

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модификация стадии получения сульфат-нитрат аммония в
производстве капролактама»

Студент

И.И. Нургалиев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Т.М. Гребенкина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий

кафедрой д-р хим. наук профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 45 с., 4 рисунков, 9 таблиц, использовано 20 источников, 5 л. графического материала.

ПРОИЗВОДСТВО УДОБРЕНИЙ, НИТРАТ АММОНИЯ, СУЛЬФАТ АММОНИЯ, СУЛЬФАТ НИТРАТ АММОНИЯ, ДОБАВКИ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Цель работы: модификация установки производства минерального удобрения СНА.

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса получения СНА, таблицу материального баланса, общий вид основного аппарата.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса производства СНА, параметры процесса, применяемое сырье, свойства гранул удобрения.

В технологической части проведен анализ существующей технологии получения СНА. Предложен вариант модернизации схемы с целью улучшения качества целевого продукта.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для стадии синтеза аммиачной селитры, а также рассчитан объем загрузки компонентов суспензии СНА. Получено количество антислеживающей добавки.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
1.1 Физико-химические основы процесса получения нитрат-сульфат аммония	6
1.2 Характеристики сырья целевого продукта процесса	10
1.3 Способы получения сульфат-нитрата аммония	13
1.3.1 Получение сульфат-нитрат аммония по технологии Uhde	14
1.3.2 Патентный поиск	17
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	21
2.1 Описание технологической схемы получения сульфат-нитрат аммония на ПАО «КуйбышевАзот»	22
2.1.1 Секция испарения аммиака	22
2.1.2 Секция синтеза нитрата аммония	24
2.1.3 Секция концентрирования	26
2.1.4 Узел получения суспензии СНА	29
2.1.5 Секция измельчения кристаллов сульфата аммония	31
2.1.6 Гранулирование	32
2.2 Возможности модернизации процесса	35
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	37
3.1 Материальный баланс стадии синтеза нитрата аммония	37
3.2 Тепловой баланс процесса	39
3.3 Материальный баланс синтеза СНА	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	44

ВВЕДЕНИЕ

Сульфат-нитрат аммония (СНА) представляет является смесью (или сплавом) двух солей – сульфата аммония и нитрата аммония. Содержание сульфата преобладает и составляет около 60 % масс. и более. [1]

СНА характеризуется содержанием азота в составе

Сульфат-нитрат аммония – смесь или сплав сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нитрата аммония NH_3NO_3 . Смесь содержит не менее 60% сульфата аммония и не более 40% нитрата аммония. [1]

Содержание азота в сульфат-нитрате аммония составляет 25-27%; примерно 75-80% азота (от общего содержания) находится в аммиачной форме, 20-25% - в нитратной форме.

Преимущества этого вида удобрения:

- 1) меньшая гигроскопичность по сравнению с аммиачной селитрой;
- 2) большее содержание азота. чем в сульфате аммония;
- 3) наличие азота в нитратной и аммиачной формах, благоприятное для быстрого роста растений;
- 4) меньший расход «балластной» серной кислоты на единицу азота, чем в производстве сульфата аммония. [2,3]

Целью работы является подбор оптимальной технологической схемы процесса производства СНА.

Задачи: 1) Изучить основы процесса получения СНА, требуемые характеристики сырья и продукта процесса; 2) осуществить обзор технологий получения СНА и выбрать наиболее эффективную; 3) произвести расчеты основных реакционных узлов технологической схемы.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сульфатный компонент значительно улучшает такие свойства аммиачной селитры, как статическая прочность гранул, слеживаемость, выход гранул без усадочных каналов на поверхности, устойчивость их к термическим циклам (20 – 60°C). [4]

Ценность сульфата-нитрата аммония состоит в том, что это удобрение способно одновременно поставлять растениям азот и серу, что в значительной мере улучшает плодородие почвы и положительно влияет на рост и формирование урожая сельскохозяйственных культур.

Удобрение представляет собой гранулированное азотное удобрение, типично содержащее около 26% азота и 13% серы (32,5% SO₃).

Основной характеристикой удобрения, обуславливающей особенности его использования, является наличие азота одновременно в двух формах: в виде аммония NH₄⁺ и нитрата NO₃[—]. Благодаря высокому содержанию аммонийного азота (до 19%, остальные 6-7% приходятся на нитратный), удобрение обладает пролонгированным действием, поскольку ион аммония фиксируется почвой и не вымывается, подобно нитратам.

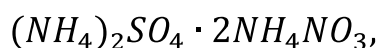
Азот в виде аммония гарантирует длительный период доступности элемента для растений, имеющих долгий период вегетации (например, кукуруза на зерно). Нитратный азот обеспечивает быстрый ответ растений на внесение удобрения, поскольку нитраты быстро поглощаются и увлекаются в растительный метаболизм.

Кроме того, внесение сульфата-нитрата аммония способствует повышению доступности в почве таких элементов, как фосфор, марганец, железо и бор. Присутствие в составе удобрения серы способствует улучшению поглощения растениями азота, а также других макро- и микроэлементов.

Основным преимуществом сульфата-нитрата аммония по сравнению с аммиачной селитрой является наличие в его составе серы, которая в удобрении присутствует в виде сульфат-иона, непосредственно доступного для растений. По сравнению с сульфатом аммония, содержит больше азота, и часть его находится в легкодоступной для растений нитратной форме. [5]

1 Физико-химический основы процесса получения нитрат-сульфат аммония

При смешении или сплавлении сульфата с нитратом аммония образуется двойная соль состава:



содержащая примесь избыточного компонента – сульфата или нитрата.

На рис. 1 представлены изотермы растворимости в системе $NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при 0, 30, 70 и 100°C. Пунктирные линии, проходящие через эвтонические точки a1, a2, a3, a4, и b1, b2, b3 b4, отделяют области существования отдельных солей и двойной соли. Так как система трехкомпонентная, то при условии ее инвариантности наибольшее число фаз в ней может быть равно пяти, из которых три - твердые.

Следовательно, все три твердые фазы в присутствии жидкой и парообразной фаз могут существовать одновременно лишь при одной температуре, концентрации и давлении.

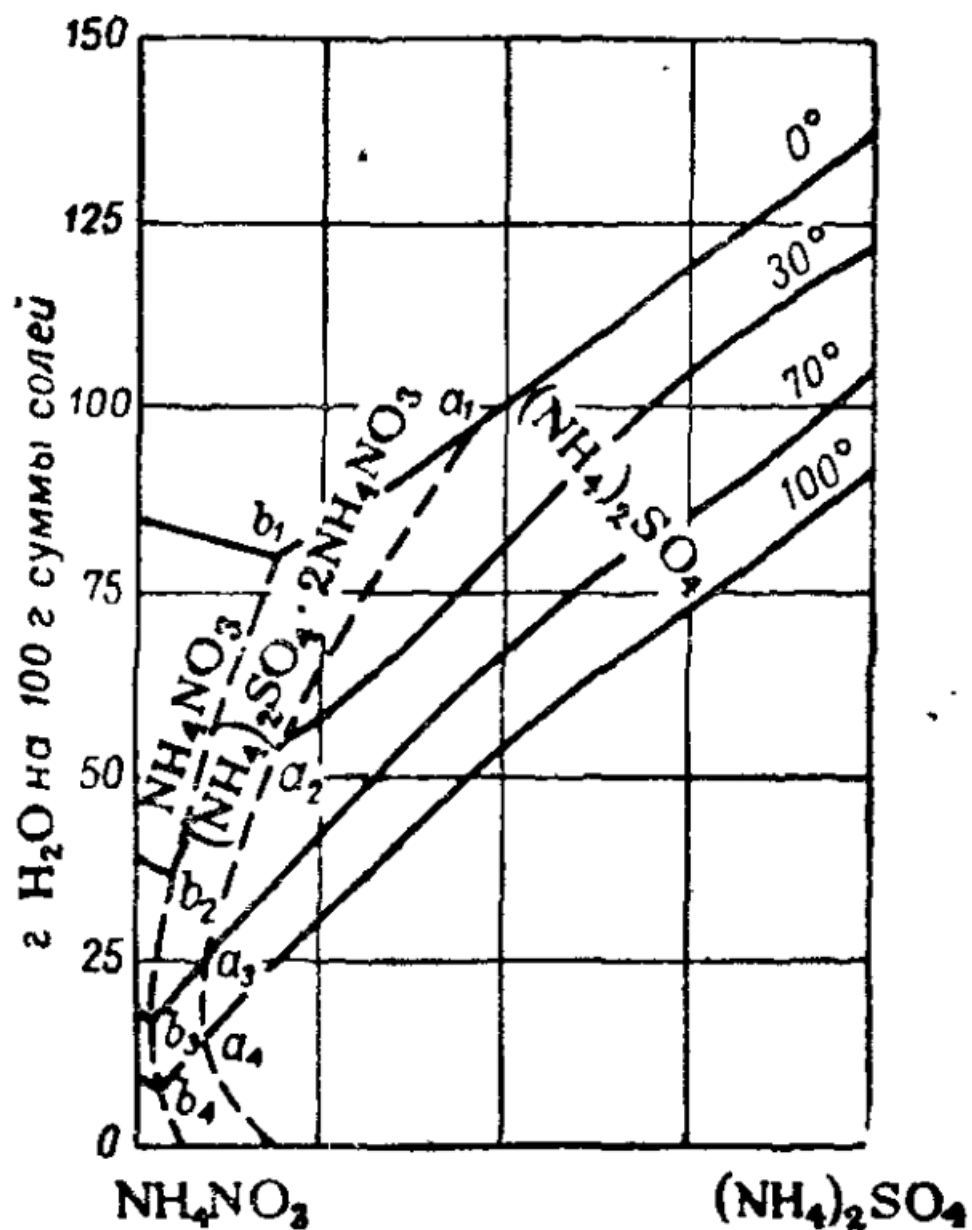


Рисунок 1 – Изотермы растворимости в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0, 30, 70 и 100°C

