

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка технических решений по повышению
антиадгезионных свойств сыпучих минеральных удобрений на
ПАО «КуйбышевАзот»

Студент

А.А. Таничев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, В.С. Гончаров

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа посвящена вопросу о разработке технических решений по повышению антиадгезионных свойств сыпучего минерального удобрения на ПАО «КуйбышевАзот».

Цель работы – повышение антиадгезионных свойств гранулированных удобрений, исключая их слеживание.

Все три части направлены на повышение эффективности производства сульфата аммония.

Ключевым вопросом выпускной квалификационной работы является улучшение технического процесса производства сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот» с целью добиться снижения слеживаемости.

При выборе способа производства сульфата аммония рассматриваются два варианта и на основе технологического анализа выбирается тот, который является более эффективным. В рамках этого решения, автор намерен добиться повышения антиадгезионных свойств при помощи антислеживающих реагентов. При выборе способа производства сульфата аммония предпочтение отдается современному оборудованию. План производственной установки представлен в деталях.

В работе представлены подробные сведения о расчетах материального баланса по планируемой установке. Обосновывается эффективность предлагаемого решения. Используемая технология соответствует требованиям техники безопасности.

Abstract

The graduation work is about the development of engineering solution for improvement of antistick properties of mineral fertilizer at PJSC "KuibyshevAzot".

The aim of the work is to improvement of antistick properties of mineral fertilizer.

All three parts look toward the improving of the effectiveness of synthesis of ammonia sulfate.

The key issue of the graduation work is improving the technological process for the production of ammonia sulfate at PJSC "KuibyshevAzot" in order to achieve a reduction of caking ability.

To choose a method for production of ammonia sulfate two alternatives are considered and the one which is more efficient is chosen on the basis of the technology analysis. As a part of this solution, the author intends to achieve the improving of caking ability by using antistick agent. When choosing method for ammonia sulfate production, modern equipment is given preferences. The plant layout project is scheduled in details.

The part of the project gives details about the calculations of the material balance for planned installations. The efficiency of the decisions made is given ground. The technology used corresponds to safety regulations.

Содержание

Введение.....	5
1 Анализ технологий повышения слеживаемости удобрений	7
1.1 Исследования слеживаемости минеральных удобрений	7
1.2 Механизм слеживания	9
1.3 Применяемые решения по повышению антиадгезионных свойств удобрений.....	11
1.4 Виды антислеживающих покрытий	13
1.5 Повышение прочности гранул минеральных удобрений	15
1.6 Отчет о патентных исследованиях	18
2 Анализ действующего технологического процесса производства сульфата аммония на ПАО КуйбышевАзот.....	23
2.1 Общая характеристика производства	23
2.2 Физико-химические свойства сульфата аммония	24
2.3 Описание химико-технологического процесса.....	26
2.4 Теоретические основы процесса кристаллизации	26
2.5 Кристаллизация выпаривания растворителя.....	28
2.6 Проблема производства сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот»	30
3 Внедряемый технологический процесс повышения антиадгезионных свойств сыпучих минеральных удобрений	32
3.1 Подбор оптимального решения проблемы слеживаемости сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот».....	32
3.2 Материальный баланс предлагаемой установки	38
3.3 Расчет основных размеров орошающей установки.....	40
3.4 Обоснование выбора, эффективности и внедрения исследуемой технологии	42
Заключение	43
Список используемых источников.....	44

Введение

«Финишной стадией, определяющей качественные показатели гранулированного продукта и его потребительские свойства, является гранулирование расплавов (растворов)» [1]

Некоторые тонко измельчённые твердые вещества, независимо от того, имеют ли они вид порошка, кристаллов или гранул, могут при определенных условиях слеживаться, теряя свою текучесть/подвижность/ и принимая форму сравнительно твердых блоков или глыб.

В последнее время слеживание и борьба с ним обратили на себя большое внимание из-за их важности для промышленности, производящей удобрения, и, в частности, из-за:

- возврат изготовителю глыб или слежавшейся продукции,
- дополнительных затрат, связанных с транспортировкой, перегрузкой и упаковкой.

В связи с этим, для решения данной проблемы, требуется разработка новых технических решений.

Актуальность выбранной темы: У гранулированных продуктов повышенного размера и прочности показатель потерь при транспортировке гораздо ниже с ныне выпускаемыми продуктами. Для повышения качества и прироста урожайности требуется разработка новых технологических решений, позволяющих снизить потери при транспортировке, а также вымывании поверхностными водами.

Объектом исследования являются технологические линии изготовления сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот».

Цель работы: повышение антиадгезионных свойств гранулированных удобрений, исключающих их слеживание.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести литературный обзор по теме исследования;

- провести теоретический анализ характеристик действующего процесса производства сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот», определить его недостатки;
- проанализировать существующие технологии повышения антиадгезионных свойств сыпучего минерального удобрения;
- предложить путь совершенствования технологического процесса производства сульфата аммония;
- произвести необходимые лабораторные исследования для подтверждения эффективности предлагаемого способа совершенствования технологии.

1 Анализ технологий повышения слеживаемости удобрений

1.1 Исследования слеживаемости минеральных удобрений

Многочисленные производства и исследователи следуют тенденциям роста выработки минеральных удобрений, разрабатывая новые методы грануляции, позволяющие получать гранулы с повышенной прочностью и больших размеров, а также внедряют новые кондиционирующие добавки, предотвращающие слеживаемость минеральных удобрений. Это все обусловлено склонностью минеральных удобрений к слеживаемости, по вине которой производится потеря огромной части готового продукта по всему миру. Слежавшееся удобрение превращается в твердую монолитную массу, которую становится невозможно использовать с прямым назначением. Именно этот факт ведёт к значительным экономическим и ресурсным потерям.

К примеру, аммиачная селитра обладает большой гигроскопичностью (способностью поглощать воду из воздуха). Это является причиной того, что гранулы удобрения расплываются, теряют свою кристаллическую форму, происходит слеживание удобрения – сыпучий материал превращается в глыбу. Несмотря на постоянные исследования, проблема слеживаемости минеральных удобрений до конца не изучена и не решена и остается актуальной.

«Более рыхлые гранулы легче разрушаются при транспортировке и погрузочно-разгрузочных работах, что приводит к их пылению и увеличивает потери удобрений. Одной из причин невысокого качества распределения минеральных удобрений по поверхности поля центробежными метателями является дробление гранул в процессе их разброса.

В исследованиях НИУИФ изучалась разрушаемость гранул двойного суперфосфата и нитроаммофоски и процессе рассева. Для нитроаммофоски установлено, что количество разрушенных гранул увеличивается с

уменьшением их прочности и при статической прочности 9,8 кгс на 1 см² составило 6,9%, а при 41 кгс на 1 см² — 2,1 %.

У двойного суперфосфата со средней статической прочностью, равной 30 кгс на 1 см², количество разрушенных гранул в зависимости от размера колебалось от 1,6 (фракция 1—3 мм) до 4,7 (фракция 2—3 мм). Этот показатель для фракции 1—2 мм составил 2,4%, а 3—4 мм — 4,3%» [5]-[8].

«При хранении удобрений наряду с уплотняемостью отмечается слипаемость отдельных частиц. Это явление наблюдается в поверхностном слое гигроскопичных удобрений при хранении их насыпью, а также при хранении в недостаточно герметичных бумажных мешках. Кроме того, явление слипаемости наблюдается в удобрениях, выпущенных с повышенной влажностью. При подсушивании удобрений слипаемость, как правило, устраняется. В отличие от слипаемости, слеживаемость не устраняется и высушиванием продуктов. В этом случае необходимо применение специальных дробильных аппаратов.

По данным Чехии, дробление слежавшихся удобрений увеличивает содержание гранул размером меньше 1 мм (пыли) на 3—7% и снижает средний размер зерен на 0,1—0,12 мм. По мнению специалистов, слеживаемость минеральных удобрений зависит от множества взаимосвязанных факторов, однако основными факторами, определяющими склонность удобрений к слеживанию и уплотнению в реальных условиях их хранения и транспортировки, являются влажность продукта и величина уплотняющей нагрузки.

Так, в исследованиях ВНИПИагрохим при смешивании нитроаммофоса с хлористым калием с различной исходной влажностью продуктов в соотношении питательных веществ 1:1:1 степень слеживаемости смеси возрастала с 0 до 2,3 кгс на 1 см², по мере возрастания влажности нитроаммофоса с 0,85 до 2,9%, а хлористого калия — с 0,5 до 1,1%» [20].

