus yra tolygaus lydalo lygio reguliatorius. Apatinėje aparato dalyje yra penkios lėkštės. Išgarinimo aparato aukštis yra 14800 mm, skersmuo - 2800 mm.

Amonio nitrato tirpalas tolygiai pasiskirsto ant viršutinės vamzdinės dalies ir plona plėvele nuteka vidine vamzdžių dalimi žemyn. Į aparato tarpvamzdinę dalį ir gyvatukus tiekiamas perkaitintas 191 – 197 °C temperatūros ir 1,3 – 1,4 MPa slėgio vandens garas, į pašildytuvo 6 apatinę vamzdinę aparato dalį tiekiamas prieš tai oro pašildytuvo 14 vamzdinėje ertmėje pašildytas 175 – 190 °C temperatūros oras, kurio temperatūra valdoma kondensato nuvedimo ventiliu iš pašildytuvo. Į viršutinę pašildytuvo 6 tarpvamzdinės ertmės dalį tiekiamos sotus garas iš vamzdyno, einančio į išgarinimo aparatą. Praeinantis per 6 aparato lėkštes ir vamzdelius karštas oras kontaktuoja su žemyn plėvele besileidžiančiu amonio nitrato tirpalu. Vykstant šilumos mainams, dėl dalinio garų ir vandens slėgio skirtumo virš garinamo tirpalo ir sauso oro, oras sudrėksta ir per separatorių, esantį išgarinimo aparato viršutinėje dalyje, nukreipiamas į praplovimo skruberį 7.

Į išgarinimo aparatą orą 18000 – 30000 m³/h greičiu tiekia išcentrinė orapūtė 13, oro slėgis prieš šildytuvą 14 turi būti ne mažesnis nei 8 kPa. Šiltuoju metų laiku gali veikti abi orapūtės 3. Orapūčių gedimo atveju yra galimybė tiekti orą iš 13 veikiančio ventiliatoriaus ortakio arba veikiant abiem orapūtėms, dalį oro tiekti į 10 ventiliatoriaus ortakį.

Iš vamzdinės 6 išgarinimo aparato dalies lydalas patenka ant lėkščių, kur jo koncentracija padidėja iki 99,7 %. Iš išgarinimo aparato apatinės dalies amonio nitrato lydalas patenka į hidroužtvarą 8, į kurią priklausomai nuo lydalo pH (kuris turi būti ≥ 5 pH), įdozuojamas 0 – 40 m³/h amoniako srautas. Amonizuotas amonio nitrato lydalas iš hidroužtvaros tiekiamas į filtrus 9. Amonio nitrato lydalas iš hidroužtvaros 8 praeina filtrus 9, kuriuose išvalomos mechaninės priemaišos ir toliau savitaka patenka į žiedinį lydalo kolektorių, kuriame lydalas tolygiai pasiskirsto į granulatorius 15. Užsikimšus granulatoriams, jie praplaunami, pagarinami.

Didelės koncentracijos amonio salietros lydalas yra granuliuojamas 12 m skersmens granuliacijos bokšte. Vidinė granuliacijos bokšto dalis yra išklota rūgščiai atspariomis plytomis, lubos - nerūdijančio plieno lakštais. lubose yra ortakis, kuriuo oras iš granuliacijos bokšto tiekiamas į

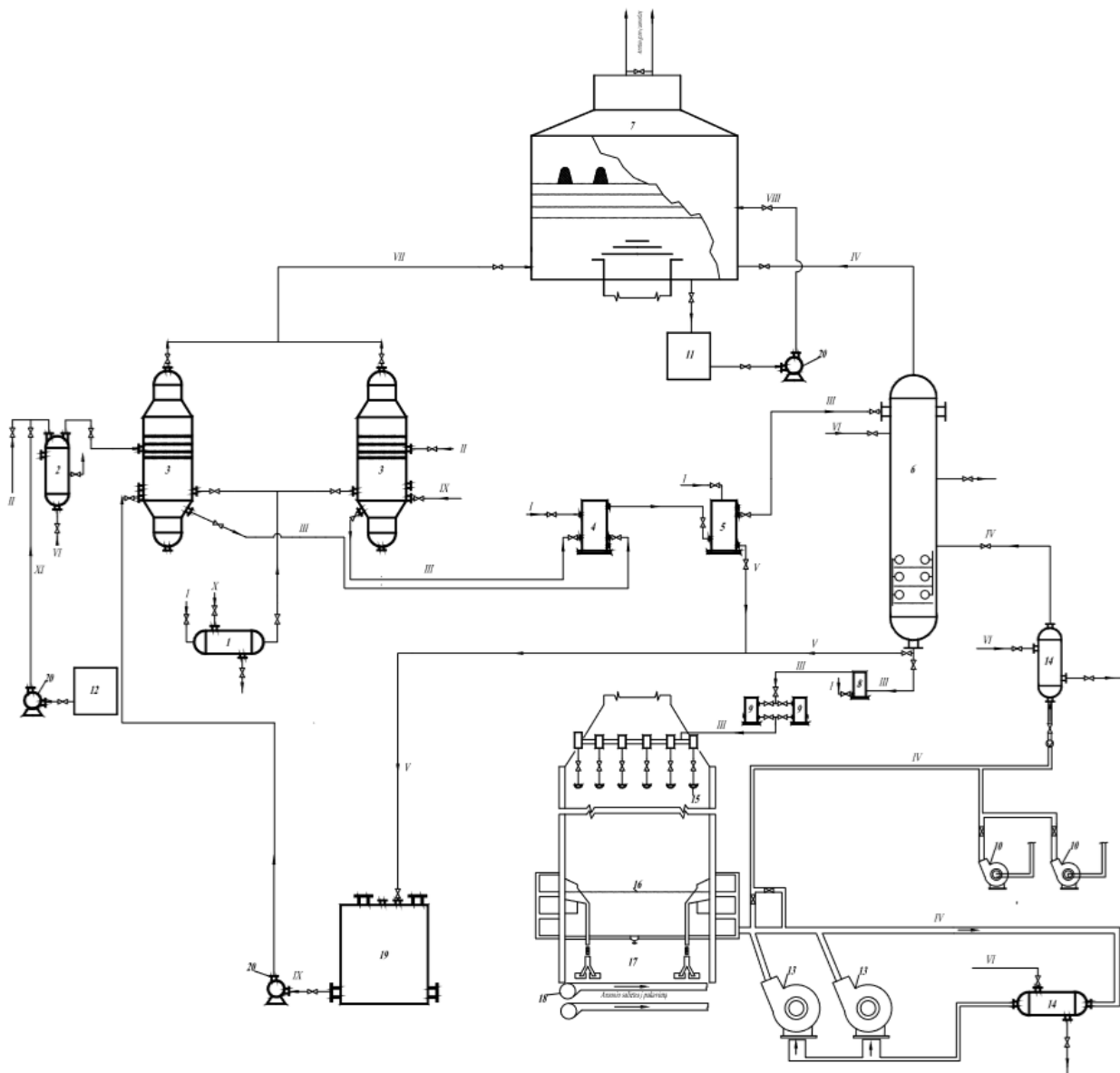
praplovimo skruberį 7. Granulių kritimo aukštis 30 m. Viršutinėje granuliacijos bokšto dalyje pastatyti šeši akustiniai granulatoriai.

