

УДК 66-93

**РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО
ДИАММОНИЙФОСФАТА****Никитина Ксения Владимировна,**

студент направления подготовки «Химическая технология»

Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета

Аннотация

В данной статье предметом исследования является процесс производства гранулированного диаммонийфосфата. Данная тема актуальна в связи с необходимостью оптимизации производства этого минерального удобрения. Рассмотрены теоретические основы получения диаммонийфосфата. Вклад автора включает разработку концепции и формулировку целей и задач исследования. Выявлены особенности получения вещества при частичной нейтрализации. Приведены характеристики целевого продукта, сырья и компонентов. Выполнен практический расчет материального баланса процессов. Проведен тепловой расчет производства гранулированного диаммонийфосфата.

Ключевые слова: материальный и тепловой баланс, гранулированный диаммонийфосфат, частичная нейтрализация, минеральное удобрение, аммиак, фосфорная кислота.

**CALCULATION OF MATERIAL FLOWS OF THE TECHNOLOGICAL
PROCESS GRANULAR DIAMMONIUM PHOSPHATE****Nikitina Ksenia Vladimirovna,**

student of "Chemical Technology" training direction

Murom Institute (branch) of Vladimir State University

ksusha.nikitina.06@mail.ru

ABSTRACT

In this article, the subject of research is the process of production of granular diammonium phosphate. This topic is relevant due to the need to optimize the production of this mineral fertilizer. The theoretical basis for obtaining diammonium phosphate has been considered. The author's contribution includes the development of the concept and the formulation of research goals and objectives. The features of obtaining the substance during partial neutralization are identified. The characteristics of the target product, raw materials, and components are provided. A practical calculation of the material balance of the processes is performed. A thermal calculation of the production of granular diammonium phosphate is conducted.

Keywords: material and thermal balance, granular diammonium phosphate, partial neutralization, mineral fertilizers, ammonia, phosphoric acid.

Введение. Использование минеральных удобрений имеет большое значение для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. [5, с. 320] В связи с этим их производство занимает важное место в структуре химической промышленности. Среди наиболее распространённых высококонцентрированных удобрений, содержащих азот и фосфор, особое место занимают аммонийные фосфаты. Процесс их получения представляет собой комплекс взаимосвязанных технологических стадий, осуществляемых в специализированном оборудовании. Одним из таких продуктов является гранулированный диаммонийфосфат (ДАФ), который широко применяется в различных отраслях промышленности. В качестве удобрения данный продукт пользуется значительным спросом на мировом рынке и в ряде стран используется даже чаще, чем аммофос. Поэтому разработка и организация эффективного производства диаммонийфосфата является актуальной задачей. Технологический процесс представляет собой ряд взаимосвязанных стадий, протекающих в аппаратуре определенного типа. Диаммонийфосфат как минеральное удобрение представляет собой высококачественный гранулированный, концентрированный, безнитратный, комплексный азотно-фосфорный, хорошо растворимый продукт, при внесении в почву которого вначале повышается её рН, но по прошествии длительного периода кислотность почвы увеличивается за счёт окисления аммония (NH_4^+) в азот. Диаммонийфосфат отличается высокой усвояемостью азота и фосфора, не содержит хлора и нитратов, применяется на всех типах почв под овощные, зерновые, кормовые, плодово-ягодные и другие культуры. Наличие в диаммонийфосфате высокой дозы фосфора обеспечивает хорошее развитие и защиту корневой системы, способствует повышению морозоустойчивости растений. Продукт физиологически нейтральный, негигроскопичен, не пылит и не слеживается. Диаммонийфосфат широко применяется в тукосмешении и в промышленности как сырьё. ДАФ также применяется для приготовления пищевых дрожжей, в косметической и фармацевтической промышленности. Кроме того, диаммонийфосфат используют в качестве антипирена для древесины, бумаги, тканей, оказывающего существенное огнезащитное действие, обусловленное образованием на поверхности материала негорючего пористого слоя, который преграждает доступ пламени и теплоты.

