

〔苏联〕B.M. 阿列夫斯基 编

硝酸铵工艺学

化学工业出版社

硝 酸 铵 工 艺 学

[苏联] B.M.阿列夫斯基 编

王令仪 谢君方 夏开琦 译

化学工业出版社

本书共分五章。着重阐明了硝酸铵生产的理论基础、计算方法及其工艺设备结构的各种型式；详细地介绍了各种典型的带工艺参数自动控制的流程；并列举了重要结构材料的特性以及有关安全技术知识，包括贮藏和运输的基本技术要求。此外，对适于散装贮存和运输的硝酸铵生产的大型机组也作了详尽叙述。

全书由化工部第二设计院王令仪、谢君方、夏开琦翻译，夏开琦审校。

本书供化学工业部门中从事氮肥的科研、设计、生产的技术人员阅读，也可供有关大专院校师生参考。书中有关硝酸铵的物理化学性质以及运输和贮藏方面的知识对农业科技工作人员也有实际参考价值。

Под редакцией
В. М. Оленевский

Технология
аммиачной селитры

МОСКВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1978.

硝酸铵工艺学

王令仪 谢君方 夏开琦 译

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092 1/32 印张12 1/2 字数276千字 印数1—3,210

1983年4月北京第1版 1983年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3425 定价1.30元

前 言

苏联是大吨位生产和应用硝酸铵较早的国家，硝酸铵的产量一直居世界首位。

从下列数字可以清晰地看出苏联硝酸铵生产增长的情况：

时 期	生产增长与1956年比较
1957年~1965年	1.8倍
1966年~1970年	3.6倍
1971年~1975年	6.2倍
1976年~1980年	9 倍（期待值）

由于硝酸铵生产的迅速发展（其在农业上广泛用作普通氮肥以及用作混合肥料组分的前景），所以必须对这一产品的工艺、贮存和运输以及大规模地用于制造普通炸药等方面都应予以重视。

近年来苏联设计和建成了一批生产能力为45万吨/年的、世界上最大和最完善的制造硝酸铵的机组。和其他国家装置不同处是：由于这些机组采取了较完善的造粒系统，所以不需设置硝酸铵筛分和破碎工序（迅速发展起来的、用硝酸处理磷灰石或磷块岩的复合肥料生产成套设备中也采用与此类相似的机组装置）。

在建设大吨位新机组的同时，也大规模地进行了老车间的改造工作，以便提高产品质量和生产效率。在建设新厂时以及对现有硝酸铵生产装置进行改造和运转时，都采取了有效措施保护环境，使其不致污染。

自1977年元旦起实施的新ГОСТ2-75,对产品质量提出了更高的要求。特别是,首次在ГОСТ中规定了半年贮存期内保持硝酸铵质量指标的保证值。如果仓库和运输工具符合必须的要求,则苏联某些工厂生产的硝酸铵已经适宜于散装贮存和运输。

在进行了大量的、旨在改进硝酸铵生产工艺和设备的研究和工程设计后(包括生产控制和自动化、机械化和运转可靠性等问题),这一切都成为了可能的事情。

一般特性知识、问题的由来以及各种参考数据业已收集在从前出版的氮肥工作者手册卷2(М. "化学" 1969年)中和М.А.米尼奥维奇著的“硝酸铵生产”一书中(М. "化学",第二版,1974年)。沸腾床造粒和冷却部分的设备结构方面许多问题,在Е.А.卡扎科瓦的“沸腾床造粒和冷却”(М. "化学",1973年)和В.Н.阿谢叶夫等的“造粒塔操作和强化理论基础”(普里奥斯基书籍出版社,图拉,1969年)等书中均曾探讨过。

在本书中,著者首要任务是阐述苏联氮肥工业研究设计院的研究和设计人员在近期和过去工业试验中集体完成的创新性研究和设计成果。

著者期望所介绍的知识和建议能有助于人们更快的掌握和完善已建成的大吨位硝酸铵生产装置,并有助于提高产品质量。

对于参加本书各部分拟订和讨论以及协助定稿的诸位,谨表深切感谢,对为改进本书内容的意见和建议表示谢意。

著者

目 录

前言

第一章 硝酸铵的物理化学性质	1
一、硝酸铵的多晶现象	1
1. 结晶变体	1
2. 水分和无机物添加剂对变体转变的影响	2
3. 结晶熔融物的冷却条件对变体转变顺序的影响	10
4. 变体转变动力学	17
二、粒状硝酸铵的吸湿性	29
三、结晶硝酸铵的性质	39
四、硝酸铵水溶液的性质	43
参考文献	54

