

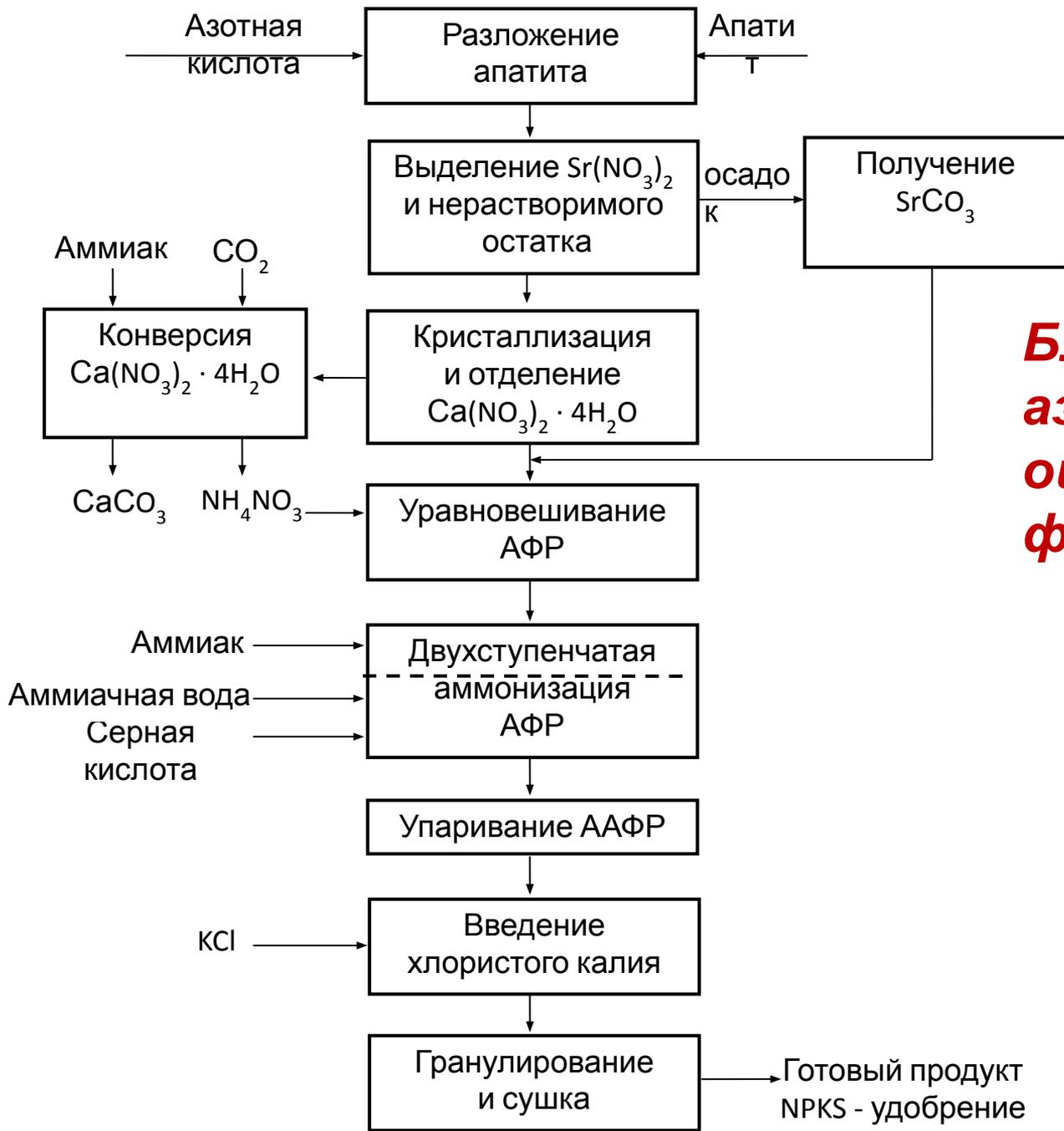
Лекция 2.6 Производство сложных минеральных удобрений (8 часов)