Анализируя данные, полученные в ходе различных исследований, можно сделать вывод, что проблема слеживаемости обладает множеством

оптимальных решений. Однако, невозможно найти идеальный метод повышения антиадгезионных свойств удобрений для конкретного производства, не проводя постоянных исследований и тестирований новых добавок для каждого конкретного вида минеральных удобрений.

1.2 Механизм слеживания

Прежде чем разработать меры борьбы с слеживаемостью, для начала нужно разобрать механизм данного процесса.

Слеживание может быть определено как поверхностный процесс рекристаллизации, который протекает в два этапа.

1) Увлажнение.

Поверхность твердого вещества покрывается тонким слоем воды, который может возникнуть в результате одного из следующих явлений:

- абсорбции относительной влажности,
- перемещение на поверхность воды,
- обоих явлений одновременно.

2) Высыхание:

Когда влажность воздуха попеременно возрастает и падает, либо, когда материал подвергается изменениям температуры, поглощенная вода вновь испаряется и «жидкие мосты» насыщенного раствора становятся «кристаллически-твердыми мостами», которые заставляют кристаллы слипаться.

Основными факторами, вызывающими состояние слеживания, являются: удельная площадь поверхности, первоначальное содержание влаги, размер частиц, относительная влажность, температура, длительность хранения, давление.

При увеличении размера частиц удельная площадь поверхности уменьшается, вызывая уменьшение сил притяжения и точек контакта между соседними частицами и снижая их тенденцию к слеживанию.

Сравнительно небольшие изменения в содержании влаги оказывают значительное влияние на слеживаемость удобрений. При содержании первоначальной влаги менее 0,5% продукты не обнаруживают никакой тенденции к слеживанию под давлением, обычно создаваемом во время хранения. Поэтому, особо рекомендуется организовывать тщательный контроль влажности при производстве удобрений.

Слеживаемость тесно связана с колебаниями относительной влажности. Каждая соль или смесь солей имеет определенную критическую влажность и равновесное значение, ниже которых вода будет снова испаряться с поверхности частиц материала.

Изменения относительной влажности обычно более опасны, чем более высокий постоянный гидрометрический уровень.

Влияние температуры является важным фактором. Если продукт подвергается воздействию высоких температур или внезапному их колебанию, его тенденции к слеживанию будут сильными из-за:

- повторного испарения воды;
- возникновения внутренних реакций;
- изменений кристаллической формы.

Длительность хранения также имеет большое влияние на слеживание, которое быстро возрастает в течение первых пятнадцати дней, замедляется в течение 6-8 недель и, наконец, достигает почти постоянной величины.

Давление стремится увеличить число точек контакта между частицами, заставляя хранящийся материал сильной слеживаться.

Из сказанного выше следует, что на слеживаемость минеральных удобрений влияет множество факторов. Это означает, что для получения и дальнейшего использования качественного удобрения, следует обратить

особое внимание на условия хранения, влажность и характеристики производства.

1.3 Применяемые решения по повышению антиадгезионных свойств удобрений

«Одним из наиболее распространенных решений, используемых для снижения слеживания и формирования пыли, является добавление к удобрению добавок, противодействующих слеживанию и пылеобразованию. Такие добавки могут быть нанесены на удобрение сразу после изготовления или после периода отверждения на складе. Удобрение обрабатывают жидкой композицией, включающей активное соединение против слеживания для формирования защитного покрытия, включающего указанную добавку, на поверхности частиц или гранул удобрения; покрытие быстро твердеет или приобретает достаточную вязкость в контакте с твердым удобрением и обеспечивает защиту от недостатков в виде слеживания и пылеобразования» [17].

«Так же в области промышленности удобрений, как и в любой другой отрасли, в настоящее время существует растущий спрос на экологически более чистые и легче поддающиеся биохимическому разложению продукты, и это также относится к добавкам к удобрениям, препятствующим слеживанию» [17]. В связи с этим использование поверхностно-активных веществ с уменьшенной экотоксичностью и более низкой биоаккумуляцией для предотвращения экологических проблем представляет особый интерес. Такая тенденция отражается также изменениями в законодательстве, которые регулируют эту область.

«Одно из решений для экологически чистых продуктов против слеживания, описанных в известном уровне техники, заключается в превращении некоторых материалов отходов в ценные продукты, такие как

покрытия для удобрений. Оно описывает использование потоков отходов природного происхождения, предпочтительно потоков растительных отходов, таких как остатки кукурузы и пшеницы, в качестве добавки для удобрений для уменьшения слеживания, поглощения влаги гранулами, пылеобразования и уплотняемости.

Другой подход заключается в использовании биоразлагаемых полимеров в качестве покрытия для удобрений. Например, существует композиция покрытия для удобрений, включающую полимерное соединение, полученное из нижней фракции ректификации биодизеля, в которой основной указанного полимера являются ненасыщенные мономеры, содержащие жирные алкильные группы» [22].

«Существует другое решение, которое состоит в использовании в качестве добавок против слеживания композицию покрытия, которая включает воск, масло (растительное, животное или рыбий жир), поверхностно-активное вещество, предпочтительно сульфат, эфир фосфорной кислоты, glutinate, сульфат, этоксилированный амид и, необязательно, смолу и биоразлагаемый полимер. Предпочтительно композиция содержит NP-(азот-фосфор), NK-(азот-калий), NPK-(азот-фосфор-калий), AN (нитрат аммония) или азотные удобрения с серой, мочевиной или CAN (кальций аммония нитрат) и 0,05-1,5% масс.

Слеживание может быть также предотвращено путем использования композиций биомассы. Например, использование твердых частиц биомассы и диспергирующего агента, являющегося маслом, жиром или воском, в качестве композиции покрытия для удобрения. Оно гарантирует хорошую текучесть удобрения и полное поглощение окружающей средой остаточного покрытия» [10].

Исходя из описания различных способов снижения слеживаемости, можно сделать вывод, что существует множество различных добавок и покрытий, с характерными им достоинства и недостатками. На данный момент невозможно подобрать оптимальную добавку, по причине того, что

для каждого типа гранулированных удобрений должны подбираться соответствующие технические решения, позволяющие повысить антиадгезионные свойства готовых продуктов. Это обусловлено тем, что для каждого из типов минерального удобрения, например, таких как сульфат аммония, должны проводиться соответствующие эксперименты, в процессе которых подбирается оптимальное содержание различных типов антислеживающих покрытий.

1.4 Виды антислеживающих покрытий

Для обеспечения необходимой сыпучести на протяжении всего установленного срока хранения в удобрения вводят твердые нерастворимые в воде добавки, поглощающие влагу или препятствующие увеличению площади контакта между частицами. Для предотвращения слеживания порошков применяют также гидрофобизацию поверхности частиц с помощью поверхностно-активных веществ. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности твердых частиц, покрывают их тонкой пленкой, что создает барьер для влаги, провоцирующей слеживание и образование комков.

Помимо прочего, существуют реагенты, противодействующие слеживанию. Это вещества, которые обычно предотвращают слеживание удобрений за счёт уменьшения связей между частицами и снижения влияния циклов увлажнения-высыхания.

Реагенты, предотвращающие слеживание, всегда следует добавлять после просеивания, то есть, говоря иными словами, после размещения гранул на площади, где они будут храниться.

Рекомендуется избегать измельчения удобрения во время обработки, поскольку это может вызвать:

- трудности при осуществлении гранулирования;
- опасность взрыва;
- потери реагентов, предотвращающих слеживание.

Реагенты, предотвращающие слеживание, можно добавлять:

- перед нанесением покрытия;
- на транспортной ленте или во время свободного падения, между сушилом и охладителем;
- на покрывающем барабане перед добавлением инертного наполнителя;
- одновременно с нанесением покрытия или сразу же после него;
- на покрывающем барабане;
- водорастворимые, предотвращающие слеживание реагенты можно наносить на кристаллизованные удобрения непосредственно путём добавления в сатуратор.

Существуют и другие виды антислеживающих агентов. Например, минеральные наполнители, которые уже давно известны в промышленности, производящей удобрения, играют роль лишь простых механических разделителей между частицами, образуя поверхностное покрытие и поглощая достаточное количество влаги.

Эти вещества измельчены и имеют очень низкую объемную плотность, а также высокую покрывающую и прилипающую способность.

