



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

Wydział Chemii

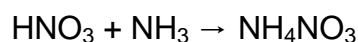
Zakład Chemii Nieorganicznej

Chemia nieorganiczna
Chemia sp. Chemia kryminalistyczna

PREPARATYKA I OCZYSZCZANIE
AZOTANU(V) AMONU



Azotan(V) amonu po raz pierwszy został otrzymany przez J.R. Glaubera w 1859 r. Na skalę przemysłową otrzymywany jest poprzez zobojętnienie kwasu azotowego(V) amoniakiem zgodnie z reakcją [1,2]:



Bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. Proces rozpuszczania jest endotermiczny (w 100 g H₂O rozpuszcza się 214 g NH₄NO₃). Fakt ten wykorzystywany jest do uzyskiwania mieszanek chłodzących. Mieszając saletrę amonową z lodem uzyskuje się temperatury bliskie -15 °C. Rozpuszczalnikami azotanu(V) amonu są alkohol etylowy, alkohol metylowy oraz stopione sole kwasu azotowego(V). Temperatura topnienia azotanu(V) amonu wynosi 169,6°C i w tej temperaturze następuje początek jej chemicznego rozkładu.

Azotan(V) amonu ma wiele zalet, ale i wad. Z zalet można wymienić bardzo niską cenę, małą wrażliwość na tarcie i uderzenia oraz dużą trwałość. Podstawową wadą azotanu(V) amonu jest jego higroskopijność [3,4].

Podstawowym zastosowaniem azotanu amonowego jest produkcja nawozów mineralnych. Wielkoprzemysłowa produkcja azotanu(V) amonu rozpoczęła się w czasie I wojny światowej [3,4]. Jako masowy produkt handlowy wytwarzany jest obecnie prawie wyłącznie w postaci granulowanej, przeważnie o średnicy od 1 do 5 mm, co nadaje cechy dobrej sypkości.

Obowiązująca ustawa nawozowa wyróżnia pięć grup nawozów stałych zawierających azotan amonu [5]. Są to:

- 1) azotan amonowy z wypełniaczem (dawniej zwany saletrzakiem),
- 2) siarczanoazotan amonu (saletrosiarczan amonu),
- 3) siarczanoazotan magnezu (saletrosiarczan amonowo-magnezowy),
- 4) nawóz azotowy z zawartością magnezu,
- 5) nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu (saletra amonowa nawozowa).

W Polsce produkowane są nawozy grup 1 i 5. Do pierwszej grupy nawozów saletrzanych zalicza się nawozy o całkowitej zawartości azotu amonowego i azotanowego 20-28 % przy czym udział każdej z dwóch wymienionych form azotu stanowi około 50 % azotu całkowitego. W charakterze wypełniacza mogą być użyte zmielony wapniak lub dolomit, siarczan(VI) wapnia, siarczan(VI) magnezu oraz kizeryt (MgSO₄·H₂O). Nazwa saletrzak może być użyta w przypadku, gdy minimalna zawartość węglanów w nawozie wynosi przynajmniej 20 %, a ich czystość wynosi co najmniej 90 %.

Na skalę wielkoprzemysłową produkowane są także nawozy płynne typu RSM (roztwory saletrzanomocznikowe). W Polsce wytwarzają je Zakłady Azotowe PUŁAWY S.A. i Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A., wykorzystując do tego celu stop azotanu(V) amonowego o stężeniu około 94% i roztwór mocznika o stężeniu około 75%. Nawozy te zawierają niewielki dodatek amoniaku. Zawartość biuretu w nawozie nie przekracza wartości dopuszczalnej, a stosowane inhibitory korozji są wystarczająco skuteczne. W Zakładach Azotowych Puławy S.A. w roku 1988 opracowano koncepcję technologiczną, a w roku 1990 zbudowano instalację do produkcji tych nawozów. Instalacja ta posiada wysoką zdolność produkcyjną i większość produkcji z tej instalacji jest kierowana na eksport ze względu na małe zapotrzebowanie odbiorców krajowych.