Granuliatorių pagalba amonio salietros lydalas tolygiai išpurškiamas 10,6 m skersmeniu. Krintantys žemyn amonio nitrato lydalo lašeliai susiduria su priešpriešiniu oro srautu, kylančiu 1,8 m/s greičiu, atšąla ir kristalizuojasi pavirsdami į priles. Granuliatorių stovuose įrengti vibromonitoringo davikliai. Prieš patenkant į “pseudoverdantį” sluoksnį.. Galutinai granulės atšaldomos “pseudoverdančiame” sluoksnyje. “Pseudoverdantis” sluoksnis yra 10,6 m skersmens, 88 m² ploto perforuotas lakštas. Granulėms šaldyti ventiliatoriais 2 tiekama ~500000 m³/h oro iš apačios. Atšaldytas, ne didesnės kaip 50 °C temperatūros, amonio nitratas per iškrovimo įrenginį patenka į sijotuvus, o po to ant transporterių 18 ir yra transportuojama į fasavimą. Sijotuvai atsijuoja į gabaliukus sulipusį amonio nitrata.

Dulkėtas oras iš granuliacijos bokšto, antrinis garas iš neutralizatorių 3, garų - dujų mišinys iš išgarinimo aparato 6 patenka į praplovimo skruberį 7. Praplovimo skruberis yra 12 m skersmens ir 9 m aukščio aparatas, kuriame sumontuotos keturios lėkštės: į antrą lėkštę tiekiamas amonio nitrato tirpalas siurbliais laistymui, trečioje lėkštėje sumontuota 30 filtrų, skirtų amonio nitrato pusrslams sugaudyti, ketvirtos lėkštės paskirtis - atmušti skysčio lašelius, kurie praeina pro trečios lėkštės ir filtrų nesandarumus. Skruberio laistymui naudojamas 20 % koncentracijos amonio nitrato tirpalas, kurio rūgštingumas 10 – 20 g/l azoto rūgšties.

Amonio nitrato tirpalo $V = 270 \text{ m}^3$ saugykla 19, kurios paskirtis talpinti žemos koncentracijos ar nekondicinį amonio nitrato tirpalą arba lydalą iš neutralizatorių 3, pagalbinių neutralizatoriaus 5, hidroužtvaros 8. Sukauptas mažos koncentracijos amonio nitrato tirpalas siurbliu 20 grąžinamas į reaktorių 3 perdirbimui. Amonio nitrato cecho pagamintos produkcijos sandėlyje yra atliekamos šios technologinės operacijos :

- Amonio nitrato apipurškiamas praminu;
- Amonio nitrato smulkus fasavimas į maišus po 50 – 60 kg ir pakrovimas į geležinkelio riedmenis bei į autotransportą;
- Amonio nitrato stambus fasavimas į didmaišius po 500 – 1200 kg geležinkelio riedmenyse ir autotransporto priemonėse arba pakrovimas autokrautuvu iš sandėlio;
- Nefasuoto amonio nitrato pakrovimas į autotransportą, hoperius, mineralovežius, konteinerius, didžiuosius konteinerius;
- Taros (maišų ir didmaišių) markiravimas, ant jos užrašant: pagaminimo datą, partijos numerį, galiojimo datą.



4.1 pav. Amonio nitrato AS – 67A technologinė schema.

- 1 – amoniako šildytuvas; 2 – azoto rūgšties šildytuvas; 3 – ITN neutralizatorius; 4 – antrinis neutralizatorius;
 5 – pagalbinis neutralizatorius; 6 – išgarinimo aparatas; 7 – skruberis; 8 – hidroužvara; 9 – filtras; 10 – orapūtė;
 11 – amonio nitrato tirpalo talpykla; 12 – magnesito tirpalo talpa; 13 – išcentrinis ventiliatorius;
 14 – oro šildytuvas; 15 – granulatorius; 16 – “verdantis sluoksniš”; 17 – aušinimo aparatas;
 18 – juostinis transporteris; 19 – praskiesto amonio nitrato tirpalo talpykla; 20 – išcentrinis siurblys;
 I – amoniakas; II – azoto rūgštis; III – amonio nitratas; IV – oras; V – amonio nitrato drenažai iš separatorių;
 VI – vandens garai; VII – antriniai vandens garai; VIII – 20% amonio nitratas; IX – amonio nitratas iš talpyklos;
 X – kondensatas; XI - magnesitas

Medžiagų balansas neutralizacijai

Pradiniai duomenys:

Našumas: 70000 kg/h NH_4NO_3

Nuostoliai: 0,5% HNO_3 , 0,5% NH_3

Magnezitas: 140 kg/h MgNO_3 , 163 kg/h HNO_3 , 888 kg/h H_2O

Antrinio garo kondensatas: 284 kg/h

Amonio nitratas (25% NH_4NO_3), laistymui: 2600 kg/h

$M(\text{NH}_3) = 17$ g/mol, $M(\text{HNO}_3) = 63$ g/mol, $M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80$ g/mol

Įnešamo srauto skaičiavimas:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{M(\text{NH}_3) \cdot 70000}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = 14875 \text{ kg/h}$$

Nuostoliai:

$$m(\text{NH}_3) = 14875 \cdot \frac{100\%}{99,5\%} = 14949 \text{ kg/h}$$

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{M(\text{HNO}_3) \cdot 70000}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = 55125 \text{ kg/h}$$