Несмотря на простоту их применения, эти вещества нередко имеют такие важные недостатки, как:

- низкий противослеживающий эффект, который они оказывают на основной материал, с серьезной тенденцией к слеживанию;
- необходимость добавления в количествах, больших чем удобрение может поглотить, для получения хороших результатов;
- образование причиняющей неудобства пыли при хранении и перегрузке.

Основными минеральными наполнителями являются:

- кизельгур/диатомит/кремнеземы;
- тальк/силикат магния;
- каолин/силикат алюминия;

- аттапульгит/силикат магния и алюминия;
- каолиновая глина/силикат алюминия;
- мел/известняк/сульфат кальция;
- доломит/карбонат кальция и магния.

Прочие минеральные наполнители:

- тонко размолотые природные фосфаты,
- основные шлаки,
- силикаты кальция.

Вышеупомянутые минеральные наполнители должны использоваться дозировкой 1-2% от массы удобрения. Иногда эта концентрация может быть увеличена до 4-5%.

Каждая из вышеуказанных добавок и решений активно применяются на различных производствах. Многие из них обладают разной степенью эффективности, отличаются дороговизной, требуемой концентрацией и техническим исполнением. Однако, именно в связи с таким разнообразием наполнителей, реагентов и прочих добавок, на каждом из производств непрерывно проводятся различного рода испытания и тесты с целью поиска, и подбора наиболее эффективной и экономически выгодной добавки, направленной под каждый тип минеральных удобрений. Чтобы исключить потерю реагентов, их следует добавлять с особой осторожностью. В особенности этим не стоит пренебрегать дабы исключить возможность опасности взрыва.

1.5 Повышение прочности гранул минеральных удобрений

В данном разделе будет раскрыта тема повышения прочности гранул минерального удобрения на примере добавки КФС-85.

Как известно, в течение многих лет производители используют формальдегид для повышения твердости гранул. Поскольку применение

прямых растворов формальдегида является не безопасным процессом, то перед началом процесса приллирования или грануляции вместо них в гранулы добавляется карбамидоформальдегидная смесь (КФС).

Ее добавление не вызывает каких-либо проблем, и на данный момент не поступало никаких отчетов о её негативном воздействии на почву или же зерновые культуры.

Опыты по приллированию проводились в масштабах лаборатории, поскольку данный процесс неосуществим в промышленных условиях. Посредством простой пипетки расплавленный карбамид по каплям помещался в масло.

Перед плавлением в расплав (или же непосредственно в гранулы) вводились добавки. Получаемые прилли собирались методом фильтрации и промывались хлороформом для удаления масла. Затем они проходили сушку, и после просеивания измерялась твердость определенных фракций.

Известно, что карбамидоформальдегидная смесь КФС85 при дозировке 0.4% будет приводить к повышению прочности гранул, но только в незначительной степени. Для двукратного увеличения этого показателя требуется 1% дозировка этой добавки, что не является выгодным с экономической точки зрения.

Также известно, что высокое содержание биурета и дициандиамида будет давать более высокую прочность гранул.

Некоторые другие малые молекулы (с МВ 100-400) могут удваивать этот показатель, но опять же требуют высокой дозировки, а поскольку эти молекулы не содержат атомов азота, процентное содержание азота менее 46%, что не является допустимым.

Повышение прочности гранул будет определяться взаимодействием добавки с карбамидом в процессе затвердевания. Таким образом, необходима такая добавка, которая будет вступать в необратимое воздействие с карбамидом в процессе затвердевания: Полимеры.

Как уже говорилось, приллирование в масле для промышленных условий не подходит, но, к удивлению, значения прочности гранул необработанного или обработанного КФС85 находятся на одном уровне со значениями, получаемыми в промышленности. Значения приведены в таблице 1:

Таблица 1 – Значения прочности гранул КФС85

Добавка	Дозировка %	ПГ кг - лаборатория		ПГ кг - производство	
		2.50-3.15мм	4.00-4.50 мм	2.50-3.15мм	4.00-4.50мм
Нет	--	0.72	1.35	0.70	1.37
КФС85	0.4	0.90	1.79	0.95	1.82

На основе этих результатов можно предположить в определенной мере, что лабораторные значения по экспериментальным добавкам могут быть переведены в значения, которых следует ожидать по результатам промышленных испытаний.

На основе положений научной литературы и неопубликованных результатов основные усилия были сосредоточены на двух типах полимеров: А и В. Несомненно, эти полимеры должны добавляться в карбамид в виде водных растворов.

По нескольким дозировкам А и В добавлялись в расплав в виде растворов. Полученные результаты значений прочности гранул приведены в таблице 2:

Таблица 2 – Полученные результаты значений прочности гранул

Дозировка %	А(ПГ кг)		В (ПГ кг)	
-	-		-	
-	2.50-3.15	4.00-4.50	2.50-3.15	4.00-4.50
0.00	0.72	1.35	0.72	1.35
0.05	0.81	1.53	0.79	1.56
0.10	0.95	1.86	0.96	1.91
0.15	1.32	2.20	1.27	2.26
0.20	1.40	2.55	1.33	2.50

Принимая во внимание тот факт, что процент активного вещества в А и В составляет 10 и 20% соответственно, дозировка активного вещества будет существенно ниже.

Очень часто полагают, что карбамидоформальдегидная смесь (КФС) выступает в качестве противослеживающей добавки. Это не так: КФС является добавкой для повышения прочности гранул, а поскольку в результате ее использования повышается прочность гранул, это снижает слеживаемость.

Однако в условиях воздействия высокой температуры и влажности КФС теряет свои свойства, и гранулы должны проходить поверхностную обработку обычными противослеживающими добавками. Поэтому, КФС не является универсальной добавкой, которую можно использовать в различных условиях.

1.6 Отчет о патентных исследованиях

Проведен поиск патентной информации о различных способах снижения слеживаемости минеральных удобрений. Анализ патентов приведен в таблице 3:

Таблица 3 – Анализ патентной информации о различных способах снижения слеживаемости

Автор патента	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
Терещенко Ольга Васильевна, Терещенко Анатолий Георгиевич	«Поставленная цель достигается тем, что согласно способу уменьшения слеживаемости сульфата аммония путём обработки его раствором сульфатсодержащей добавки, в качестве последней используют сульфат моно- ди- или триметиламина, или их смесь в любом соотношении. Причем, добавку берут в количестве 0,05-5,0% от массы продукта и вводят в технологическую производств сульфата аммония в виде газа, жидкости или раствора до, или во время кристаллизации продукта» [16].	«С помощью обработки сульфата аммония моно-, ди- и триметиламином позволяют значительно снизить слеживаемость сульфата аммония в условиях переменной относительной влажности воздуха, а также снизить пенообразование технологических растворов антислеживающих добавок. Улучшение товарных свойств сульфата аммония позволяет повысить зффективность тогрузочно-разгрузочных работ» [16].
Шевцов Александр Анатольевич, Шенцова Евгения Сергеевна, Лыткина Лариса Игоревна, Дранников Алексей Викторович, Шишова Елена Ивановна, Барышников Сергей Александрович	«Изобретение относится к способу получения сыпучей формы порошкообразного холинхлорида из его водного раствора. Способ заключается, в том, что проводят добавление сухого свекловичного жома в качестве активного адсорбента в исходный 70% раствор холинхлорида, смешение и сушку в вибросушилке перегретым паром под атмосферным давлением. Как правило, перед смешением сухой свекловичный жом с влажностью 12-13% предварительно измельчают до размера частиц 1 мм, фракционируют, а затем смешивают его с предварительно подогретым водным раствором холинхлорида в соотношении 2:3. При этом температура перегретого пара на входе в вибросушилку обычно составляет 130-150°C, а на выходе 105-110°C» [22].	«Предлагаемый способ, по сравнению с известным, имеет следующие преимущества: - позволяет получить сыпучую форму порошкообразного холинхлорида высокого качества за счет использования в качестве сушильного агента перегретого пара, имеющего температуру на входе в вибросушилку 130-150°C и являющегося, в отличие от воздуха, инертной средой; - содержит упрощенную схему отделения готового продукта и очистки отработанного сушильного агента вследствие использования вибросушилки, характеризующийся меньшим уносом пылевидных фракций, в отличие от распылительной; - реализована экологически чистая и энергосберегающая технология получения сыпучей формы порошкообразного холинхлорида за счет исключения выброса отработанного теплоносителя в атмосферу; - позволяет получить однородную консистенцию смеси компонентов при смешивании и снизить стоимость готового продукта, вследствие уменьшения числа этих компонентов; - достигнута высокая кормовая ценность готового продукта, так как адсорбентом является сухой свекловичный жом; - интенсифицируется процесс сушки за счет применения перегретого пара в качестве сушильного агента» [22].

