

2222

# Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende  
bij het processchema  
van

L. Tjioe

onderwerp:

Fosfaatrots-ontsluiting

met

52.5%  $\text{HNO}_3$

adres:  
Jacoba van Beierenlaan 93  
Delft

datum:  
mei 1968

2222

H E T O N T S L U I T E N V A N F O S F A A T R O T S

M E T

52.5 % S A L P E T E R Z U U R

Delft 30 mei 1968

L.Tjioe

Jacoba van Beierenlaan 93

Delft

I N H O U D

	pag.
TITELBLAD .....	i
INHOUD .....	ii
I. SAMENVATTING .....	1
II. INLEIDING .....	2
III. TYPE PROCES, PRODUCTIE EN PLAATS .....	4
IV. BESCHRIJVING VAN HET PROCES .....	5
V. MATERIAAL BALANS .....	8
ENTHALPIE BALANS .....	16
VI. THEORETISCHE ASPECTEN .....	30
VII. BEREKENING VAN DE APPARATUUR .....	31
VIII. APPARATENLIJST .....	36
IX. APPENDIX .....	37
Fysische gegevens .....	37
Materiaal balans .....	40
Energie balans .....	44
X. LITERATUUR .....	45

## I Samenvatting

De produktie van nitrofosfaatmest volgens een octrooi<sup>1</sup> van Fisons Fertilizers Ltd. wordt hier beschreven met uiteraard enkele modificaties.

De fosfaatrots i.e. Khouribgarots<sup>2</sup> wordt ontsloten met een overmaat geconcentreerd salpeterzuur (52.5%) bij een temperatuur van 80°C in drie in serie geplaatste geroerde tankreactoren met in iedere tank een verblijftijd van 30 minuten. In diezelfde reactoren wordt tegelijkertijd ammoniumsulfaat toegevoegd waardoor gips neerslaat in de vorm van  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dat bovendien gemakkelijk af te filtreren is. Het filtraat wordt vervolgens geneutraliseerd met ammoniakanhydriet, ingedampt en verder gekorrelt en gedroogd.

Het resultaat is een N-P meststof waarin N 30% en P 13%<sup>a</sup> is.

De essentie van dit proces is wel dat de ontsluiting van de rots en het neerslaan van het gips kontinu moet gebeuren. Het proces kan niet als batchproces uitgevoerd worden.

Bij een produktie van 500 ton nitrofosfaatmest wordt uitgegaan van 194 ton rots per dag.

1, 2, 3 ... etc. zie literatuurlijst in Appendix.

a.N is bepaald als N, P als  $\text{P}_2\text{O}_5$

## II Inleiding

Fosfaatrots bevat het benodigde fosfaat voor de plant. In de vorm zoals het in fosfaatrots aanwezig is kan het echter niet of nauwelijks door de plant opgenomen worden. Het aanwezige fosfaat wordt daarom omgezet in een water- of citraatoplosbare vorm waardoor het voor de plant wel bereikbaar wordt. Deze omzetting kan op verschillende wijzen tot stand worden gebracht.

### Ontsluiting met zwavelzuur.

Dit is het oudste ontsluitproces. Het gevormde gips wordt af gefiltreerd. De vorm waarin het gips neergeslagen wordt is ook verschillend. Men onderscheidt o.a.

- het proces waarbij het gips neerslaat als  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- het hemihydraat proces waar onder bepaalde condities de verbinding  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  gevormd wordt
- en het anhydriet proces waarbij  $\text{CaSO}_4$  anhydriet ontstaat.

### D.S.M. - Odda proces.

Bij dit proces wordt de fosfaatrots ontsloten met salpeterzuur waarna het gevormde  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dat hygroscopisch is afgescheiden wordt door het bij verlaagde temperatuur uit te laten kristalliseren en vervolgens af te centrifugeren.

Volgens een ander procedure blaast men  $\text{CO}_2$  door de vloeistof waarna het gevormde  $\text{CaCO}_3$  afgescheiden wordt.

De volgende stap is het neutraliseren van het gevormde zuur. Dat gebeurt dan door de vloeistof te verzadigen met ammoniagas.

### Ontsluiting met fosforzuur.

Dit proces is in zoverre onaantrekkelijk daar men op deze wijze toch eerst apart het fosforzuur moet bereiden, hetgeen eigenlijk neerkomt op een omweg.

### Ontsluiting met een gemengd zuur.

Het mengzuur kan verschillende samenstelling hebben b.v.

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{HNO}_3$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{H}_3\text{PO}_4$

- $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{HNO}_3$  ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Deze processen zijn minder elegant aangezien er twee zuren of meer geruikt worden waar een zuur eigenlijk voldoende is. Men hinkt a.h.w. op twee gedachten. Men gebruikt salpeterzuur om de rots makkelijk te ontsluiten en zwavelzuur om dat hygrosco-  
pische calciumnitraat te verwijderen.

#### Ontsluiting met salpeterzuur.

Het idee om salpeterzuur te gebruiken is niet vreemd als men bedenkt dat de ontstane nitraten een voedingswaarde hebben voor de plant. Zwavelzuur daarentegen verliest zijn waarde aange-  
zien het als waardeloos gips verwijderd wordt.

Het is echter niet mogelijk om alleen met salpeterzuur te ont-  
sluiten aangezien er dan het hygrosco-  
pische calciumnitraat ge-  
vormd wordt, dat indien niet uit het product verwijderd de  
meststof onbruikbaar maakt. Het is dus zaak deze stof te ver-  
wijderen en een methode is die van Fisons nl. de omzetting van  
het nitraat d.m.v. toegevoegd kalium- of ammoniumsulfaat. Het  
gips wordt daarna afgefiltreerd.

### III Type proces, produktie en plaats.

Het proces dat hier onder de loupe genomen wordt is het nitrofosfaatproces volgens het octrooi van Fisons Fertilizers Ltd.

De fosfaatrots wordt ontsloten met salpeterzuur. Het calciumnitraat wordt omgezet in gips door toevoeging van ammoniumsulfaat en afgefiltreerd. Het filtraat wordt nu geneutraliseerd met ammoniakgas. Daarna volgen de gewone stappen zoals het indampen drogen en korrelen.

Bij nadere beschouwing van dit proces blijkt dat er verschillende voordelen aan verbonden zijn. Bij het F.A.S.-proces moet het reaktiemengsel afgekoeld worden tot ongeveer  $5^{\circ}\text{C}$  om het  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  uit te kristalliseren. Later moet dit mengsel weer verwarmd worden om het teveel aan water af te dampen. Hierdoor ontstaan dus energie verliezen. Met de methode van Fisons is dit niet het geval. Bovendien wordt met het neergeslagen gips een deel van het water afgevoerd, hetgeen ook een energie besparing betekent.

Doordat de reactie bij speciale condities plaats vindt wordt een makkelijk te filtreren neerslag gevormd. Ook dit is van groot belang aangezien deze unit operation de ekonomie van het proces sterk beïnvloedt.

De moeilijkheid bij deze methode is echter dat salpeterzuur aangevoerd zal moeten worden. De transportkosten liggen vrij hoog daar technisch zuur niet zo geconcentreerd is als bv. zwavelzuur. Het is dus ekonomisch van belang dat bij dit proces de fabriek in de buurt staat van een stikstofbindingsbedrijf. Verder is de aanwezigheid van water voor het proces en als transportweg van belang.

#### IV Beschrijving van het proces.

Het proces is chemisch gezien te verdelen in de ontsluiting en de ammonieëring. worden daarnaast ook de fysische aspecten beschouwd dan kan men hier nog aan toevoegen filtratie van het reaktiemengsel gevolgd door concentratie, korrelen en tenslotte drogen. In dit processchema wordt het proces gevolgd tot het korrelen.

Wordt het "flowscheme" op de voet gevolgd dan begint men bij de:

##### A. Ontsluiting.

In de eerste reaktor worden onder konstant roeren bij een kleine onderdruk de volgende reaktants gemengd:

-52.5%  $\text{HNO}_3$  dat voorverwarmd is tot  $94^\circ\text{C}$

-76% van de stoechiometrisch benodigde hoeveelheid  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

-de fosfaatrots (-16 mesh)

-de recycle  $9.2\% \text{H}_3\text{PO}_4$  die een temperatuur heeft van  $65^\circ\text{C}$ .

De verblijftijd in de reaktor is 30 minuten waarna het doorstroomt naar de tweede reaktor waar de rest van het benodigde  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  toegevoegd wordt. De sulfaat concentratie wordt op 1.2% w/w sulfaat gehouden.

De verblijftijden in de tweede en derde reaktor zijn eveneens 30 minuten.

De gehele reaktorkaskade heeft een konstante reaktietemperatuur van  $80^\circ\text{C}$ .

Teneinde een materiaalbalans op te stellen werden verschillende aannamen gedaan.

Alle aanwezige fosfaat wordt omgezet in fosforzuur.

Geurende de 90 minuten dat het mengsel reageert verdampt al 1% van het aanwezige water een gedeelte van het gevormde HF nl.  $30\%<sup>3</sup>$  en al het gevormde  $\text{CO}_2$  gas. De rest van het HF reageert met het in de rots aanwezige  $\text{SiO}_2$ .

##### B. Filtratie.

De suspensie wordt nu naar de Prayonfilter gevoerd waar het gips afgefiltreerd wordt.



Het eerste filtraat wordt doorgevoerd naar de ammoniators. De koek wordt verder uitgewassen in tegenstroom met water. De hoeveelheid waswater is ongeveer de helft van het droge koek gewicht. Het uitwassingsfiltraat heeft de sterkte van 15%  $H_3PO_4$ . In de uitgewassen filterkoek blijft verder 0.2%  $P_2O_5$  achter en de andere componenten verhoudingsgewijs.

### C. Ammoniators.

Het eerste filtraat gaat naar de ammoniators waar het vrije zuur met 104% ammoniakgas geneutraliseerd wordt. De overmaat ammoniak verdwijnt samen met de waterdamp in het afvoergas. Uit de energiebalans (zie later) blijkt dat 21% van het aanwezige water afdampt. Hier wordt aangenomen dat het kookpunt van de oplossing  $120^{\circ}C$  is.

De algemene richtlijnen bij het bepalen van de fysische eigenschappen van de vloeistof is de aanname dat het een oplossing is van zuiver  $NH_4NO_3$ . Deze aanname is gebaseerd op het feit dat deze component voornamelijk aanwezig is.

### D. Concentrator.

De vloeistof die nu  $120^{\circ}C$  is wordt geconcentreerd van 30%  $H_2O$  tot 4%  $H_2O$ . De rest van het water wordt verwijderd tijdens het prillen en het drogen.