HNO_3 ateinantis su magnezitu ir nuostoliai:

$$m(\text{HNO}_3) = (55125 - 163) \cdot \frac{100\%}{99,5\%} = 55238 \text{ kg/h}$$

Įvertinus, kad azoto rūgštis yra 58% koncentracijos:

$$m(\text{HNO}_3) = 55238 \cdot \frac{100\%}{58\%} = 95238 \text{ kg/h}$$

Vanduo ateinantis su rūgštimi: $95238 - 55238 = 40000$ kg/h

Išnešamo srauto skaičiavimas:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ laistomas lekštėm: } m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2600 \cdot \frac{25\%}{100\%} = 650 \text{ kg/h}$$

Iš jo vandens: $2600 - 650 = 1950$ kg/h

88% NH_4NO_3 tirpalas su MgNO_3 :

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = (70000 + 650 + 140) \cdot \frac{99,8\%}{88\%} = 80284 \text{ kg/h}$$

Įvertinus vandens įtaką magnezite:

$$80284 - 70000 - 140 = 9494 \text{ kg/h}$$

Išviso vandens:

$$m(H_2O) = 284 + 888 + 40000 + 1950 - 9494 = 33628 \text{ kg/h}$$

Nuostoliai:

$$NH_{3nuost} = 14949 - 14875 = 74 \text{ kg/h}$$

$$HNO_{3nuost} = 55125 - 55125 \cdot \frac{100\%}{99,5\%} = 277 \text{ kg/h}$$

Lentelė 4.1. Medžiagų balansas.

Įnešamas srautas			Išnešamas srautas		
Eil.Nr	Medžiagos pavadinimas	Kiekis, kg/h	Eil.Nr	Medžiagos pavadinimas	Kiekis, kg/h
1.	Dujinis amoniakas (100% NH ₃)	14949	1.	Amonio nitrato tirpalas (88% NH ₄ NO ₃), kuriame NH ₄ NO ₃ H ₂ O MgNO ₃	80284 70650 9494 140
2.	Azoto rūgštis (100% HNO ₃)	55238	2.	Antrinis garas	33628
3.	Vanduo ateinantis su azoto rūgštimi	40000	3.	Nuostoliai NH ₃	74
4.	Amonio nitrato tirpalas skirtas laistyti (25% NH ₄ NO ₃)	2600	4.	Nuostoliai HNO ₃	277
5.	Antrinio garo kondensatas	284			
6.	Magnezitas, kuriame MgNO ₃ HNO ₃ H ₂ O	140 163 888			
Suma:		114262	Suma:		114263

4.2. Tyrimo rezultatų panaudojimo galimybės ir technologiniai sprendimai

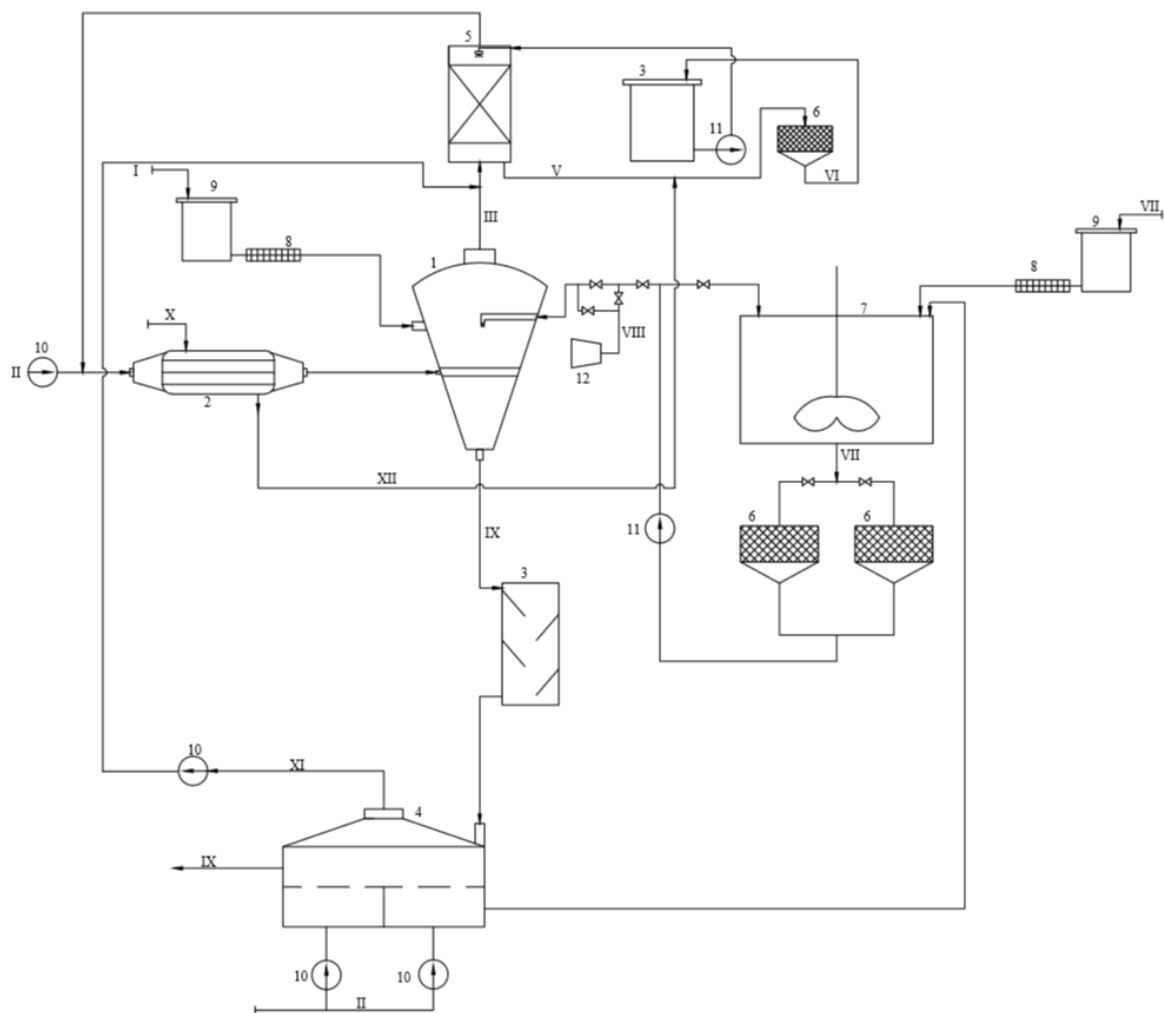
Lietuvoje gaminama didelio tankio amonio salietra. Nei viena įmonė negamina porėto amonio nitrato. AB "Achema" salietra yra gaminama tręšimo tikslams. Galimi technologiniai sprendimai esamai gamybai:

1. Į granuliacijos bokštą įdiegti papildomą aušinimo bei džiovavimo įrangą. Pakeisti proceso parametrus: granuliuojamos salietros koncentraciją, dujų srautą bei temperatūrą. Tačiau tokie technologiniai sprendimai nepertraukiamai gamybai yra labai sudėtingi, kurie

sutrikdytų technologinį procesą. Norint pereiti iš vieno technologinio režimo į kitą būtų dideli energetiniai nuostoliai, todėl ši technologija per daug sudėtinga ir reikalaujanti labai gerai optimizuoto perėjimo.

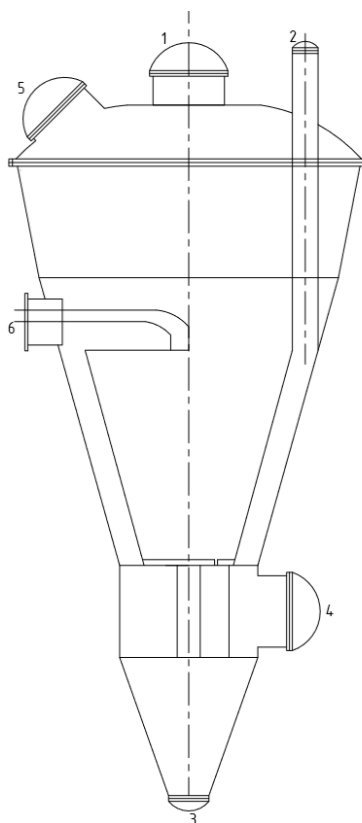
2. Gamyboje įdiegti papildomą liniją, kuri dalį amonio salietros lydalo tiekėtų ne į granuliacijos bokštą, o į nedidelę gamybos liniją skirtą gaminti porėtą amonio salietrą. Joje būtų įdiegtas specialios paskirties granulatorius. Šis sprendimas gana efektyvus, tačiau jo pasitvirtinimui turėtų būti dedesnė pirkėjų paklausa nei konvertuojant jau granuliuotą produktą. Technologinė papildomos linijos schema su specialios paskirties granulatoriumi pateikta 3.2 paveiksle, 3.3 paveiksle.

Ne didesnės nei 98 % amonio nitrato lydalas iš talpyklos 9 dozatoriumi tiekiamas į sumaišymo įrenginį 7. Iš sumaišymo įrenginio pro filtrus 6 įpurškiamas į viršutinę sukūrinio granulatoriaus dalį. Oras pašildomas pašildytuve 2 iki ne mažesnės negu 95 °C temperatūros ir tiekiamas į apatinę granulatoriaus dalį. Drėkinantis vanduo iš talpyklos pro dozatorių įpurškiamas priešpriešiniu srautu. Drėgmės kiekis kontroliuojamas ne mažesnis nei 2 %. Sukūriniam granulatoriuje krentantys amonio nitrato lašai sąveikauja su priešpriešiniu oro srautu. Ši granulatoriaus konstrukcija leidžia sukurti sukūrinio tipo šilumos mainus tarp oro ir amonio nitrato. Jo našumas 1 – 2 tonos per valandą. Sąveikos trukmė nuo 2 iki 3 minučių. Susidarę porėtos struktūros porėtos amonio nitrato granulės krenta į apatinę granulatoriaus dalį iš kurios patenka į lėkštinį džiovintuvą 3. Iš džiovintuvo granulės atvėsinaimos oriniame aušintuve 4 ir tiekiamos į fasavimą. Gamybos metu susidariusios užterštos dujos išvalomos absorberijoje 5 vandens kondensatu. Išvalytas oras grąžinamas į pašildytuvą 2. [15].



4.2 pav. Technolinė porėtos amonio salieros gamybos schema [15]

1 – granulatorius; 2 – oro pašildytuvas; 3 – gravitacinis lėkštinis džiovintuvas; 4 – orinis džiovintuvas; 5 – absorberis; 6 – filtrai; 7 – sumaišytuvas; 8 – dozatoriai; 9 – talpyklos; 10 – dujųpūtės; 11 – siurbliai; 12 – kompresorius; I – drėkinantis agentas; II – oras; III – užterštas oras; IV – išvalytas oras; V – užterštas vanduo; VI – išvalytas vanduo; VII – amonio nitratas; VIII – oras įpurškimui; IX – produktas; X – vandens garai; XI – užterštos dujos; XII - kondensatas



4.3 pav. Sukūrinis granuliatorius [15].

1 – išėjimas dujų; 2 – įėjimas maitinančio agento; 3 – išėjimas granuluoto produkto; 4 – įėjimas aušinančio oro; 5 – apžiūrėjimo liukas; 6 – įėjimas lydalo

3. Vienas iš technologinių sprendimų, kuris būtų naudingas mažesnio poreikio porėtos amonio salietros gamybai yra konversijos agregato įdiegimas. Kadangi Lietuvoje gaminama amonio salietra turi stabilizuojančio priedo magnesito, šis procesas turėtų būti pritaikytas aparate skirtam konvertuoti amonio salietrą turinčią neorganinių priedų. Šis sprendimas tiktų nedidelio poreikio porėtos amonio nitrato gamybai, todėl galėtų būti įdiegtas ir kitose įmonėse, kurios turi poreikį tokiam produktui ir toliau jį naudotų technologiniame procese.

Pagal eksperimento duomenis projektuojamas konversijos įrengimas. Projektavimui paramerai pasirenkami pagal aplinkos temperatūrą, 20 °C. Kiti pradiniai duomenys pasirenkami iš gautų eksperimento rezultatų.