Продолжение таблицы 3

Автор патента	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
<p>Чернов В.С., Чернова С.А., Вахрушев А.М., Энтентеев А.З.</p>	<p>«Изобретение относится к получению непылящих и несслеживающихся минеральных удобрений и может использоваться на предприятиях, выпускающих калийные удобрения. Состав для устранения пылимости и слеживаемости удобрения включает водную эмульсию амина и его солянокислую соль и в качестве дополнительной добавки - нефтяную фракцию с температурой кипения выше 350°C, содержащую около 15% веществ, кипящих в интервале 150-350°C, или нефтяную фракцию с температурой кипения 350-510°C, содержащую около 20% веществ, кипящих при температуре ниже 350°C, и около 10% веществ, кипящих при температуре выше 510°C, или минеральное масло при следующем соотношении компонентов, вес. %: водная эмульсия амина 0,01-4, солянокислая соль амина 1-8, нефтяная фракция с температурой кипения выше 350°C, содержащая около 15% веществ, кипящих в интервале 150-350°C, или нефтяная фракция с температурой кипения 350-510°C, содержащая около 20% веществ, кипящих при температуре ниже 350°C, и около 10% веществ, кипящих при температуре выше 510°C, или минеральное масло 20-40, вода - остальное. Состав обладает высоким антислеживающим и пылесвязующим свойством и при его использовании слеживаемость калийного удобрения уменьшается на 15-40%, а содержание пыли в 7-10 раз» [20].</p>	<p>Предлагаемый состав обладает высокими антислеживающими и пылесвязующими свойствами и не требуется ввода дополнительного пылеподавателя. Применение такого состава позволяет уменьшить по сравнению с прототипом слеживаемость калийного удобрения на 15-40%, а содержание пыли в 7-10 раз» [20].</p>
<p>Черненко Юрий Дмитриевич, Норов Андрей Михайлович, Овчинникова Клавдия Николаевна, Малявин Андрей Станиславович, Размахнина Галина Сергеевна,, Пагалешкин Денис Александрович</p>	<p>«По этому способу готовый фосфат аммония, который получают нейтрализацией экстракционной фосфорной кислоты аммиаком, смешивают с ортофосфатом магния и гранулируют. Целью известного способа было, прежде всего, получение удобрения пролонгированного действия, чем и обозначено количество вводимого ортофосфата магния.» [21].</p>	<p>«Отмечено, что образцы фосфатов аммония, полученные из кислоты с повышенным содержанием фтора, отличались снижением прочности и увеличением слеживаемости. Причем увеличение содержания фтора приводит к значительному снижению прочности, очевидно фтор разупрочняет структуру гранул, делая ее менее плотной.» [21].</p>

Продолжение таблицы 3

<p>Игорь Григорьевич Гришаев, Александр Яковлевич Сырченков, Ирина Николаевна Громова, Илья Геннадиевич Сидельников, Андрей Владимирович Шибнев</p>	<p>«Изобретение относится к технологии получения минеральных удобрений с улучшенными физическими свойствами, медленно изменяющимися при перевозках и хранении. Для уменьшения слеживаемости удобрений гранулы после охлаждения покрывают кондиционирующими добавками в отдельном аппарате. Способ включает гранулирование пульпы фосфатов аммония, сушку гранул, охлаждение их с введением на эту стадию методом орошения жидких кондиционирующих добавок в зону с температурой слоя, превышающей на 5-10°C температуру охлажденного продукта. Жидкую добавку вводят в несколько приемов, распределяя ее по зоне орошения в виде капель с изменяющимся размером. Размер капель меняют в пределах $d_{\text{кап}}/d_{\text{гран}}$ (0,05-0,15):1. При этом размер капель увеличивают с увеличением разности температур добавки и слоя гранул в месте введения. Температуру жидкой добавки поддерживают в пределах 70-90°C. Гранулы удобрения обладают качественным покрытием, снижающем слеживаемость удобрения» [5].</p>	<p>«Использование предложенного способа позволит получить гранулы с качественным покрытием, тем самым уменьшить слеживаемость удобрений, при меньшем расходе кондиционирующей добавки. Так, например, при обработке аммофоса используют 2 кг индустриального масла на 1 т продукта (в прототипе 2,5 кг на 1 т продукта), при этом, как видно из примера 1, слеживаемость уменьшается. Также сокращаются простои оборудования» [5].</p>
---	---	--

Выводы по разделу 1:

Раздел содержит в себе теоретическую часть работы, основан на анализе научных статей и пособий по выбранной теме выпускной квалификационной работы, а также на научных исследованиях ученых, посвященных разработке технических решений по снижению слеживаемости. По результатам исследований и патентного поиска видно, что проблеме слеживаемости минеральных удобрений на сегодняшний день уделяется большое внимание со стороны многих исследователей, однако, многие из предлагаемых ими решений имеют ряд значительных недостатков. Многие описанные технологии основаны на внесении антислеживающих добавок различного состава, в различных условиях и с различным эффектом.

Учитывая этот факт, в рамках данной работы было принято решение следовать тенденциям известных патентов, основываясь исключительно на внесении антислеживающих реагентов. Это обусловлено тем, что для получения на выходе минеральное удобрение с более высокими антиадгезионными свойствами потребуется в значительной степени корректировать многие стадии производства. Более целесообразным является внедрение технологии орошения антислеживающими реагентами.

2 Анализ действующего технологического процесса производства сульфата аммония на ПАО КуйбышевАзот

2.1 Общая характеристика производства

В рамках данной работы Объектом исследования является 37 цех ПАО «КуйбышевАзот» по производству сульфата аммония. Данный выбор обусловлен тем, что по данным наблюдений, на данном производстве потери готовых гранул сульфата аммония при хранении и транспортировке составляют более 20%.

На рисунке 2 представлен процесс отгрузки сульфата аммония на склад:



Рисунок 2 – Отгрузка сульфата аммония

На данном производстве, кристаллический сульфат аммония получают путем выпаривания и кристаллизации сульфата аммония из водного раствора с последующим центрифугированием и сушкой кристаллов.

На рисунке 3 изображена установка по производству сульфата аммония:



Рисунок 3 – Установка по производству сульфата аммония

Отделение получения кристаллического сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот» обладает мощностью производства 95 тыс. т/год и предназначено для переработки растворов сульфата аммония, образующихся в цехах производства капролактама.

2.2 Физико-химические свойства сульфата аммония

Основные физико-химические свойства продукта приведены в таблице 4:

Таблица 4 – Основные физико-химические свойства сульфата аммония

Молекулярная масса	132,14
Плотность кристаллов при 20°C	1,769 г/см ³
Насыпная масса в зависимости от величины кристаллов	0,827-0,889 г/см ³
Теплота образования	281,86 ккал/моль
Теплоемкость удельная	0,34 ккал
Угол естественного откоса	29°C
Теплота кристаллизации	26 ккал/моль
Температура плавления с разложением	513°C

При нагревании сульфата аммония выше 100 °С он постепенно разлагается, превращаясь в кислую соль – NH₄HSO₄:



При нагревании до 235 °С и выше кислая соль сульфата аммония разлагается на аммиак и трехокись серы:



При действии щелочей на сульфат аммония также выделяется аммиак:



Сульфат аммония хорошо растворяется в воде с поглощением тепла. Так, при растворении 1 моля сульфата аммония в 400 молях воды при 18 °С поглощается около 2,37 ккал тепла.

2.3 Описание химико-технологического процесса

Выдаваемый из цеха №37 раствор сульфат аммония представляет собой водный раствор с массовой долей сульфата аммония 38÷42 %, который подвергается выпариванию и кристаллизации с последующим центрифугированием и сушкой кристаллического сульфата аммония в отделении получения кристаллического сульфата аммония цеха №37.

В процессе переработки растворов сульфата аммония, содержащих органические примеси, происходит осмоление органических примесей с их накоплением в системе выпаривания и кристаллизации.