Как видно из диаграммы, эта температура не находится в пределах от 0 до 100°C. В этом интервале температур в присутствии жидкой фазы могут существовать только две твердые фазы – двойная соль и нитрат аммония или двойная соль и сульфат аммония.

Чем выше содержание в сульфат-нитрате сульфата аммония, тем меньше его гигроскопичность, слеживаемость и взрывоопасность. [3]

В работе [6] исследованы температурные и механические свойства гранул сульфат-нитрат аммония в зависимости от содержания в нем серы. Данные о химическом составе исследуемых гранул, а также их температуре кристаллизации представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Состав сульфат-нитратного удобрения и его температурные характеристики

Нитрат/ Сульфат, масс.	Т кристал- лизации, °C	Содержание в продуктах, %			
		N общ	N амм	N нитр	S
100:1	165,6	34,84	17,53	17,31	0,23
100:2	167,1	34,71	17,57	17,14	0,46
100:3	168,5	34,57	17,60	16,97	0,70
100:4	170,0	34,45	17,63	16,82	0,92
100:5	171,3	34,32	17,67	16,65	1,14
100:7	172,0	34,07	17,73	16,34	1,56
100:10	172,7	33,70	17,80	15,90	2,18
100:12	173,4	33,50	17,88	15,62	2,55
100:15	174,1	33,14	17,95	15,19	3,12
100:18	174,6	32,85	18,04	14,81	3,66
100:20	175,2	32,66	18,11	14,55	4,0

Из данных таблицы 1 видно, что с увеличением количества сульфата аммония, вводимого в расплав натрата аммония, в получаемом продукте уменьшается содержание общего азота и нитратного азота, при этом увеличивается содержание аммиачного азота и содержание S. Следует также отметить, что при добавке сульфата аммония температура кристаллизации нитрата аммония повышается, что создает благоприятные условия для формирования гранул на грануляционной башне.

В табл. 2 приведены свойства образцов азотносерных удобрений.

Таблица 2 – Свойства удобрений N-S

Нитрат/ Сульфат, масс.	рН 10% ра-ра	Прочность гранул			Время полного растворения гранул, сек
		кг/гранул	кгс/см ²	МПа	
100:1	5,31	2,08	41,93	4,11	61,52
100:2	5,07	2,17	43,74	4,29	65,88
100:3	4,82	2,27	45,76	4,49	66,94
100:4	4,54	2,44	49,19	4,82	68,0
100:5	4,29	2,65	53,42	5,24	69,15
100:7	4,17	2,73	55,03	5,40	69,70
100:10	4,02	2,85	57,45	5,63	70,27
100:12	3,90	2,89	58,26	5,71	70,80
100:15	3,76	2,95	59,47	5,83	71,34
100:18	3,65	2,98	60,07	5,89	72,45
100:20	3,52	3,01	60,68	5,95	73,16

Из таблицы видно, что добавление сульфата аммония в плавы нитрата аммония уменьшает рН 10 %-ного раствора последнего. Увеличение прочности гранул селитры свидетельствует об уменьшении её пористости и внутренней удельной поверхности, что ведёт к снижению проникновения внутрь гранулы дизельного топлива, и, следовательно, уменьшению детонационной способности селитры.

Время полного растворения гранул с увеличением содержания серы в селитре увеличивается. Это говорит о том, что получаемые удобрения будут значительно медленнее вымываться из почвы, чем чистая аммиачная селитра.

[6]

1.2 Характеристики сырья целевого продукта процесса

Продукт процесса - сульфат-нитрат аммония - содержит азот в аммонийной и нитратной форме, а также серу в доступной для растений сульфатной форме. Сульфатная сера действует как косвенное удобрение за счет повышения усвояемости трудно растворимых фосфатов, содержащихся в почве. Кроме того, удобрение содержит кальций и магний – важные элементы для питания растений. [7]

В табл. 3 представлены основные требования к качеству N-S-удобрения.

Таблица 3 – Требования, предъявляемые к качеству целевой продукции, и ее свойства [8]

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	гранулы от белого до коричневого цвета
Общее содержание азота, % масс, не менее	26
Общее содержание серы, % масс, не менее	14*
Массовая доля воды, % масс, не более	0,3
Гранулометрия, %, не менее	90 % от 2 до 5 мм
Плотность, т/м ³	1,1
Насыпная плотность, т/м ³ (при 20 °С)	1
Температура начала разложения, °С	170
Температура продукта не более, °С	33
Твёрдость	2,5 кг на гранулу размером 3 мм
Температура плавления, °С	180 - 210

В качестве сырья процесса используется нитрат аммония (аммиачная селитра) – химикат, производимый с маркировкой «А» для промышленности, «Б» – для земледелия. Представляет собой светлые кристаллы. В

негерметичной упаковке они быстро поглощают влагу из воздуха и уплотняются. Для сохранения качества препарат снабжают специальными добавками и формируют в виде небольших шаровидных гранул (белых или желтоватых). [9]

Нитрат аммония имеет III класс опасности, ядом не является. Но работать с ним нужно полностью одетым, в резиновых перчатках. При определённых условиях сухое вещество способно самовозгораться и взрываться.

Аммиачная селитра должна соответствовать требованиям ГОСТ 2-2013 [10]. Требования к качеству нитрата аммония и его основные характеристики представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Нитрат аммония

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	гранулы белого цвета или слегка окрашенные, без механических примесей
Суммарная массовая доля нитратного и аммиачного азота в пересчёте на: - NH_4NO_3 в сухом веществе, %, не менее - азот в сухом веществе, %, не менее	не нормируется 34,4
Массовая доля воды, %, не более	0,3
Гранулометрия, %, не менее	до 90 % от 2 до 5 мм
Молекулярный вес	80,04
Плотность при 25 °С, т/м ³	1,725

Наименование показателя	Норма
насыпная плотность, т/м ³ (при 20 °С)	0,826 – 1,164
Температура плавления, °С	169,6
Температура кипения, °С	238
Температура начала разложения, °С	210
Температура самовоспламенения, °С	350
Нижний концентрационный предел распространения пламени, г/м ³	175
Теплота плавления, кДж/кг	73,21
Теплопроводность при 20 °С, Вт/м•К	0,419
Гигроскопическая точка (равновесная относительная влажность), при 20 °С, %	66,9
Температура продукта не более, °С	35
Растворимость в воде при 20 °С, кг/кг воды	1,9

Сульфат аммония является азотным удобрением с высоким содержанием серы. Кроме непосредственного посева, он также используется в качестве сырья для производства многокомпонентных удобрений и смесей удобрений. Он употребляется также в текстильной и фармацевтической промышленности, а также в производстве пластмассовых изделий. [11]

По физико-химическим показателям сульфат аммония должен соответствовать нормам, указанным в табл.5.

Таблица 5 – Сульфат аммония

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Белые или прозрачные кристаллы
2. Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	21
3. Массовая доля воды, %, не более	0,2
4. Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	0,03
5. Фракционный состав:	
массовая доля фракции размером более 0,5 мм, %, не менее	80
менее 6 мм, %	100
6. Рассыпчатость, %	100
7. Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,02

1.3 Способы получения сульфат-нитрата аммония

В сельском хозяйстве широко применяется продукт 65-67% сульфата и 33-35% нитрата аммония, получаемый простым смешением этих солей. Перед поступлением в смеситель соли отсеиваются от крупных слежалых кусков, подвергающихся дроблению, и нагреваются – сульфат аммония до 120°C, а нитрат до 40-60°C.