Soms wordt in verband met te grote schuimvorming in de reaktoren door aanwezigheid van organische stoffen de fosfaatsrots vooraf gecalcineerd.

### Resumé:

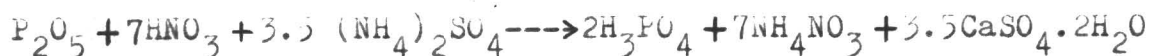
De proces gegevens kan men in het kort weergeven.

- ontsluitverhouding  $HNO_3/CaO = 2.72$
- toegevoegd  $(NH_4)_2SO_4$  equivalent aan het aanwezige  $CaO$ .  
dosering: eerste reaktor 76% tweede reaktor 24%  
sulfaat concentratie op 1.2% w/w sulfaat
- reaktie temperatuur  $80^{\circ}C$

- recycle 1500 delen per mole  $P_2O_5$ <sup>1</sup>

De volgende chemische reacties vinden plaats:

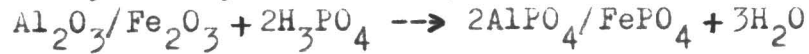
Hoofdreactie bij de ontsluiting



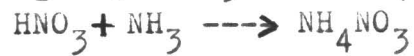
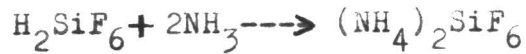
Hoofdreactie bij de ammonieëring



Nevenreacties bij de ontsluiting



Nevenreacties bij de ammonieëring



V Materiaal-balans.*het fluorprobleem?*

De volgende berekeningen zijn gebaseerd op een productie van 500 ton meststof per 24 uur. In dat geval gaat men uit van een doorzet die 2.249 kg/sec bedraagt aan fosfaatrots.

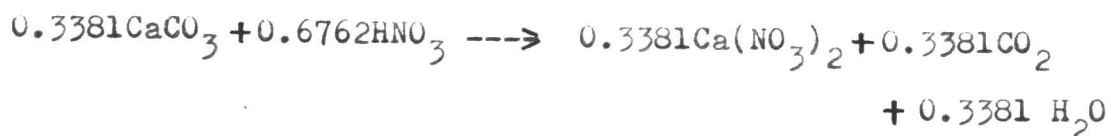
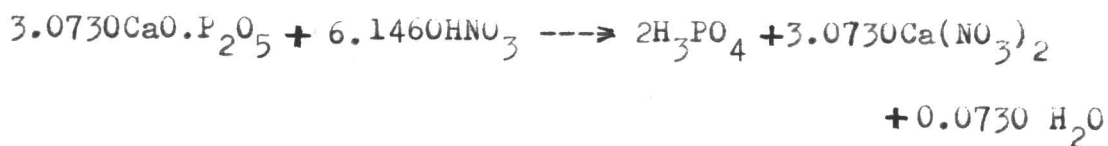
A. De Reaktorkaskade.

Gaat men uit van de analyse gegeven in tabel I van de Appendix dan blijkt dat er per mole  $P_2O_5$  aanwezig zijn:

CaO	3.0730	moles
CaCO <sub>3</sub>	0.3381	-
CaF <sub>2</sub>	0.3328	-
SiO <sub>2</sub>	0.0937	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0066	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0150	-
CaSO <sub>4</sub>	0.0825	-
H <sub>2</sub> O	0.3452	-
Inert	9.45	gram

Om nu een produktie te krijgen van 500 ton per dag blijkt dat men bovenstaande hoeveelheid met een factor 5.496 moet vermenigvuldigen om de benodigde doorzet per seconde te bereiken. Het is nu het meest overzichtelijk als de stochiometrische berekeningen gebaseerd worden op 1 mole  $P_2O_5$ , waarna het geheel op de juiste schaal wordt gebracht.

De reactie vergelijkingen zien er nu als volgt uit:



0,2 maal HF



Van de HF verdwijnt 30% in het afvoergas d.w.z. 0.1997 HF verdwijnt en 0.4659 HF reageert verder.



0.0160  $\text{SiO}_2$  blijft dus over en wordt later bij het inert gerekend.

Totaal wordt aan nieuw salpeterzuur 10 moles toe gevoegd. Uit de reacties blijkt dat er 7.4878 moles verbruikt worden hier volgt dus uit dat er nog 2.5122 moles over zijn.

Verder ontstaat er 3.7439 moles  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Dit blijft echter niet in de oplossing maar wordt omgezet tot het sulfaat-zout.

De stoechiometrische hoeveelheid is 3.7439 moles. Er moet echter een overmaat van 1.2% aanwezig zijn zodat er dus

0.012 maal de totale hoeveelheid sulfaat in de oplossing is.

In de rots was al 0.0825 mole  $\text{CaSO}_4$  aanwezig zodat er nu totaal 3.8264 mole sulfaat is. De overmaat toe te voegen is dus  $0.012 \times 3.8264 = 0.0459$  mole  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  totaal is nu 3.7898 mole.

Het fosforzuur bij de reactie gevormd blijft niet helemaal in de oplossing maar wordt voor een deel omgezet.



Totaal aan fosforzuur gebruikt 0.0432 mole. De hoeveelheid vrij fosfor is nu 1.9568 mole.

Uit de reacties blijkt verder dat er  $\text{H}_2\text{O}$  ontstaat. Er wordt dus aan  $\text{H}_2\text{O}$  gevormd: 0.6313 mole.

Uit latere berekeningen (zie filter) blijkt dat van de 1500 delen recycle per mole  $\text{P}_2\text{O}_5$  788.5 delen water zijn.

Met het salpeterzuur van 52.5% wordt 569.4 g water aangevoerd

De totale hoeveelheid water in de reaktorkaskade is 1357.9 g.

Aangenomen wordt dat er 5.87 g water verdampt gedurende de

reactie. wordt nu het geheel met de factor 5.496 vermenigvuldigd,

dan verkrijgt men de uiteindelijke materiaal-balans over de reaktorkaskade.

Materiaal-balans over de reaktorkaskade.

Rekeneenheid : kg/sec

<u>Input</u>		<u>Output</u>	
Fosfaatrots	2.249	$H_3PO_4$	1.054
$HNO_3$ 52.5 %	6.594	$CaSO_4$	2.863
$(NH_4)_2SO_4$	2.753	$(NH_4)_2SO_4$	0.033
Recycle	8.244	$FePO_4$	0.011
		$AlPO_4$	0.020
		inert	0.052
		$H_2O$	3.226
		$SiO_2$	0.005
		$H_2SiF_6$	0.062
		$CO_2$	0.082
		HF	0.022
		$HNO_3$	0.870
		$NH_4NO_3$	3.294
		Recycle	8.244
	<hr/>		<hr/>
	19.840		19.838

De drie decimalige nauwkeurigheid waarmee gerekend werd heeft geen technische betekenis, als men de nauwkeurigheid beziet van de verschillende aannamen. Deze rekenwijze wordt toch gehandhaafd om een redelijke benadering te verkrijgen.

### B. De Prayonfilter.

De basis van 1 mole  $P_2O_5$  is ook hier aangenouden. Hier moeten verschillende aspecten beschouwd worden.

1. De hoeveelheid  $CaSO_4$  die oplost bij het wassen.
2. De hoeveelheid vaste stoffen die met het afgefiltreerde gips verdwijnt.
3. Recycle

1. De hoeveelheid vaste stof die afgefiltreerd wordt bestaat

*1,20 Phosphorus  
Zinn verduikt.*

uit 658.86 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 0.96 g  $\text{SiO}_2$ .

Er wordt 361.5 g  $\text{H}_2\text{O}$  gebruikt om de vaste stof uit te wassen.

Het totaal aan  $\text{H}_2\text{O}$  is dus 361.5 g + 443.26 g = 804.76 g

De oplosbaarheid van  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in water is<sup>a</sup>:

- bij 0°C 0.241 g/100 ml

- bij 100°C 0.222 g / 100 ml

De invloed van de andere ionen in de oplossing op de oplosbaarheid is hier niet bij verdisconteerd.

Bij 80°C wordt de oplosbaarheid geschat op 0.226 g / 100 ml

In de aanwezige hoeveelheid water lost dus 2.47 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

op. Hiervan is  $\frac{2.47}{172.19} \times 2 \times 18.02 = 0.52$  g  $\text{H}_2\text{O}$

Er is nu 1.95  $\text{CaSO}_4$  opgelost en 0.52 g  $\text{H}_2\text{O}$  vrij gekomen.

Het droge koekgewicht is 659.82 - 2.47 = 657.35 g

Aangenomen wordt dat  $\frac{3}{4}$  van de afgevoerde koek vast is en dat  $\frac{1}{4}$

water is. Hieruit volgt dat er  $\frac{1}{3} \times 657.35 = 219.12$  g  $\text{H}_2\text{O}$  is.

2. Met de koek en de vloeistof wordt 0.2 gewichtsprocent  $\text{P}_2\text{O}_5$  afgevoerd. De andere aanwezige stoffen worden in dezelfde verhouding afgevoerd.

$$0.2 \% \text{P}_2\text{O}_5 = 0.2 \times 10^{-2} \times 657.35 = 1.31 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5$$

$$1.31 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{1.31}{141.96} \text{ mole } \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{2 \times 1.31}{141.96} \text{ mole } \text{H}_3\text{PO}_4$$

Dit is 1.81 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Uit de materiaal-balans blijkt dat er 191.77 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  is.

Van het aanwezige zuur is de fraktie  $\frac{1.81}{191.77} = 0.0094$  met de koek afgevoerd.

De andere stoffen worden ook in die verhouding in de koek aangetroffen.

$\text{HNO}_3$  berekening.

Totaal aan  $\text{HNO}_3$  aanwezig 158.32

Fraktie met koek afgevoerd  $0.0094 \times 158.32 =$  1.49

Rest  $\text{HNO}_3$  156.83

De materiaalverliezen in de koek.