При несоответствии качества сульфата аммония после сушилок по внешнему виду, содержанию массовой доли свободной серной кислоты, проводится промывка системы с откачкой загрязненного (маточного) и промывочного раствора в хранилище. Маточный раствор сульфата аммония из хранилища насосами периодически откачивается в испарители-кристаллизаторы I или II ниток для выпаривания и кристаллизации под вакуумом. Промывка одной системы производится с откачкой загрязненного (маточного) раствора в хранилище, с последующей переработкой маточного раствора сульфата аммония на другой системе, перед её промывкой, а промывочный раствор откачивается.

2.4 Теоретические основы процесса кристаллизации

Растворимость сульфата аммония в воде мало меняется с изменением температуры, поэтому для получения кристаллов осуществляется пересыщение и кристаллизация выпариванием растворителя, которым в данном случае является вода.

Процесс кристаллизации сульфата аммония из растворов включает две стадии: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост.

Общим условием, необходимым для выделения кристаллов из раствора, является наличие пересыщения. Под пересыщением понимается избыточная (сверх его растворимости) массовая концентрация содержащегося в растворе вещества:

$$П=C-C_0, \quad (4)$$

где $П$ – пересыщение,

C – действительная концентрация вещества в пересыщенном растворе,

C_0 – растворимость вещества при данных условиях (температуре и давлении).

Пересыщенные растворы могут в течение некоторого времени сохраняться без образования видимых кристаллических зародышей. Продолжительность такого скрытого (индукционного) периода кристаллизации зависит от ряда факторов – природы растворенного вещества и растворителя, величины пересыщения, наличия в растворе растворимых и нерастворимых примесей, механических воздействий и другого.

При увеличении пересыщения раствора сверх некоторого предела, наступает самопроизвольная или спонтанная кристаллизация. Однако, даже если этот предел не достигнут, кристаллизацию насыщенного раствора можно вызвать внесением в него «затравки» (кристаллов растворенного вещества) встряхиванием или перемешиванием раствора.

При малом насыщении раствора скорость образования кристаллических зародышей практически равна нулю, однако, по мере увеличения пересыщения, устойчивость системы резко падает и скорость образования зародышей очень быстро возрастает. Существует предположение, что во время индукционного периода происходит непрерывное увеличение числа центров кристаллизации, которое достигает максимума к концу этого периода и в дальнейшем количество зародышей не увеличивается, а лишь наблюдается их рост.

Предполагается также, что в пересыщенном растворе содержится большое количество субмикроскопических зародышей, которые до наступления видимой кристаллизации находятся в кинетическом равновесии с раствором.

Актуальные схемы производства сульфата аммония на ПАО«КуйбышевАзот» представлены в приложениях А, Б, В и Г соответственно.

2.5 Кристаллизация выпаривания растворителя

Циркулируя через выносной подогреватель насыщенный раствор сульфата аммония подогревается и поступает в испарительную часть испарителя-кристаллизатора, где происходит испарение части воды. Испарение вызывает пересыщение раствора, который по центральной трубе испарителя-кристаллизатора поступает из испарительной зоны в нижнюю часть кристаллизационной зоны, где проходит через слой кристаллов, поддерживаемых во взвешенном состоянии восходящим потоком раствора, и отдает им избыточное количество вещества.

Максимальная степень пересыщения приходится на нижнюю часть кристаллизатора, где кристаллы растут с наибольшей скоростью. По мере движения вверх пересыщение раствора снижается, при этом уменьшается скорость роста кристаллов, в результате чего происходит классификация кристаллов: более крупные накапливаются в нижней части испарителя-кристаллизатора, мелкие находятся выше.

Для улучшения классификации кристаллов нижняя часть испарителя-кристаллизатора выполнена в виде конуса. За счет этого создаются различные скорости движения раствора: достаточно высокая скорость у дна испарителя-кристаллизатора, чтобы поддерживать наиболее тяжелые кристаллы во взвешенном состоянии, и небольшая скорость в верхней части,

чтобы воспрепятствовать уносу наиболее мелких кристаллов в циркуляционный контур.

После того, как кристаллы вырастут до определенного размера, они осаждаются в классификаторе, откуда выводятся в виде 20 % суспензии на сгущение и центрифугирование для отделения от маточного раствора.

Для получения более крупных кристаллов, следует, по возможности, устранить причины самопроизвольного образования зародышей и сохранить тем самым раствор в пересыщенном состоянии до протекания его через слой кристаллов.

Для этого следует:

- тщательно устранить внутри испарителя-кристаллизатора выступы, сварные швы, неровности. В особенности это касается внутренней части конуса, центральной трубы, т.е. поверхностей, находящихся в контакте с пересыщенным раствором;

- довести до минимума содержание кристаллов соли в возвращаемом маточном растворе;

- обеспечить образование достаточного слоя кристаллов для того, чтобы раствор при протекании через него мог отдавать все свои пересыщения. Наиболее крупные кристаллы получают в аппаратах, работающих в режиме классифицированной суспензии, т.е. когда устанавливается такая скорость циркуляции раствора, при которой отсутствует унос кристаллов на всас циркуляционных насосов.

При этом раствор с наибольшим пересыщением соприкасается с наиболее крупными кристаллами, находящимися в нижней части взвешенного слоя. По мере дальнейшего передвижения пересыщенного раствора вверх через суспензию он всё более обедняется, пока уровень пересыщения не понизится до величины, при которой прекращается дальнейший рост кристаллов.

С целью улучшения качества кристаллического продукта проводится дополнительная его отмывка в классификаторе, куда подается возвращаемый

маточный раствор, смешанный со свежим раствором. В этом случае происходит разбавление выводимой суспензии и отмывка из суспензии мелких кристаллов. Отмывка суспензии от мелких кристаллов будет происходить в том случае, если объемный расход, подаваемого в классификатор раствора, будет таким, при котором он не полностью выводится вместе с суспензией, а часть его поднимается вверх испарителя-кристаллизатора. Этим восходящим потоком, движущимся навстречу выгружаемой суспензии, уносятся мелкие кристаллы. Скорость восходящего потока должна быть больше скорости свободного осаждения мелких кристаллов, а более крупные остаются в выводимой из кристаллизатора суспензии. Регулируя объемный расход, подаваемого на классификатор раствора, можно изменять скорость восходящего потока в классификаторе и тем самым регулировать гранулометрический состав выгружаемого продукта.

2.6 Проблема производства сульфата аммония на ПАО«КуйбышевАзот»

В рамках данной работы был рассмотрен технический регламент по производству сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот». В ходе исследования было отмечено, что на данном производстве были зафиксированы значительные потери готовых гранул сульфата аммония в размерах 20% от общей массы удобрений, зафиксированные в регламенте производства. График потерь сульфата аммония при хранении из-за проблемы слеживаемости представлен на рисунке 4. Так же, в ходе поисков причины данной проблемы, было выяснено, что в данном процессе не предусмотрено внесение антислеживающих добавок.

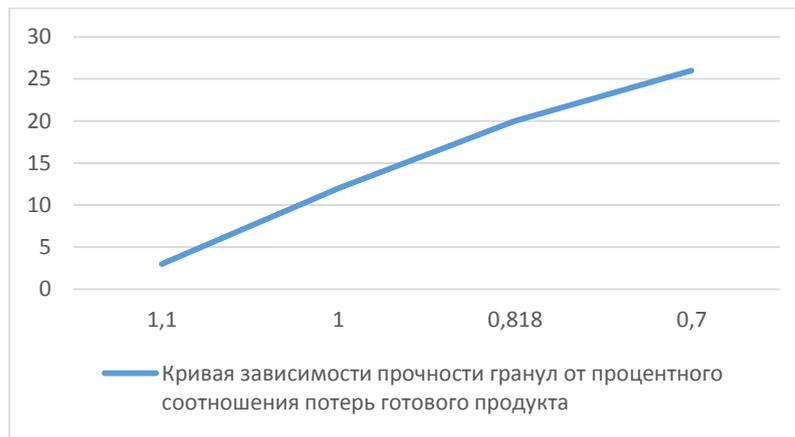


Рисунок 4 – Зависимость процента потерь сульфата аммония от прочности гранул

Получаемый сульфат аммония не обладает высоким значением прочности гранул, колеблющейся в районе 0,818-0,899 кг/гр, что было зафиксировано в техническом регламенте производства. Поэтому, рассмотрев данную технологию производства, на основании полученного графика можно утверждать, что она в достаточной степени не обеспечивает повышение антиадгезионных свойств сульфата аммония.