Более совершенным способом получения сульфат-нитрата аммония является смешение сухого сульфата аммония с 83% раствором. Смешение производят в шнековых аппаратах, из которых выходит масса с содержанием около 6% влаги. Эта масса измельчается между двумя чугунными валами с

шипами, высушивается до влажности 0,1-0,2% в барабанной сушилке и рассеивается. Фракция с величиной кусков больше 4 мм подвергается размолу и возвращается на сито, а фракция с частицами менее 0,8 мм. возвращается в смеситель.

Можно получить сульфат-нитрат аммония нейтрализацией смеси серной и азотной кислот. В реактор-сатуратор, снабженный мешалкой, одновременно подают 50% азотную кислоту, 78% серную кислоту и аммиак. Вследствие экзотермичности реакции нейтрализации температура в сатураторе достигает 145-150°C и тепла хватает для испарения воды, вводимой с кислотами. Отходящие из сатуратора газы (аммиак и пары воды) поступают в ректификационную колонну, откуда аммиак возвращается в сатуратор. Непрерывно вытекающий из реактора плав содержит 2,5-3% свободной кислоты. Избыточная кислотность плава снижается до 0,1-0,3% введением в него аммиака в донейтрализаторе. Из донейтрализатора плав, содержащий 97-98% сухой соли и 2-3% влаги, направляют на кристаллизацию. Кристаллизацию осуществляют на поверхности охлаждающего барабана, с которого соль срезается ножом. Готовую соль отправляют на склад. [2,3]

1.3.1 Получение сульфат-нитрат аммония по технологии Uhde

Технологическая схема процесса представлена на рис. 2.

По технологии Uhde аммиачная селитра соединяется с сульфатом аммония с образованием сульфата-нитрата аммония (СНА). После добавки присадок получается очень твердый продукт с отличными характеристиками хранения.

Раствор 85% аммиачной селитры подается в сатуратор вместе с серной кислотой и газообразным аммиаком. Расплав сульфата-нитрата аммония

образуется за счет нейтрализации серной кислоты газообразным аммиаком при температуре приблизительно 160 °С.

Реакционное тепло, выделяемое при образовании сернокислого аммония, испаряет воду, содержащуюся в сырье, и тем самым достигается нужная окончательная концентрация раствора сульфата-нитрата аммония.

Аммиакосодержащие пары из сатуратора очищаются в скруббере, где аммиак удаляется реакцией с азотной кислотой. Слив из скруббера возвращается в сатуратор.

Для производства гранулята расплав перекачивается в верхнюю часть грануляционной башни и смешивается с добавками для приллирования. Расплав затем разбрызгивается каплями, кристаллизирующимися в противотоке холодного воздуха.

Гранулят затем высушивается последовательно в двух вращающихся барабанах, просеивается, охлаждается в охладителе кипящего слоя и покрывается агентом для предотвращения слеживания. Некондиционный гранулят снова расплавляется и возвращается в процесс. Весь воздух, используемый в процессе, отмывается для того, чтобы достичь предельно допустимых уровней физического воздействия на атмосферный воздух. За счет повторного использования охлаждающего воздуха в сушильных барабанах существенно сокращаются энергопотребление и расход отходящего воздуха. [13]

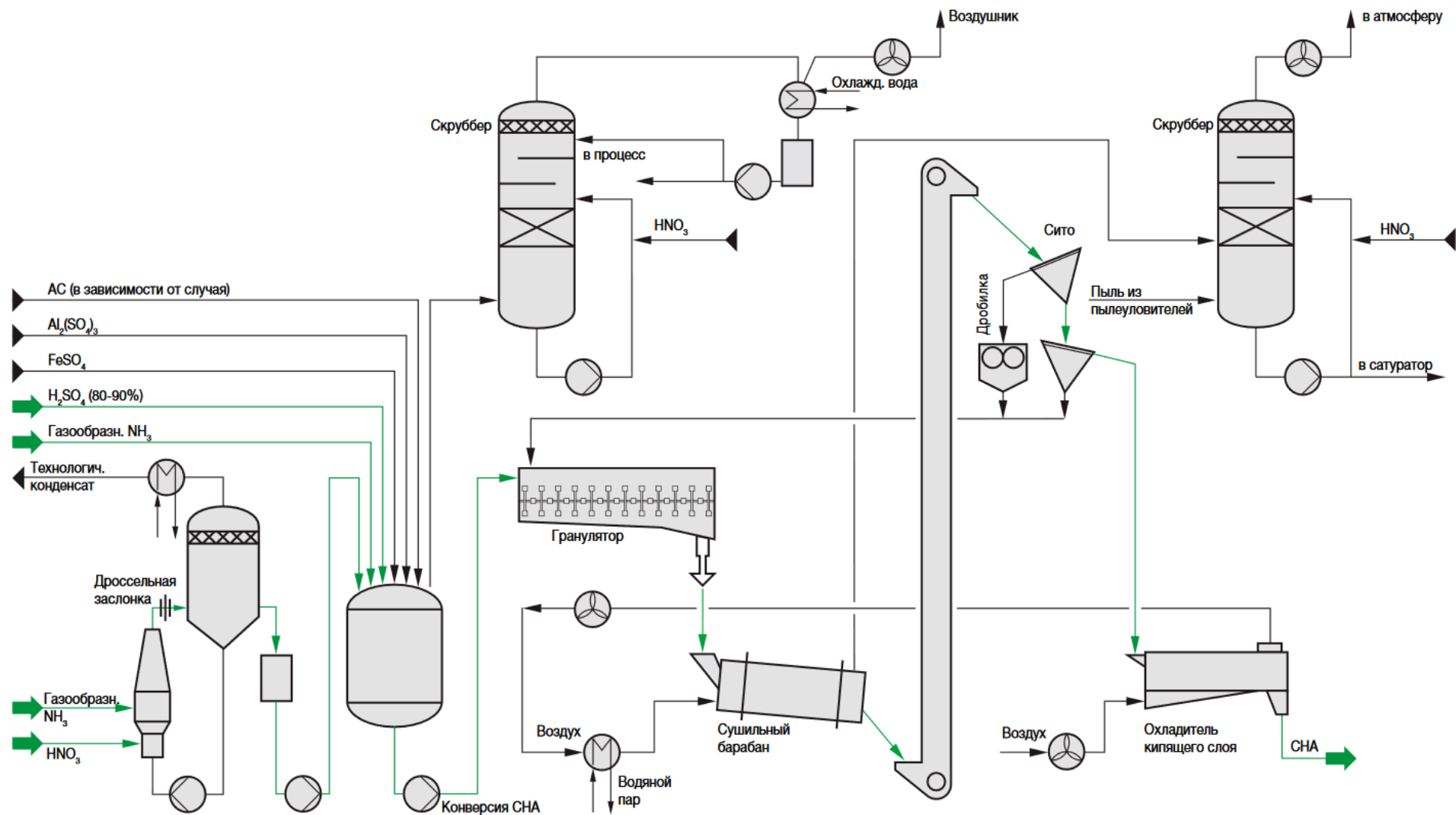


Рисунок 2 – Uhde технология получения сульфат-нитрат аммония

1.3.2 Патентный поиск

В патенте US6689181B2 описан способ приготовления СНА следующим образом:

1) приготовление шихты, состоящей главным образом из гранул сульфата аммония, нитрата аммония и воды в плавильном устройстве, в котором сульфат аммония и нитрат аммония находятся в молярном отношении между 0,9:1 и примерно 1,1:1, а вода составляет от 2 до 10% масс.

2) плавление аммиачной селитры и растворение большей части гранул сульфата аммония при температуре около 180°C - около 210°C;

3) реакция загруженных материалов при температуре около 180°C - около 210°C;

4) затверждение продукта при скорости охлаждения не менее 100°C/мин.

Получаемый продукт содержит: от 14,% до 35 % массы $(\text{NHA})\text{SO}$; от 60 % массы до 85 % массы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ двойной соли; и до 5 % массы соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$.

Технической задачей изобретения, изложенного в патенте РФ № 2483048, является получение сульфат-нитрата аммония, обладающего хорошими потребительскими свойствами, удовлетворяющими современным требованиям не только по прочности гранул и гранулометрическому составу, но и получению несслеживающегося и малогигроскопичного продукта.

Указанный технический результат достигается в предложенном способе получения сульфат-нитрата аммония, включающем приготовление водной пульпы, содержащей сульфат аммония и нитрат аммония, и последующее гранулирование и сушку продукта в БГС, в котором водную пульпу получают в скоростном аммонизаторе-испарителе (САИ) путем одновременной подачи раствора сульфата аммония, 41-60%-ного раствора

азотной кислоты и аммиака и процесс ведут до получения сульфат-нитрата аммония при температуре 105-110°C, а гранулирование проводят в две стадии - сначала в зоне распыливания получают пульпу с влажностью 5-8%, а затем ее наносят на завесу гранул и процесс ведут до получения готового продукта с конечной влажностью 0,3-0,7%. В зоне распыливания процесс ведут при температуре топочных газов 600-800°C, а в зоне досушки - при температуре теплоносителя 180-220°C. В САИ подают раствор сульфата аммония с концентрацией 38-50%.