Pradiniai duomenys:

Oro tūrinis debitas 1g amonio nitrato $V_{oro} = 0,9l / min$

Santykinė oro drėgmė duotoje temperatūroje ($\varphi = 60 \%$) $m_g = 10,4g / m^3 oro$

Absoliutinė drėgmė duotoje temperatūroje ($\varphi = 100 \%$) $m_{abs} = 17,3g / m^3 oro$

Oro tankis $\rho = 1,29 \text{ kg} / \text{m}^3$

Oro, 3,5 atm 160 °C vandens garų ir vandens specifinės šilumos $C_{p(\text{oro})} = 1,01 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$,
 $C_{p(\text{ganų})} = 1,87 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$, $C_{p(\text{vandens})} = 4,19 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$.

Kadangi, skaičiavimai atliekami esant 20 °C temperatūrai, o oro santykinė ir absoliutinė drėgmė keičiasi, keičiantis temperatūrai. Todėl pasikeitus temperatūrai, skaičiavimai atliekami sekančiais tik su kitomis santykinės ir absoliutinės drėgmės vertėmis. Santykinės bei absoliutinės drėgmės vertės pateikiamos 3.10 lentelėje.

Lentelė 4.2. Oro santykinės drėgmės vertės esant skirtingoms temperatūroms.

Santykinė drėgmė, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Temperatūra, °C	Absoliutinė drėgmė, g/m ³									
30	3	6,1	9,1	12,1	15,2	18,2	21,3	24,3	27,3	30,4
25	2,3	4,6	6,9	9,2	11,5	13,8	16,1	18,4	20,7	23
20	1,7	3,5	5,2	6,9	8,7	10,4	12,1	13,8	15,6	17,3
15	1,3	2,6	3,9	5,1	6,4	7,7	9	10,3	11,5	12,8
10	0,9	1,9	2,8	3,8	4,7	5,6	6,6	7,5	8,5	9,4

1. Parametrai perskaičiuojami 100 kg amonio nitratai į masės vienetus:

$$G_{oro} = V_{oro} \cdot \rho_{oro} \cdot 100000, \text{ kg/min};$$

čia: G_{oro} – oro masės debitas, kg/min; V_{oro} – oro tūrinis debitas, m³/min;

$$G_{oro} = 0,0009 \cdot 1,29 \cdot 100000 = 116,1 \text{ kg} / \text{min}$$

2. Apskaičiuojama reikalinga garų masė ore, dėl galimos garų kondensacijos bei rūko susidarymo tikimybės, garų kiekis ore priimamas 10 % mažesnis, nei absoliutinė drėgmė:

$$G_{ganų} = 17,3 \cdot 0,9 - 10,4 = 5,17 \text{ g} / \text{m}^3 = \frac{5,17 \cdot 1,29 \cdot 116,1}{1000} = 0,8 \text{ kg} / \text{min}$$

3. Užrašoma šilumos balanso lygtis mišiniui:

$$t_{oro} \cdot G_{oro} \cdot C_{p(\text{oro})} + t_{ganų} \cdot G_{ganų} \cdot C_{p(\text{ganų})} = t_m \cdot G_m \cdot C_{p(m)}$$

$$G_m = G_{oro} + G_{ganų} = 116,1 + 0,8 = 116,8 \text{ kg} / \text{min}$$

4. Skaičiuojama mišinio temperatūra:

$$293 \cdot 116,1 \cdot 1,01 + 433 \cdot 0,8 \cdot 1,87 = t_m \cdot 117,39 \cdot \left(\frac{1,01 \cdot 116,1 + 1,87 \cdot 0,77}{116,8} \right)$$

$$t_m \approx 297K$$

Pagal eksperimento rezultatus konversijai reikalinga 55 °C (328 K) temperatūra. Todėl projektuojamas šilumokaitis. Šildoma 160 °C 3,5 atm vandens garais. Oras šildomas nuo 24 iki 55 °C temperatūros. Garai atvėsta nuo 160 iki 80 °C temperatūros. Gerai kondensuojasi esant 100 °C, o toliau šildoma susidariusiu kondensatu iki 80 °C.

5. Reikalingas šilumos srautas oro ir vandens garų mišiniui sušildyti (įvertinamas ir vandens garų kiekis ore):

$$Q_m = G_{oro} \cdot C_{p(oro)} \cdot \Delta T_{oro} + G_{ganų} \cdot C_{p(ganų)} \cdot \Delta T_{ganų} + Q_n$$

Apskaičiuojamas bendras garų kiekis ore (kurį sudaro su oro įnešama drėgmė ir įnešamų garų suma):

$$G_{ganų} = \frac{17,3 \cdot 0,9 \cdot 116,8}{1000} = 1,8kg / min$$

$$Q_m = 115 \cdot 1,01 \cdot 31 + 1,8 \cdot 1,87 \cdot 31 = 3740kJ / min$$

Nuostoliai sudaro 5 %:

$$Q_n = 3740 \cdot 1,05 = 3927 \text{ kJ/min}$$

6. Užrašoma šilumos balanso lygtis garams (kondensacijos šiluma 2260 kJ/kg):

$$Q_g = G_g \cdot C_{p(g)} \cdot \Delta T_g + G_g \cdot H_{kondensacijos} + G_{vandens} \cdot \Delta T_{vandens} \cdot C_{p(vandens)}$$

$$Q_g = G_g \cdot 1,87 \cdot 60 + G_g \cdot 2260 + G_g \cdot 4,19 \cdot 20 = 2455G_g$$

7. Pagal šilumų balanso lygtį garų atiduota šiluma yra lygi oro šildymui reikalingai šilumai:

$$Q_g = Q_{oro}$$

$$2455G_g = 3927$$

$$G_g = 1,6kg / min$$

Orui sušildyti bus reikalingi 1,6 kilogramai per minutę 160 °C vandens garų. Kadangi 100 kg amonio nitrato pervesti į porėtą reakcija trunka 4 minutes, visos energijos vertės perskaičiuojamos 4 minutėms bei į standartinius vienetus (kilovatus).

Šilumų balansas pateikiamas 3.11 lentelėje.

Lentelė 4.3. Šilumų balanso lentelė.