Нитрат кальция

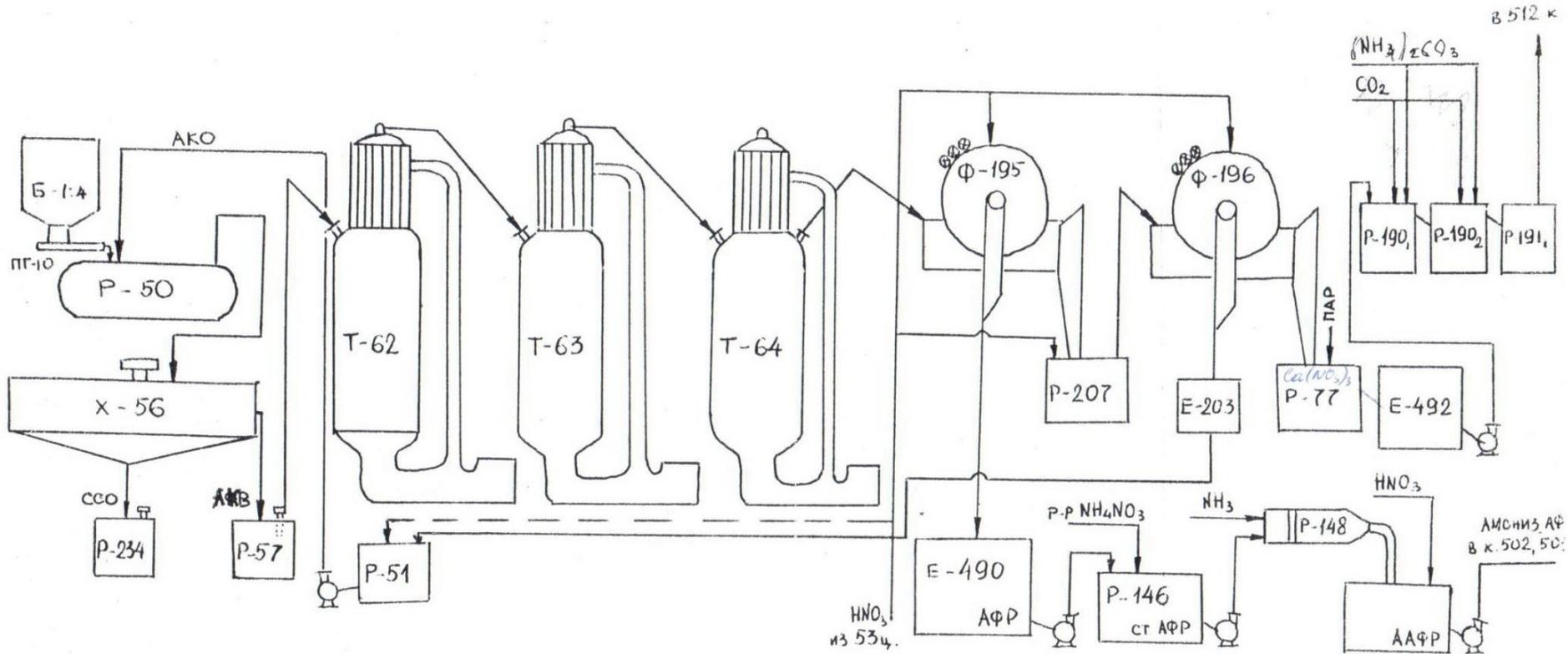
Конверсия нитрата кальция





Блок-схема азотнокислотной переработки фосфатов

Принципиальная схема потоков азотнокислотного вскрытия апатита



Б – расходный бункер; P-50 – разлагатель; X-56 – отстойник; P-234 – сборник стронций-содержащего осадка; P-57 – сборник осветленной АКВ; T-62, T-63, T-64 – кристаллизаторы ТГНК; Ф-195, Ф-196 – барабанные вакуум-фильтры; P-77 – плавильный бак кристаллов ТГНК; E-492 – расходный бак нитрата кальция; P-190, P-191, P-192 – отделение конверсии нитрата кальция в карбонат; E-490 – сборник АФР; P-146 – емкость для приготовления стандартного АФР; P-148 – аммонизатор.

Конверсия нитрата кальция

Конверсию (превращение) нитрата кальция в карбонат кальция и нитрат аммония



проводят в три стадии:

- 1) приготовление раствора карбоната аммония;
- 2) конверсия нитрата кальция;
- 3) фильтрация карбоната кальция (мела).