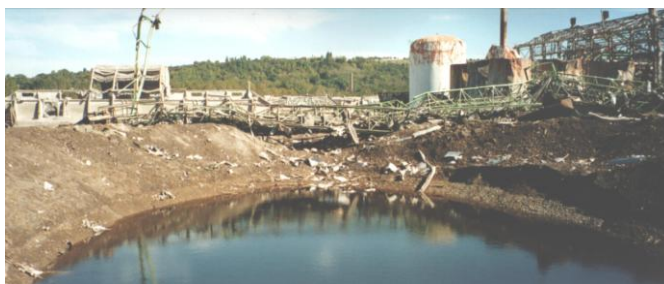
Przez szereg lat azotan(V) amonu w postaci czystej był uważany za związek niewybuchowy. Jednak biorąc po uwagę tragiczne wypadki m.in. w Krywaldzie na Górnym Śląsku (1921 r.), Oppau, Niemcy (1921 r.), Texas City, USA (1947 r.), Port Neal, USA (1994 r.), Tuluzie, Francja (2001 r.), czy Ryongchon, Południowa Korea (2004 r.) zagrożenie przypadkowym wybuchem lub pożarem azotanem(V) amonu podczas produkcji, przechowywania, transportu oraz stosowania jest ciągle realnym problemem.



TEXAS CITY, USA 1947 r.

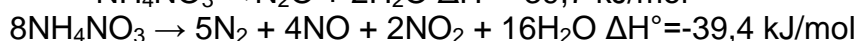
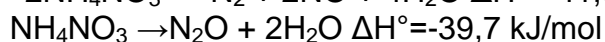
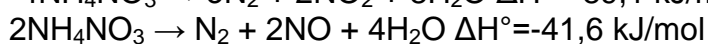
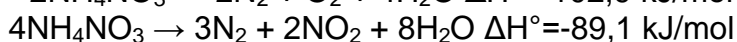
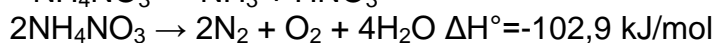
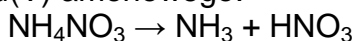


TERRA INDUSTRIES, Port Neal, USA 1994 r.



GRANDE PAROISSE, Tuluzja, Francja 2001 r.

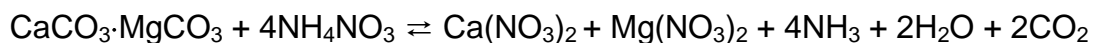
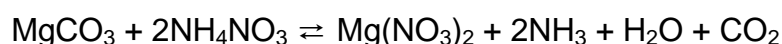
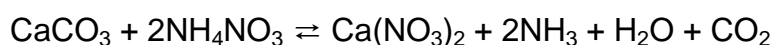
Podczas wytwarzania nawozów zawierających azotan(V) amonu zachodzi częściowy rozkład azotanu(V) amonowego:





Z danych termodynamicznych wynika, że tylko pierwsza z w/w reakcji rozkładu jest endotermiczna. Pozostałe są egzotermiczne, co stwarza niebezpieczeństwo wybuchu podczas wytwarzania i przechowywania nawozów zawierających NH_4NO_3 wskutek nagrzewania się całej masy nawozu i przyspieszenia rozkładu. Jego przebieg jest przyczyną strat produkcyjnych, a także powoduje zagrożenie bezpieczeństwa procesu wytwarzania nawozów. Rozkład azotan(V) amonowego może także przebiegać podczas przechowywania nawozów i wówczas może być przyczyną wybuchu lub pożaru całej masy przechowywanego nawozu [6].

Szybkość i kierunek rozkładu NH_4NO_3 zależy od temperatury, warunków wymiany masy i ciepła z otoczeniem oraz od obecności innych substancji niż NH_4NO_3 w układzie. Substancjami, które najsilniej przyspieszają rozkład NH_4NO_3 są chlorki i kwas azotowy(V), a spowalniają rozkład takie substancje jak węglany wapnia i magnezu oraz amoniak i mocznik. Reagują one według równań:



Wydzielający się amoniak hamuje egzotermiczny rozkład NH_4NO_3 . Jony siarczanowe(VI) także powodują niewielkie obniżenie szybkości rozkładu NH_4NO_3 .