Įnešamas srautas, kJ/min	Išnešamas srautas, kJ/min
$Q_{oro} = 3602,5$	$Q_g = 179,5$
$Q_g = 135,1$	$Q_{kondensacijos} = 3616$
$Q_n = 189,4$	$Q_{vandens} = 134,1$
Suma: 3927	Suma: 3929

8. Perskaičiuojamas reikalingas energijos kiekis kilovatais:

$$Q_{oro} = \frac{3929}{60} \cdot 4 = 65 kW$$

9. Kadangi vandens garų reikia ne tik šilumokaičiui, bet ir drėgmei ore, skaičiuojamos bendros energijos sąnaudos vandens garams išgauti:

$$Q_{g(bendras)} = Q_{šildymui} + Q_{dregmei}$$

$$Q_{g(bendras)} = 65 + 36 = 101 kW$$

10. Drėgmei sudaryti naudojami 160 °C 3,5 atm vandens garai, kurių masės debitas yra 1,29 kg/min. Vanduo šildomas nuo 20 °C iki 160 °C, o esant 100 °C virsta garais. Užrašoma šilumų balanso lygtis garams gauti:

$$Q_{dregmei} = G_g \cdot C_{p(g)} \cdot \Delta T_g + G_g \cdot H_{kondensacijos} + G_{vandens} \cdot \Delta T_{vandens} \cdot C_{p(vandens)}$$

$$Q_{dregmei} = 0,8 \cdot 1,87 \cdot 60 + 0,8 \cdot 2260 + 0,8 \cdot 4,19 \cdot 80 = 2166 kJ / min$$

$$Q_g = \frac{2166}{60} = 36 kW$$

Įrengimo galingumas reikalingas vandens garams išgauti yra 101 kW.

11. Garams išgauti planuojama deginti gamtines dujas. Gamtinių dujų energetinė vertė yra 35,7 MJ/m³. Skaičiuojamas reikalingas gamtinių dujų kiekis konvertuoti 100 kg amonio nitrato:

$$V_{Dujų} = \frac{3929 + 2166}{35,7 \cdot 10^3} = 0,17 m^3 / \text{min gamtinių dujų}$$

Elektriniai įrengimai yra paprastesnio aptarnavimo, tačiau dujomis išgauti garus yra pigiau, todėl garams išgauti pasirenkami dujomis šildomi įrengimai.

12. Skaičiuojamas šilumokaičio paviršiaus plotas (koeficientas K dujų – dujų srautui parenkamas $40 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) [19]:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta T_{vid}}, \text{ m}^2$$

čia: F – šilumokaitos paviršiaus plotas, m^2 ; Q – reikalingas šilumos srautas, W ; K – šilumos perdavimo koeficientas, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$; ΔT_{vid} – vidutinis temperatūrų skirtumas, $^{\circ}\text{C}$

Šilumos srautas perskaičiuojamas į vatus:

$$Q = 3929 \cdot \frac{1000}{60} = 65483 \text{ W}$$

$$F = \frac{65483}{40 \cdot 80} = 20,4 \text{ m}^2$$

13. Skaičiuojamas vidutinis temperatūrų skirtumas [19]:

$$\Delta T_{vid} = \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)}$$

$$\Delta T_{vid} = \frac{378 - 330}{\ln\left(\frac{378}{330}\right)} = 353 \text{ K}$$

$$\Delta T_{vid} = 400 - 273 = 127 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Minimalus ir maksimalus temperatūrų skirtumas:

$$T_1 = 160 - 55 + 273 = 378K$$

$$T_2 = 80 - 23 + 273 = 330K$$

Reikalingas šilumokaičio paviršiaus plotas yra 20,4 m².

Šilumokaičiui parenkamas standartinis $n = 150$ vamzdelių, kurių vidinis skersmuo $d = 20 \times 2$ mm.

14. Apskaičiuojamas reikalingas vamzdelių ilgis [19]:

$$L = F / (n \cdot \pi \cdot d), \text{ m}$$

čia: n – vamzdelių skaičius; d – vidinis vamzdelio skersmuo, m

$$L = 20,4 / (150 \cdot 3,14 \cdot 0,02) = 2,16m$$

Parenkami standartiniai 2 m ilgio vamzdžiai.

Skaičiuojami pagrindinio konversijos aparato matmenys. Norint gauti gerą srautų dinamiką, granulių supilimo aukštis turi būti didesnis negu 10 cm. Vidutinis granulių skersmuo yra 0,00238 m.

15. Skaičiuojamas vienos granulės tūris:

$$V_g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot d^3, \text{ m}^3$$

čia: d – granulės skersmuo, m;

$$V_g = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 0,00238^3 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$$

16. Skaičiuojama vidutinė granulės masė (amonio nitrato tankis 1725 kg/m³):

$$m = \rho \cdot V$$

$$m = 1725 \cdot 2 \cdot 10^{-8} = 3,45 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

17. Skaičiuojama vidutinis granulių skaičius 100 kg amonio nitrato:

$$n = \frac{100}{4,83 \cdot 10^{-5}} = 2898550 \text{ granulių}$$

18. Skaičiuojamas bendras granulių užimamas tūris (priimama, kad granulė užpildo visą plotą):

$$V_b = 2 \cdot 10^{-8} \cdot 2070393 = 0,058m^3$$

19. Skaičiuojamas cilindro formos reaktoriaus matmenys:

$$V_b = h \cdot \pi \cdot R^2, m^3$$

čia: h – supylimo aukštis, m; R – aparato spindulys, m;

$$0,058 = 0,1 \cdot 3,14 \cdot R^2$$

$$R = 0,43m$$

Pasirenkamas standartinis 1 metro pločio cilindrinis reaktorius.