Цель и задачи работы. Цель работы - изучение технологического производства гранулированного диаммонийфосфата. При исследовании производства необходимо провести полное описание технологического процесса; провести характеристику целевого продукта (гранулированный диаммонийфосфат), исходного сырья и материалов; описать физико-химические основы процессов, протекающих при производстве диаммонийфосфат; рассмотреть вопросы контроля производства и охраны окружающей среды; рассчитать материальный и тепловой балансы данного процесса.

Характеристика исходного сырья и целевого продукта. В производственном процессе может использоваться как газообразный, так и жидкий аммиак. В жидком состоянии аммиак представляет собой бесцветную жидкость с высокой способностью преломления света. При нормальных условиях он находится в газообразной форме и обладает характерным резким запахом.[6, с.16]

Фосфорная кислота относится к неорганическим кислотам средней силы. В чистом виде при стандартных условиях она представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы. В промышленности чаще всего используется её 85-процентный водный раствор

– бесцветная вязкая жидкость без запаха, хорошо растворимая в воде, этаноле и других растворителях. [1, с. 386]

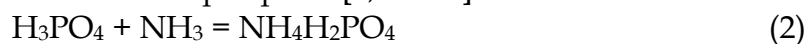
Диаммонийфосфат – это соль ортофосфорной кислоты с химической формулой $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Данное вещество хорошо растворяется в воде. При повышении температуры до $70\text{ }^\circ\text{C}$ происходит его частичное разложение с выделением аммиака, в результате чего образуется моноаммонийфосфат. [3, с.46]



Стадия нейтрализации фосфорной кислоты является обязательным этапом технологического процесса, так как без неё невозможно дальнейшее получение диаммонийфосфата. Степень нейтрализации фосфорной кислоты на первой стадии определяется ее концентрацией (уровнем pH) и технологической схемой производства. [8, с.21]

Характеристика технологического процесса. В ходе работы было рассмотрено основное технологическое оборудование и последовательность стадий производства. В процессе получения диаммонийфосфата протекают следующие химические реакции:

1. Образование моноаммонийфосфата: [4, с. 304]



2. Образование диаммонийфосфата:



реакция нейтрализации:



Технологическая схема производства гранулированного диаммонийфосфата включает следующие основные стадии (рис.1): [7, с. 590]

1. В смесители-нейтрализаторы подаются основные компоненты процесса – аммиак и аммонизированная разбавленная фосфорная кислота. На данном этапе происходит нейтрализация кислоты газообразным аммиаком. [2, с. 102]

2. Образовавшаяся реакционная пульпа поступает в аммонизатор-гранулятор.

3. Полученный гранулированный продукт подвергается сушке в прямоточном барабанном сушильном аппарате с использованием дымовых газов, образующихся при сжигании топлива.

4. После сушки гранулы направляются на вибрационные грохоты для разделения по размеру.

5. Крупная фракция поступает в валковую дробилку, где измельчается и затем возвращается в технологический процесс вместе с мелкой фракцией.

6. После контрольного просеивания продукт направляется в охладитель, где охлаждается атмосферным воздухом.

7. Охлаждённые гранулы транспортируются на склад готовой продукции для хранения.