Verbinding	In koek (g)	In filtraat (g)
$H_3PO_4$	1.80	189.97
$CaSO_4$	0.02	1.93
$FePO_4$	0.02	1.97
$AlPO_4$	0.03	3.63
inert	0.09	9.36
$H_2SiF_6$	0.11	11.09
$HNO_3$	1.49	156.83
$NH_4NO_3$	5.63	593.77
$(NH_4)_2SO_4$	0.06	6.01
	<u>9.25</u>	<u>974.56</u>

Totaal gewicht van de koek :

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en $SiO_2$	657.35 g
$H_2O$	219.12 -
opgeloste stof	<u>9.25 -</u>
	885.72 -

3. De recycle is volgens de literatuur<sup>1</sup> 1500 delen per mole  $P_2O_5$ . De hoeveelheid waswater is 361.5 g en wordt totaal gerecirculeerd. De eigenlijke hoeveelheid recycle is dus maar  $1500 - 361.5 = 1138.5$  g. Aangezien er bij dit proces geen accumulatie optreedt is de hoeveelheid filtraat rechtstreeks afhankelijk van de input. Hier wordt 1560.72 g filtraat afgenomen. De samenstelling van de recycle is nu als volgt te berekenen :

Er is 189.97 g  $H_3PO_4$  aanwezig in 1560.72 g filtraat.

In 1138.5 g filtraat is dus  $\frac{1138.5}{1560.7} \times 189.97 = 139.0$  g

De rest van de componenten wordt op dezelfde wijze uitgerekend.

De recycle is 1500 delen per mole  $P_2O_5$  en bestaat uit :

$H_3PO_4$	138.5 g
$CaSO_4$	1.2 -
$H_2O$	788.9 -
$FePO_4$	1.3 -
$AlPO_4$	2.6 -
inert	6.7 -
$H_2SiF_6$	8.5 -
$HNO_3$	114.0 -
$NH_4NO_3$	434.0 -
$(NH_4)_2SO_4$	4.3 -
	<u>1500.0 g</u>

De materiaal-balans over de Prayon-filter.

Rekeneenheid : kg / sec

<u>Input</u>		<u>Output</u>	
$H_3PO_4$	1.054	<u>filtraat</u>	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	3.621	$H_3PO_4$	1.044
$FePO_4$	0.011	$CaSO_4$	0.011
$AlPO_4$	0.020	$FePO_4$	0.011
inert	0.052	$AlPO_4$	0.020
$SiO_2$	0.005	inert	0.051
$H_2SiF_6$	0.062	$H_2SiF_6$	0.061
$HNO_3$	0.870	$HNO_3$	0.862
$NH_4NO_3$	3.294	$NH_4NO_3$	3.263
$(NH_4)_2SO_4$	0.033	$(NH_4)_2SO_4$	0.033
$H_2O$	4.422	$H_2O$	3.221
recycle	8.244	<u>filterkoek</u>	4.868
		recycle	8.244
	<u>21.688</u>		<u>21.688</u>



C. De ammoniators.

Ook bij deze berekeningen is uitgegaan van 1 mole  $P_2O_5$ .

In de ammoniators wordt het vrije zuur geneutraliseerd.

Aan vrij zuur is aanwezig :

$H_3PO_4$	189.97 g	1.9385 mole
$HNO_3$	156.83 -	2.4886 -
$H_2SiF_6$	11.09 -	0.0770 -

Uit de reactie vergelijkingen blijkt dat voor de neutralisatie 5.5511 mole  $NH_3$  nodig is. Verder wordt er een overmaat van 4 % gebruikt dat is dus 0.2220 mole  $NH_3$ .

Aangenomen wordt dat het fosforzuur voor de helft omgezet wordt in  $NH_4H_2PO_4$  en de rest in  $(NH_4)_2HPO_4$ .

Uit de energie-balans (zie later) blijkt dat er per seconde 0.640 kg  $H_2O$  verdampt.

De materiaal-balans over de ammoniators.

Rekeneenheid : kg / sec

<u>Input</u>		<u>Output</u>	
$H_3PO_4$	1.044	$NH_4H_2PO_4$	0.613
$CaSO_4$	0.011	$(NH_4)_2HPO_4$	0.704
$FePO_4$	0.011	$CaSO_4$	0.011
$AlPO_4$	0.020	$FePO_4$	0.011
inert	0.051	$AlPO_4$	0.020
$H_2SiF_6$	0.061	inert	0.051
$HNO_3$	0.862	$(NH_4)_2SiF_6$	0.075
$NH_4NO_3$	3.263	$NH_4NO_3$	4.358
$(NH_4)_2SO_4$	0.033	$(NH_4)_2SO_4$	0.033
$H_2O$	3.221	$H_2O$	3.221
$NH_3$	0.537	$NH_3$	0.017
	<u>9.114</u>		<u>9.114</u>

De toegevoerde hoeveelheid ammoniak wordt omgezet zonder verliezen en de overmaat damp af met het water.

#### D. De Concentrator.

De productstroom naar de concentrator is 8.457 kg / sec en bestaat voor 5.876 kg uit vaste stof en de rest 2.581 kg is water. In de concentrator wordt de hoeveelheid water teruggebracht tot 4%.

De stroom verlaat de concentrator met de samenstelling :  
5.876 kg vaste stof en 0.244 kg H<sub>2</sub>O .

Aangenomen wordt dat er geen andere verliezen zijn.

#### E. De Priltoren.

*amm intakepellen.*

In de priltoren wordt de meststof gekorrelt en gedeeltelijk gedroogd. Gedurende het prillen zakt de hoeveelheid water van 4% naar 3%. De samenstelling van de produktstroom is nu:

5.876 kg vaste stof en 0.184 kg H<sub>2</sub>O .

#### F. De Drogers.

De gekorrelde meststof wordt nu bij een vrij lage temperatuur voorgedroogd. Dit moet bij een lage temperatuur gebeuren om te voorkomen dat de gevormde korrels door het uittreden van het water verpulveren. Is het oppervlak door uitdroging reeds verhard dan is de mechanische sterkte zo groot dat de rest van het water bij een hogere temperatuur kan verdampen zonder dat de korrel desintegreert.

V Enthalpy-balans.

De berekeningen worden gemaakt met als basis 1 g mol  $P_2O_5$  en later omgezet zodat de doorzet in overeenstemming is met de materiaal-balans. De gebruikte gegevens staan vermeld in de Appendix tabel II.

A. De Reactoren in Cascade.

Proces gegevens :

Temperatuur :  $80^{\circ}C$

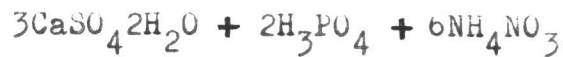
- " recycle :  $65^{\circ}C$  (zie later)
- " fosfaatrots :  $15^{\circ}C$
- " ammoniumsulfaat :  $15^{\circ}C$
- " salpeterzuur :  $94^{\circ}C$  (zie later)

Het is dus nu noodzakelijk om de warmte-effecten te berekenen die de verschillende reacties geven.

Principe van de berekening :

Het warmte-effect van de reactie is gegeven bij  $18^{\circ}C$  ; uit dit gegeven en de molaire warmte wordt de enthalpie verandering bij  $80^{\circ}C$  berekend. Daarna wordt een correctie aangebracht die door verdunning ontstaat.

Reactie 1 :



produkten	$\Delta H_f$ kcal/mole	$C_p$ cal/mole $^{\circ}K$
$3CaSO_4 \cdot 2H_2O$	- 1432.0	140.4
$2H_3PO_4$	- 600.2	59.0
$6NH_4NO_3$	- 527.6	204.0
	<hr/>	<hr/>
	- 2559.8	403.4

reaktants	$\Delta H_f$ kcal/mole	$C_p$ cal/mole $^{\circ}K$
$Ca_3(PO_4)_2$	- 982.1	54.5
$6HNO_3$	- 254.0	84.6
$3(NH_4)_2SO_4$	- 833.0	136.8
$6H_2O$	- 410.0	108.0
	<u>- 2479.1</u>	<u>383.9</u>

$$\therefore \Delta H_r = - 80.7 \text{ kcal}$$

$$\Delta C_p = 19.5 \text{ cal/}^{\circ}K$$

Aangenomen wordt verder dat de molaire warmte in het gebied van  $18^{\circ}C$  tot  $80^{\circ}C$  niet temperatuur afhankelijk is.

$$\Delta H_r 80^{\circ} = \Delta H_r 18^{\circ} + \int C_p dt$$

$$\Delta H_r 80^{\circ} = - 80.7 + 19.5 \times 10^{-3} \times (80 - 18)$$

$$\underline{\underline{- 79.5 \text{ kcal}}}$$

Korrekties :

a.  $HNO_3$

Uit de materiaal-balans blijkt dat er 789 g  $H_2O$  en 114 g  $HNO_3$  aangevoerd wordt. Het verse zuur is 52.5 % en hieruit volgt dat het zuur een eindconcentratie heeft van 35.5 % .



$$\Delta H_{verd.} = 7.2 \text{ kcal/gmol } HNO_3 \text{ bij } 18^{\circ}C$$

produkten	$C_p$ cal/mole $^{\circ}K$
$HNO_3$	14.1
$6.4 H_2O$	115.0
	<u>129.1</u>

reaktants

$$35.5 \% HNO_3 \quad 125.0$$

$$\therefore \Delta C_p = 4.1 \text{ cal/}^{\circ}K$$

$$\Delta H_{verd.} 80^{\circ} = 7.2 + 4.1 \times (80 - 18) \times 10^{-3}$$

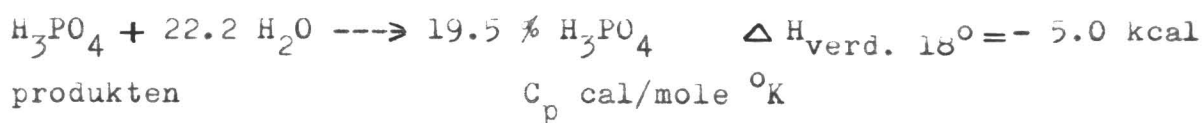
$$\Delta H_{\text{verd. } 80^{\circ}} = 7.3 \text{ kcal/mole HNO}_3$$

Per mole  $\text{P}_2\text{O}_5$  wordt 6  $\text{HNO}_3$  gebruikt ; het totale verdunnings-effect is dus :

$$6 \times 7.3 \quad \underline{43.8} \text{ kcal/mole P}_2\text{O}_5$$

### b. $\text{H}_3\text{PO}_4$

Uit de materiaal-balans blijkt dat er 44.4 mole  $\text{H}_2\text{O}$  aanwezig is. Volgens de reactievergelijking ontstaan er 2 mole  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en het zuur heeft dus een sterkte van 19.5 % .