1) Раствор карбоната аммония получают абсорбцией газообразного аммиака и диоксида углерода водным раствором АС в абсорбционной колонне по реакции:



Смещение реакции в сторону образования карбоната аммония обеспечивается **оптимальными параметрами:**

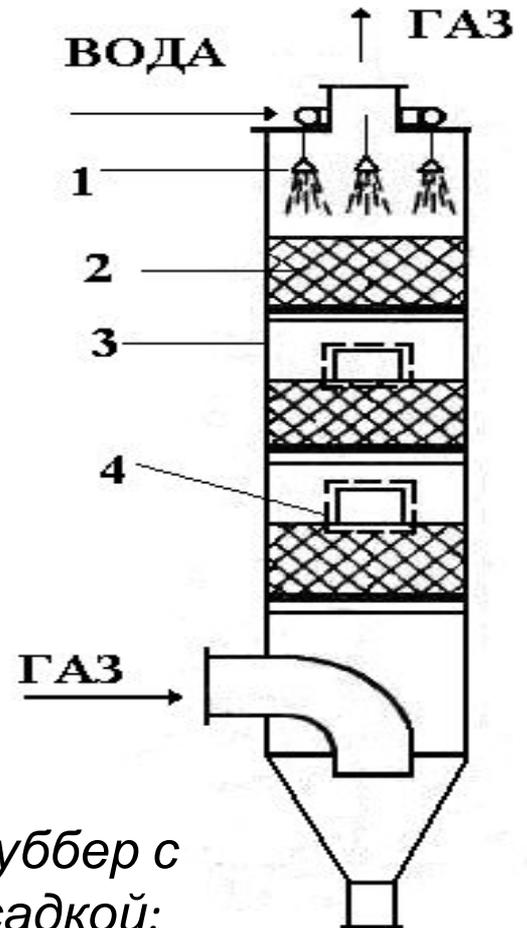
- ❖ избыточным давлением газов в колонне 0,5 – 2,5 кгс/см²;
- ❖ температурой 30 – 70°C;
- ❖ оптимальным соотношением подачи NH_3 и CO_2 ;
- ❖ развитой поверхностью массообмена.

Абсорбционная колонна



Виды насадок:

- 1 – керамические кольца Рашига,
- 2 – кольца с перегородкой,
- 3 – кольца с крестообразной перегородкой,
- 4 – кольца Палля,
- 5, 6 – седла,
- 7 – хордовая насадка



Скруббер с насадкой:

- 1 – форсунки,
- 2 – насадка,
- 3 – корпус,
- 4 – лаз

Избыточное давление обеспечивает степень абсорбции аммиака 99,8 % и диоксида углерода 88,3 %.

Исходя из экзотермичности реакции (2), необходимо отводить тепло в кожухотрубных теплообменниках. При температуре выше 70 °С равновесие реакции смещается влево. При температуре ниже 30 °С карбонат аммония из жидкой фазы переходит в твердую, кристаллизуется на стенках оборудования и трубопроводов.

Поскольку степень абсорбции углекислого газа на 12 % ниже степени абсорбции аммиака, NH₃ и CO₂ подаются в соотношении 0,8 – 0,9 (по весу).

При недостаточной подаче NH₃ и избыточной – CO₂, их взаимодействие протекает с образованием бикарбоната аммония:

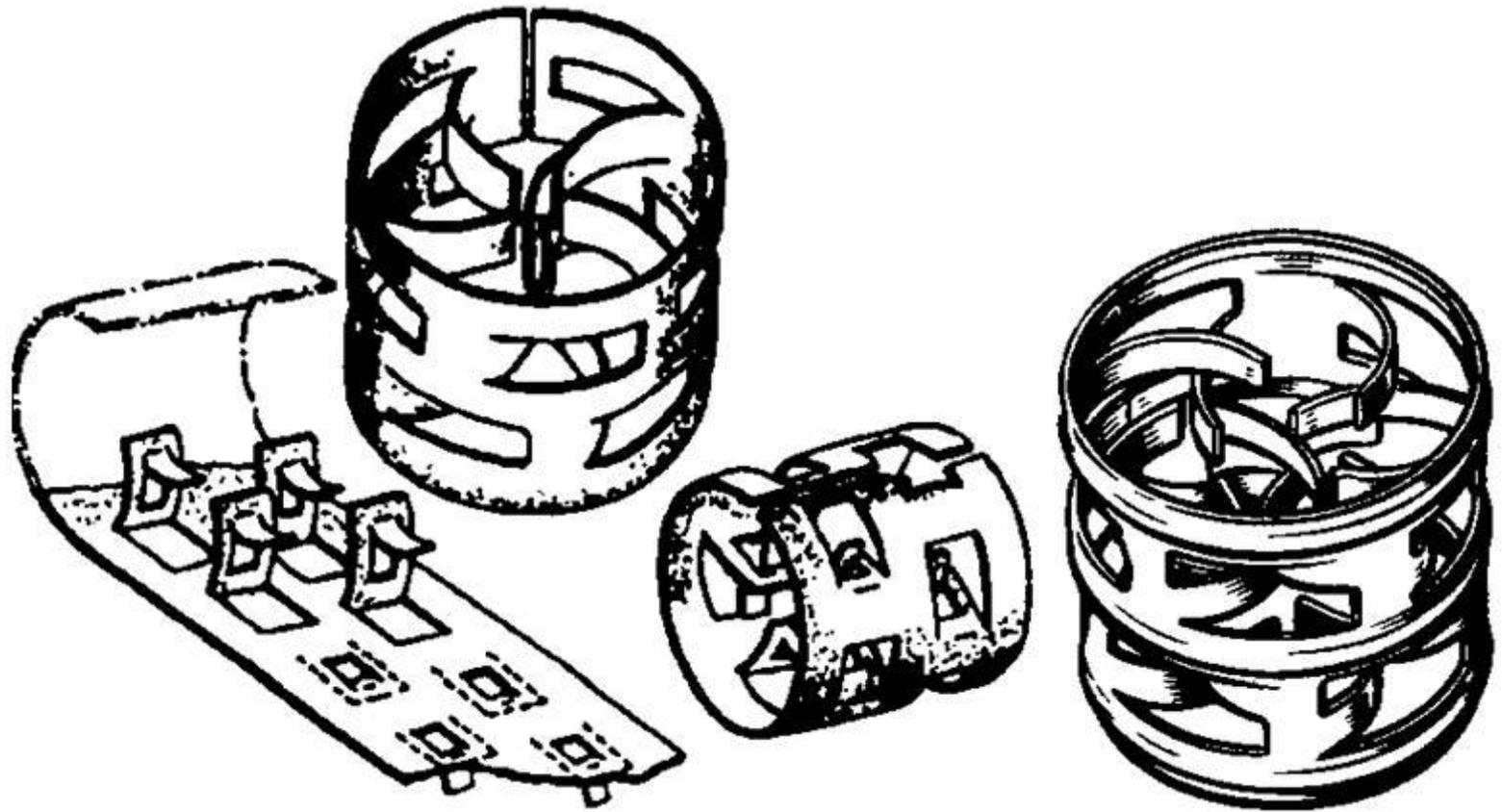


Образование бикарбоната аммония происходит также при температуре процесса ниже 20 °С и снижении давления до атмосферного.

Бикарбонат аммония, отлагаясь на поверхностях, забивает оборудование и трубопроводы.

Интенсификация абсорбции NH₃ и CO₂ достигается увеличением поверхности массообмена: применением насадки (колец Палля) и

*Кольца
Палля*



Производство получения холода и выдачи аммиака, переработки и выдачи углекислого газа

Исходное сырье для получения карбоната аммония – ГА и углекислый газ, производят на участке получения холода и выдачи аммиака.

ГА используют для конверсии нитрата кальция, аммонизации АФР, а так же для получения холода, используемого на стадии кристаллизации ТГНК.

Получение холода заключается в использовании тепла парообразования (кипения) аммиака (хладагента) для захлаживания рассола (хладоносителя) в кожухотрубных аммиачных испарителях типа ИТГ-800, входящих в состав аммиачных холодильных установок. Поверхность теплообмена испарителя ИТГ-800 составляет 990 м³.

Рассол – раствор, содержащий 36 – 40 % нитрата кальция и 13 – 19 % нитрата аммония. Получение требуемых температур кипения аммиака обеспечивается поддержанием определенного давления с использованием компрессорного оборудования.