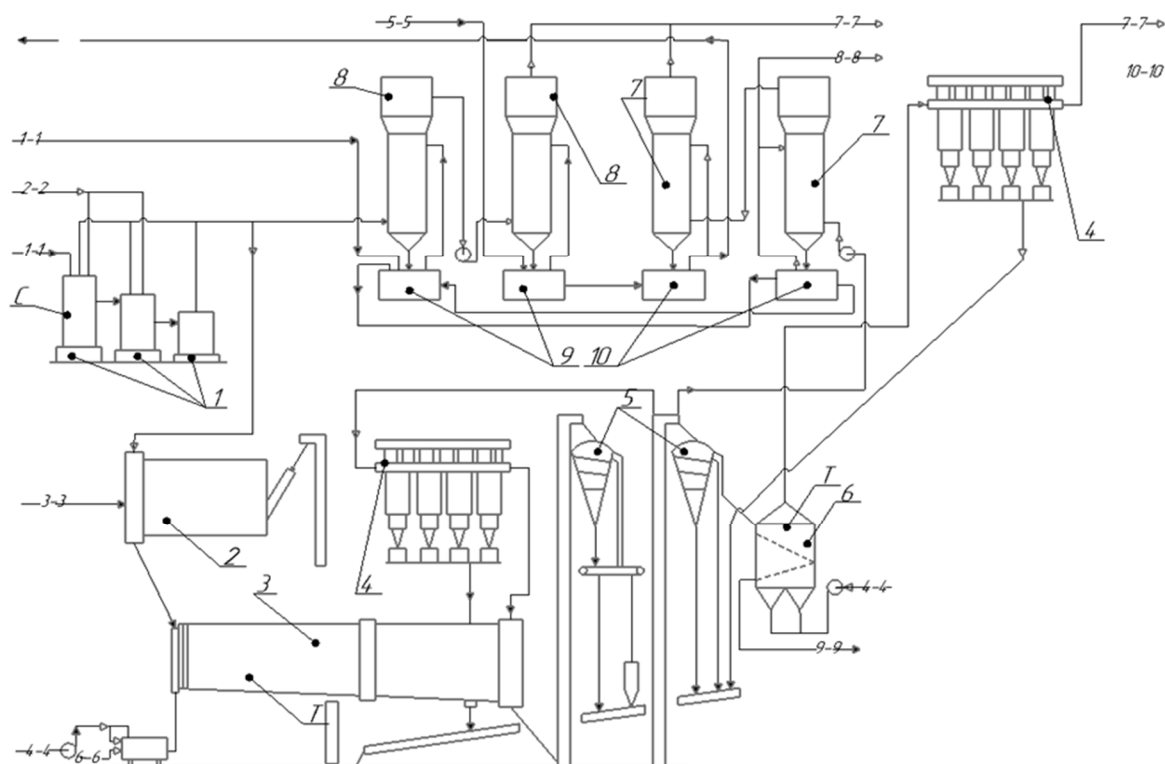


Рис.1 - Технологическая схема производства гранулированного диаммонийфосфата с аммонизатором-гранулятором

Источник: разработано автором

1 - нейтрализаторы, 2 - аммонизатор-гранулятор, 3 - сушильный барабан, 4 - циклоны, 5 - грохоты, 6 - охладитель гранул, 7, 8 - абсорберы, 9-10 приёмники кислых стоков абсорбции.

Материальный и тепловой балансы процесса производства гранулированного диаммонийфосфата.

В процессе насыщения фосфорной кислоты аммиаком происходит испарение воды: из 280 т кислоты испаряется около 20 т влаги.

Исходные данные для расчета:

Экстракционная фосфорная кислота H_3PO_4 :	280 т
P_2O_5 (52%)	145,6 т
SO_3 (3,75%)	10,5 т
MgO (3,6%)	10,08 т
CaO (0,2%)	0,56 т
Al_2O_3 (1,3%)	3,64 т
Fe_2O_3 (1,3%)	3,64 т
F (1,86%)	5,208 т

Стоки систем абсорбции (H_3PO_4 - 1%)

Содержание аммиака в нейтрализованной пульпе соответствует мольному соотношению для стадии частичной нейтрализации:

$$[NH_3]/[H_3PO_4]=1,4.$$

Рассчитаем статьи прихода, в которые включаются фосфорная кислота, аммиак и стоки систем абсорбции.