第二章 粒状硝酸铵的生产	57
一、用氨中和硝酸	57
1. 常压中和硝酸流程	60
2. 采用真空蒸发器的硝酸中和流程	64
3. 加压硝酸中和流程	66
4. 中和过程的计算	69
二、转化法制取硝酸铵溶液	76
三、硝酸铵溶液的蒸发	80
1. 蒸发工段的工艺设备	80
2. 设备的主要特性和计算	86
四、硝酸铵熔融物的造粒	102
1. 在造粒塔中造粒	102
2. 在沸腾床设备中造粒	127
五、粒状硝酸铵的冷却	137
1. 在沸腾床设备中冷却	137

2. 在转鼓中冷却	161
六、用敷粉剂和表面活性剂处理颗粒	163
七、排出气体和污水的净化	167
1. 空气和水蒸汽的净化	167
2. 蒸发蒸汽冷凝液的净化	174
八、成品的包装、堆放和装运	176
1. 包装物	176
2. 工艺流程	179
3. 主要设备	185
九、商品粒状硝酸铵的特性	190
十、改善硝酸铵物理性质的方法	196
1. 减少熔融物中的水分含量	198
2. 各种添加剂的使用	199
3. 用表面活性剂处理颗粒	220
4. 颗粒的敷粉	224
5. 用表面活性剂和敷粉剂对颗粒进行综合处理	226
6. 进一步改进产品质量的途径	227
十一、生产粒状硝酸铵的工艺流程	227
1. AC-67机组的工艺流程	229
2. AC-72机组的工艺流程	238
3. AC-67和AC-72机组的主要工艺设备	249
4. 苏联以外的国家的工艺流程	264
十二、硝酸铵生产的技术经济指标	277
参考文献	283

第三章 其它类型硝酸铵的生产	287
一、鳞片状、结晶和耐水硝酸铵的生产	287
1. 鳞片状硝酸铵	287
2. 结晶硝酸铵	289
3. 耐水硝酸铵	291
二、多孔粒状硝酸铵的生产	296
1. 产品性质及其应用范围	296
2. 使用发泡剂和表面活性剂制取多孔硝酸铵	299

3. 用干燥颗粒或结晶体的方法制取多孔硝酸铵	301
4. 用将硝酸铵颗粒热处理的方法制取多孔硝酸铵	302
三、硝铵石灰的生产	306
1. 产品性质	306
2. 工艺过程原理	308
3. 生产流程	311
参考文献	317
 第四章 硝酸铵的爆炸和火灾危险性质	319
一、硝酸铵的热分解	319
1. 主要情况	319
2. 杂质对热分解过程的影响	326
3. 硝酸铵的自发热效应	328
4. 含硝酸铵复合肥料的热分解	330
二、硝酸铵的爆炸性质以及火焰对它的作用	333
三、事故原因分析	337
1. 可爆性试验	341
2. 放热分解的倾向性试验	348
四、在仓库中贮存硝酸铵的特点	352
五、对安全技术的主要建议	355
参考文献	365
 第五章 生产控制与自动化以及结构材料	367
一、主要生产工序的控制与自动化	367
1. 用氨中和硝酸的工序	377
2. 硝酸铵溶液蒸发工序	380
二、设备和管道的结构材料	383
参考文献	390

第一章 硝酸铵的物理化学性质

一、硝酸铵的多晶现象

1. 结晶变体

工业用硝酸铵的含氮量不低于34.2%。

固态硝酸铵在温度自 -17°C 到 169.6°C 范围内,在常压下有五种是热力学稳定的结晶变体^[1-3]。每种变体仅在一定的温度范围内存在,当由一种变体转变成另一种(多晶转变)变体时则伴随着结晶结构及晶格体积的改变(表1-1)。