Zagrożenie pożarowe stwarzane przez nawozy mineralne wiąże się z ich właściwościami rozkładowymi (reakcje egzotermiczne), utleniającymi i podtrzymującymi palenie oraz zdolnością do reagowania chemicznego z innymi substancjami. Szybkość reakcji chemicznego rozkładu saletry amonowej jest proporcjonalna do kwadratu temperatury, do której jest ogrzewana.

W zakresie 185-200° C rozkład chemiczny przebiega łagodnie. Szybkość rozkładu wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze od 280° C do około 400° C reakcja jest znacznie szybsza i towarzyszą jej słabe wybuchy, zaś w temperaturze wyższej niż 400° C rozkładowi chemicznemu towarzyszy silny wybuch – azotan(V) amonu rozkłada się wyłącznie na substancje gazowe – ditlenek azotu, tlenek azotu, podtlenek azotu i wodę w postaci pary, której ciśnienie pod wpływem ciepła reakcji gwałtownie się zwiększa [7].

Czas trwania wzrostu temperatury i ciśnienia gazów powstałych w wyniku rozkładu zależy od domieszek, sposobu zanieczyszczenia, temperatury otoczenia, wilgotności itp. Np. saletra amonowa pozostająca w bezpośrednim kontakcie z kawałkiem litego drewna może ulec samozapaleniu po czasie dłuższym niż np. zanieczyszczona pyłem węglowym. Decyduje tu powierzchnia styku dwóch reagujących substancji, która wpływa na szybkość rozkładu azotan(V) amonu [8].

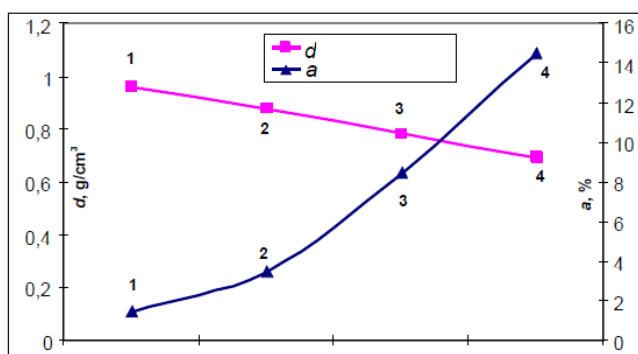
Oprócz zastosowania azotan(V) amonu jako nawozu mineralnego ważną gałęzią jego zastosowań jest produkcja górniczych materiałów wybuchowych. Azotan(V) amonu jest najtrudniej detonującym materiałem wybuchowym kruszącym.

Warto wspomnieć, że jako podstawowy składnik górniczych materiałów wybuchowych na szeroką skalę saletra amonowa została zastosowana w składzie nitramonu. O składzie produktów wybuchu, materiału wybuchowego decydują różnorodne czynniki, między innymi jego komponenty, bilans tlenowy, sposób inicjowania i typ inicjatora itp. W przypadku emulsyjnych materiałów wybuchowych wchodząca w ich skład saletra amonowa porowata pozwala na uzyskiwanie mieszanin wybuchowych o dużych parametrach detonacyjnych i optymalnych

własnościach użytkowych. Stąd decydującym parametrem o jakości tych materiałów jest m.in. porowatość (Tabela 1) [9, 10].

Tabela 1. Parametry saletry amonowej pod kątem jej zastosowania w produkcji materiałów wybuchowych [10].