Возможно, в качестве раствора сульфата аммония использовать отходы производств конверсии фосфогипса, производства капролактама, акрилатов и титановых белил.

Изобретение 2628493 относится к производству частиц сульфат-нитрата аммония (СНА) для использования в удобрениях. Способ производства продукционного твердого сульфат-нитрат аммония предусматривает стадии: отверждения расплава-пульпы, содержащей сульфат аммония и нитрат аммония, в слое для грануляции с образованием твердых гранул сульфат-нитрат аммония, содержащих двойную соль сульфат-нитрат аммония 2:1, причем слой для грануляции имеет рабочую температуру от 90°C до 120°C, и твердые гранулы сульфат-нитрат аммония характеризуются содержанием влаги от 0,4 масс. % до 1,5 масс. %, при этом продукционный сульфат-нитрат аммония содержит менее чем 7 масс. % непрореагировавшего нитрата аммония и двойной соли сульфат-нитрат аммония 3:1.

Изобретение 2537810 относится к способу получения одноразмерных частиц удобрения. Способ получения сульфата-нитрата аммония, в котором получают в реакторе суспендированный расплав, содержащий жидкий сульфат-нитрат аммония и твердый сульфат аммония, подают суспендированный расплав в подогреваемый статор, непрерывно перемешивают суспендированный расплав в статоре, проводят

рециркуляцию части суспендированного расплава в подогреваемый статор, пропускают часть суспендированного расплава через канал, экструдировать часть суспендированного расплава через перемещающуюся по каналу подвижную решетку с отверстиями, размер которых задан для формирования капель, охлаждают образующиеся капли и получают однородные частицы с диаметром 1-3 мм, причем указанный способ включает контроль температуры с целью поддержания суспендированного расплава при температуре от примерно 178°C до примерно 210°C и контроль давления с целью поддержания давления в системе ниже 1,14 МПа. Изобретение позволяет получить однородные частицы, не требующие дальнейшей обработки.

В патенте US 9932277 приводится способ получения СНА. Предлагаемая технология обеспечивает методы и процессы получения двойных солей сульфатов аммония 1:2 путем объединения раствора сульфата аммония, азотной кислоты и аммиака в водной реакционной смеси. Методы включают реакцию водной реакционной смеси с последующим удалением воды для образования двойной соли сульфата аммония 1:2.

Суть изобретения:

1. Метод получения сульфатной аммиачной селитры 1:2 двойной соли, включающий: комбинирование водного раствора сульфата аммония, раствора азотной кислоты и источника аммиака в водном растворе для образования реакционной смеси; нагрев реакционной смеси до температуры около 160°C. до 175°C.; возможность проведения реакции с использованием промежуточной смеси, содержащей сульфат аммония, в которую входит: а. Промежуточная, примерно 15°C, вода, из которой получается смесь, содержащая азоний. % до 20 масс. % воды; нагрев промежуточной смеси до конечной температуры от более 175°C. до 190°C.; удержание промежуточной смеси при конечной температуре для удаления воды из промежуточной смеси до образования расплавленной солевой смеси; и формирование

продукта путем отверждения расплавленной солевой смеси, в которой продукт представляет собой азот сульфата аммония 1:2 двойной соли, в которой реакционная смесь содержит примерно 1:1 мм азота в растворенном соотношении

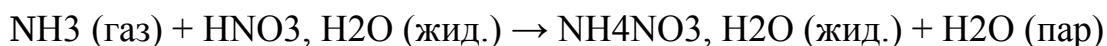
2. Метод получения двойной соли сульфат аммония 1:2, состоящий из: комбинирования водного раствора сульфата аммония, раствора азотной кислоты и источника аммиака в водном растворе для образования реакционной смеси; нагрева реакционной смеси до температуры около 160°C. до 175°C, что позволяет реакционной смеси пройти реакцию для образования промежуточной смеси, состоящей из нитрата аммония, сульфата аммония и воды, в которой промежуточная смесь содержит от 15 до 20 мт воды; нагревание промежуточной смеси до конечной температуры от более 175°C. до 190°C; удержание промежуточной смеси при конечной температуре для удаления воды из промежуточной смеси до образования расплавленной солевой смеси; и формирование продукта путем отверждения расплавленной солевой смеси, в которой продукт состоит из сульфата аммония азота 1:2 двойной соли, в которой водный раствор сульфата аммония, состоящий из сульфата аммония, раствора азота и раствора аммиака, образующих водный раствор, соединяющий азотную смесь в водный раствор, образует азотный раствор.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Технологическая схема производства ПАО «Куйбышевазот» включает следующие основные процессы:

1) Испарение и подогрев жидкого аммиака, где аммиак испаряется и разогревается для проведения реакции;

2) Синтез раствора нитрата аммония (нейтрализация газообразным аммиаком азотной кислоты в реакторе) происходит по уравнению:



В результате экзотермической реакции образуется раствор нитрата аммония концентрацией 78 % масс и технологический (соковый) пар;

3) Концентрирование раствора нитрата аммония до 97,5 % путем выпаривания части воды;

4) Получение пульпы СНА путем смешивания плава АС с мелкокристаллическим сульфатом аммония в аппаратах с механическими мешалками;

5) Охлаждение технологического пара, сбор технологического конденсата;

6) Очистка технологического конденсата с получением раствора АС и возвратом его в процесс

7) Гранулирование и сушка продукта в грануляторе-осушителе;

8) Сортировка продукта по грансоставу и охлаждение продукта;

9) Возврат некондиционного продукта в процесс;

10) Финальная обработка: нанесение антислѐживающих добавок и выдача на склад готовой продукции.

2.1 Описание технологической схемы получения сульфат-нитрат аммония на ПАО «КуйбышевАзот»

2.1.1 Секция испарения аммиака

Жидкий аммиак в узел испарения и подогрева поступает из сетей промплощадки с температурой 30 - 33 °С и давлением 1,15 - 1,2 МПа в количестве 3026-5043 кг/ч.

Для удаления масла и улавливания примесей, содержащихся в жидком аммиаке, предусмотрен узел фильтрации, состоящий из 2-х фильтров поз. 01-F-001А,В (один рабочий, другой резервный).

Очищенный жидкий аммиак направляется в сосуд технологического аммиака поз. 01-V 001, стекая на дно сосуда через насадку в верхней части, при контакте с которой жидкий аммиак отделяется от газообразного. При этом жидкий аммиак распределяется по всему слою насадки, проходя противотоком навстречу потоку испарённого в аппарате поз. 01-E-002 газообразного аммиака, вследствие чего температура жидкого аммиака понижается с 30-33 °С до 10-17 °С, что позволяет избежать достижения температуры замерзания в испарителе аммиака поз. 01-E-002.

Жидкий аммиак из нижней части сосуда поз. 01-V-001 направляется в межтрубное пространство испарителя поз. 01-E-002, где испаряется при давлении 0,5 - 0,6 МПа за счёт тепла обратной оборотной воды, подаваемой в трубное пространство испарителя с температурой 30 - 35 °С.

По мере испарения жидкого аммиака концентрация масла и механических примесей в кубе испарителя поз. 01-E-002 увеличивается. Во избежание этого предусмотрен отвод (периодическая продувка 1 раз в смену) жидкого аммиака из нижней части испарителя поз. 01-E-002 в бачок продувочного аммиака поз. 01-T-001, куда также направляются дренажи из аппаратов и трубопроводов узла подготовки аммиака в цикле захлаживания воздуха кондиционирования.

В бачке продувочного аммиака поз 01-T-001 осуществляется нагрев и испарение аммиака из масла за счёт тепла конденсации пара, подаваемого с параметрами 0,7 МПа и 170 °С во встроенный в аппарат змеевик.

Газообразный аммиак из бачка поз. 01-T-001 направляется в сосуд технологического аммиака поз. 01-V-001, а сточные воды - в схеме МО - масло отработанное - (масло и вода) собираются в переносную тару и направляются на утилизацию.

Газообразный аммиак из бачка поз. 01-T-001 направляется в сосуд технологического аммиака поз. 01-V-001, а масло отработанное - (масло и вода) собираются в переносную тару или насос поз. 01-P-07 в специализированные автомобили и направляются на утилизацию.

Газообразный аммиак из испарителя поз. 01-E-002 возвращается в верхнюю часть сосуда технологического аммиака поз. 01-V-001 ниже насадки, пройдя которую газообразный аммиак поступает в межтрубное пространство пароперегревателя аммиака поз. 01-E-001, который используется не только для испарения всех капель жидкого аммиака (для обеспечения стабильности работы реактора), но и для нагрева газообразного аммиака с 13 °С до 70 °С, что повышает эффективность реакции синтеза нитрата аммония.