$$19.5 \% \text{ H}_3\text{PO}_4 \quad 425.0$$

reaktants

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad 29.5$$

$$22.2 \text{ H}_2\text{O} \quad 400.0$$

---


$$429.5$$

$$\therefore \Delta C_p = 4.5 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta H_{\text{verd. } 80^{\circ}} = - 5.0 - 4.5 \times (80-18) \times 10^{-3}$$

$$= - 5.3 \text{ kcal/mole H}_3\text{PO}_4$$

Per mole  $\text{P}_2\text{O}_5$  ontstaan 2 mole  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ; het totale verdunnings-effect is dus :

$$2 \times - 5.3 = - 10.6 \text{ kcal/mole P}_2\text{O}_5$$

### c. $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Er ontstaan 7.49 mole  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in de aanwezigheid van 44.4 mole  $\text{H}_2\text{O}$ . De eindsterkte is 43 % .



$$\Delta H_{\text{verd. } 18^{\circ}} = 4.35 \text{ kcal/mole NH}_4\text{NO}_3$$

produkten	$C_p$ cal/mole $^{\circ}K$
43 % $NH_4NO_3$	126
reaktants	
$NH_4NO_3$	34
6 $H_2O$	108
	<hr/>
	142

$$\therefore \Delta C_p = -16 \text{ cal/}^{\circ}K$$

$$\Delta H_{\text{verd. } 80^{\circ}} = 4.35 - 16 \times (80-18) \times 10^{-3}$$

$$3.35 \text{ kcal/mole } NH_4NO_3$$

Bij deze reactie alleen ontstaan 6 mole  $NH_4NO_3$  ; het totale verdunningseffect is dus :

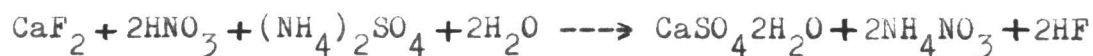
$$6 \times 3.35 = 20.10 \text{ kcal/mole } P_2O_5$$

Het totale warmte effect van reactie 1 :

$$\Delta H_r 80^{\circ} = -79.5 + 43.8 - 10.6 + 20.10$$

$$= \underline{\underline{-26.2 \text{ kcal/mole } P_2O_5}}$$

Reactie 2



produkten	$\Delta H_f$ kcal/mole	$\Delta C_p$ cal/mole $^{\circ}K$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	- 478.0	46.8
2 $NH_4NO_3$	- 175.8	68.0
2 HF	- 128.0	14.0
	<hr/>	<hr/>
	- 781.8	128.8
reaktants		
$CaF_2$	- 286.3	16.1
2 $HNO_3$	- 84.8	28.2
$(NH_4)_2SO_4$	- 277.7	45.6
2 $H_2O$	- 136.8	36.0
	<hr/>	<hr/>
	- 785.6	125.9

$$\therefore \Delta H_r = 3.8 \text{ kcal}$$

$$\Delta C_p = 2.9 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r 80^\circ &= 3.8 + 2.9 \times (80 - 18) \times 10^{-3} \\ &= \underline{4.0 \text{ kcal/mole CaF}_2} \end{aligned}$$

Korrekties :

a.  $\text{HNO}_3$

Bij deze reactie zijn 2 mole  $\text{HNO}_3$  betrokken ; het verdunnings-effect is dus :

$$2 \times 7.3 = 14.6 \text{ kcal/mole CaF}_2$$

b.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Er ontstaan 2 mole  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zodat het verdunningseffect gelijk is aan :

$$2 \times 3.35 = 6.70 \text{ kcal/mole CaF}_2$$

Het totale effect in deze reactie is nu :

$$4.0 + 14.6 + 6.7 = 25.3 \text{ kcal/mole CaF}_2$$

Volgens de samenstelling van het fosfaat is er 0.3328 mole  $\text{CaF}_2$  aanwezig per mole  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Het warmte effect wordt nu :

$$0.333 \times 25.3 = 8.4 \text{ kcal/mole P}_2\text{O}_5$$

Reactie 3



Van het fluosilicaat is de molaire warmte niet gegeven. Het warmte effect wordt nu benaderd door de reactie warmte bij  $18^\circ\text{C}$  uit te rekenen.

produkten	$\Delta H_f$ kcal/mole	reaktants	$\Delta H_f$ kcal/mole
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	- 557.2	6 HF	- 384.0
2 $\text{H}_2\text{O}$	- 136.8	$\text{SiO}_2$	- 201.3
	<u>- 694.0</u>		<u>- 585.3</u>

$$\therefore \Delta H_r = - 108.7 \text{ kcal/mole H}_2\text{SiF}_6$$

Uit de samenstelling van het fosfaat en de materiaal-balans blijkt dat er 0.0777 mole  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  gevormd wordt per mole  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Het warmte effect is dus :

$$0.0777 \times -108.7 = -8.45 \text{ kcal/mole } \text{P}_2\text{O}_5$$

De aanname is dat het zuur dat reageert een sterkte heeft van 35.5 %. Het zuur zoals het toegevoegd wordt heeft een sterkte van 52.5 %. Bij de verdunning van 52.5 naar 35.5 % krijgt men ook een warmte effect.



Er worden 10 mole zuur per mole  $\text{P}_2\text{O}_5$  toegevoerd zodat het totale warmte effect gelijk is aan :

$$10 \times -0.05 = -0.5 \text{ kcal/mole } \text{P}_2\text{O}_5$$

Door de roerders wordt energie aan het systeem toegevoerd die helemaal omgezet wordt in warmte.

De warmte afgegeven door drie roerders van 14.5 HP is :

$$3 \times 14.5 \times 0.18 = 7.9 \text{ kcal/sec}$$

De totale reactie warmte in de reaktor cascade is:

Reactie	Warmte effect
1	- 26.2
2	+ 8.4
3	- 8.5
verd. salp.zuur	- 0.5

Bovenstaande berekeningen zijn gebaseerd op de omzetting van 1 mole  $\text{P}_2\text{O}_5$ . De doorzet is 5.496 mole  $\text{P}_2\text{O}_5$  ;

warmte effect is dus  $5.496 \times -26.8 = -148 \text{ kcal/sec}$

Met het roeren mee gerekend is de hoeveelheid vrij komende energie :

$$-148 - 7.9 = -156 \text{ kcal/sec}$$

Uit het proces schema blijkt dat er verschillende koude stromen zijn die naar de reaktor lopen. Daar loopt de temperatuur op tot  $80^\circ\text{C}$ . De warmte die bij de reactie vrij komt wordt



nu gebruikt om deze stromen op te warmen.

Fosfaatrots 15 - 80°C		$2.25 \times 0.2 \times 65 = 29.2$ kcal/sec
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> "		$2.75 \times 0.35 \times 65 = \underline{62.5}$ "
	totaal	91.7       "

Er is nu nog 64.3 kcal/sec over en dit wordt gebruikt om de recycle op te warmen.

De recycle bestaat voor een deel uit filtraat en de rest uit waswater.

De filterkoek die uitgewassen wordt heeft een temperatuur van 80°C. Het waswater dat op 15°C is wordt hierdoor warmer. Als nu aangenomen wordt dat de koek na het wassen een temperatuur heeft van 15°C en een warmte capaciteit 0.27 kcal/kg dan heeft de koek dus afgestaan :

$$3.65 \times 0.27 \times 65 = 64.0 \text{ kcal/sec}$$

Deze hoeveelheid wordt opgenomen door het water zodat de temperatuur stijgt.

$$1.986 \times 1 \times (T-15) = 64.0$$

$$T = 47^\circ\text{C}$$

De rest van de recycle i.e. 6.25 kg filtraat heeft een temperatuur van 80°C, aangenomen dat de warmte verliezen in de filter te verwaarlozen zijn. De warmte capaciteit van het filtraat wordt op 0.65 kcal/kg geschat.

Deze twee stromen worden gemengd.

$$1.99 \times (T-47) \times 1 = 6.25 \times 0.65 \times (80-T)$$

$$T = 69^\circ\text{C}$$

Bij het transport van de recycle naar de reaktoren zal deze stroom uiteraard warmte verliezen en in temperatuur dalen. Deze temperatuursdaling wordt geschat op 4°C zodat de eindtemperatuur 65°C is.

Deze stroom moet nu worden verwarmd tot 80°C. Hiervoor is nodig:

$$8.24 \times 0.75 \times (80-65) = 92.8 \text{ kcal/sec}$$

als de soortelijke warmte van het filtraat op 0.75 kcal/°K geschat wordt.

Er was nog een debet van 64.3 kcal/sec op de warmte-balans, zodat er nu nog 28.5 kcal/sec toegevoerd moeten worden om het

filtraat op 80°C te brengen.

Het salpeterzuur moet ook op 80°C zijn en daarvoor is nodig :

$$6.59 \times 0.65 \times (80-15) = 280 \text{ kcal/sec}$$

Verder zijn er nog de warmte verliezen aan de omgeving.

$$Q = \frac{A \times (T_{\text{reaktor}} - T_{\text{buitenlucht}})}{\frac{1}{\alpha_r} + \frac{1}{\alpha_c} + \frac{10}{\lambda_{is}} + \frac{1}{\lambda_{st}}}$$

$\alpha_r$  is vrij hoog (turbulent roeren)

$$\alpha_c = 0.016 \text{ cal/sec cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\lambda_{st} = 0.1073 \text{ cal/sec cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K/cm}$$

$$\lambda_{is} = 0.00103 \quad "$$

$$A = 174.2 \text{ m}^2$$

$$Q = 11.7 \text{ kcal/sec}$$

Bij het opstellen van de materiaal-balans werd aangenomen dat

32 g H<sub>2</sub>O verdampt per seconde; hiervoor is dan nodig :

$$32 \times 550 \times 10^{-3} = 17.6 \text{ kcal/sec}$$

De totaal toe te voeren hoeveelheid warmte is :

filtraat	28.5	kcal/sec
HNO <sub>3</sub>	280.	"
H <sub>2</sub> O verdampen	17.6	"
Warmteverlies	11.7	"
Totaal	337.8	"

Deze hoeveelheid warmte voert men nu toe door het salpeterzuur voor te verwarmen.

$$6.59 \times 0.65 \times (T - 15) = 337.8$$

$$T = 94^\circ\text{C}$$

### B. De Ammoniatoren in Cascade.

Proces gegevens :

Ammoniakgasstroom heeft een temperatuur van 15°C.

Het ingevoerde filtraat blijft 80°C.

De produktstroom heeft een temperatuur van 120°C.

Om de warmte effecten in de ammoniator te berekenen wordt het proces als volgt voorgesteld :

- de reactie vindt plaats bij 80°C
- de produkten worden opgewarmd tot 120°C

Het warmte effect is namelijk niet van de weg afhankelijk maar van de begin- en eindtoestand.