Выводы по разделу 2:

Таким образом, рассмотрев действующую технологию производства сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот» было отмечено, что данная технология не предусматривает внесение антислеживающих добавок. Исходя из данных, предоставленных на рисунке 4, потери готовых гранул сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот» составляют в среднем 20% от всей массы готовой продукции. По этой причине антиадгезионные свойства данного продукта поддаются сомнению. По итогу, часть продукта в размере 20% слеживается при хранении и транспортировке. В связи с этим, данная технология не является совершенной и требуется разработка новых технических решений, обеспечивающих качественное снижение слеживаемости сульфата аммония.

3 Внедряемый технологический процесс повышения антиадгезионных свойств сыпучих минеральных удобрений

3.1 Подбор оптимального решения проблемы слеживаемости сульфата аммония на ПАО «КуйбышевАзот»

Уделяя особое внимание проблеме производства сульфата аммония, в рамках данной работы были исследованы и разобраны многие способы повышения антиадгезионных свойств гранулированных минеральных удобрений. В связи с этим, становится необходимо выделить и предложить метод по снижению слеживаемости сульфата аммония в цехе №37 ПАО «КуйбышевАзот».

Беря во внимание результаты проведенного патентного поиска, в качестве прототипа были выбраны именно антислеживающие реагенты, вносимые в удобрения после просеивания.

В рамках данной работы были проведены испытания различных видов антислеживающих реагентов, проведено сравнение их эффективности в отношении повышения антиадгезионных свойств удобрений.

Опыты проводились в одинаковых условиях влажности, температуры, давления и длительности хранения, приведенные в таблице 5:

Таблица 5 - Условия испытаний

Условия испытаний	
Температура, °С	35±1
Относительная влажность, %	55±5
Давление, кг/см ²	0,84
Продолжительность, дни	90

В качестве объектов исследования были выбраны две антислеживающие добавки, по составу являющихся смесью масел и поверхностно-активными добавками. Испытания по нанесению были выполнены с помощью дозатора, устройства нагрева бочек, насоса и форсунки для распыления материала.

В первую очередь было произведено испытание антислеживающей добавки под маркой NovoFlow, формула которой предоставлена ниже:



Её структурная формула представлена на рисунке 5:

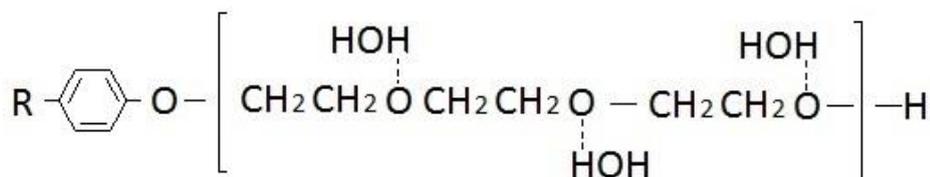


Рисунок 5 – Структурная формула антислеживающей добавки NovoFlow

Физические свойства данного антислеживающего агента приведены в таблице 6:

Таблица 6 – Физические свойства антислеживателя марки NovoFlow.

Внешний вид	Прозрачная жидкость коричневого цвета
Запах	Типичный
Температура вспышки, °С	150
Температура застывания, °С	0
Вязкость, mPa.s	330
Плотность продукта насыпью, кг/м ³	900

В лабораторных условиях была проведена обработка сульфата аммония в количестве 250 грамм добавкой NovoFlow методом напыления на гранулы. Количество добавки изменялось от 0,08 до 0,20%.

Данные по качеству представлены в таблице 7:

Таблица 7 – Характеристика прочности гранул до и после обработки добавкой NovoFlow.

Наименование пробы	Массовая доля сульфата аммония, %	Массовая доля NovoFlow, %	Прочность гранул, кг/гр
Исходная	0,2	-	0,907
1	0,2	0,03	0,848
2	0,2	0,043	0,980
3	0,2	0,5	0,957
4	0,2	0,06	0,767

В последствии полученные образцы были запакованы в полиэтиленовые мешки и положены под груз. Данные образцы хранились в течении 3 месяцев. Спустя указанное время обработанные добавкой NovoFlow образцы моментально рассыпались, у исходной пробы образовалась легкая корка, которая разрушилась. В связи с этим, не удалось отметить полученную прочность гранул.

Исходя из результатов данного эксперимента, становится очевидно, что в данных условиях добавка NovoFlow не доказала свою целесообразность в отношении сульфата аммония.

В то же время проводился эксперимент со второй добавкой марки Lilamin.

По прохождению сульфата аммония через сушилку, с использованием форсунки, было произведено распыление антислеживающей добавки Lilamin непосредственно на готовые гранулы.

Формула добавки Lilamin выглядит следующим образом:



Структурная формула антислеживающего агента Lilamin AC-29 представлена на рисунке 6:

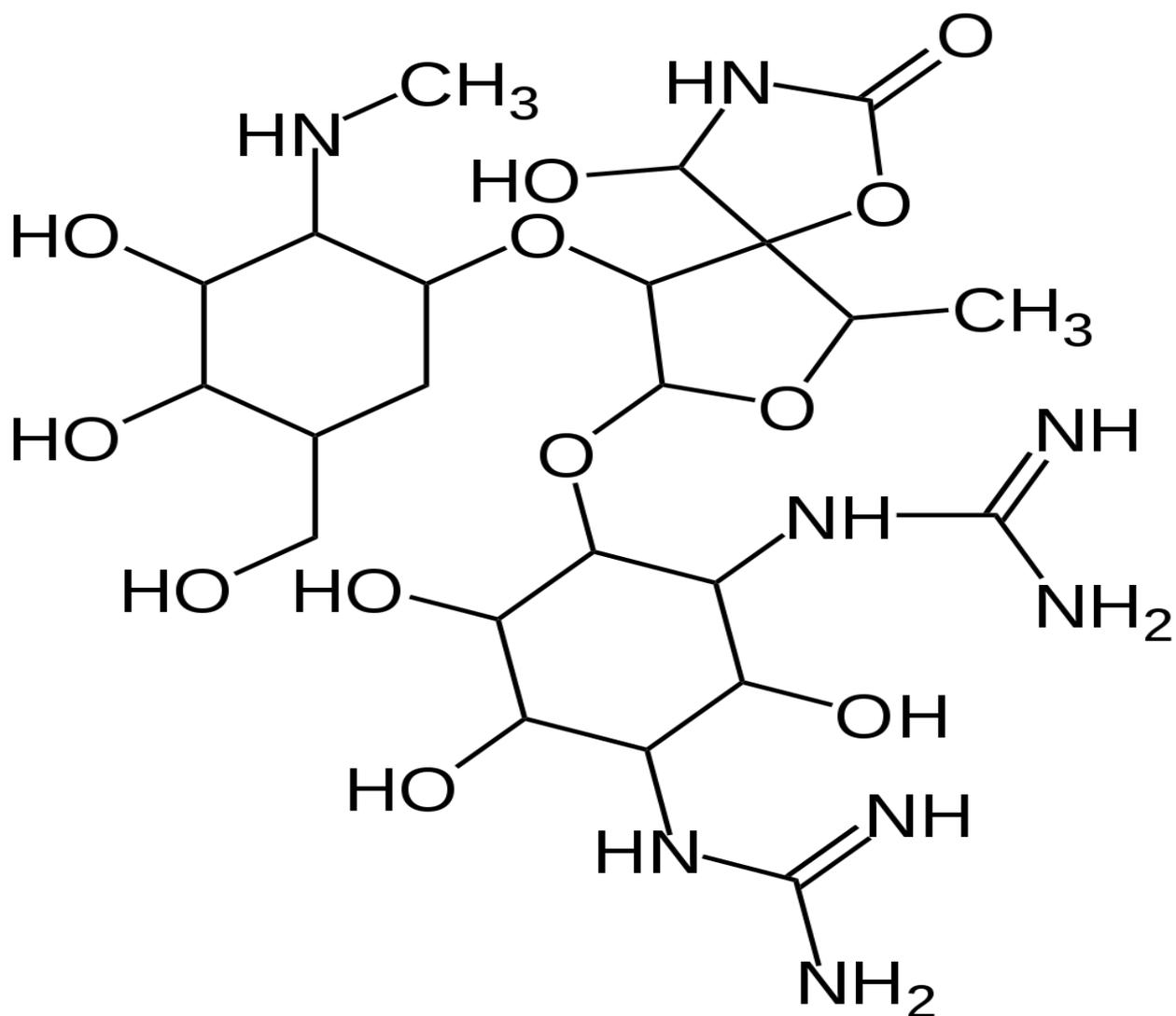


Рисунок 6 – Структурная формула добавки Lilamin AC-29

В целях исследования была проведена обработка сульфата аммония добавкой Lilamin AC-29 методом напыления на гранулы. Количество добавки Lilamin AC-29 изменялось от 0,03% до 0,06%. В данных пробах было

определено количество сульфата аммония и прочность гранул. Результаты представлены в таблице 8:

Таблица 8 – Изменение прочности гранул до и после внесения антислеживающей добавки Lilamin AC-29

Наименование пробы	Массовая доля сульфата аммония, %	Массовая доля Lilamin AC-29, %	Прочность гранул, кг/гр
Исходная	0,2	-	0,818
1	0,2	0,03	1,127
2	0,2	0,043	0,915
3	0,2	0,5	0,858
4	0,2	0,06	0,785

Из данных таблицы следует, что при обработке гранул сульфата аммония добавкой Lilamin AC-29 в количестве 0,03-0,04%, прочность гранул выше, чем у исходного и составляет 0,915 кг/гр – 1,127 кг/гр, в то время как у исходной – 0,818 кг/гр.