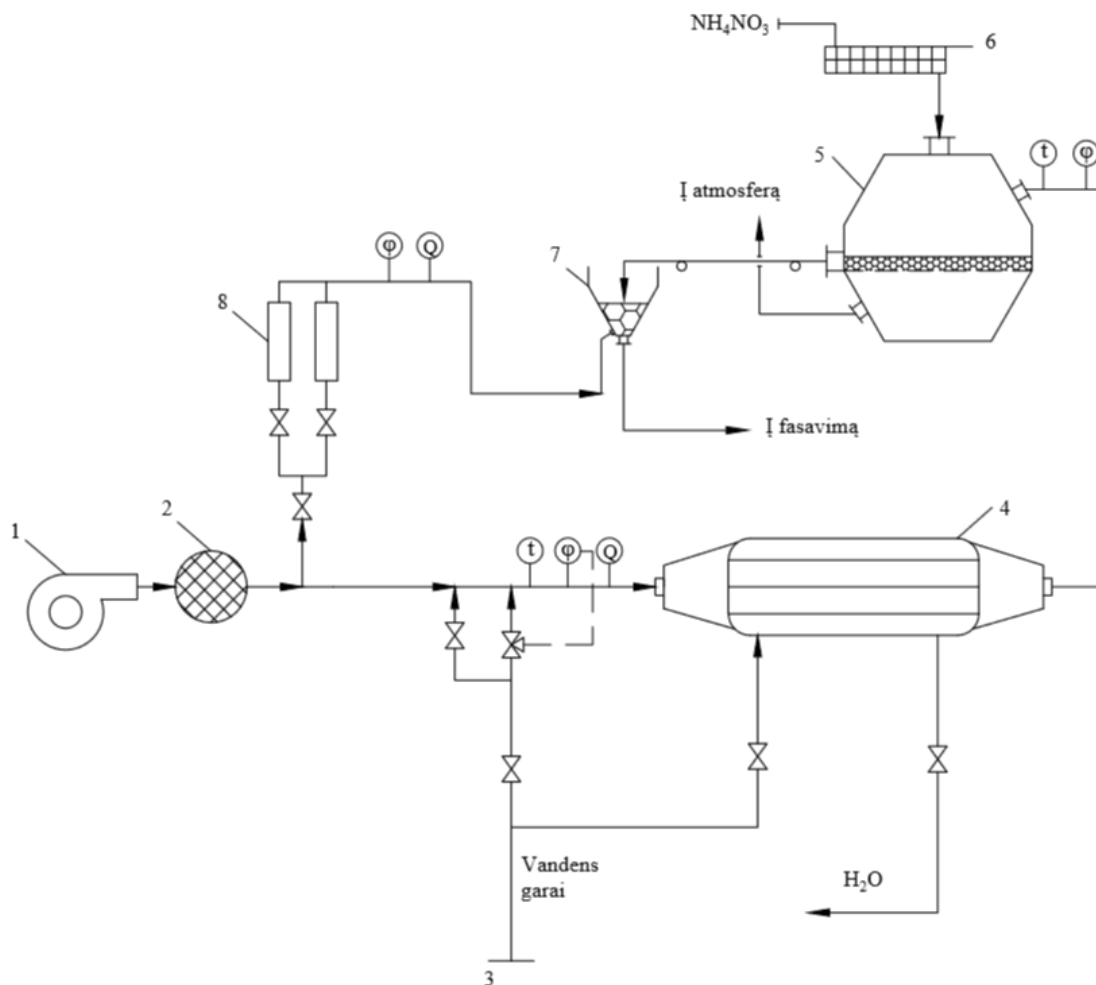
Kadangi granules negali idealiai užimti viso tūrio (jų užpildymo koeficientas yra 0,5), skaičiuojamas jų supylimo aukštis:

$$20. \frac{V_b}{0,5} = h \cdot \pi \cdot R^2$$

$$2 \cdot 0,058 = h \cdot 3,14 \cdot 0,5^2$$

$$h \approx 0,015m$$

5. REKOMENDACIJOS



5.1 pav. Amonio nitrato konversijos į porėtą struktūrą principinė schema.

1 – orapūtė; 2 – filtras; 3 – 3,5 atm 160 °C garo kolektorius; 4 – oro pašildytuvą; 5 – konversijos aparatas; 6 – dozatorius; 7 – konusinis aušintuvas; 8 – elektrinis oro džiovavimo blokas
Q – debito matavimo taškas; φ – drėgmės matavimo taškas; t – temperatūros matavimo taškas.

Orapūte 1 oras debitu 116,1 kg/min ir temperatūra 20 °C pro mechaninį filtrą 2 yra tiekiamas į oro pašildytuvą 4. Prieš pašildytuvą iš vandens garų kolektoriaus 3 yra įdozuojamas reikiamas kiekis 160 °C, 3.5 atm vandens garų sudaryti 95 % santykinę drėgmę ore. Drėgmės kiekį pagal aplinkos temperatūrą reguliuoja pneumatinis vožtuvas, kurio atsidarymas reguliuojamas drėgnomačiu. Oro pašildytuve oras sušildomas iki 55 °C. Šildymo agentas – 160 °C, 3.5 atm vandens garai. Atidavę savo energiją garai kondensuojasi, kondensatas taip pat atiduoda šilumos energiją ir atvėšęs iki 80 °C grįžta į kondensato kolektorių pakartotinai garo gamybai. Amonio nitratas per dozatorių 6 iš viršutinės cilindrinio aparato 5 dalies tiekiamas ant viduje esančio

perforuoto lakšto. Aparato skersmuo 1 metras, granulių supylimo aukštis 0,15 metro. Amonio nitrato išbuvimo laikas 4 minutės, našumas 25kg/min, temperatūra aparate 55 °C. Tinklelio akučių skersmuo 0,2 mm. Drėgnas 55 °C oras sąveikauja su įkrautu amonio nitratu, kuris dėl modifikacinio perėjimo ir drėgmės poveikio įgauna porėtą struktūrą. Amonio nitratas iš periodinio veikimo aparato 5 iškraunamas kas 4 minutes. Iš aparato 6 amonio nitratas transporteriu tiekiamas į konusinį aušintuvą. Priešpriešiniu oro srautas, kuris išdžiovinamas džiovinimo bloke 8, ataušina amonio nitrato granules iki ne didesnės negu 30 °C temperatūros ir tiekiamas į fasavimą. Technologijoje taršos šaltinių nėra, todėl oras išmetamas į atmosferą.

6. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Amonio nitratas

Ženklinimas pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.

Pavojau piktogramos:



Signalinis žodis: **Atsargiai**

Pavojingumo frazės:	H272	Gali padidinti gaisrą, oksidatorius
	H319	Sukelia smarkų akių dirginimą

Atsargumo frazės:

P210 “Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių, nerūkyti“;

P220 “Laikyti/sandėliuoti toliau nuo reduktorių, šarmų, rūgščių, sieros, chloridų, nitratų, permanganatų, metalų (vario, nikelio, kobalto, cinko)“;

P221 “Imtis visų atsargumo priemonių, kad nebūtų sumaišyta su degiomis medžiagomis rūgštimis, šarmais, siera, chloridais, nitratais permanganatais, metalų pudra bei medžiagomis, kurių sudėtyje yra metalų: vario, nikelio, kobalto, cinko);

P370+P378 “Gaisro atveju: gesinimui naudoti vandenį“;

P280 “Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių ir veido apsaugos priemones“

P305+P351+P338 “PATEKUS Į AKIS: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išsiimti kontaktinius lęšius.