Производство переработки и выдачи углекислого газа предназначено для компремирования и выдачи СО₂ на узел конверсии нитрата кальция в производстве фосфорной кислоты и нитратных солей.

п) *Конверсия нитрата кальция* проводится обработкой водного раствора 33 – 39 %-м раствором карбоната аммония по реакции 1.

Основное требование – обеспечение 99,9 % степени конверсии, т.к. присутствие $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в меловой пульпе затрудняет ее дальнейшую переработку из-за забивки фильтрующих полотен карусельных фильтров.

Полнота протекания реакции определяется **оптимальными параметрами**. Их поддержание обеспечивается заданным расходом раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

- ❑ *Температура 60 – 75 °С*, задаётся температурой раствора карбоната аммония. При температуре ниже 60 °С падает скорость реакции конверсии, что ведет к «проскоку» Ca^{2+} в пульпе. При температуре более 75 °С карбонат аммония разлагается на NH_3 и CO_2 .
- ❑ *Избыток карбоната аммония 115 – 120 % (CO_3^{2-} 15 – 20 г/л)*. При избытке концентрации CO_3^{2-} менее 5 г/л увеличивается содержание ионов Ca^{2+} в пульпе, а при избытке CO_3^{2-} более 20 г/л происходит «проскок» Ca^{2+} .
- ❑ *Значение pH 8,0 – 8,5*. Если значение $\text{pH} \approx 8$ карбоната аммония происходит «проскок» Ca^{2+} . Если $\text{pH} > 8,5$ усиливается выделение аммиака из реакторного оборудования.

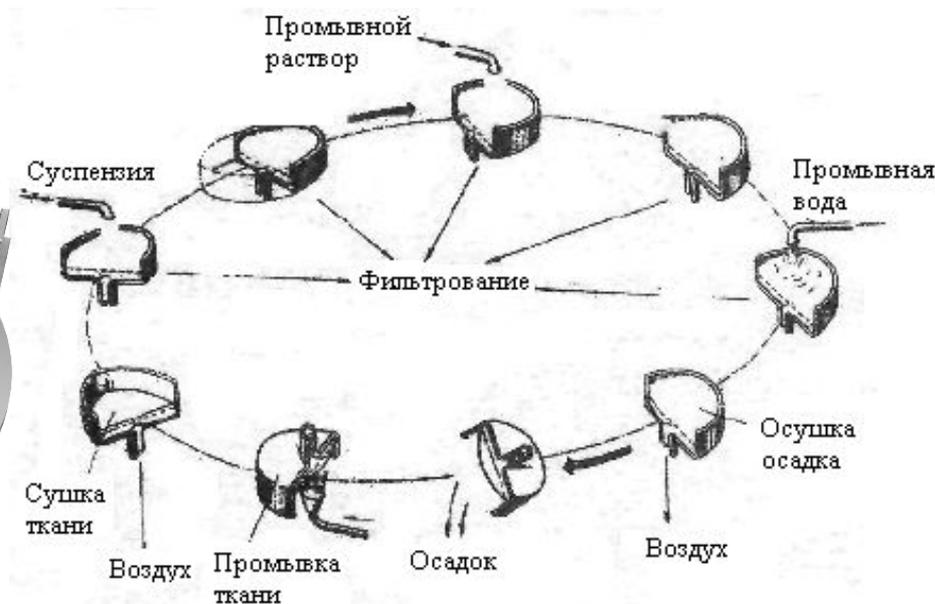
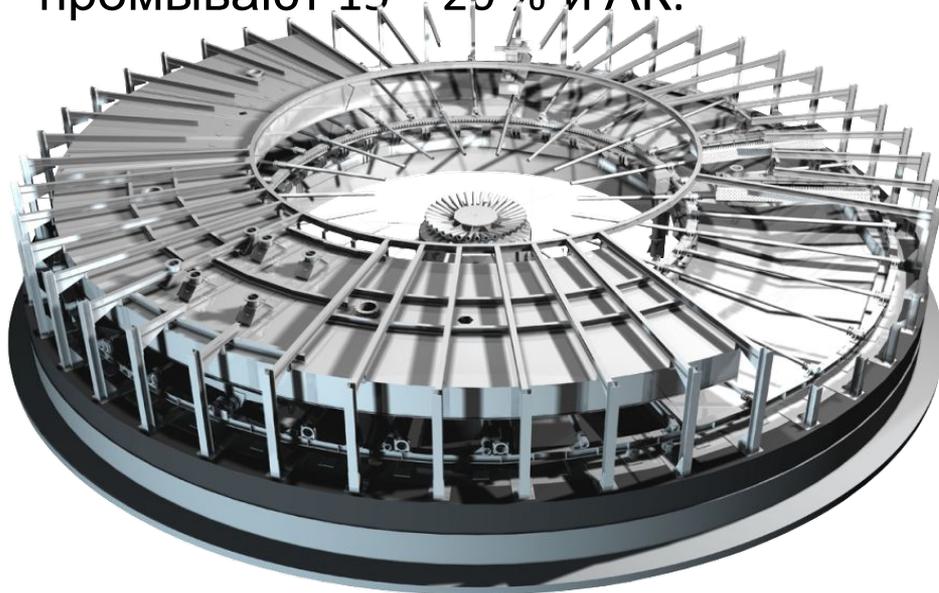