Typ saletry amonowej	Wilgoć %	Absorpcja oleju jadalnego %	Gęstość nasypowa g/cm ³	Porowatość całkowita %
Nawozowa mielona	0,01	3,5	0,881	-
Nawozowa granulowana	0,01	1,5	0,964	55,12
Porowata „Standard”	0,01	8,5	0,783	54,32
Porowata „Extra”	0,01	14,5	0,694	60,23



Rys.1. Sorpcja oleju jadalnego przez saletrę „Extra” [10].

Jak wynika z analizy SEM siatka kapilarnych spękań porowatych granul połączonych z ich zewnętrzną powierzchnią jest przyczyną zdolności saletry do wchłaniania i trwałego utrzymywania oleju. Taki stabilny układ decyduje o zdolności do detonacji i parametrach detonacyjnych tych mieszanin.

Zmielona nawozowa saletra amonowa ma rozwiniętą powierzchnię właściwą, determinującą jej większą zdolność adsorpcji niż przed jej rozdrobieniem. Z uwagi na odmienną mikromorfologię kryształów saletry (brak porów) olej adsorbuje się na ich powierzchni, co jest przyczyną pełniejszego przebiegu reakcji utleniania paliwa organicznego w strefie reakcji chemicznej fali detonacyjnej. Rozwinięcie powierzchni właściwej saletry amonowej jest jednocześnie rozwinięciem obszaru potencjalnej reakcji chemicznej między produktami egzotermicznego rozkładu saletry, tj. azotanu(V) amonu a produktami endotermicznej pirolizy oleju.

W pierwszej fazie wybuchowych reakcji następuje rozkład azotanu(V) amonu i wydzielająca się podczas tego procesu energia powoduje pirolizę składnika palnego, po czym następuje proces wnikania produktów w strefę reakcji chemicznej i ich współreagowanie w fazie gazowej. Im bardziej jest rozwinięta powierzchnia granulek tym bardziej jest intensywna reakcja chemiczna, a w produktach detonacji jest mniej toksycznych tlenków.

Literatura:

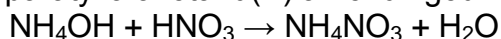
- [1] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa 2012.
- [2] W. Trzebiatowski, Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1988.
- [3] B. Zygmunt, D. Buczkowski, Saletra amonowa jako czynnik zagrożenia bezpieczeństwa przemysłowego i publicznego, Wiadomości Chemiczne, 60 (2006) 365-378.

- [4] B. Zygmunt, Nowoczesne materiały wybuchowe – trzecia generacja, Wiadomości Chemiczne, 61 (2007) 913-935.
- [5] A. Biskupski, P. Malinowski, Asortyment nawozów mineralnych wytwarzanych przez krajowe wytwórnie, Chemik 56 (2003) 368-377.
- [6] A. Biskupski, M. Turek, Badania podatności azotanu amonu na rozkład termiczny i wybuchy, Chemik 56 (2003) 358-368.
- [7] R. Świtalski, F. Prokuski, T. Kozioł, A. Biskupski, P. Falewicz, Wpływ tytanu i wybranych jego związków chemicznych na rozkład azotanu amonowego w warunkach wytwarzania saletry amonowej, Chemik 4 (1998) 94-96.
- [8] T. Sawicki, Tajemnicze pożary, Przegląd Pożarniczy, 2 (2012) 14-17
- [9] A. Maranda, S. Cudziło, J. Nowaczewski, A. Papliński, Podstawy chemii materiałów wybuchowych, WAT Warszawa 1997, s.11-35.
- [10] A. Maranda, Analiza parametrów detonacyjnych i procesu detonacji górniczych materiałów wybuchowych, Cz. I: Azotan amonu. Górnictwo Odkrywkowe, 42 (2000) 105-114.