表 1-1 硝酸铵变体的结晶特性

变体	变体存在的 温度范围, $^{\circ}\text{C}$	对称形式	晶格参数, 10^{-10} 米 ($\text{\AA}$)			晶 格 体 积 (10^{-10} 米) ³ 或 ($\text{\AA}$) ³
			a	b	c	
I	169.6~125.2	立方晶体	4.40	4.40	4.40	85.2
II	125.2~84.2	正方晶体 ^①	5.75	5.75	4.95	163.7
III	84.2~32.3	菱形单斜晶体 ^①	7.06	7.66	5.80	313.7
IV	32.3~(-17)	菱形八面晶体 ^①	5.75	5.45	4.96	155.4
V	(-17)~(-50)	正方晶体	8.03	8.03	9.83	633.8

① 据其他资料介绍: II变体为三角晶系(α -斜方六面体); III变体为单斜晶系(β -斜方六面体) IV变体为斜方晶系——译者注。

硝酸铵的一种变体向另一种变体的转变过程是可逆性互变异构现象。这些过程伴随着放热(或吸热)和比容、热容、熵等的突然性变化。表1-2中列出了变体转变参数。

压力为81.7百万帕时, II $\rightarrow$ IV的转变是稳定的^[4]。由研究文献[4]的数据外推至低压介稳范围,此转变温度在常

压下为50.5℃。在50.5℃下Ⅱ→Ⅳ的转变已在许多研究的实验中被发现，例如在研究文献[5]中曾对干燥良好的试样进行过这种转变的研究。

表 1-2 NH_4NO_3 变体转变参数

转 变	温度, °C	转 变 热 [3]①		体积改变 [2]②
		千焦耳/公斤	千卡/公斤	
熔融物 ⇌ I	169.6	68.03	16.25	0.054
I ⇌ II	125.2	52.83	12.62	0.013
II ⇌ III	84.1	16.75	4.00	0.008
III ⇌ IV	32.3	19.89	4.75	0.022
II ⇌ IV	50.5	25.62	6.12	—

① 此项转变热原文恐有误，另本书沸腾干燥所引用的转变热数值亦与此所列不符——译者注。

② 此项数值除 II ⇌ III 项为正值外，其余均应为负值——译者注。

2. 水分和无机物添加剂对变体转变的影响

硝酸铵变体转变的热力学平衡温度，仅在加入无机盐添加剂后才可能改变，这是由于无机盐与硝酸铵在形成固态溶液或化合物的情况下能改变硝酸铵的晶格。因此，原则上讲水分是不会改变多晶转变的热力学温度。

已知水对变体转变动力学的影响。因此当用差示热分析法 (ДТА) 研究这些转变过程时，观察到变体转变的温度值在加热时比热力学值高，在冷却时则低于热力学值。这已在文献[6]中在温度自25℃至170℃的范围内被证实，此时试样的含水量●自0.03%改变至3.4%。试样含水量●用费休 (Ф и ш е р) 试剂电位滴定来测定，其相对误差为 ± 2%。ДТА 曲线用低频温度记录器 Н Т Р -70 记录。研究文献[6]

● 此处和以后物质浓度均以质量百分数表示 (特别说明的情况除外)。

所得结果示于表 1-3、表 1-4 和图 1-1、图 1-2。

随着水分含量自 0.05% 增至 3.4%，IV → III 的转变温度自 48℃ 降至 37℃。水分含量在 0.12~3.4% 范围内时，III → II 的转变温度几乎不变。

表 1-3 加热至 170℃ 和冷却至 25℃ 的硝酸铵热力学特性

水分含量, %		变 体 转 变 温 度, °C							
起始	最终	IV → III	III → II	II → I	I → 熔物	熔物 → I	I → II	II → IV → III	III → IV
0.07	0.03	48	88	126	169	169	125	48~44	29
0.26	0.06	45	87	126	169	165	123	48~44	30
1.90	0.50	37	85	124	163	163	120	48~43	28

表 1-4 加热至 100℃ 和冷却至 25℃ 的硝酸铵热力学特性

水分含量, %		变 体 转 变 温 度, °C				
起 始	最 终	IV → III	III → II	II → III	II → IV	III → IV
0.05	0.03	48	89	—	50	—
0.07	0.04	47	88	—	49~50	—
0.12	0.06	43	85	49	—	21
0.32	0.16	44	84	48	—	28
0.39	0.20	42	85	73	—	28~30
0.80	0.40	41	85	79	—	29~30
0.98	0.50	39	87	78	—	31
1.24	0.60	39	85	81	—	31
1.90	0.92	37	86	75	—	31
2.10	1.10	38	85	81	—	30
3.40	1.70	37	84	81	—	29