III) Разделение влажного осадка карбоната кальция и раствора аммиачной селитры проводят фильтрацией пульпы на карусельных вакуум-фильтрах (КВФ) с поверхностью фильтрования 50 м².

Для получения карбоната кальция с пониженным содержанием АС (не более 0,2 %) предусмотрены две схемы фильтрации:

- ✓ на барабанном фильтре, поверхность фильтрации составляет 10 м²;
- ✓ последовательно на двух КВФ.

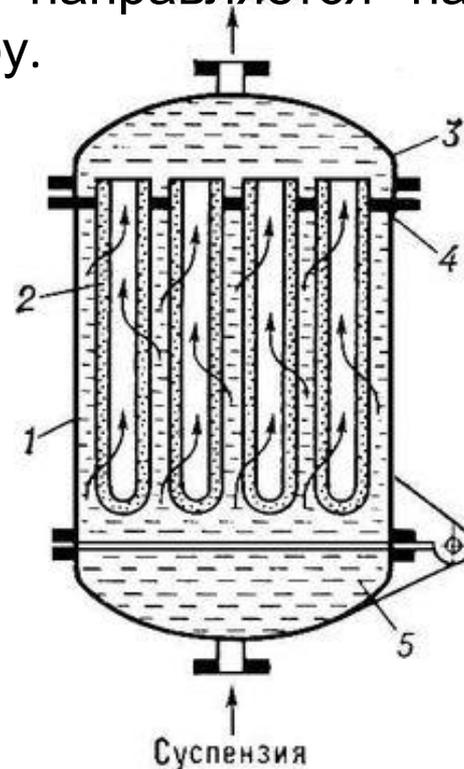
Осадок мела на фильтрах промывается технологической водой. Для улучшения съема осадка и регенерации ткани предусмотрена отдувка осадка воздухом. Фильтровальную ткань один раз в два часа промывают 15 – 20 %-й АК.





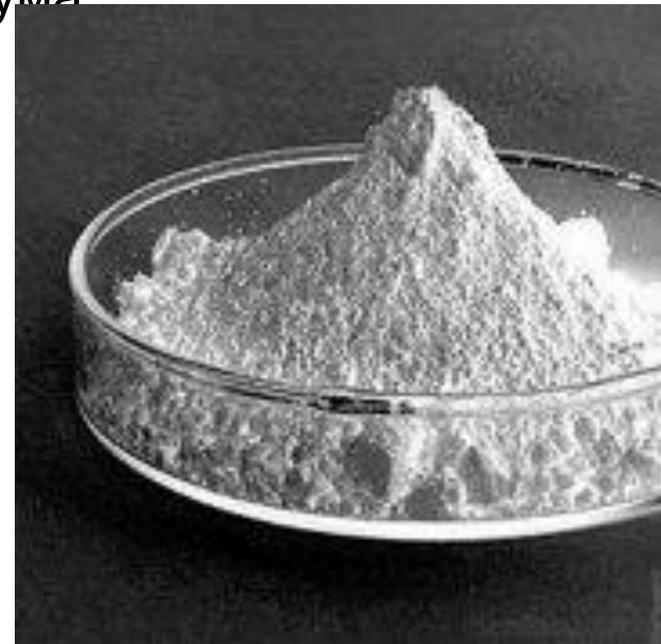
Осадок мела с фильтра, содержащий 16 % воды, высушивается в прямоточных сушильных барабанах с последующим охлаждением во вращающихся барабанных холодильниках. Далее карбонат кальция поступает в бункеры для последующего транспортирования в хранилища.