Количество стоков для снижения концентрации исходной кислоты до 47 % составит:

$$\frac{47-1}{52-47} = \frac{280}{m_{\text{стоков}}}, \quad \text{откуда} \quad m_{\text{стоков}} = \frac{280(52-47)}{47-1} = 30,4 \text{ т.}$$

Содержание фосфорной кислоты в стоках незначительное, не окажет заметного влияния на выход солей, следовательно, можем его не учитывать.

В 280 т фосфорной кислоты (52% P₂O₅) содержится:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{280 \cdot 0,52 \cdot 98}{142} = 201 \text{ т, что составляет } \frac{201}{98} = 2051 \text{ кмоль.}$$

где 98, 142 – молярные массы фосфорной кислоты и оксида фосфора соответственно.

$$\text{H}_2\text{O} \quad 280 - 201 = 79 \text{ т}$$

Количество расходуемого аммиака на этой стадии определим из мольного соотношения $[\text{NH}_3]/[\text{H}_3\text{PO}_4]=1,4$.

Количество расходуемого аммиака на этой стадии составит:

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{[\text{NH}_3]}{2051} = 1,4, \text{ откуда } [\text{NH}_3] = 2051 \cdot 1,4 = 2871 \text{ кмоль,}$$

что по массе составляет: $2871 \cdot 17 = 49,0 \text{ т аммиака.}$

С аммиаком поступает воды:

$$\frac{49,0 \cdot 0,4}{99,6} = 0,2 \text{ т}$$

В результате нейтрализации раствора фосфорной кислоты аммиаком в нейтрализаторе образуются следующие соединения:

$$\text{Димагнийфосфат} \quad \frac{280 \cdot 0,036 \cdot 174}{40} = 44,0 \text{ т}$$

где 40, 174, 18 – молярные массы MgO, MgHPO₄·3H₂O и H₂O соответственно.

$$\text{Дикальцийфосфат} \quad \frac{280 \cdot 0,002 \cdot 172}{56} = 1,72 \text{ т}$$

где 56, 172 – молярные массы CaO, CaHPO₄·2H₂O соответственно.

$$\text{Фосфат алюминия} \quad \frac{280 \cdot 0,013 \cdot 2 \cdot 122}{102} = 9,0 \text{ т}$$

где 102, 122 – молярные массы Al₂O₃, AlPO₄ соответственно

$$\text{Фосфат железа} \quad \frac{280 \cdot 0,013 \cdot 2 \cdot 207}{160} = 9,4 \text{ т}$$

где 160, 207 – молярные массы Fe₂O₃, FePO₄ соответственно

$$\text{Кремнефторид аммония} \quad \frac{280 \cdot 0,0186 \cdot 178}{6 \cdot 19} = 8,1 \text{ т}$$

где 178, 17 и 19 – молярные массы (NH₄)₂SiF₆, NH₃ и F соответственно

$$\text{Сульфат аммония} \quad \frac{280 \cdot 0,0375 \cdot 132}{80} = 108,3 \text{ т}$$

где 132, 80 – молярные массы (NH₄)₂SO₄, SO₃ соответственно.

Составляем материальный баланс (табл. 1):

ПРИХОД			РАСХОД		
Компоненты	т	кмоль	Компоненты	т	кмоль
1. Стадия частичной нейтрализации					
1. ЭФК Н ₃ Р ₀ ₄	280		1. Пульпа		
P ₂ O ₅	145,6	1,02	Димагнийфосфат	30,2	1,25
SO ₃	10,5	0,13	Дикальцийфосфат	1,34	0,009
MgO	10,08	0,25	Фосфат алюминия	9,0	0,07
CaO	0,2	0,003	Фосфат железа	9,4	0,03
Al ₂ O ₃	3,64	0,03	Кремнефторид аммония	8,1	0,04
Fe ₂ O ₃	3,64	0,02	Сульфат аммония	108,3	0,13
ИТОГО:	173,6	1,553	ИТОГО:	173,1	1,549

Таблица 1 -Материальный баланс процесса нейтрализации

На основании данных материального баланса определяется распределение компонентов на стадии частичной нейтрализации.