Нагрев газообразного аммиака в аппарате поз. 01-E-001 осуществляется за счёт тепла конденсации технологического пара, подаваемого в трубное пространство пароперегревателя, подаваемого с параметрами 0,37 МПа, 180 °С. Технологический конденсат из аппарата поз. 01-E-001 направляется в хвостовую трубу конденсатора поз. 01-E-005.

Нагретый газообразный аммиак из аппарата поз. 01-E-001 с температурой 60 - 80 °С направляется в нейтрализатор поз. 01-R-001 для синтеза нитрата аммония. При необходимости для поддержания pH нагретый

газообразный аммиак может также подаваться в баки перемешивания поз. 01-T-003, 01-T-004 и резервуар нейтрализатора поз. 01-T-002.

2.1.2 Секция синтеза нитрата аммония

В данном технологическом процессе используется химическая реакция взаимодействия перегретого газообразного аммиака и азотной кислоты в нейтрализаторе поз. 01-R-001.

Поступающая из сетей предприятия азотная кислота концентрацией 57 % вес с давлением 0,9 МПа и температурой 20 - 50 °С в количестве 19365 - 32278 кг/ч направляется в среднюю часть реакционной зоны нейтрализатора поз. 01-R-001 через распылитель.

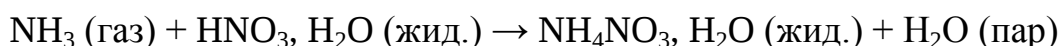
Газообразный аммиак в количестве 3026 - 5043 кг/ч с давлением 0,5 - 0,6 МПа и температурой 60 - 70 °С поступает из узла подготовки аммиака и направляется в нижнюю часть реакционной зоны нейтрализатора поз. 01-R-001 также через распылитель.

При этом поддерживается требуемое стехиометрическое соотношение азотная кислота : аммиак на уровне 3,8 - 3,84.

Нейтрализатор поз. 01-R-001 состоит из двух частей: верхней – сепарационной и нижней – реакционной.

Реакционная часть представляет собой длинный вертикальный цилиндрический корпус, внутри которого имеется термосифон типа «труба в трубе».

При поступлении в реакционную зону нейтрализатора поз. 01-R-001, работающего под давлением 0,27 - 0,39, перегретый газообразный аммиак и азотная кислота немедленно вступают в реакцию:



В результате экзотермической реакции образуется раствор нитрата аммония концентрацией 77 - 82 % вес и технологический (соковый) пар.

Химическая реакция между реагентами протекает за счёт функционирования естественного термосифона. Тепло и пар, вырабатываемые на дне трубы термосифона, создают тепловую рециркуляцию в реакционной части нейтрализатора поз. 01-R-001 как по внутреннему, так и по наружному участкам. Такая конструкция позволяет осуществлять глубокое противоточное перемешивание потоков питания и раствора амселитры.

В ходе реакции синтеза 77 - 82 %-ный раствор нитрата аммония нагревается до температуры 177 – 182 °С. Для обеспечения безопасности процесса синтеза АС температура в нейтрализаторе поз. 01-R-001 на уровне 177 - 182°С регулируется автоматически подачей технологического конденсата с температурой 85 °С, образующегося в производстве СНА (АС) в нижнюю часть реакционной зоны аппарата и резервуара нейтрализатора поз. 01-T-002.

Резервуар нейтрализатора поз. 01-T-002 снабжён внутренним змеевиком обогрева паром низкого давления для предотвращения кристаллизации нитрата аммония из раствора.

Пары из резервуара поз. 01-T-002 отводятся в узел мокрой очистки (в скруббер поз. 02-V-002) отделения гранулирования.

Подача технологического конденсата из резервуара поз. 01-T-002 осуществляется насосами поз. 01-P-002А,В (один - рабочий, другой - резервный):

- один поток направляется в нейтрализатор поз. 01-R-001;
- другой поток возвращается в резервуар поз. 01-T-002;

Раствор нитрата аммония с концентрацией 77 - 82 % вес и температурой 177 – 182 °С из нейтрализатора поз. 01-R-001 направляется самотеком в испаритель поз. 01-E-003 для концентрирования.

Раствор АС на выходе из нейтрализатора поз. 01-R-001 имеет небольшой избыток аммиака для обеспечения безопасности процесса синтеза нитрата аммония. При этом, показатель pH раствора на уровне 4,5 - 6,5 поддерживается автоматически системой тонкого регулирования подачи газообразного аммиака в нейтрализатор поз. 01-R-001.

Образующийся в процессе синтеза нитрата аммония технологический пар с давлением 0,37 МПа (3,7 бар) и температурой 180 °С, пройдя предварительно каплеуловитель поз. 01-F-002, выводится через верхний штуцер нейтрализатора поз. 01-R-001 и направляется внутренним потребителям СНА (АС):

- в пароперегреватель поз. 01-E-001 для подогрева газообразного аммиака;
- в испаритель поз. 01-E-003 для выпаривания раствора АС;
- в бак пароохладителя поз.01-V-003 установки очистки технологического конденсата.

Избыток технологического пара направляется в конденсатор технологического пара поз. 01-E-005.

2.1.3 Секция концентрирования

77 - 82 %-ный (вес) раствор нитрата аммония, поступающий из нейтрализатора поз. 01-R-001, направляется для упаривания до концентрации 97,5 % масс в систему вакуумного испарителя поз. 01-E-003, представляющего собой вертикальный кожухотрубный теплообменник с

падающей плёнкой, в котором удаляется большая часть воды, присутствующая в 77 - 82 %-ном растворе АС.

В систему вакуумного испарителя входит следующее оборудование:

- испарительная ёмкость испарителя поз. 01-Е-003А;
- теплообменник испарителя поз. 01-Е-003В;
- сепаратор испарителя поз. 01-В-002.

В испарительной ёмкости испарителя поз. 01-Е-003А происходит прямое и быстрое испарение части воды из 77 - 82 %-ного раствора нитрата аммония за счёт быстрого снижения давления с 0,37 МПа (3,7 бар) до 0,032 МПа (0,32 бар) абс, что позволяет получить раствор нитрата аммония со средней концентрацией 84 % масс.

Частично упаренный раствор нитрата аммония с концентрацией около 84 % масс из испарительной ёмкости испарителя поз. 01-Е-003А направляется самотёком – в теплообменник испарителя поз. 01-Е-003В с падающей плёнкой, представляющий собой пучок вертикальных труб. Раствор нитрата аммония равномерно распределяется по трубам с помощью распределительного устройства на верхней трубной решётке.

В качестве теплоносителя используется технологический пар с давлением 0,37 МПа (3,7 бар) и температурой 180 °С, образующийся в нейтрализаторе поз. 01-Р-001. Технологический пар поступает в межтрубное пространство теплообменника испарителя поз. 01-Е-003В.

Высокое значение коэффициента теплопередачи приводит к тому, что испарение влаги из раствора АС происходит за несколько секунд и концентрация раствора АС на дне теплообменника поз. 01-Е-003В достигает 97,5 % масс. Также достижению данной концентрации способствует поддержание давления в трубах на уровне 0,032 МПа (0,32 бар) абс, что

соответствует равновесной температуре кипения 97,5 %-ного раствора 135 °С.

Образующийся в межтрубном пространстве теплообменника поз. 01-E-003В технологический конденсат направляется в узел сбора конденсата (в хвостовую трубу конденсатора поз. 01-E-005).

Инертные газы, содержащиеся в технологическом паре, отводятся из межтрубного пространства теплообменника поз. 01-E-003В в скруббер поз. 02-V-002 по двум выходящим сверху и снизу аппарата вентиляционным трубопроводам, на которых установлены ограничительные диафрагмы.

Пар, образующийся в аппарате поз. 01-E-003В отводится через сепаратор испарителя поз. 01-V-002, присоединённый тангенциально к основному корпусу теплообменника испарителя поз. 01-E-003В и совместно с паром из испарительной ёмкости испарителя поз. 01-E-003А направляется в узел сбора и конденсации пара (в конденсатор испарителя поз. 01-E-004).

Для улавливания капель раствора нитрата аммония испарительная ёмкость поз. 01-E-003А и сепаратор поз. 01-V-002 снабжены каплеуловителями поз. 01-F-003 и 01-F-004, соответственно

Днище сепаратора поз. 01-V-002 оборудовано наружным подогревателем. В качестве теплоносителя используется водяной пар низкого давления с температурой 170 °С, подаваемый от РОУ.

Концентрированный раствор нитрата аммония (97 - 97,5 % вес) из теплообменника испарителя поз. 01-E-003В и сепаратора поз. 01-V-002 направляется самотёком в первый резервуар перемешивания поз. 01-T-003 через барометрическую трубу, позволяющую герметизировать испаритель поз. 01-E-003 и поддерживать в нём требуемый вакуум.