Раствор АС проходит стадию тонкой очистки для удаления мелких частиц в патронных фильтрах ПАР-80 (количество фильтровальных секций – 19 шт., количество фильтровальных патронов – 249 шт.), подкисляется раствором АК до $\text{pH} = 2 - 5$ и направляется на переработку в гранулирующие смесители селитры.



Конверсионный карбонат кальция применяется:

- ✓ в с/хозяйстве (известкование – устранение избыточной кислотности почв);
- ✓ в строительстве и промышленности как строительный материал;
- ✓ сырьё для производства извести и известковых цементов, стекла;
- ✓ наполнитель для красок, шпатлёвок и других отделочных материалов, резиновых смесей, бумаги, пластмасс, линолеума;
- ✓ для скульптурных работ.



Карбонат кальция – CaCO_3



Мел



Мрамор



Известняк

Получение «чистого» мела

Карбонат кальция, получаемый конверсией нитрата кальция («нитратный» мел), имеет повышенное содержание в нём соединений фосфора, фтора. Поэтому из части раствора нитрата кальция получают так называемый «чистый» мел.

Очистка раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ заключается в переводе примесей в нерастворимые соединения, их отделении путем сгущения в отстойнике и фильтрации.

Примеси осаждают обработкой исходного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 20 %-м раствором карбоната аммония и газообразным аммиаком. При $\text{pH} = 3,6 - 4,3$ и температуре $70 - 80^\circ\text{C}$ происходит осаждение примесей фосфора, фтора, трехвалентных металлов и части кальция в виде карбоната. Доля выводимого с примесями кальция составляет $\sim 15\%$ от содержания в исходном растворе.

Полученная пульпа подается на сгущение. После отстаивания осветленная часть направляется на контрольную фильтрацию.

Фильтрат – очищенный от примесей раствор нитрата кальция, подвергается конверсии раствором карбоната аммония.

Пульпа «чистого» мела передается на дальнейшее использование. Выделенная при сгущении и фильтрации пульпа примесей передается на стадию конверсии нитрата кальция.

Синтетический карбонат кальция

Карбонат кальция конверсионный марки "Б" ТУ

113-08-667-98

№	Наименование показателей	Ед. изм.	Норма	
			1 сорт	2 сорт
1	Внешний вид	-	мелкокристаллический продукт белого цвета	
2	Массовая доля суммы карбонатов кальция и магния (в пересчете на карбонат кальция), не менее	%	90	85
3	Массовая доля общего стронция (в пересчете на стронций), не более	%	1,2	1,2
4	Массовая доля воды, не более	%	1,5	2,0
5	Массовая доля остатка на сите 1мм, не более	%	6	6

Кальций углекислый (мел технологический) ТУ 95-2317-91

№	Наименование показателя	Ед. изм.	Норма	
			марка К	марка С
1	Белизна, не менее	%	90	не норм.
2	Массовая доля углекислого кальция, не менее	%	90	90
3	Массовая доля воды, не более	%	1	1
4	Массовая доля водорастворимых веществ, не более	%	1	1,5
5	Массовая доля песка, не более	%	0,5	0,5
6	Остаток после просева на сите с сеткой № 016, не более	%	0,5	0,5
7	Массовая доля нитрата аммония в водной вытяжке, не более	%	не норм.	0,2