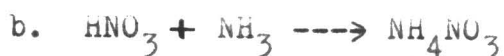
Volgens de materiaal-balans wordt er per mole  $P_2O_5$  de volgende hoeveelheid ammoniakgas toegevoerd :

- a. 2.91 mole om het fosforzuur te neutraliseren
- b. 2.49 " " " salpeterzuur "
- c. 0.15 " " " fluosilicaat "
- d. 0.22 " overmaat
- 5.77 " totaal

a. Volgens de literatuur<sup>4</sup> ontstaat er zowel  $NH_4H_2PO_4$  als  $(NH_4)_2PO_4$  waarbij de warmte die vrij komt gelijk is aan 1780 BTU/lb  $NH_3$ .

Het warmte effect is dus :

$$2.91 \times 17 \times 990 \times 10^{-3} = 49.0 \text{ kcal/mole } P_2O_5$$



produkten	$\Delta H_f$ kcal/mole	$C_p$ cal/mole °K
$NH_4NO_3$	- 87.93	34.0
reaktants		
$NH_3$	- 10.94	8.9
$HNO_3$	- 42.4	14.1
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>
	- 53.34	23.0

$$\therefore \Delta H_f = - 34.59 \text{ kcal}$$

$$\Delta C_p = 11.0 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_r 80^\circ = - 34.59 \quad 11 \times (80-18) \times 10^{-3}$$

$$= - 33.91 \text{ kcal/mole } HNO_3$$

Korrekties :

1.  $\text{HNO}_3$

Aanwezig is 157 g  $\text{HNO}_3$  en 586 g  $\text{H}_2\text{O}$  i.e. 21.1 %  $\text{HNO}_3$ .

	$\text{HNO}_3 + 13 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{verd. } 18^\circ} = -7.3 \text{ kcal/mole}$
produkten	$C_p \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$	
$\text{HNO}_3$	14.1	
$\text{H}_2\text{O}$	234.0	
	248.1	

reaktants

21.1 %  $\text{HNO}_3$       240.0

$\therefore \Delta C_p = 8.1 \text{ kcal/mole } ^\circ\text{K}$

$$\Delta H_{\text{verd. } 80^\circ} = 7.3 + 8.1 \times (80 - 18) \times 10^{-3}$$

$$= 7.8 \text{ kcal/mole } \text{HNO}_3$$

2.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Aanwezig is 793 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en 586 g  $\text{H}_2\text{O}$  i.e. 58 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

	$58 \% \text{NH}_4\text{NO}_3$	$\Delta H_{\text{verd. } 18^\circ} = 3.97 \text{ kcal/mole}$
produkten	$C_p \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$	
58 % $\text{NH}_4\text{NO}_3$	89.5	

reaktants

$\text{NH}_4\text{NO}_3$       34.0

3.3  $\text{H}_2\text{O}$       59.5

93.5

$\therefore \Delta C_p = -4.0 \text{ kcal/mole } ^\circ\text{K}$

$$\Delta H_{\text{verd. } 80^\circ} = 3.97 - 4.0 \times (80 - 18) \times 10^{-3}$$

$$= 3.72 \text{ kcal/mole } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Het totale warmte effect voor deze reactie is :

$$-H_r 80^\circ = -33.91 + 7.8 + 3.72 = -22.4 \text{ kcal/mole } \text{NH}_3$$

Er werd gereageerd met 2.49 mole  $\text{NH}_3$   
 ∴ warmte effect is  $2.49 \times -22.4 = -55.8$  kcal/mole  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

c. $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	
produkten	$H_f$ kcal/mole
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	- 619.36
reaktants	
2 $\text{NH}_3$	- 21.38
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	- 557.2
	<hr/>
	- 579.08

∴  $\Delta H_r 18^\circ = -40.28$  kcal/mole

De correctie op temperatuur en verdunning kunnen door gebrek aan gegevens niet gemaakt worden.

Per mole  $\text{P}_2\text{O}_5$  is 0.0770 mole  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  aanwezig zodat het warmte effect  $0.0770 \times -40.28 = -3.1$  kcal/mole  $\text{P}_2\text{O}_5$

De enthalpie verandering door de verschillende reacties is :

a.	- 49.0 kcal/mole $\text{P}_2\text{O}_5$
b.	- 55.8           "
c.	- 3.1           "
	<hr/>
Totaal	- 107.9       "

Er komt dus  $5.496 \times 107.9 = 592$  kcal/sec vrij.

De hoeveelheid warmte die afgevoerd wordt bestaat uit :

- a de warmte om de produktstroom op te warmen tot  $120^\circ\text{C}$
- b de warmte verliezen van de reaktoren aan de buitenlucht
- c het verwarmen van het instromende ammoniakgas
- d het water dat verdampt

a.  $9.114 \times 0.65 \times (120 - 80) = 228$  kcal/sec

b. De reaktoren hebben dezelfde constructie als de ontsluit-  
 reaktoren; verder is het roeren bij hoog Reynolds getal zodat  
 de warmte-overdrachts-coëfficiënt verwaarloosd kan worden.  
 De warmtegeleidingscoëfficiënt zijn verder ook hetzelfde.

Temperatuur van de reaktor is  $120^{\circ}\text{C}$ .

Oppervlak is  $189.5 \text{ m}^2$

$Q = 20.4 \text{ kcal/sec}$

c. Er wordt  $5.77$  mole  $\text{NH}_3$  toegevoerd en verwarmd tot  $80^{\circ}\text{C}$   
 benodigde warmte:  $5.77 \times 8.9 \times (80-15) = 3.34 \text{ kcal/mole } \text{P}_2\text{O}_5$   
 dat is  $5.496 \times 3.34 = 18.3 \text{ kcal/sec}$

d. Het teveel aan warmte aanwezig op de warmte-balans wordt genivelleerd doordat er water gaat verdampen.

Input		Output	
Reactie-warmte	592	Verwarmen $\text{NH}_3$	18.3
Roerenergie <sup>a</sup>	10	„ produktstroom	228.0
		warmte verlies	20.4
		Verdamping $\text{H}_2\text{O}$	<u>335.3</u>
	<u>602</u>		<u>602.0</u>

De verdampingswarmte van water bij  $120^{\circ}\text{C}$  is  $525 \text{ kcal/kg}$ .

De hoeveelheid water die kan verdampen is niet zo groot zodat het beste aangenomen kan worden dat het warmte effect door deze indamping klein is. Anders vervalt men tot een trial en error procedure.

De hoeveelheid water die verdampt :

$$\frac{335.3}{525} \times 1 = 0.64 \text{ kg}$$

De gedeeltelijk ingedampte vloeistof die nu naar de concentrator gepompt wordt bestaat uit :

$5.876 \text{ kg}$  vaste stof en  $2.581 \text{ kg}$  water bij een temperatuur van  $120^{\circ}\text{C}$ .

### C. De Concentrator.

Proces gegevens :

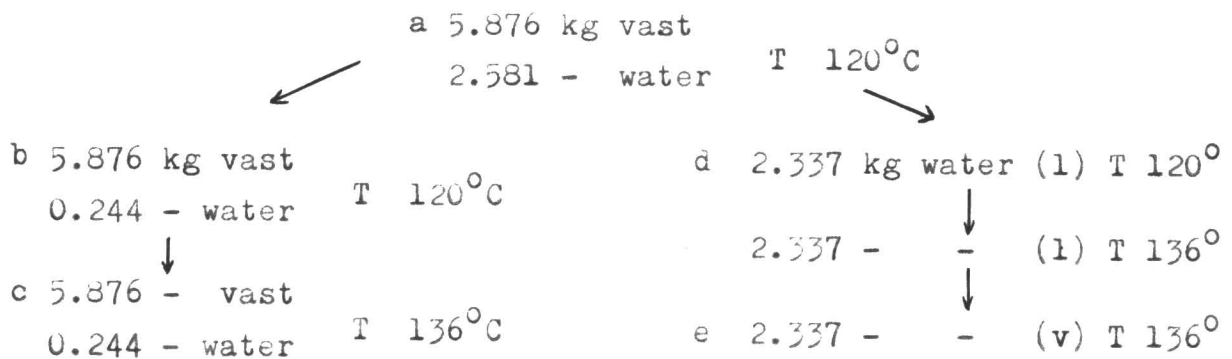
Ingaande stroom heeft een temperatuur van  $120^{\circ}\text{C}$

a. 4 roeders van  $14.5 \text{ HP}$  leveren  $4 \times 14.5 \times 0.18 = 10 \text{ kcal/sec}$

Van de uitgaande stroom is 4.358 kg  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , en 1.518 kg andere stof. Bij het bepalen van de proces condities voor het prillen werd uitgegaan van de ontwerpen voor zuiver  $\text{NH}_4\text{NO}_3^5$ .

Aangenomen wordt dat de uitgaande stroom een temperatuur heeft  $136^\circ\text{C}$  dat is  $14^\circ$  boven de verzadigings temperatuur van 95 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

De samenstelling van de uitgaande stroom is 5.876 kg vaste stof en 0.244 kg water. Er moet dus 2.337 kg water verdampt worden. Bij gebrek aan thermodynamische gegevens wordt de benodigde warmte alleen bepaald door de hoeveelheid te verdampen water. De warmte nodig voor de concentratie is nl. niet bekend. Schematisch kan de berekening aldus voorgesteld worden :



Stap a-b a-d : warmte effect niet bekend

Stap b-c :  $6.110 \times 0.45 \times (136 - 120) = 44.0 \text{ kcal/sec}$

Stap d-e :  $2.337 \times 955.2 \times 0.252 \times 2.205 = 1240 \text{ kcal/sec}$

De totaal benodigde hoeveelheid warmte is dus : 1288 kcal/sec.

Als verhittingsmedium wordt verzadigde stoom gebruikt bij een temperatuur die  $20^\circ\text{C}^6$  boven de temperatuur van de uitgaande stroom ligt i.e.  $156^\circ\text{C}$ . De condensatie warmte hiervan is 500 kcal/sec Met een overmaat van 15 % is de benodigde hoeveelheid stoom

$$\frac{115}{100} \times \frac{1290}{500} = 2.97 \text{ kg/sec}$$

#### D. De Priltoren?

Proces gegevens :

productstroom in : 4 %  $\text{H}_2\text{O}$  T= $136^\circ\text{C}$

productstroom uit : 3 %  $\text{H}_2\text{O}$  T= $75^\circ\text{C}$

5.876 kg vaste stof	T, 136°C	
0.244 - water		
↓		
5.876 - vaste stof	T, 136°C	
0.184 - water		
↓		
5.876 - vaste stof	T, 75°C	
0.184 - water		
		↘
		0.060 kg H <sub>2</sub> O(l)T 136°C
		↓
		0.060 - - (v)T 136°C

De produktstroom in de priltoren verliest dus aan warmte :

$$\underline{6.060} \times 0.45 \times (136-75) \quad 16.7 \text{ kcal/sec}$$

Deze hoeveelheid warmte wordt dan afgevoerd door het verdampen van het water en door opwarming van de lucht.