当试样含水量微小时 (0.03~0.07%) 从 100℃ 的冷却过程中, 观察到顺序转变 II → III 和 III → IV 为介稳转变 II → IV 所代替, II → IV 固定在 49~50℃。这一结果和研究 IV ⇌ III 转变的文献 [7] 完全一致。当试样含水量在 0.12~3.4% 的范围

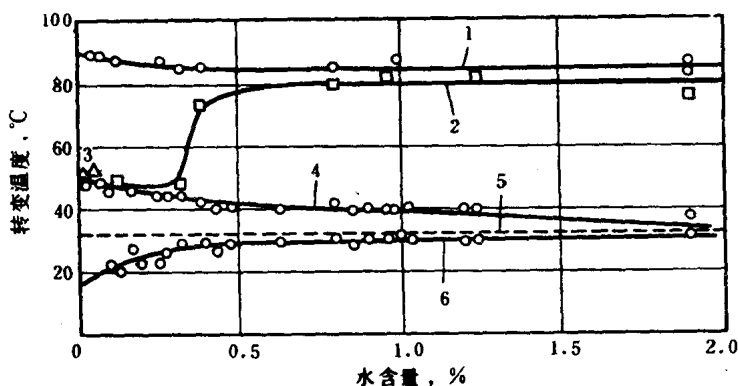


图 1-1 水分含量对硝酸铵变体 IV $\rightleftharpoons$ III 和 III $\rightarrow$ II 的影响

1—III $\rightarrow$ II 转变；2—II $\rightarrow$ III 转变；3—II $\rightarrow$ IV 转变；4—IV $\rightarrow$ III 转变；
5—IV $\rightleftharpoons$ III 转变的热力学温度；6—III $\rightarrow$ IV 转变

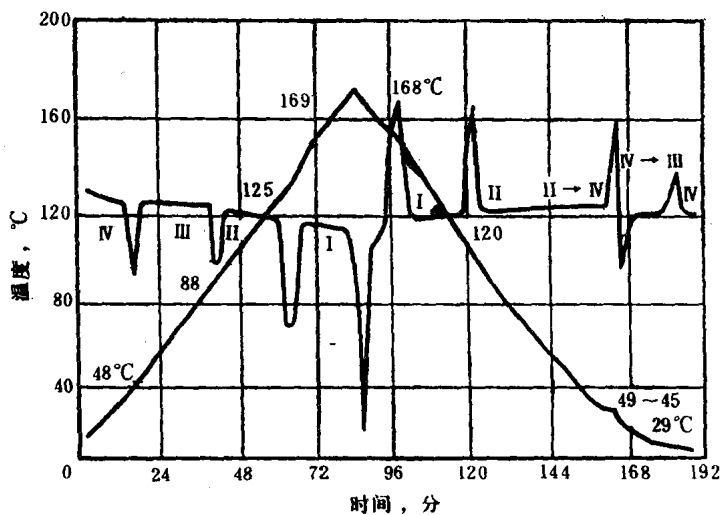


图 1-2 含水分0.07% (按费休法) 纯硝酸铵的热谱图

内时,在冷却曲线上重新观察到 $\text{II} \rightarrow \text{III}$ 和 $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ 的顺序转变。在此水分含量范围内, $\text{II} \rightarrow \text{III}$ 从温度 49°C 至 81°C 进行变化,而 $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ 则从 21°C 至 31°C 进行变化 (表1-4和图1-1)。

在和水分含量无关的情况下,硝酸铵熔融物结晶经过 $\text{I} \rightarrow \text{II}$ 、 $\text{II} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{III}$ 和 $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ 的转变而进行的 (表1-3)。