2.1.4 Узел получения суспензии СНА

Суспензия СНА состоит из раствора АС и измельчённых кристаллов сульфата аммония (СА), а также имеет определённое процентное содержание солей СНА и наполнителя.

Операция приготовления суспензии СНА производится в 2-х резервуарах перемешивания поз. 01-Т-003 и 01-Т-004.

Первый резервуар перемешивания поз. 01-Т-003 представляют собой вертикальный цилиндрический резервуар, оснащённый внутренним змеевиком обогрева и мешалкой поз. 01-А-001 с крыльчаткой и гасителем завихрений.

В первый резервуар перемешивания поз. 01-Т-003 поступает:

- 97,5 %-ный раствор АС из испарителя поз. 01-Е-003 (через барометрическую трубу, обеспечивающую герметизацию и поддержание вакуума в испарителе);
- перегретый газообразный аммиак с температурой 70 °С из пароперегревателя аммиака поз. 01-Е-001 для корректировки рН суспензии СНА;
- мелкая фракция сульфата аммония из бункера поз. 01-Н-001 (после стадии измельчения);
- наполнитель (доломит) из бункера поз. 01-Н-002;
- промывочная вода скруббера из резервуара поз. 02-Т-003.

Постоянно работающая мешалка поз. 01-А-001 обеспечивает однородность суспензии СНА путём поддержания во взвешенном состоянии мельчайших частиц кристаллов СА в растворе АС.

Внутренний змеевик обогрева резервуара поз. 01-Т-003 поддерживает температуру суспензии СНА на уровне 145 °С, что обеспечивает полное

растворение мелкой фракции СА. В качестве теплоносителя используется водяной пар низкого давления от РОУ с температурой 170 °С.

Днище резервуара поз. 01-Т-003 дополнительно обогревается паром низкого давления, подаваемым в наружный змеевик, выполненный из полутруб, наглухо привариваемых к днищу для исключения наличия более холодных участков, на которых могла бы кристаллизоваться суспензия СНА.

В качестве наполнителя используется доломит, поступающий в бункер для наполнителя поз. 01-Н-002 из узла приёма и хранения по системе пневмотранспорта. Бункер поз. 01-Н-002 снабжён мешочным фильтром для очистки запылённого воздуха.

Доломит из бункера поз. 01-Н-002 дозатором поз. 01-Л-002 подаётся в первый резервуар перемешивания поз. 01-Т-003.

Суспензия СНА из первого резервуара перемешивания поз. 01-Т-003 поступает самотёком во второй резервуар перемешивания поз. 01-Т-004, также представляющий собой вертикальный цилиндрический резервуар, оснащённый внутренним змеевиком обогрева, мешалкой поз. 01-А-002 с крыльчаткой и гасителем завихрений и сетчатым фильтром грубой очистки на штуцере выдачи суспензии на всас насоса поз. 01-Р-003А.

Во второй резервуар перемешивания поз. 01-Т-004 дополнительно поступает:

- перегретый газообразный аммиак с температурой 70 °С из пароперегревателя аммиака поз. 01-Е-001 для корректировки pH суспензии СНА;
- промывочная вода скруббера из резервуара поз. 02-Т-003;
- дроблённый СА и пыль СНА по коллекторному конвейеру поз. 02-Л-012;
- суспензия СНА с нагнетания насоса поз. 01-Р-003А (рециркуляция).

Режим работы резервуара поз. 01-T-004 в части перемешивания суспензии СНА и поддержания температурного режима (145 °С) аналогичен режиму работы первого резервуара перемешивания поз. 01-T-003.

Аналогично резервуару поз. 01-T-003 выполнен наружный обогрев днища резервуара поз. 01-T-004.

Пары из резервуаров перемешивания поз. 01-T-003 и 01-T-004 направляются в скруббер поз. 02-V-002 для очистки перед выбросом в атмосферу.

Суспензия СНА из резервуара поз. 01-T-004 с температурой 145 °С поступает на всас насоса поз. 01-P-003А и далее в количестве 49880 кг/ч подаётся в гранулятор-осушитель поз. 02-D-001 для гранулирования.

2.1.5 Секция измельчения кристаллов сульфата аммония

Кристаллический сульфат аммония (СА) поступает в производство СНА из склада насыпью (корп. 915) по системе ленточных конвейеров, размещённых в крытой конвейерной галерее.

Для обеспечения хорошего перемешивания и растворения частиц СА в растворе нитрата аммония, кристаллы СА подвергаются измельчению. При этом, СА, поступающий по конвейеру поз. 05-L-04 подаётся питателем поз. 03-Z-004 в грохот поз. 03-S-001 для классификации кристаллов, в процессе которой частицы СА мельче 800 мк направляются напрямую в бункер мелкой фракции СА поз. 01-H-001, а более крупные частицы подаются в бункер кристаллов СА поз. 03-H-001.

Крупная фракция СА из бункера поз. 03-H-001 ленточным питателем СА поз. 03-L-001 подаётся в дробилку СА поз. 03-Z-002, в которой измельчение кристаллов осуществляется истиранием, в результате чего получают очень мелкие частицы размером до 150 мк.

Измельчённые частицы СА выносятся из дробилки воздухом с помощью вытяжного вентилятора поз. 03-B-001. При прохождении запылённого воздуха через элементы мешочного фильтра поз. 03-F-001, 09-F-001В *На сх нет ТХ2*, л 6 частицы СА осаждаются на его поверхности и собираются в бункер фильтра.

Измельчённый СА из бункера фильтров поз. 03-F-001, 03-F-001В, шнековыми экстракторами поз. 03-L-002, 03-L-002В, подаётся через поворотный клапан СА поз. 03-Z-003, 03-Z-003В на конвейер поз. 03-L-1 и далее – в элеватор поз. 03-L-003.

Далее дроблёный СА элеватором поз. 03-L-003 подаётся в бункер поз. 01-H-003, снабжённый мешочным фильтром для очистки запылённого воздуха перед сбросом в атмосферу.

Дроблёный СА из бункера поз. 01-H-003 дозатором поз. 01-L-003 подаётся в элеватор поз. 01-L-1, скорость движения (SSAl-1) и уровень заполнения (LSAh-1) которого контролируются. Предельные параметры сигнализируются с одновременным срабатыванием автоматической защитной блокировки с остановом элеватора поз. 01-L-1.

Далее дроблёный СА элеватором поз. 01-L-1 подаётся на коллекторный конвейер поз. 02-L-012 для отправки в резервуар поз. 01-T-004 для приготовления суспензии СНА.

2.1.6 Гранулирование

Суспензия СНА (АС) с нагнетания насоса поз. 01-P-003А с давлением 0,62 - 0,88 МПа (PIRAhl-024) и температурой 140 - 150 °С (TIRAh1-033) направляется в гранулятор-осушитель поз. 02-D-001 для гранулирования. Предельные значения давления суспензии СНА (АС) 0,61 МПа и 0,89 МПа и температуры на входе в аппарат поз. 02-D-001 сигнализируются.

Гранулятор-осушитель поз. 02-D-001 представляет собой вращающийся барабан, разделённый на две части круговой сливной перегородкой. Каждая часть оснащена специально спрофилированными подъёмными устройствами, которые крепятся болтами к корпусу. При необходимости их можно регулировать, они легко могут быть заменены в случае поломки или износа.

Принцип гранулирования заключается в «наслаивании или гранулировании в режиме луковой шелухи», в результате чего образуется гранула с нарастающими слоями. Для достижения такого эффекта суспензия СНА (АС) подаётся в барабан гранулятора-осушителя поз. 02-D-001 через четыре «пистолета-распылителя», установленных на входе в барабан и в мелкодисперсном состоянии наносятся на поверхность твёрдых рециркулирующих частиц СНА (АС), поступающих в барабан по конвейеру-дозатору поз. 02-L-005 после узла сортировки (грохочения) продукта.

«Пистолеты-распылители » изготовлены из нержавеющей стали и включают в себя специальные внутренние детали из керамики, что позволяет избежать как коррозии, так и абразивного износа.

Каждый «пистолет-распылитель» снабжён инжектором пара низкого давления, поступающим от РОУ производства СНА (АС) для очистки и промывки устройства в период останова установки.

Распыление суспензии СНА (АС) в грануляторе-осушителе поз. 02-D-001 осуществляется сжатым воздухом с давлением 0,7 МПа (7 бар) и температурой 160 °С, подаваемым с нагнетания компрессора поз. 02-K-2А,В блочной установки поз. 02-Z-002 через ресивер сжатого воздуха поз. 02-T-1.