Для определения слеживаемости образцы сульфата аммония в количестве 250 грамм были запаяны в полиэтиленовые мешки и положены под груз на хранение в течение 3 месяцев. Через 3 месяца образцы сульфата аммония, обработанные добавкой Lilamin AC-29, сохранили сыпучесть и не слеживались.

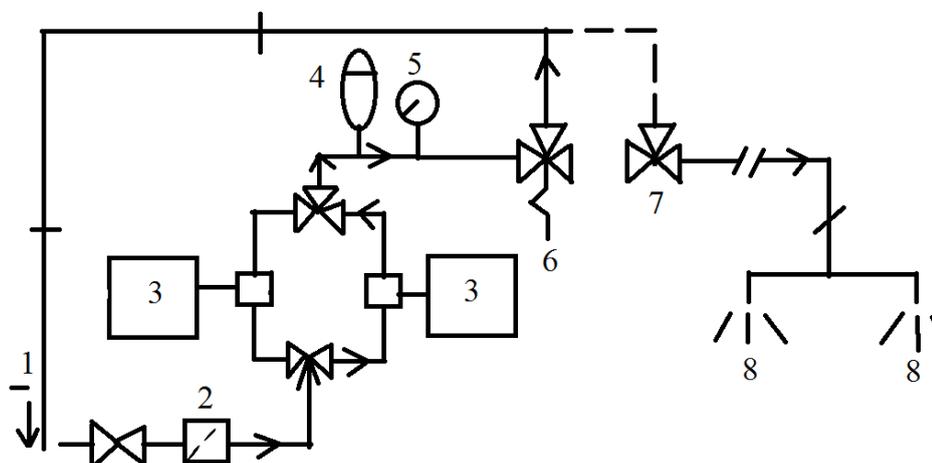
Данные представлены в таблице 9:

Таблица 9 – Анализы проб сульфата аммония спустя три месяца после обработки

Наименование пробы	Массовая доля сульфата аммония, %	Массовая доля Lilamin AC-29, %	Прочность гранул, кг/гр
Исходная	0,2	-	1,08
1	0,2	0,03	1,23
2	0,2	0,043	1,45
3	0,2	0,5	1,048
4	0,2	0,06	0,950

В результате лабораторных исследований была подобрана оптимальная антислеживающая добавка. Однако, не целесообразно обрабатывать гранулы сульфата аммония вручную. В связи с этим, в рамках данной работы была разработана принципиальная схема подачи антислеживающих реагентов.

Принципиальная схема представлена на рисунке 7:



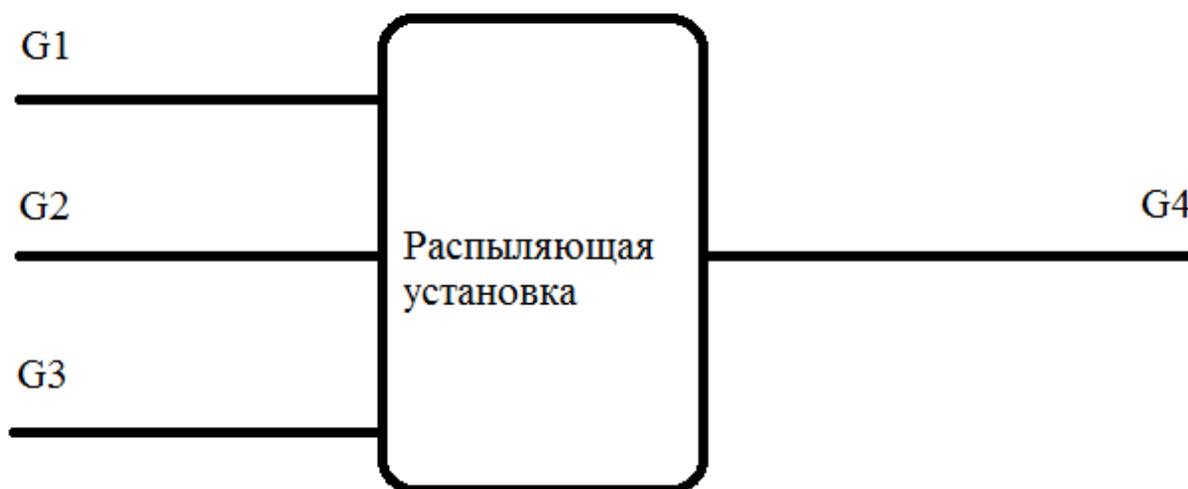
1 – нагретая бочка; 2 – фильтр; 3 – дозировочные насосы; 4 – компенсатор; 5 – манометр; 6 – предохранительный клапан; 7 – трёхходовой клапан для разгерметизации форсунок; 8 – распылительные форсунки

Рисунок 7 – Схема подачи антислеживающих реагентов

Особенностью данной схемы является наличие нескольких форсунок, а также довольно простая конструкция, состоящая главным образом из фильтра, дозирующих насосов и распылителей.

3.2 Материальный баланс предлагаемой установки

Схема материальных потоков предлагаемой установки представлена на рисунке 8:



G1 – сульфат аммония; G2 – парафин; G3 – Lilamin, G4 – сульфат аммония

Рисунок 8 – Схема материальных потоков

Для точных расчётов примем производительность аппарата равной 7 т/ч.

Массовое соотношение исходных компонентов:

$$G_{\text{сульфат аммония}} : G_{\text{парафин}} : G_{\text{Lilamin}} = 10 : 0,1 : 0,004.$$

Рассчитаем количество компонентов, подаваемых в реактор по формуле:

$$G_i = \frac{\Pi \cdot x_i}{\sum x_i}, \quad (7)$$

где Π – производительность аппарата, кг/ч;

x_i – количество массовых частей i -го компонента;

$\sum x_i$ – суммарное количество массовых частей компонентов.

$$G_{\text{сульфат аммония}} = \frac{7000 \cdot 10}{10 + 0,1 + 0,004} = 6927 \text{ кг/ч.}$$

$$G_{\text{парафин}} = \frac{7000 \cdot 0,1}{10 + 0,1 + 0,004} = 69,27 \text{ кг/ч.}$$

$$G_{\text{Lilamin}} = \frac{7000 \cdot 0,004}{10 + 0,1 + 0,004} = 27,71 \text{ кг/ч.}$$

Поток на выходе из реактора содержит компоненты в массовом соотношении [3]:

$$G_{\text{сульфат аммония}} : G_{\text{парафин}} : G_{\text{Lilamin}} = 10 : 0,1 : 0,004.$$

Тогда:

$$G_{\text{сульфат аммония}} = 6927 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{парафин}} = 69,27 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{Lilamin}} = 27,71 \text{ кг/ч}$$

Состав получаемого сульфата аммония представлен в таблице 1.:

Таблица 10 – Состав сульфата аммония

Компонент	W, % мас.
Сульфат аммония	98,96
Парафин	0,99
Lilamin	0,4

Рассчитаем количество продуктов в готовом сульфате аммония по формуле:

$$G_i = \frac{G_{\text{сульфат аммония}} \cdot W_i}{100}, \quad (8)$$

где W_i – процентное соотношение вещества;

$$G_{\text{парафин}} = \frac{6927 \cdot 0,99}{100} = 68,57 \text{ кг/ч.}$$

$$G_{\text{Lilamin}} = \frac{6927 \cdot 0,4}{100} = 27,7 \text{ кг/ч.}$$

Материальный баланс процесса орошения сульфата аммония антислеживающими реагентами представлен в таблице 4:

Таблица 11 – Материальный баланс процесса

Приход			Расход		
Компонент	кг/ч	% мас.	Компонент	кг/ч	% мас.
Сульфат аммония	6927	98,86	Сульфат аммония, в т.ч	6927	98,96
Парафин	69,27	0,99	Парафин	68,58	0,99
Lilamin	27,71	0,4	Lilamin	27,7	0,4
Итого:	7023	100	Итого:	7023	100

3.3 Расчет основных размеров орошающей установки

Объем установки рассчитывается по формуле:

$$V_p = \frac{V_{см} \cdot \tau}{\varphi}, \quad (9)$$

где $V_{см}$ – объем вносимой смеси, м^3 ;

$\tau = 0,1$ – условное время пребывания смеси в реакторе;

$\varphi = 0,75$ – коэффициент запаса.

