

Rozprawa doktorska

„Kinetyka przemian fizykochemicznych w azotowych związkach nawozowych do oceny ich jakości i bezpieczeństwa technicznego”

Autor: mgr inż. Dariusz Popławski

Promotor: prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann

STRESZCZENIE

Azotan amonu jest głównym i niezbędnym składnikiem nawozów azotowych, wytwarzanych na skalę przemysłową w bardzo dużych ilościach. Niektóre z jego właściwości mogą jednak niekorzystnie wpływać na bezpieczeństwo i jakość produktów nawozowych. Azotan amonu może ulegać gwałtownemu rozkładowi, a nawet detonacji, pod wpływem wysokiej temperatury lub bodźców mechanicznych, co skutkuje koniecznością odpowiedniego stabilizowania mieszanek zawierających ten związek. Jednymi z powszechnie stosowanych w tym celu dodatków do nawozów są różnego rodzaju wypełniacze, zawierające węglan wapnia oraz węglan magnezu. Ich źródłem są najczęściej surowce mineralne, takie jak dolomity oraz wapienie. Odpowiednio dobrane wypełniacze węglanowe mogą reagować z azotanem amonu w podwyższonej temperaturze, a w efekcie znaczna jego część, zamiast rozkładowi, ulega przekształceniu do stabilniejszych termicznie azotanów wapnia i magnezu. Powstający jednocześnie amoniak wykazuje silnie inhibitujący wpływ na rozkład pozostałej w mieszanke ilości azotanu amonu, a związany z tym procesem efekt egzotermiczny może zostać skompensowany, ze względu na endotermiczny charakter reakcji z węglanami. W doborze skutecznych wypełniaczy, pozytywnie wpływających na stabilność termiczną mieszanek nawozowych, kluczowa jest reaktywność surowca węglanowego względem azotanu amonu.

W pracy dokonano oceny bezpieczeństwa i jakości nawozów azotowych wytwarzanych na bazie azotanu amonu. W tym celu wykorzystano wyniki przeprowadzonej analizy kinetyki przemian fizykochemicznych zachodzących w mieszanekach azotanu amonu z wybranymi surowcami węglanowymi o zróżnicowanym składzie. Badania stabilności termicznej sporządzonych mieszanek wykonano z zastosowaniem technik różnicowej analizy termicznej (DSC) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), sprzężonych z termograwimetrią (TG) i spektrometrią mas (MS). Zaproponowano uproszczony 3-etapowy mechanizm

zaobserwowanych przemian, uwzględniający: endotermiczną dysocjację azotanu amonu do amoniaku i kwasu azotowego, egzotermiczne reakcje wtórne pomiędzy produktami dysocjacji, reakcje pomiędzy azotanem amonu a węglanami. Do opisu każdego etapu dobrano odpowiedni model oraz wyznaczono wartości występujących w nich parametrów kinetycznych. W tym celu wykorzystano metodę dopasowywania modelu, opartą o regresję nieliniową, którą poprzedzono analizą danych eksperymentalnych z zastosowaniem metod izokonwersyjnych.

Na podstawie wartości parametrów kinetycznych wyznaczonych dla każdego z modeli obliczono stałe szybkości poszczególnych etapów. Stwierdzono, że w przypadku wszystkich zbadanych wypełniaczy węglanowych, ich dodatek spowodował 1,5 do 3,5-krotne obniżenie wartości stałej szybkości reakcji dla egzotermicznego etapu rozkładu azotanu amonu. Stanowi to bezpośrednie potwierdzenie pozytywnego wpływu wykorzystanych surowców węglanowych na stabilność termiczną azotanu amonu.

Uzyskane dane kinetyczne wykorzystano do porównania reaktywności zbadanych wypełniaczy. Im wyższy jest stosunek stałej szybkości reakcji azotanu amonu z węglanami względem stałej dla reakcji jego rozkładu, tym skuteczniejszy powinien być zawarty w mieszance wypełniacz. Dla dolomitu wapnistego (32,7% mas. CaO) stosunek obu stałych wyniósł blisko 14. W przypadku pozostałych wypełniaczy o zawartości CaO w zakresie 30-39% mas., dla temperatury 250°C odnotowano przynajmniej 6-krotnie większą wartości stałej szybkości reakcji z węglanami, w porównaniu ze stałą dla rozkładu azotanu amonu, co powinno pozwolić na pełne skompensowanie niepożądanego efektu egzotermicznego. Zaobserwowano również, że reaktywność wypełniacza jest przede wszystkim uzależniona od zawartości węglanu wapnia w surowcu. Dodatki zawierające więcej CaCO₃, oddziałujące z azotanem amonu w niższej temperaturze, charakteryzują się mniejszą intensywnością tych przemian. Szybciej przebiegają natomiast, zachodzące w wyższej temperaturze, reakcje azotanu amonu z węglanami pochodzącymi z wypełniaczy o zawartości CaO w przedziale 31-33% mas.

Charakterystyka zależności reaktywności surowców węglanowych od ich składu, wyznaczona na podstawie odpowiednio przeprowadzonych pomiarów oraz analizy kinetycznej, może zostać wykorzystana do doboru wypełniaczy, pozytywnie wpływających na bezpieczeństwo procesu produkcyjnego, magazynowania, transportu i stosowania nawozów azotowych wytworzonych na bazie azotanu amonu, przy jednoczesnym zapewnieniu założonej jakości oraz składu produktu. Surowce węglanowe o pozytywnym wpływie na właściwości nawozów azotowych powinny zawierać 30-40% mas. węglanu wapnia, w przeliczeniu na CaO. Z tego zakresu szczególnie korzystnym działaniem wydają się wykazywać dolomity wapniste o zawartości 31-33% mas. CaO.