### E. De Drogers.<sup>5</sup>

Proces gegevens :

1 <sup>o</sup> droger : Lucht in 75°C	Pril in 75°C	H <sub>2</sub> O 3 %
- uit 65°C-	- uit 65°C-	- 2 %
2 <sup>o</sup> droger : Lucht in 145°C	Pril in 65°C	- 2 %
- uit 75°C-	- uit 77°C-	- 0.5%

De produktstroom in de 1<sup>o</sup> droger verliest aan warmte :

$$6.00 \times 0.43 \times (75-65) = 25.8 \text{ kcal/sec}$$

en in de 2<sup>o</sup> droger :

$$5.91 \times 0.40 \times (77-65) = 28.4 \text{ kcal/sec}$$

Zoals uit de proces gegevens blijkt loopt de temperatuur van de pril op in de laatste droger zodat warmte dus opgenomen wordt.



## VI Theoretische Aspecten

Over de reaktiesnelheid is weinig bekend. Aangenomen kan echter worden dat de reactie zeer snel verloopt. Er vormt zich nl. geen gips op het oppervlak dat vertragend zou kunnen werken. Uit de gegevens van het octrooi blijkt het dan ook.

- a. De rots hoeft niet fijn gemalen te worden. Het is voldoende klein bij - 16 mesh.
- b. Alle ammoniumsulfaat wordt tegelijk toegevoegd. Kans op dichtslaan van het oppervlak is dus klein.

Theoretische achtergronden worden verder niet gegeven, maar er zijn verschillende belangrijke punten.

- a. De reactie temperatuur moet  $80^{\circ}\text{C}$  zijn.
- b. De sulfaat concentratie in de oplossing moet 1.2 % zijn.
- c. Een makkelijk affiltreerbaar gips wordt alleen gevormd als de reactie continu verloopt.

N.B. Batch produktie is op deze manier niet mogelijk.

Bovendien vermijdt men dat er bijprodukten ontstaan zoals :

1.  $\text{CaSO}_4$  anhydriet
2.  $\text{CaSO}_4$  hemihydraat
3.  $5 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( als kaliumsulfaat gebruikt wordt)
4.  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( - - - - )

Verder is de produktie zowel met als zonder recycle mogelijk.

*milochan*  
*na*  
*Fisms.*

VII. Berekening van de Apparatuur.

De gebruikte apparatuur wordt achtereenvolgens behandeld.

A. De reaktorcascade.

Massastroom	kg/sec	$\rho$ g/ml	Volumestroom l/sec
fosfaatrots	2.25	3.2	0.705
salpeterzuur	6.59	1.32	5.00
ammoniumsulfaat	2.75	1.77	1.55
recycle	8.24	1.5	5.5
			totaal 12.8

De verblijftijd is 30 minuten.<sup>1</sup> Het benodigde volume is nu  
 $30 \times 60 \times 12.8 \times 10^{-3} = 23.1 \text{ m}^3$  per reaktor

Als men uitgaat van een ontwerp waarbij de vloeistofhoogte ongeveer 1.25 x de diameter van de tank is dan volgt hieruit voor de diameter :

$$\frac{\pi}{4} \times D^3 \times 1.25 = 23.1 \text{ m}^3$$

$$D = 2.86 \text{ m}$$

Indien het loze volume 40% is dan wordt de hoogte van de reaktor :

$$\frac{\pi}{4} \times (2.86)^2 \times H = \frac{140}{100} \times 23.1$$

$$H = 5 \text{ m}$$

De afmetingen van de reaktor zijn dus :

$$D = 2.86 \text{ m}$$

$$H = 5.00 \text{ -}$$

Het constructie materiaal is :

reaktor vaten<sup>3</sup> AISI type 304 stainless steel

De reaktor vaten staan in cascade om pompen van de agressieve

slurry te vermijden. De slurry komt dus in een ander vat via een overloop.

Verder is het vat uitgerust met schuimbekers en gasafvoerleidingen van plastic en rubber.

Om de slurry in suspensie te houden wordt de reaktor krachtig geroerd .

Volgens Perry's Handbook is de benodigde energie bij volkomen turbulent roeren :

$$P = k \times n^2 \times d^5$$

$k = 4$  indien er met een zesbladige gekromde turbine geroerd wordt.

$n = 2$  rps

$d = 3$  ft (diameter turbine)

Verder zijn er keerschotten aanwezig met een breedte 0.1 diam

$$P = 4 \times 8 \times 243 \times 1.84 \times 10^{-3} = 14.5 \text{ HP}$$

In de eerste en de tweede reaktor zijn voorzieningen om de stromen vaste stof toe te voegen.

De turbine wordt aangedreven door een electromotor en de turbine zelf is van AISI type 304 stainless steel gemaakt.

### B. De Prayonfilter<sup>7</sup>

Bij dit proces wordt hetzelfde produkt afgefiltreerd als bij de fosforzuur bereiding. Het is dus wel aannemelijk om de zelfde filter te gebruiken.

Aan  $P_2O_5$  wordt 0.780 kg/sec geproduceerd volgens de materiaalbalans. Dat is in 24 uur :

$$24 \times 60 \times 60 \times 0.780 \times 10^{-3} = 67.5 \text{ ton } P_2O_5 \text{ per dag.}$$

De filter die gekozen werd is de roterende Prayon filter met countercurrent wassen.

Afmetingen gebaseerd op de volgende tabel uit Sauchelli zijn

diameter :	10.92	m
filteroppervlak :	20	m <sup>2</sup>
max. capaciteit :	85	ton $P_2O_5$ / dag

Diameter m	filter oppervlak m <sup>2</sup>	max. capaciteit ton P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /dag
5.70	6	25
9.42	12	50
10.92	20	85
13.86	40	180

*meer gaat tot 16 m*  
C. De Ammoniatoren.

Uit de materiaal-balans blijkt dat er 8.577 kg filtraat per seconde aangevoerd wordt.

Als de dichtheid van het filtraat geschat wordt op 1.5 g/ml is de volumestroom :

$$\frac{8.577}{1.5} \times 3600 \times 10^{-3} = 20.6 \text{ m}^3/\text{uur}$$

Aan ammoniakgas wordt 0.537 kg/sec ingevoerd.

Volgens literatuur<sup>3</sup> wordt dit als volgt gedoseerd :

1 <sup>o</sup> tank reaktor	57 %	0.306 kg/sec
2 <sup>o</sup> -	26 -	0.140 -
3 <sup>o</sup> -	13 -	0.070 -
4 <sup>o</sup> -	4 -	0.021 -

Op deze wijze worden de ammoniakverliezen sterk verminderd en kan men haast zeggen dat de ammoniak stoechiometrisch reageert.

Het benodigde volume is 20.6 m<sup>3</sup>. Om de ammoniak een langere weg door de vloeistof te laten lopen is de aanname gedaan dat de hoogte van de vloeistof in de reaktor 1.5 x de diameter is.

$$\frac{\pi}{4} \times D^3 \times 1.5 = 20.6 \text{ m}^3$$

$$D = 2.6 \text{ m}$$

$$h = 3.9 \text{ -}$$

Als er nu een loze hoogte van 0.6 m gegeven wordt zijn de maten

van de tankreactoren :

Diameter : 2.6 m

Hoogte : 4.5 -

Het constructie materiaal is hier ook AISI type 304 stainless st.

De reaktor vorm is bijna identiek aan die van de ontsluitreaktor en de aanname wordt gedaan dat de benodigde roerenergie hetzelfde is. Dat betekent dat er hier 4 turbine roeders zijn van 14.5 HP.

Het ammoniakgas wordt via een pijp en een verdeler onderin de vloeistof ingeleid.

N.B. Zowel de ontsluitingsreactoren als de ammoniatoren zijn geïsoleerd met een gipslaag van 0.1 m.

Verder zijn de reactoren allen gesloten.

#### D. De Concentrator.

De concentrator is zeer simpel opgebouwd uit twee concentrische pijpen. In de centrale pijp bevindt zich de in te dampen vloeistof en daarom heen de condenserende stoom. Na voldoende verhitting komt de vloeistof in een separator waar de damp van de vloeistof gescheiden wordt. Dit type indamper is in gebruik bij de mengmest fabriek van de Albatros. Daar wordt die gebruikt om net ammoniumnitraat in te dampen van 85 % tot 96 % .

De hoeveelheid warmte nodig voor het indampen is 1288 kcal/sec. In de literatuur<sup>6</sup> wordt gegeven dat de warmte stroom door stalen pijpen bij een temperatuurverschil van 20°C en met het gebruik van condenserende stoom als verhittingsmedium 19.1 kcal/sec m<sup>2</sup> is. Het benodigde uitwisselingsoppervlak is dus :

$$\frac{1288}{19.1} = 67.5 \text{ m}^2 = 67.5 \times 10.76 = 720.6 \text{ ft}^2$$

Bij het gebruik van 2" pijpen met een oppervlak van 0.5233 ft<sup>2</sup>/ft en een maximale lengte van 20 ft<sup>8</sup> zijn dus :

$$\frac{720.6}{0.5233 \times 20} = 69 \text{ buizen}$$

*Mel  
met  
als andere  
lengte?*

Twee parallel geschakelde buizenseries van 35 buizen die 20 ft lang zijn worden hier gebruikt.

Aan het constructie materiaal worden geen hoge anti-corrosie eisen gesteld daar er bijna geen aggressieve<sup>stoffen</sup> meer aanwezig zijn. Er kan dus gewoon staal gebruikt worden.

De lengte is gelimiteerd om uitzakken van de binnenste pijp tegen de buitenste te voorkomen.

VIII Apparatenlijst.