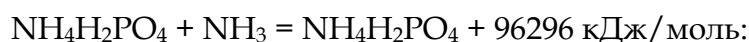
При образовании моноаммонийфосфата выделяется тепло:



$$\frac{28,4 \cdot 75362}{17} = 125899 \text{ кДж}$$

28,4 - количество т аммиака, необходимое для связывания всей оставшейся Р₂О₅ (118,7 т) в моноаммонийфосфат.

Выделение тепла за счет реакции образования диаммонийфосфата из моноаммонийфосфата

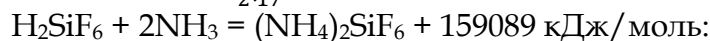


$$\frac{14,4 \cdot 96296}{17} = 81568 \text{ кДж}$$

14,4 - количество т аммиака, пошедшее на образование диаммонийфосфата на стадии частичной нейтрализации.



$$\frac{4,5 \cdot 193849}{2 \cdot 17} = 25656 \text{ МДж.}$$



$$\frac{1,6 \cdot 159089}{2 \cdot 17} = 7486 \text{ МДж.}$$

Всего за счет химических реакций:

$$Q_p = 7486 + 81568 + 125899 = 214953 \text{ МДж}$$

Тепловые эффекты других реакций незначительны, поэтому их не учитываем.

Теплота, вносимая веществами (кислотой и аммиаком):

$$Q_{\text{в}} = 280 \cdot 2,868 \cdot 60 + (-117,2 \cdot 48,6) = 42486 \text{ МДж}$$

здесь 2,868 – средняя удельная теплоемкость кислоты, кДж/(кг·К);

60 – температура кислоты, °С;

-117,2 – энтальпия аммиака при -27°С и 152 кПа (1,5 атм), кДж/кг.

Всего приход теплоты составляет:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{в}} = 214953 + 42486 = 257439 \text{ МДж}$$

Расход тепла:

Нагревание пульпы до температуры 70°С

$$Q_{\text{н}} = 340,0 \cdot 2,721 \cdot 70 = 64760 \text{ МДж}$$

2,721 – средняя удельная теплоемкость пульпы, кДж/(кг·К);

70 – температура пульпы, °С.

Теплопотери в окружающую среду принимаем равными 3% от общего количества подводимой энергии:

$$Q_{\text{пот}} = 257439 \cdot 0,03 = 7723 \text{ МДж}$$

Всего расходуется теплоты:

$$Q_{\text{н}} + Q_{\text{пот}} = 64760 + 7723 = 72483 \text{ МДж}$$

Избыток тепла расходуется на испарение воды:

$$Q_{\text{изб}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{рас}} = 257439 - 72483 = 184956 \text{ МДж}$$

Количество испаряющейся воды составит

$$184956 / 2253 = 82 \text{ кг}$$

Общий расход тепла:

$$Q_{\text{рас}} = Q_{\text{н}} + Q_{\text{пот}} + Q_{\text{изб}} = 64760 + 7723 + 184956 = 257439 \text{ МДж}$$

Составляем тепловой баланс частичной нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком (табл.2).

Таблица 2 – Тепловой баланс процесса нейтрализации

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	кДж	%	Статьи расхода	кДж	%
Теплота реакций	214953	83,5	Нагревание пульпы	64760	25,1
Теплота с кислотой и аммиаком	42486	16,5	Испарение воды	184956	71,9
			Теплопотери	7723	3,0
ВСЕГО	257439	100	ВСЕГО	257439	100

Заключение

В ходе выполнения работы был рассмотрен технологический процесс получения гранулированного диаммонийфосфата при частичной нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Проанализировано основное технологическое оборудование, а также выполнены расчёты материального и теплового балансов процесса. Эффективное использование тепла химических реакций – ключевой фактор, который позволяет снизить энергозатраты и обеспечить энергосбережение в производстве ДАФ. Тепло реакции

нейтрализации используется для поддержания температурного режима в нейтрализаторах – около 80°C. Более высокая температура приводит к разложению продукта и потерям аммиака.