Pirmos pagalbos priemonės:

Poveikis įkvėpus: jei nukentėjęs pajunta neigiamus simptomus (galvos svaigimą, mieguistumą), jį išvesti į gryną orą. Jei nekvėpuoja atlikti dirbtinį kvėpavimą. Jei jam sunku kvėpuoti, duoti pakvėpuotii deguonies.

Poveikis per sąlyti su oda: Plauti paveiktą odą nedideliu kiekiu vandens bei muilu.

Poveikis per sąlyti su akimis: Nedelsiant plauti akis dideliu kiekiu tekančio vandens.

Poveikis prarijus: Jei nukentėjusysis jaučiasi blogai, išplauti burną dideliu kiekiu vandens ir kreiptis į gydytoją. Duoti gerti daug vandens. Išvengti vėmimo [18].

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad granuliuoto amonio nitrato modifikacinis virsmas III - IV ivyksta esant 53,3 °C temperatūrai, o kalcio amonio esant 52,9 °C temperatūrai. Atvėsinus amonio nitratas grįžta į IV modifikaciją, o kalcio amonio nitratas negrįžta.
2. Didžiausias amonio nitrato modifikacinio virsmo greitis yra gaunamas esant 50 °C temperatūros izoterminiam išlaikymui. Per 4 minutes į III modifikaciją pereina apie 60 % amonio nitrato.
3. Ištirta, kad amonio nitrato granulės struktūros pasikeitimam didžiausią įtaką daro drėgmė. Apie 1 % drėgmės bei modifikacinis virsmas III - IV padidina amonio nitrato porėtumą. Amonio nitrato sorbcija dyzeliniu kuru padidėjo nuo 1,26 iki 4,83 %.
4. Porėtą struktūrą įgavęs amonio nitratas turi blogesnes mechanines savybes: sumažėja mechaninis stipris, granulės pradeda byrėti.
5. Pagal eksperimento duomenis, apskaičiuotas amonio nitrato konversijos gamybos sistema į porėtą struktūrą, energijos sąnaudos, bei pagrindinio įrengimo matmenys gaminant 100 kg porėto amonio nitrato.

NAUDOTOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2015-03]. Prieiga per internetą:
http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_nitrate
2. B. Lubys. Azoto trąšos: metodinė priemonė. Kaunas 1988, P.8-36.
3. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2015-04]. Prieiga per internetą: <http://www.fertilizer.org/Statistics>
4. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2015-04]. Prieiga per internetą: <http://www.ammoniumnitrate.org/>
5. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizers Development Center (IFDC). Fertilizer manual. 1979.
6. М.Е. Иванов, В.М. Олевский, Н.Н. Прояков, И.И. Стрижевский, М.Л. Ферд, Ю.В. Цеханская. Технология аммиачной селитры. Москва: Химия, 1978. P. 9-50.
7. Harri Kiskii. Properties of ammonium nitrate based fertilizers. Academic dissertation. Helsinki 2009. P. 6-210.
8. Alfredas Martynas Sviklas, Rasa Paleckienė, Rasa Šlinkštienė. Fosforo trąšos: vadovėlis. – Kaunas: Technologija, 2008.
9. Jimmie C. Oxley*, James L. Smith, Evan Rogers, Ming Yu. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers. Chemistry Department, University of Rhode Island, Kingston, RI 02881, USA, 2002. P. 21-43.
10. Europos komisija. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS REGLAMENTAS.
11. QUEENIE S. M. KWOK , PEETER KRUUS & DAVID E. G. JONES. Wettability of Ammonium Nitrate Prills. Journal of Energetic Materials, Canada, 2010.
12. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2016-04]. Prieiga per internetą: <http://www.apc.lt/1/produktai-ir-paslaugos/trasos-lauko-augalams/dvinares/kalcio-amonio-nitratas-kan-.htm>
13. EFMA European Fertilizer Manufacturers' Association. PRODUCTION OF AMMONIUM NITRATE AND CALCIUM AMMONIUM NITRATE. Belgium, 2000. P. 12-14.
14. Witold Pagowski. Manufacturing method for porous ammonium nitrate . USA. P. 1 – 15.
15. Artyukhov A.E., Sklabinskyi V.I. PRODUCTION OF GRANULES WITH SPECIAL PROPERTIES IN SMALLSIZED VORTEX DEVICES. Sumy State University. P. 1 – 8.
16. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2017-05]. Prieiga per internetą: <https://www.de2.lt/naudinga-informacija/lentel%C4%97s/1492-absoliuti-ir-santykin%C4%97-oro-dr%C4%97gm%C4%97-oro-temperat%C5%ABra-ir-rasos-ta%C5%A1kas>
17. Alfredas Martynas Sviklas, Rasa Paleckienė, Rasa Šlinkštienė. MINERALINIŲ TRĄŠŲ LABORATORINIAI DARBAI. Mokomoji knyga. Kaunas 2002, P. 92 – 93.

18. AB „Achema“ Saugos duomenų lapas [interaktyvus]. Jonalaukio kaimas, 20 p. [žiūrėta 2017 05 25]. Prieiga per internetą:

http://www.achema.lt/uploads/files/03_20/Aonio%20salietra%20SDL%20LT%202017.pdf

19. Alfredas Balandis, Benonas Leskauskas, Giedrius Vaickelionis, Zenonas Valančius. Chemijos inžinerija III knyga. Kaunas. Technologija, 2010, 180 p

GYVENIMO APRAŠYMAS

CURRICULUM VITAE

VARDAS, PAVARDĖ: Vilius Bočys
GIMIMO DATA: 1992-04-09
ŠEIMYBINĖ PADĖTIS: nevedęs
ADRESAS TEL.NR.: Kosmonautų 48-18, Jonava, Lietuva. +370 6 337 4414
EL. PAŠTAS: bocys.vilius@gmail.com

IŠSILAVINIMAS:

1992 – 2011 Jonavos Jeronimo Ralio vidurinė mokykla

2011 – 2015 Kauno Technologijos Universitetas, Cheminės technologijos
fakultetas, chemijos inžinerijos bakalauro studijos

2015 – dabar Kauno Technologijos Universitetas, Cheminės technologijos
fakultetas, chemijos inžinerijos magistro studijos