- A. Drie gesloten geroerde tankreactoren.
  - 1. doseringsschroef voor de rots
  - 2. twee doseringsschroeven voor het ammoniumsulfaat
  - 3. afgasleidingen
- B. Prayonfilter
  - 1. vacuum pomp
  - 2. recycle pomp
- C. Vier gesloten geroerde ammoniatoren.
  - 1. ammoniaktank
  - 2. vier met de hand instelbare doserigskranen
  - 3. afgas leidingen
- D. Concentrator
  - 1. gas - vloeistofscheider
  - 2. vloeistof pomp
- E. Priltoren
  - 1. transportband naar drogers
- F. Twee roterende trommeldrogers.
- G. Gasabsorptietoren

IX Appendix.Tabel IChemische analyse van het Khouribga-fosfaat.<sup>2</sup>

Component	%
$P_2O_5$	34.26
$H_2O$	1.50
$SO_3$	1.59
$CO_2$	3.59
siliceous matter	1.36
$Fe_2O_3$	0.26
$Al_2O_3$	0.37
CaO	52.78
MgO	0.48
$Na_2O$	0.84
$K_2O$	0.09
F	3.05
Cl	0.03
Organic matter	0.84



Tabel II

Thermodynamische gegevens van reaktants en producten

Verbinding		$\Delta (H_f)_{18}^0$ kcal/gmol	$C_p$ cal/gmol $^0K$
$(NH_4)_2SiF_6$		- 619.36 <sup>a</sup>	--
$Ca_3(PO_4)_2$	(s)	- 982.1 <sup>a</sup>	54.5 <sup>b</sup>
$H_3PO_4$	(l)	- 300.74 <sup>a</sup>	29.5 <sup>b</sup>
$HNO_3$	(l)	- 42.37 <sup>a</sup>	14.1 <sup>b</sup>
$(NH_4)_2SO_4$	(s)	- 277.66 <sup>a</sup>	45.6 <sup>b</sup>
$NH_4NO_3$	(s)	- 87.93 <sup>a</sup>	34.0 <sup>a</sup>
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	(s)	- 477.80 <sup>a</sup>	46.8 <sup>b</sup>
$H_2O$	(l)	- 68.38 <sup>a</sup>	18.0 <sup>a</sup>
$CaF_2$	(s)	- 286.26 <sup>a</sup>	16.1 <sup>b</sup>
$HF$	(g)	- 64.0 <sup>a</sup>	7.0 <sup>b</sup>
$SiO_2$	(s)	- 201.34 <sup>a</sup>	--
$H_2SiF_6$	(l)	- 557.2 <sup>b</sup>	--
$NH_3$	(g)	- 10.94 <sup>a</sup>	8.9 <sup>c</sup>

Verder zijn nog gegeven :

$C_p$ fosfaatrots	0.20	kcal/kg $^0k$
$C_p$ $(NH_4)_2SO_4$	0.345	"
$C_p$ $HNO_3$ 52%	0.65	"
$C_p$ recycle	0.75	"
$C_p$ filtraat	0.65	"

a C.D.Hodgman - Handbook of Chemistry and Physics

b Landolt-Börnstein - Phys. Chem. Tabellen, Kalorische Werte

c J.H.Perry - Chemical Engineers Handbook

$C_p$ $HNO_3$	35.5 %	0.675 <sup>a</sup> kcal/kg <sup>o</sup> K
$C_p$ -	21.1 %	0.810 <sup>a</sup> -
$C_p$ $H_3PO_4$	19.5 %	0.85 <sup>a</sup> -
$C_p$ $NH_4NO_3$	43 %	0.67 <sup>a</sup> -
$C_p$ -	58 %	0.60 <sup>a</sup> -

Verdunningswarmte van de stoffen :			$\Delta H$ kcal/mole
100 % $HNO_3$	-----	35.5 % $HNO_3$	- 7.2 <sup>b</sup> -
100 % -	-----	21.1 % -	- 7.1 <sup>b</sup> -
52.5% -	-----	35.5 % -	- 0.05 <sup>b</sup> -
100 % $H_3PO_4$	-----	19.5 % $H_3PO_4$	- 5.0 <sup>b</sup> -
100 % $NH_4NO_3$	-----	43 % $NH_4NO_3$	4.35 <sup>c</sup> -

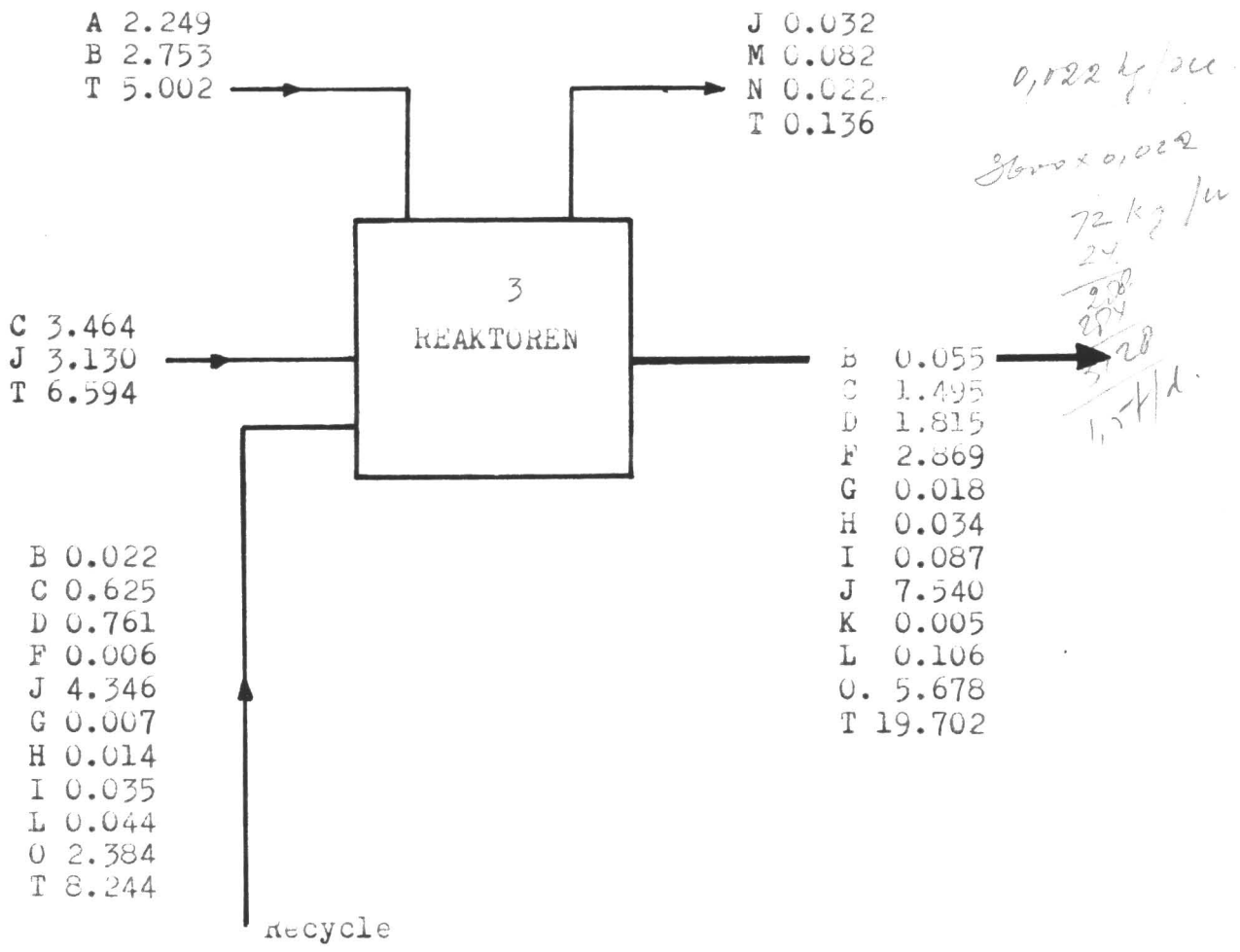
Dichtheid	$\rho$ g/ml
fosfaatrots	3.2 -
$HNO_3$ 52.5 % <sup>a</sup>	1.32 -
$(NH_4)_2SO_4$ <sup>a</sup>	1.77 -
recycle	1.5 -

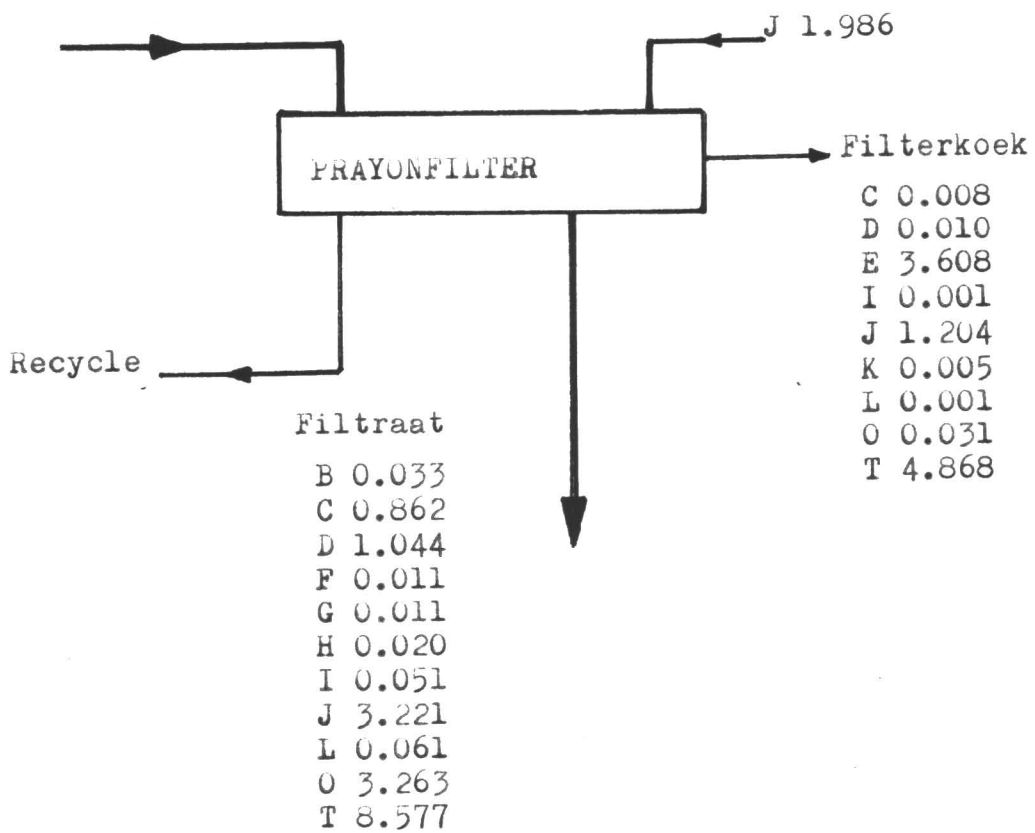
a. J.H.Perry - Chemical Engineers Handbook