Ćwiczenie 1:

Preparatyka azotanu(V) amonu

Celem ćwiczenia jest preparatyka azotanu(V) amonu zgodnie z reakcją:



Odczynniki:

25% roztwór kwasu azotowego(V)

10% roztwór amoniaku

Sprzęt:

zlewka o pojemności 600 cm³

kolba próżniowa

mały lejek Büchnera

lejek szklany

biuła do sączenia

Wykonanie:

W zlewce o pojemności 400 cm³ umieszczonej w łaźni lodowej przygotować 147 g 25% roztworu kwasu azotowego, do którego powoli należy dodawać 100 g 10% roztworu amoniaku. Całość należy mieszać przez około 30 min. utrzymując roztwór w temperaturze pokojowej. Następnie roztwór o odczynie słabo zasadowym (sprawdzić za pomocą papierka), odparować i pozostawić do krystalizacji. Na kolejnej pracowni odsączyć powstałe kryształy i osuszyć do suchej masy na powietrzu.

Obliczyć wydajność reakcji otrzymywania azotanu(V) amonu.

Otrzymaną w ten sposób saletrę należy następnie poddać obróbce cieplnej w celu uzyskania materiału porowatego. W tym celu należy otrzymaną próbkę saletry o ogrzewać w temperaturze 50 °C przez 1 h, a następnie schodzić. Preparat oddać asystentowi prowadzącemu zajęcia laboratoryjne.

Porównać wygląd zewnętrzny saletry rolniczej i otrzymanym preparatem.

Saletra rolnicza ma zwartą, nieporowatą strukturę, z pojedynczymi pęknięciami i wysoką wytrzymałość mechaniczną, dzięki czemu ma znaczną odporność na pęknięcie i kruszenie w trakcie procesu produkcyjnego oraz składowania, transportu i stosowania. Saletra ta jest biała i błyszcząca.

Saletra porowata natomiast jest polikryształem zbudowanym z wielu pojedynczych, wydłużonych kryształów, częściowo połączonych ze sobą. Ma ona barwę białą i jest matowa.

Ćwiczenie 2:

Oczyszczanie technicznej saletry amonowej na drodze krystalizacji

Odczynniki:

techniczna saletra amonowa

Sprzęt:

zlewka o pojemności 100 cm³

kolba próżniowa

mały lejek Büchnera

sączek

termometr

krystalizator

Przygotować roztwór nasycony saletry amonowej. W tym celu odważyć na wadze technicznej 40 g technicznej saletry potasowej (m_s) i rozpuścić na gorąco w 15 - 20 cm³ wody destylowanej (zlewka wstawiona do łaźni wodnej). Ogrzewać całość, aż roztwór saletry amonowej będzie miał temperaturę 40 °C. Dodatkowo w osobnej zlewce ogrzać ok. 200-300 cm³ wody destylowanej. Gorącą wodę przelać przez sączek na lejku Büchnera (całość musi być ciepła). Wodę wylać. Roztwór szybko przesączyć na lejku. Stałą pozostałość wraz z sączkiem przenieść na szkiełko zegarowe, wysuszyć i zważyć (m_z). Od uzyskanej wartości odjąć masę czystego sączka, który należy wcześniej zważyć. Przesącz przenieść do krystalizatora i wstawić do łaźni lodowej. Pozostawić do krystalizacji.

Wydzielone kryształki odfiltrować na lejku Büchnera. Przenieść osad na zważone, czyste szkiełko zegarkowe, podsuszyć na powietrzu, a następnie wstawić do suszarki. Suszyć w temperaturze 50°C ok. 2 h. Po wysuszeniu i wychłodzeniu zważyć (m_{kryst}).

Obliczyć:

- wydajność procesu krystalizacji

$$W_{kryst} = \frac{m_{kryst}}{m_s - m_z}$$

Otrzymany preparat przenieść do zestawu do badania pojemności sorpcyjnej saletry amonowej. Rurę szklaną o średnicy 2 cm napełnić uzyskanym azotanem(V) amonu (10 g). Wlać 10 cm³ oleju jadalnego i poczekać do momentu uzyskania całkowitego odcieku. Odciek zebrać w cylindrze miarowym. Z różnicy objętości oleju jadalnego przed i po procesie obliczyć pojemność sorpcyjną uzyskanej saletry amonowej po obróbce termicznej. Wynik wyrazić w cm³ oleju/g NH₄NO₃.