Результаты расчётов показали, что значительная часть тепловой энергии (83,5 %) выделяется в ходе экзотермических химических реакций. Основная доля полученного тепла (71,9 %) расходуется на испарение влаги. При этом на нагревание пульпы затрачивается около 25,1 % энергии.

Список литературы:

1. Бушуев Н. Н., Борисов Д. В., Норов А. М. Фазовый состав диаммонийфосфата // Химическая технология. – 2013. – №7. – С. 385–393.
2. Гришаев И. Г., Гриневич В. А. Особенности получения диаммонийфосфата по схеме с барабанным гранулятором-сушилкой // Тр. НИУИФ. – М., 2009. – С. 100–103.
3. Евграшенко В. В., Норов А. М. Разработка систем абсорбции в производстве минеральных удобрений // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – №12. – С. 45–47.
4. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. - М : Химия, 1990. - 304 с
URL:<https://djvu.online/file/CAQwaBiga0t1E?ysclid=mmwekuy5wa115800430>
5. Коконов, А.В. и др. Основы технологии комплексных удобрений / А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова.- М.: Химия. 1988. 320с.
URL:<https://djvu.online/file/isq24am0okbJs?ysclid=mmwemcickk726278469>
6. Левин Б.В. Минеральные удобрения - значимый фактор мирового развития возобновляемых видов энергии и биополимеров. Бюллетень «Мир серы, N, P и K», ОАО «НИУИФ», 2011, вып. 6, с 4-25
7. Норов А. М., Гришаев И. Г., Малявин А. С. и др. Технология гранулированного диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, №10. – С. 589–593.
8. Прутковский А. С., Фомина Е. А., Шляпинтох Л. П. Основные способы производства и область применения диаммонийфосфата. – Москва : НИИТЭхим, 1978. – 21 с..
URL:<https://search.rsl.ru/ru/record/01007646271>

References:

1. Bushuev N. N., Borisov D. V., Norov A. M. Phase composition of diammonium phosphate // Chemical technology. - 2013. - No. 7. - P. 385-393.
2. Grishaev I. G., Grinevich V. A. Features of obtaining diammonium phosphate according to the scheme with a drum granulator-dryer // Proceedings of NIUIF. - Moscow, 2009. - P. 100-103.
3. Evgrashchenko V. V., Norov A. M. Development of absorption systems in the production of mineral fertilizers // Chemical industry today. - 2012. - No. 12. - P. 45-47.
4. Klassen P. V., Grishaev I. G. Main processes of mineral fertilizer technology. - M: Chemistry, 1990. - 304 p. URL:
<https://djvu.online/file/CAQwaBiga0t1E?ysclid=mmwekuy5wa115800430>

5. Kokonov, A.V. et al. Fundamentals of Complex Fertilizer Technology / A.V. Kononov, V.N. Sterling, L.I. Evdokimova. - M.: Chemistry. 1988. 320 p. URL: <https://djvu.online/file/isq24am0okbJs?ysclid=mmwemcickk726278469>
6. Levin, B.V. Mineral Fertilizers - a Significant Factor in the Global Development of Renewable Energy Sources and Biopolymers. Bulletin "The World of Sulfur, N, P and K", JSC "NIUIF", 2011, issue. 6, pp. 4-25
7. Norov A. M., Grishaev I. G., Malyavin A. S., et al. Technology of Granulated Diammonium Phosphate from Non-Concentrated Extraction Phosphoric Acid // Chemical Technology. - 2011. - Vol. 12, No. 10. - Pp. 589-593.
8. Prutkovsky A. S., Fomina E. A., Shlyapintokh L. P. Main Production Methods and Applications of Diammonium Phosphate. - Moscow: NIITEkhim, 1978. - 21 p. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01007646271>