**Марка К - для лакокрасочной промышленности.
Марка С - для стекольной промышленности**

Схема конверсии нитрата кальция в карбонат кальция

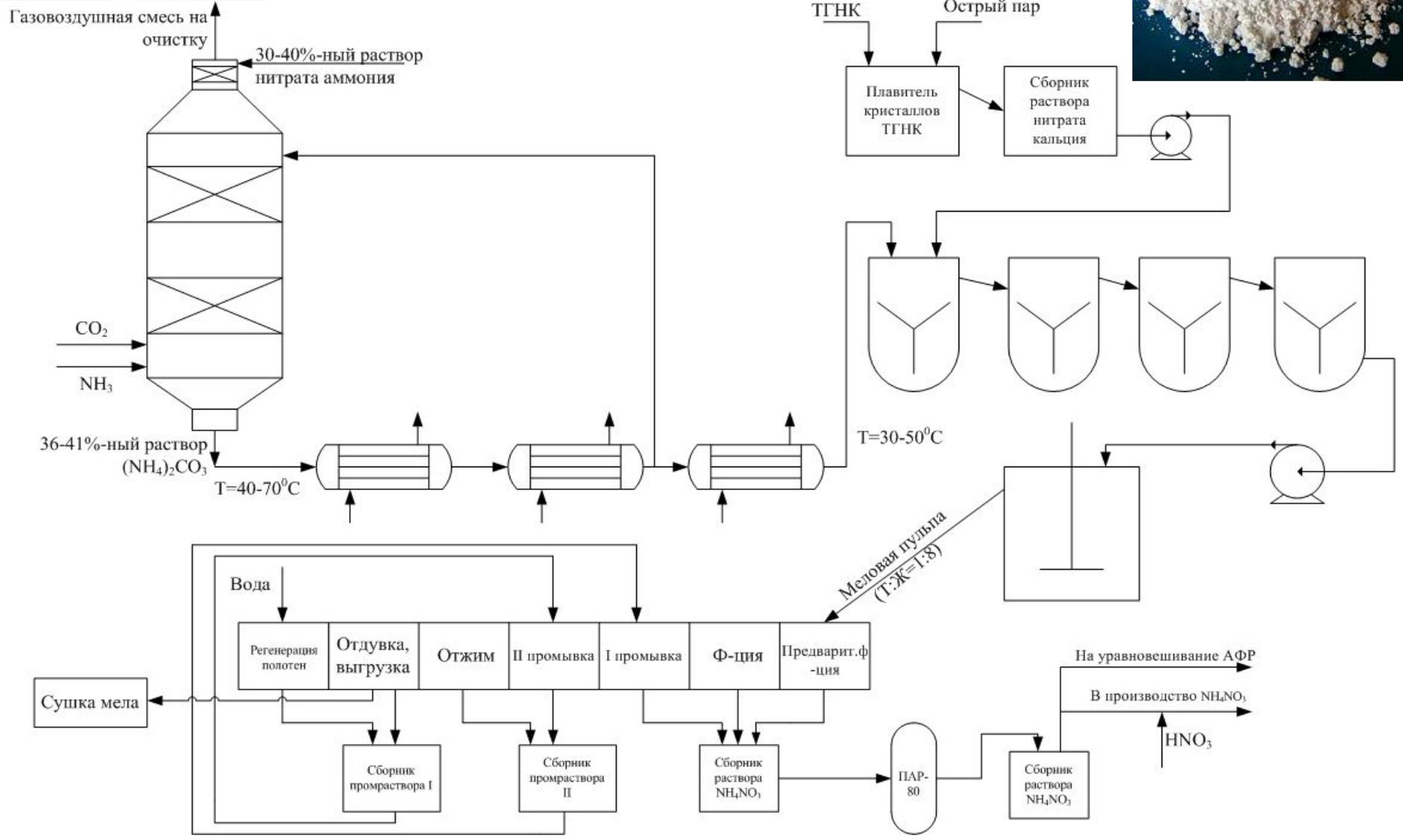


Таблица 2

№ оп	Пульпа после конверсии нитрата кальция раствором карбоната аммония								
	Нитрат аммония			Высокоочищенный углекислый кальций					
	NH_4NO_3	$(\text{NH}_4)\text{CO}_2$	К выхода	Фильтрация		Содержание		Влажность гигроскопиче- ская (W), %	Количество крупных кри- сталлов, %
	%	%	%	Qф, т/м ² . сутки	Н, мм	CaCO ₂ , %	N общ., %		
1	23,8	0,75	98,7	36,0	52	99,2	0,73	25,2	94-97
2	23,6	0,50	98,6	34,9	50	99,0	0,76	25,4	94-97
3	23,7	1,0	98,6	35,6	50	99,3	0,74	25,0	93-95
4	23,8	0,75	98,7	36,3	53	99,4	0,73	25,3	96-98