Объем реакционной смеси найдем по формуле:

$$V_{см} = \frac{M_{см}}{\rho_{см}}, \quad (10)$$

где $\rho_{см}$ – плотность смеси.

Плотность смеси примем равной средней плотности Lilamin, равной 890 кг/м^3 . Тогда:

$$V_{см} = \frac{7000}{890} = 7,86 \text{ м}^3.$$

Рассчитаем объем установки:

$$V_p = \frac{7,86 \cdot 0,1}{0,75} = 1,048 \text{ м}^3.$$

Полученный объем установки равен $1,048 \text{ м}^3$.

Подбор установки осуществляется по следующим параметрам:

1. Диаметр аппарата - 7 м ;
2. Размер бочки - 1 м^3 ;
3. Количество форсунок – 2 .

Данную установку для распыления антислеживающих реагентов возможно использовать не только во время производства сульфата аммония, но также и для других видов гранулированных минеральных удобрений.

3.4 Обоснование выбора, эффективности и внедрения исследуемой технологии

В рамках данной работы удалось выделить и исследовать два антислеживающих реагента марок NovoFlow и Lilamin. Были проведены испытания конкретно на примере сульфата аммония, производимом в цехе №37 ПАО «КуйбышевАзот». Сравнивая полученный результат, можно наблюдать, что при одинаковых условиях проведения эксперимента, антислеживающая добавка NovoFlow спустя три месяца хранения не смогла сохранить гранулы сульфата аммония. В то же время, рассматриваемый реагент марки Lilamin сохранил сыпучесть и исключил слеживаемость сульфата аммония. Как было продемонстрировано на таблицах 9 и 10, при первоначальной прочности гранул, равной 0,818 кг/гр, в рамках эксперимента было достигнуто значение прочности в 1,127 кг/гр. Следовательно, с помощью данной добавки удалось добиться снижения слеживаемости сульфата аммония за счёт повышения прочности гранул.

Однако, подобрать добавку для качественного снижения слеживаемости гранул сульфата аммония недостаточно без применения соответствующей технологии распыления. По этой причине на производстве следует предлагаемую орошающую установку

Вывод по разделу 4:

Удалось достичь повышения антиадгезионных свойств за счёт внесения в гранулы сульфата аммония подобранной антислеживающей добавки Lilamin AC-29. Характеристики получаемого сульфата аммония до и после внесения добавок для наглядности были внесены в таблицу. В связи с этим, предлагаемая технология гарантирует более приемлемое качество конечного продукта, а именно повышение антиадгезионных свойств получаемого сульфата аммония. Была предложена и рассчитана установка для распыления, исследуемого антислеживающего реагента.

Заключение

В данной бакалаврской работе для решения поставленных задач в ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Проведен анализ существующих методов снижения слеживаемости минеральных удобрений;
2. Проведен патентный поиск по известным техническим решениям;
3. Экспериментальным путём удалось достичь повышения антиадгезионных свойств изготавливаемого сульфата аммония в цехе №37 ПАО «КуйбышевАзот»;

В результате анализа технического регламента производства ПАО «КуйбышевАзот» удалось выявить необходимость внесения технических решений по повышению антиадгезионных свойств сульфата аммония.

Были выявлены проблемы в производстве сульфата аммония:

- низкие показатели прочности гранул, способствующие слеживанию;
- потери в виде 20% от общей массы готовых удобрений;

На основании выявленной проблемы было предложено совершенствование технологии путём добавления антислеживающих реагентов марки Lilamin AC-29, позволивших добиться повышения прочности гранул с 0,818 кг/гр до 1,127 кг/гр.

Таким образом, цель достигнута и поставленные задачи были выполнены.

Список используемых источников

1. Возна Л.И. Почвы и удобрения / Л.И. Возна. - М.: Кладезь, Кладезь, 2015. 222с.
2. Гельперин Н.И., Таран А.Л. // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 2. С. 308–312.
3. Жмакин М. С. Все об удобрениях / М.С. Жмакин. - М.: Рипол Классик, 2011. 256 с.
4. Иванов М.Е. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности. М.: Химия, 1990. 288 с.
5. Гришаев И.Г., Сырченков А.Я., Громова И.Н. Пат. 2307115 РФ, МПК С04С/00. опубл. 27.09.2007.
6. Олевский В. М., Гельперин Н.И., Иванов М.Е. // Хим. промышленность. 1987. № 11. С. 676–682.
7. Пахненко Е. П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения / Е.П. Пахненко. - Москва: СПб. [и др.]: Питер, 2013. 312 с.
8. Руманова Л.Ф. Пути улучшения сульфата аммония. / Л.Ф. Руманова., Л.И. Хорас., А.Л. Коган. – М.: Metallurgia, 1994. 112 с.
9. Русьянова Н.Д. Углехимия/ Н.Д. Русьянова. – М.: Наука, 2003. 316 с.
10. Стеценко А.Я. Получение крупнокристаллического сульфата аммония сатураторным методом/ А.Я. Стеценко, О.А. Метревели. // Кокс и химия. – №8 – 2001. С.34–36.
11. Таран Ю.А., Таран А.В. // Хим. промышленность сегодня. 2015. Вып. 1. С. 5–18.
12. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем. Дис. к.т.н. М.: Московская гос. академия тонкой химической технологии, 2011. 254 с.

13. Таран А.Л., Долгалёв Е.В., Таран Ю.А. // Хим. промышленность сегодня. 2008. № 3. С. 45–48.
14. Турчин Ф. В. Азотное питание растений и применение азотных удобрений / Ф.В. Турчин. - М.: ЁЁ Медиа, 2011. 835 с.
15. Турчин, Ф.В. О природе действия удобрений / Ф.В. Турчин. - М.: ЁЁ Медиа, 2010. 849 с.
16. Татарко В.И. Особенности сатураторного процесса получения крупнокристаллического сульфата аммония/В.И. Татарко. // Кокс и химия. – №10 – 2004. С.31–39.
17. Терещенко О.В., Терещенко А.Г. Пат. 1058960 РФ, МПК С05С 1/02, опубл. 12.07.1983.
18. Унанянц Т. П. Словарь-справочник по удобрениям/ Т.П. Унанянц. - М.: Россельхозиздат, 2010. 272 с.
19. Чернышов А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. М.: Инфохим, 2009. 544 с.
20. Чернов В.С., Чернова С.А, Вахрушев А.М. Энтентнеев А.З. Пат. 2152375 РФ, МПК С05С 1/02, опубл. 10.07.2000, 4 с.
21. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Овчинникова К.Н., Малявин А.С. Пат. 2471756 РФ, МПК С05G3/00, опубл. 1.10.2013.
22. Шенцова Е.С., Шишова Е.И., Шевцов А.А., Лыткина Л.И., Дранников А.А., Барышников С.А. Пат. 2489030 РФ, МПК А23К 1/16, опубл. 08.10.2013, 8 с.
23. Greenberga M.I. Kaiserb. Science of the Total Environment - Mississippi State: Elsevier Science, 2010. 181 p.
24. Qurban Ali Panhwar. Organic Farming, 2019. 361 p.
25. Rufus L.Chaney. Advances in Agronomy – London: Academic Press, 2012. – Vol. 104 - №3. P. 116-117.
26. Rychnovská M. Developments in Agricultural and Managed-Forest Ecology – New York: Elsevier Science, 1993. 120 p.