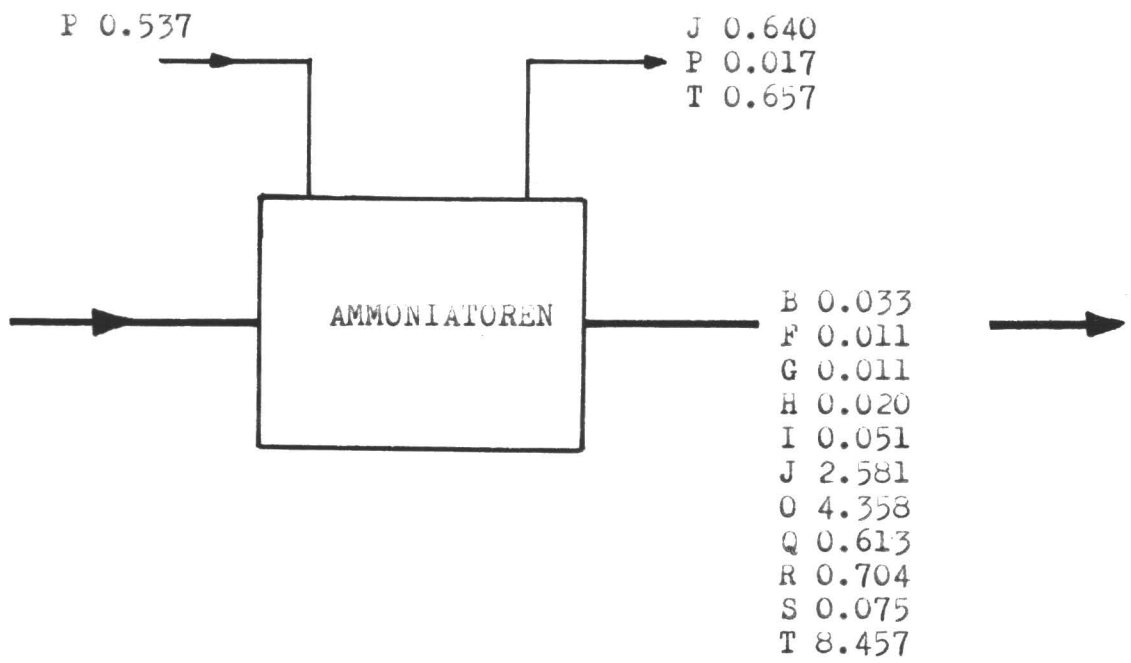
b. Landolt-Börnstein - Phys. Chem. Tabellen, Kalorische Werte

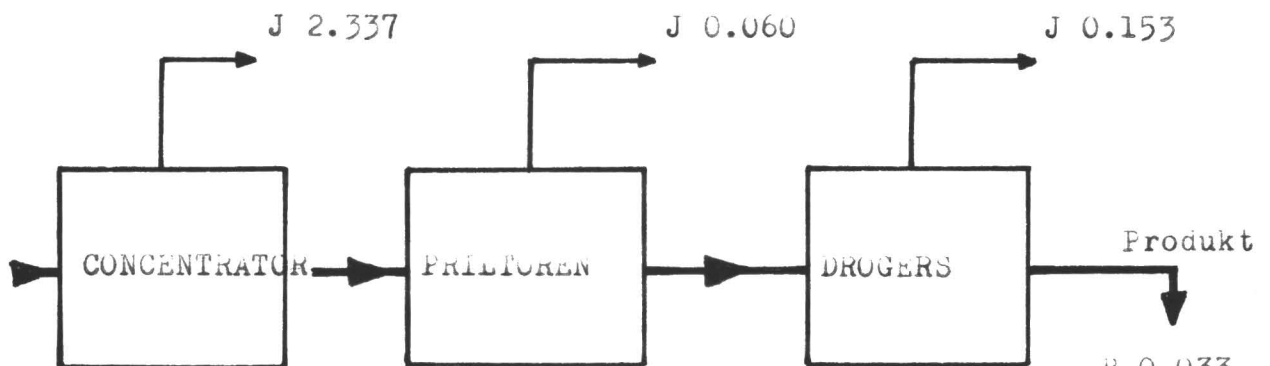
c. F.D.Rossini et. al. - Selected Values of Chemical Thermo-  
dynamic Properties

Materiaalbalans schematisch weergegeven.





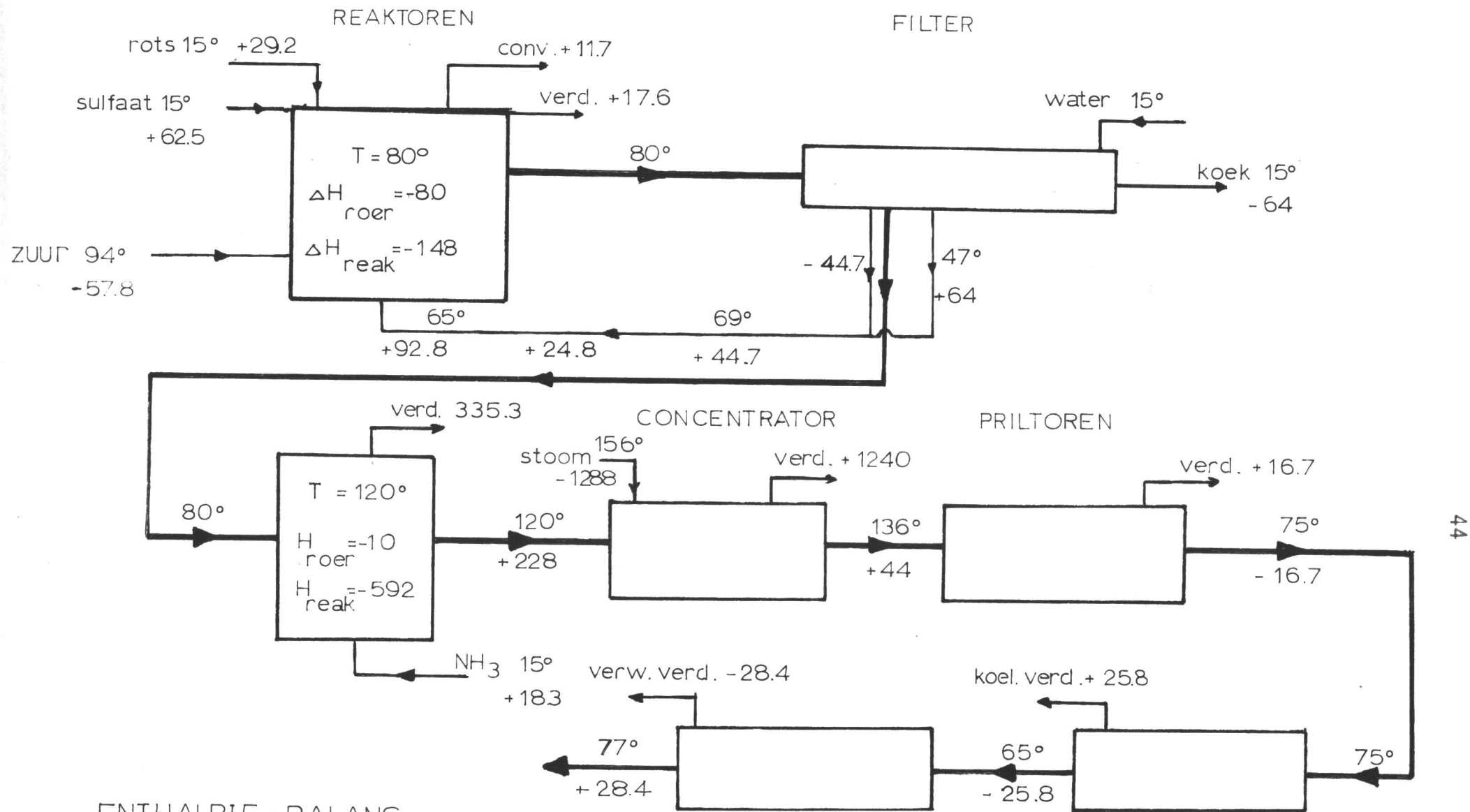




B 0.033  
 F 0.011  
 G 0.011  
 H 0.020  
 I 0.051  
 J 0.031  
 O 4.358  
 Q 0.613  
 R 0.704  
 S 0.075  
 T 5.907

A Fosfaatrots  
 B  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
 C  $\text{HNO}_3$   
 D  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
 E  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 F  $\text{CaSO}_4$   
 G  $\text{FePO}_4$   
 H  $\text{AlPO}_4$   
 I inert  
 J  $\text{H}_2\text{O}$

K  $\text{SiO}_2$   
 L  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   
 M  $\text{CO}_2$   
 N  $\text{HF}$   
 O  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
 P  $\text{NH}_3$   
 Q  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   
 R  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$   
 S  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$   
 T Totaal



ENTHALPIE - BALANS

TEMPERATUUR °C

WARMTE - EFFECT KCAL / SEC.

LITERATUUR

1. Fisons Fertilizers Ltd. - U.S.patent 3,049,416
2. The British Sulphur Corp. Ltd. - A World Survey of Phosphate Rock
3. E.C.Houston, T.P.Hignett and R.E.Dunn -  
Ind. Eng. Chem. 43 , 2413 (1951)
4. E.J.Fox and W.A.Jackson - J. Agr. and Food Chem. 9 , 334 (1961)
5. W.H.Shearon Jr. and W.B.Dunwoody -  
Ind. Eng. Chem. 45 , 496 (1953)
6. Dictaat Chemische Werktuigen II 77
7. V.Sauchelli - Chemistry and Technology of Fertilizers  
Reinhold Publ. Corp. New York (1960)  
pag. 245 , 321-345.
8. D.Q.Kern - Process Heat Transfer McGraw-Hill Book Coy Inc.(1950)  
pag. 102 enz.
9. J.H.Perry - Chem Eng. Handbook 4th Ed. Section 19
10. Landolt-Börnstein - Phys. Chem. Tabellen , Kalorische Werte
11. C.D.Hodgman - Handbook of Chemistry and Physics 42nd Ed.
12. W.H.McAdams - Heat Transmission McGraw-Hill Book Coy Inc.  
3rd Ed New York (1954) pag. 457
13. J.M.Smith and H.C.van Ness - Chemical Engineering Thermo-  
dynamics McGraw-Hill Book Coy Inc.  
2nd Ed. New York (1959)
14. F.D.Rossini et. al. - Selective Values of Chemical Thermo-  
dynamic Properties. Natl. Bureau Standards U.S.