当水分含量从 0.03% 提高至 0.5% , $\text{I} \rightarrow \text{II}$ 的转变温度则从 125°C 下降至 120°C 。在所研究的含水量范围内 $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ 和 $\text{II} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{III}$ 的变体转变温度并不改变 (表1-3)。原先未发现的 $\text{II} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{III}$ 转变,在 DTA 曲线上是作为滞后迴线体现的,是 $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ 和 $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ 两种热效应叠加的结果 (图1-2) 和硝酸铵变体转变同时发生的热效应相应的面积,在试样水分含量不同的情况下,实际上并不改变。因此,当含水量为 0.03% 时,熔融物 $\rightarrow \text{I}$, $\text{I} \rightarrow \text{II}$, $\text{II} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{III}$ 和 $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ 的效应面积相应为 290、280、96 与 84 毫米²,而当含水量为 0.5% 时,则相应为 270、268、90 和 84 毫米²。这一事实说明,水分并不改变硝酸铵变体转变的性质。

下面示出硫酸铵、硝酸镁和硫酸铵与磷酸二氢铵混合物对硝酸铵变体转变的影响数据,在苏联工厂中生产硝酸铵时这些盐类是用来作为调节添加剂的。

含硫酸铵达 60% 的硝酸铵—硫酸铵系统的温度记录分析,见于许多研究报告,例如文献[8, 9]。在和硝酸铵工艺有关的低浓度范围内,上述系统在文献[10]中作过详细研究。在系统中形成摩尔比为 $1:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ [11, 12] 的 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 复盐以及复盐和硝酸铵的固态溶液 [8, 10]。当加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,硝酸铵的结晶结构改变,同时产生变体转变温度的改变 (表1-5)。

从表1-5的数据可得出下列结论:当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量从

0.46% 增至8.42% 时, IV → III 的转变温度从40℃ 提高至50℃。在计量准确度 ($\pm 2^\circ\text{C}$) 范围内 III → II 转变温度不变化。添加硫酸铵显著地影响 II → I 转变温度; 由于和纯硝酸铵相比, 更扩大了 I 相的存在范围, 所以 I 相更稳定了。

表 1-5 添加硫酸铵的硝酸铵变体转变温度 [10]

含 量, %		温 度, °C								
(NH ₄) ₂ SO ₄	水 分 (费体法)	自25°C加热至170°C				自 170°C冷却至25°C				
		IV → III	III → II	II → I	I → 熔 融 物	熔 融 物 → I	I → II	II → IV	IV → III	III → IV
0	0.05	46	85	126	169	169	125	—	48	30
0.46	0.05	46	85	117	170	170	116	45	—	—
1.46	0.04	47	86	115	174	175	106	45	—	—
2.43	0.09	46	85	115	176	176	96	45	—	—
3.50	0.04	48	87	114	177	177	95	47	—	—
8.42	0.03	50	85	109	178.5	178	96	46	—	—

增加硫酸铵的浓度则 $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系的熔融温度提高, 当硫酸铵的含量为8.4% 时, 熔融温度为178.5℃, 这和文献 [12] 的数据极为相符。

水分能降低上述体系的结晶温度。含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3% 以下和水分0.6% 以下的硝酸铵结晶温度, 可用下式表示 [13]:

$$t_{\text{крист}} = 169.5 + 2.0x - 13.2y \quad (1-1)$$

式中 x 和 y 为硝酸铵熔融物中硫酸铵和水分的相应浓度, %。

应用冰点降低法, 方程式 (1-1) 可用来确定添加了硫酸铵的硝酸铵熔融物中水分的含量。

当把含有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.18%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.3% P_2O_5) 和水分0.15% 的硝酸铵从20℃ 加热至180℃ 时进行 IV → III、III → II、II → I、I → 熔融物的转变, 转变温度相应为47℃、

86℃、126℃及169℃。当冷却含有硫酸磷酸盐添加剂的硝酸铵熔融物，当温度相应为126℃及48℃时，DTA曲线上都出现了I→II和II→IV的转变。可见，这些添加剂稳定了II→IV的转变。

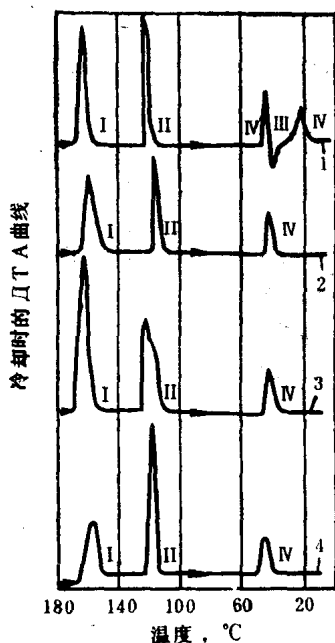


图 1-3 硝酸铵熔融物冷却时的 DTA 曲线

1—纯硝酸铵；2—添加了0.46% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ；3—添加了0.18% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及0.3% P_2O_5 ；4—添加了1.2% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