Воздух, подаваемый в гранулятор-осушитель поз. 02-D-001 с температурой 120 °С распределяется на входе в аппарат с помощью дефлекторов, чтобы избежать попадания распылённой до мелкодисперсного состояния суспензии СНА (АС) на кожух барабана или подъёмные

приспособления. Предельные значения температуры воздуха сигнализируются.

Гранулы СНА (АС) из гранулятора-осушителя поз. 02-D-001 направляются на конвейер поз. 02-L-001 и далее в загрузочный элеватор грохота поз. 02-L-002, из которого гранулы СНА (АС) поступают на загрузочный конвейер грохота поз. 02-L-003, который транспортирует продукт в первые грохоты поз. 02-S-001А,В узла сортировки. Запылённый воздух из элеватора поз. 02-L-002 направляется в циклоны скруббера поз. 02-F-005А,В,С узла мокрой очистки запылённого воздуха. Запылённый воздух из гранулятора-осушителя поз. 02-D-001 удаляется вытяжным вентилятором поз. 02-B-005 после предварительной очистки от пыли СНА (АС) в циклонах поз. 02-F-002А,В,С. Циклоны поз. 02-F-002А,В,С оснащены наружным змеевиком обогрева для предотвращения слипания частиц пыли внутри аппарата при охлаждении продукта. В качестве теплоносителя используется водяной пар низкого давления с температурой 170 °С, поступающий от РОУ.

Предварительно очищенный от пыли воздух вентилятором поз. 02-B-005 направляется в скруббер поз. 02-V-002 для очистки перед сбросом в атмосферу.

Пыль СНА (АС) из циклонов поз. 02-F-002А,В,С направляется на коллекторный конвейер поз. 02-L-012 для возврата в процесс приготовления суспензии СНА (АС).

Для подачи на конвейер поз. 02-L-001 продукта при пуске предусмотрен бункер поз. 02-H-1 и ленточный передвижной конвейер поз. 02-L-1. Конвейер поз. 02-L-1 также снабжён датчиком для измерения скорости движения ленты (SSA1-001), снижение которой сигнализируется с одновременным срабатыванием автоматической защитной блокировки с остановом конвейера поз. 02-L-1.

2.2 Возможности модернизации процесса

Гранулы удобрения имеют свойство слипаться во времени. Для предотвращения этого в промышленности используются различные антислеживающие добавки. В качестве антислеживающей добавки на действующем производстве используется тальк. К сожалению, данный компонент, не обеспечивает 100% сопротивляемости гранул к слеживанию и со временем теряем свои гигроскопические свойства.

В работе [20] описана возможность применения в качестве антислеживающей присадки сульфата монометиламина.

Для испытания качества продукта при использовании такого промотера образцы удобрения были заложены на длительное хранение в полиэтиленовых мешках и навалом. Результаты испытаний (табл. 2) показали, что сульфат аммония с добавкой СММА после 6 мес. сохранил 100%-ную рассыпчатость. Особо отметим, что полную рассыпчатость сохранили даже те образцы, которые имели повышенную влажность. Так, сульфат аммония в исследовании (20), заложенный в открытый штабель, имел высокую начальную влажность (0,5 - 0,6%), поэтому в процессе хранения покрылся коркой. Однако под коркой продукт сохранил полную рассыпчатость. Корка толщиной 10—15 см была уплотнена, но разрушалась при малом усилии, даже при нажиме рукой.

Слеживание продукта имеет место в результате удаления влаги из жидкостных менисков насыщенного раствора, находящегося между кристаллами, при относительной влажности воздуха (ОВВ) в атмосфере ниже его гигроскопической точки (ГТ). Технический $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с добавкой СММА имеет ГТ < 40 % ОВВ. Колебания ОВВ от 40 до 90 % тем самым не вызывают в нем опасного чередования циклов увлажнения - подсыхания. что введение в сульфат аммония добавки СММА может резко снизить значение ГТ этой соли с 80 до 44,6 % — критической относительной влажности (КОВ) раствора, насыщенного одновременно сульфатом аммония и двойной солью

$1,5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$. Примеси сульфатов ди- и триметиламина, присутствующие в неочищенном СММА, способствуют получению продукта с еще более низким значением КОВ(<20% ОВВ). Таким образом, приведенные данные о гигроскопических свойствах сульфата аммония с добавкой СММА свидетельствуют о возможности получения неслеживающегося продукта. Введение в удобрение добавки СММА может практически на 100 % ликвидировать слеживаемость образцов

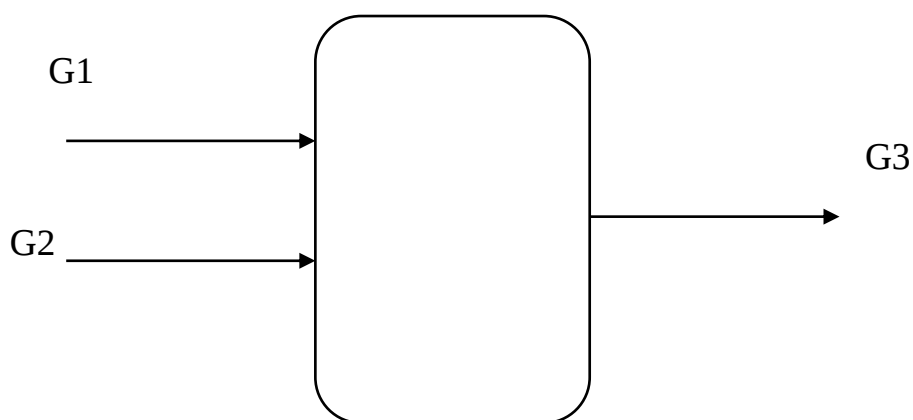
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс стадии синтеза нитрата аммония

Исходные данные к расчету:

1. Мольное соотношение азотная кислота : аммиак составляет 6;
2. Расход азотной кислоты составляет 30000 кг/ч;
3. Концентрация азотной кислоты составляет 57%.

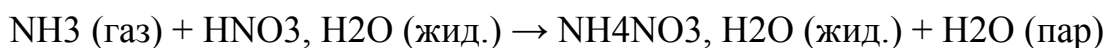
Схема материальных потоков процесса представлена на рис. 3.



G1 – азотная кислота; G2 – аммиак; G3 – раствор АН

Рисунок 3 – Схема материальных потоков процесса синтеза азотной кислоты

Основная реакция процесса:



Количество азотной кислоты в водном растворе:

$$G_{\text{HNO}_3} = W_{\text{HNO}_3} \cdot G_p$$

где W_{HNO_3} – массовая доля азотной кислоты в растворе, мас. доли;

G_p – массовый расход раствора, кг/ч.

$$G_{HNO_3} = 0,57 \cdot 30000 = 17100 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Мольный расход:

$$g_{HNO_3} = \frac{G_{HNO_3}}{M_{HNO_3}},$$

где M_{HNO_3} – молярная масса, кг/кмоль.

$$g_{HNO_3} = \frac{17100}{63} = 271,43 \text{ кмоль/ч}$$

Количество аммиака, подаваемого в зону реакции:

$$g_{NH_3} = g_{HNO_3} / 3$$

$$g_{NH_3} = \frac{271,43}{3} = 90,47 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход аммиака:

$$G_{NH_3} = g_{NH_3} \cdot M_{NH_3}$$

$$G_{NH_3} = 90,47 \cdot 17 = 1537,99 \text{ кг/ч}$$

Количество нитрата аммония:

$$g_{NA} = g_{NH_3} = 90,47 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход нитрата аммония:

$$G_{NA} = g_{NA} \cdot M_{NA}$$

$$G_{NA} = 90,47 \cdot 80 = 7237,6 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в табл. 6.

Таблица 6 – Материальный баланс синтеза нитрата аммония

Компонент	кг/ч	кмоль/ч	%	Компонент	кг/ч	кмоль/ч	%
Азотная кислота	17100	271,43	54,22	Нитрат аммония	7237,6	90,47	22,95
Вода	12900	204,76	40,90	Вода	12900	204,76	40,90
Аммиак	1537,99	90,47	4,88	Кислота	11400,39	180,958	36,15
	31537,99	566,66	100		31537,99	476,188	100

3.2 Тепловой баланс процесса

Общее уравнение теплового баланса процесса:

$$Q_p + Q_1 = Q_2 + Q_{\text{потерь}} + Q_{\text{т-ль}},$$

где Q_p – тепло от химической реакции, к Дж/моль;

Q_1 – тепло от потоков сырья, к Дж/ч;

Q_2 – тепло от теплоносителя, к Дж/ч;

$Q_{\text{потерь}}$, - потери тепла в окружающую среду, к Дж/ч;

$$Q_{1/2} = c_i \cdot G_i \cdot t,$$

где c_i – массовая теплоемкость компонента, кДж/кг·град.

Значения теплоемкостей при температурах на входе и выходе из реактора представлены в табл.7.

Таблица 7 – Значение теплоемкостей

Компонент	Приход	Расход
Азотная кислота	109,66	108,7
Вода	4,18	4,20
Аммиак	2,18	
Нитрат аммония		1,765

Расчет потоков тепла процесса сведен в табл. 8.

Таблица 8– Физическое тепло компонентов

	при t=60°C	при t=1800°C	Приход	Расход	Q1	Q2
Азотная кислота	2.824	108,7	17100	180,958	2897424	3540624,23
Вода	4,18	4,20	12900	12900	3235320	9752400
Аммиак	5.475		1537,99		673639,6	
Нитрат аммония	1,765	1,765	90,47	7237,6		2299385,52
					6806384	15592409,7

Теплота реакции:

$$Q_p = 1518,5 \cdot 7237,6 = 1098786,6 \text{ кДж/ч}$$

Потри тепла процесса:

$$Q_{\text{потерь}} = 1098786,6 + 6806384 \cdot 0,03 = 237155,118 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

3.3 Материальный баланс синтеза СНА

Исходные данные:

1. Концентрация аммиачной селитры 97%;
2. Количество подаваемого аммиака 0.0005 мас. долей АС;
3. Количество воды в суспензии 0,1 мас. доли от СА;
4. Соотношение сульфат аммония:нитрат аммония = 1,44;
4. Добавки составляют 0,015.

Схема материальных потоков реакторного блока синтеза СНА представлена на рис. 4.

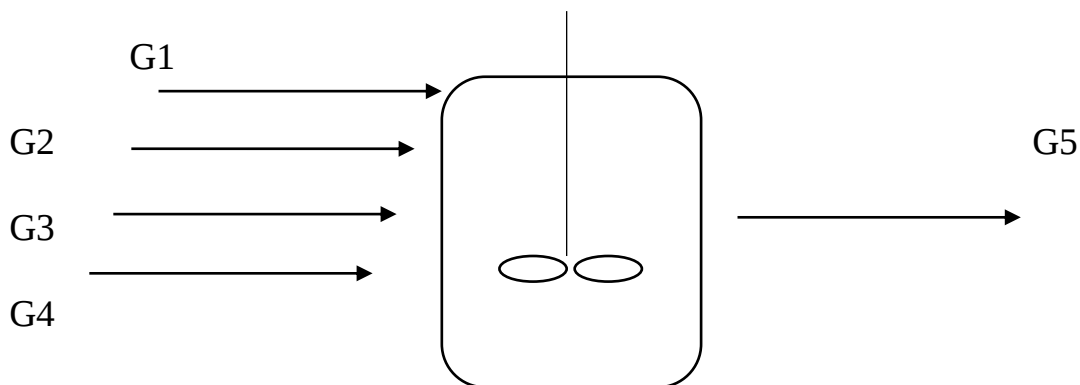


Рисунок 4 – Схема материальных потоков синтеза СНА:

G1 – 97% аммиачная селитра; G2 – аммиак; G3 – вода (конденсаты); G4 – добавки; G5 – суспензия СНА

Количества раствора аммиачной селитры:

$$G_{\text{р-ра}}^{\text{АС}} = \frac{7237,6}{0,97} = 7461,44 \text{ кг/ч}$$

.

Количество сульфата аммония:

$$G_{\text{СА}} = 1,44 \cdot G_{\text{р-ра}}^{\text{АС}}$$

$$G_{CA} = 1,44 \cdot 7461,44 = 10744,47 \text{ кг/ч}$$

Количество аммиака:

$$G_{NH_3} = 0,0005 \cdot G_{p-pa}^{AC}$$

$$G_{NH_3} = 0,0005 \cdot 7461,44 = 3,730 \text{ кг/ч}$$

Количество воды:

$$G_{H_2O} = 0,1 \cdot G_{CA}$$

$$G_{H_2O} = 0,1 \cdot 10744,47 = 1074,447 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса получения суспензии СНА сведен в табл. 9.

Таблица 9 – Материальный баланс получения суспензии СНА

Приход			Расход		
Нитрат аммония	7461,44	38,69	Суспензия СМА	19286,977	100%
Сульфат аммония	10744,47	55,71			
Аммиак	3,730	0,02			
Воды	1074,447	5,57			
Добавки	2,89	0,01			
Итого:	19286,977	100%	Итого	19286,977	100%

Требуемое количество антислеживающей добавки ССМА:

$$G_{CMMA} = 0,02G_{CA} \cdot 10744,47 = 214,88 \text{ кг}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические основы процесса производства сульфат-нитрат аммония, требования к сырью и продуктам процесса.
2. Рассмотрено несколько возможных вариантов оформления технологической схемы процесса синтеза. Указаны их достоинства и недостатки. Проведен патентный поиск.
3. В работе предложена наиболее эффективная технологическая схема оформления процесса получения СНА, которая в настоящий момент готовится к запуску на производственной площадке ПАО «Куйбышевозот».
4. Приведено описание основных узлов схемы, план аналитического контроля процесса.
5. Рассчитаны основные стадии процесса, подтверждающие высокие показатели работы предложенной установки.
6. Предложено добавление к СНА антислеживающей добавки, которая позволяет сохранить гранулам удобрения 100% рассыпчатость.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шерешевский А.И., Унанянц Т.П., Бахаровский Г.Я. Химические товары. Справочник. Часть 1. Под ред. И.Г. Молоткова. – М.: Госхимиздат, 1961 г.
2. В. А. Клевке, Н.Н. Поляков, Л.З. Арсеньева. Технология азотных удобрений. –М.: Госхимиздат, 1956.
3. Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. 1, изд. 4-е, испр. –Л.: «Химия», 1974.
4. Поляков Н.Н., Кантор А.С., Гришаева О.С. Стабилизирующее действие фосфатно-сульфатной добавки на плав аммиачной селитры при его упарке // Азотная промышленность. – 1974. – № 3. – С. 15-17.
5. Логинова И. Сульфат-нитрат аммония: «убить двух зайцев» [Электронный ресурс]. URL: <http://infoindustria.com.ua/sulfat-nitrat-ammoniya-ubit-dvuh-zaytsev/>, 2017.
6. Маматалиев А. А., Намазов Ш. С., Сейтназаров А. Р. Гранулированные азотно-серные удобрения на основе плава нитрата аммония и сульфата аммония // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. Маматалиев А.А. [и др.]. 2017. № 5(38)
7. ТУ 2181-036-00205311-08. Селитра аммиачная серосодержащая. [Электронный ресурс]: http://www.kuazot.ru/rus/products/_ammiachnaja_selitra
8. Временный технологический регламент ТР 37-4 производства удобрения азотного серосодержащего марки N : S (26 : 13) (Сульфат-нитрат аммония) цеха капролактама №37 производства капролактама. ПАО «КуйбышевАзот». Тольятти, 2018.

9. Применение нитрата аммония или аммиачной селитры. [Электронный ресурс]: <http://profermu.com/ogorod/preparaty/nitrat-amoniya.html>
10. ГОСТ 2-2013. Селитра аммиачная. Технические условия (с Изменением N 1, с Поправкой). - М.: Стандартинформ, 2014
11. Сульфат аммония. [Электронный ресурс]: <http://www.aurepio.pl/ru/azotnyje-ydobrjenija/sylfat-ammonija-s277>
12. ГОСТ 9097-82 Сульфат аммония. Технические условия. Введ.: 1984.
13. Передовое ноу-хау – Производство минеральных удобрений/ Брошюра. ООО «ТиссенКрупп Индастриал Солюшнс (РУС)»
14. ВРЕМЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТР 37-4 производства удобрения азотного серосодержащего марки N : S (26 : 13) (Сульфат-нитрат аммония) цеха капролактама №37 производства капролактама (в четырёх книгах). КНИГА 1. Тольятти, 2018.
15. US6689181B2. Ammonium sulfate nitrate// Ronald Earl Highsmith, James Alphonse Kweeder, Steven Thomas Correale. 2003
16. US 9932277 B2. Method for producing ammonium sulfate nitrate// James A. Kweeder, Raymond G. Wissinger. 2018.
17. РФ № 2483048. Способ получения сульфат-нитрата аммония// Гришаев Игорь Григорьевич (RU), Долгов Виктор Васильевич (RU), Казак Владимир Григорьевич (RU), Пагалешкин Денис Александрович (RU). 2013
18. RU2628493C2. Способ получения сульфата-нитрата аммония// Стефани С. БАРТб, Джеймс А. КВИДИР, Мария А. АЗИМОВА. 2013
19. РФ № 2537810. Таблетирование сульфата-нитрата аммония// СМИТ Майкл Р. 2015
20. О.В. Терещенко, А.Г. Терещенко, И.В. Шляфер. Действие добавки сульфата монометиламина на слеживаемость сульфата аммония/ Кокс и химия, 1985, № 7, С.23-26