研究过从-50℃至170℃的温度范围内硝酸镁对硝酸铵变体转变温度的影响^[14]。所研究试样的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 含量为1.2% (0.33% MgO) 及2.4% (0.66% MgO)。DTA曲线由仪器

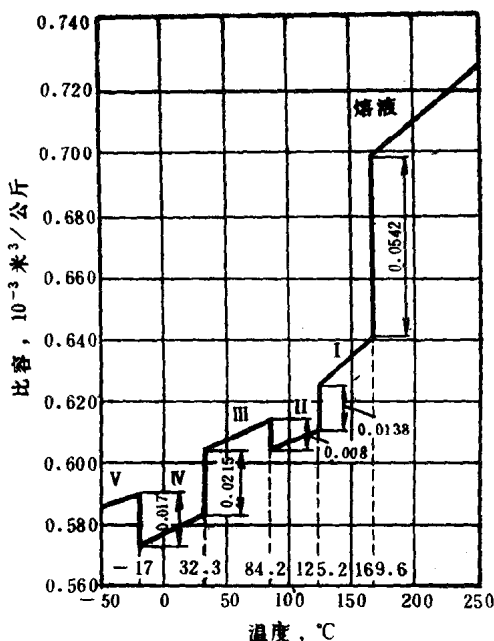


图 1-4 硝酸铵比容和温度的相互关系

HTP-70记录。

在表1-6中示出硝酸铵的 ΔT_A 数据, 该硝酸铵含有1.2%及2.4%的硝酸镁; 在水分为0.40%、0.76%、0.82%下作两组试验, 即 (1) 把试样从25°C加热至170°C, 然后冷却至25°C; (2) 把试样从25°C加热至100°C, 然后冷却至-50°C。

自表1-6得出: 当硝酸镁含量为1.2%、2.4%并且水分为0.80%时, IV→III转变温度为40~42°C; 水分降至0.40%会使这转变温度升至52~53°C。测量结果和仅自IV→III转变取得的数据^[15,16]符合。

表 1-6 硝酸镁对硝酸铵变体转变温度的影响

硝 酸 镁 含 量, %	水分 (按费 体法), %	从25℃加热至170℃				自170℃冷却至25℃		
		IV→III	III→II	II→I	I→熔 融 物	熔 融 物→I	I→II	III→IV
1.20Mg(NO ₃) ₂ (0.33MgO)	0.76	40	88	128	164	—	—	—
	0.76	41	83	127	164	—	—	—
	0.76	40	90	129	164	167	127	50
	0.76	40	90	129	164	167	128	50
	0.40	52	87	127	167	167	127	50
	0.82	42	88	128	162	—	—	—
	0.82	42	88	128	162	—	—	—
	2.40Mg(NO ₃) ₂ (0.65MgO)	0.82	41	89	129	162	166	128
0.82		40	88	130	162	166	127	51
0.40		51	87	130	163	166	127	51

硝 酸 镁 含 量, %	水分 (按费 体法), %	从 + 25℃加热至100℃		从100℃冷却至 - 50℃	
		IV→III	III→II	II→IV	IV→V
1.20Mg(NO ₃) ₂ (0.33MgO)	0.40	52	88	48	- 24.5
	0.40	53	87	48	- 24
	0.82	40	89	50	- 28
2.40Mg(NO ₃) ₂ (0.65MgO)	0.82	41	89	51	- 25
	0.40	51	88	51	- 27

当上述硝酸铵试样从100℃冷却至-50℃时,在相应温度为48~51℃及-24~-28℃的情况下相继进行II→IV和IV→V的转变。可见,添加硝酸镁能稳定变体IV。带有这种添加剂的硝酸铵保持在+50℃至-28℃范围时则不会产生由于变体转变而引起体积急剧的改变。

在Mg(NO₃)₂浓度和水分含量(测定准确度范围内)研究范围内III→II、II→I与II→IV的转变温度并不改变,处于相应为87~90℃、127~130℃和48~50℃范围内。