

Лекция 2.6 Производство сложных минеральных удобрений (8 часов)

Азотнокислотное разложение природных фосфатов



Литература

1. М.Е.Позин. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), часть 1 и 2. Л., Химия, 1974 г.
2. С.Д.Эвенчик. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М., Химия, 1987 г.
3. Гольдинов А.Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья, Л., Химия, 1982 г.
4. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов: в двух томах, Ташкент, 1976 г.
5. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., Химия, 1977.
6. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты, Л., Химия, 1981 г.
7. Соколовский А.А., Яшке Е.В. Технология минеральных удобрений и кислот. М., Химия, 1971 г.

Азотнокислотное разложение природных фосфатов

При разложении природных фосфатов азотной кислотой образуется *азотнокислотная вытяжка (АКВ)* – раствор содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту.

В зависимости от метода последующей переработки АКВ получают:

- однокомпонентные азотные и фосфорные удобрения;
- сложные удобрения: двойные (N – P); тройные (N – P – K) с широким диапазоном соотношения питательных веществ.

В отличие от сернокислотного метода при азотнокислотном разложении фосфатов используется не только энергии кислоты, но и азот, который переходит в состав удобрения. Комбинированное использование кислоты – экономически выгодно, поэтому азотнокислотная переработка фосфатов широко применяется.

Недостаток метода – необходимость удалять из АКВ часть кальция или связывать его в нерастворимую соль. В последнем случае выпускают удобрение с пониженной концентрацией питательных веществ из-за большого количества балласта. Кроме того, наличие кальция не позволяет получать удобрения, в которых фосфор находится в водорастворимой форме.

Переработка АКВ :

- ❖ раздельное получение фосфатов (дикальцийфосфата, монокальцийфосфата) и нитратов (кальциевой и аммонийной селитры);
- ❖ получение сложных удобрений.

Однокомпонентные удобрения получают путем нейтрализации фосфорной кислоты в АКВ известняком. Образуется осадок дикальцийфосфата, который отделяют фильтрованием и высушивают. Остающийся раствор нитрата кальция выпаривают и кристаллизуют.

Получение однокомпонентных удобрений требует больших капитальных и эксплуатационных затрат, поэтому встречается редко.

Для получения сложных удобрений АКВ нейтрализуют аммиаком и полученную суспензию обезвоживают без разделения на компоненты. Если сложные удобрения содержат два питательных элемента *азот и фосфор* называются *нитрофосами*. Если перед гранулированием в суспензию добавляют соль калия, получают тройное удобрение – *нитрофоску*, содержащую *азот, фосфор, калий*.

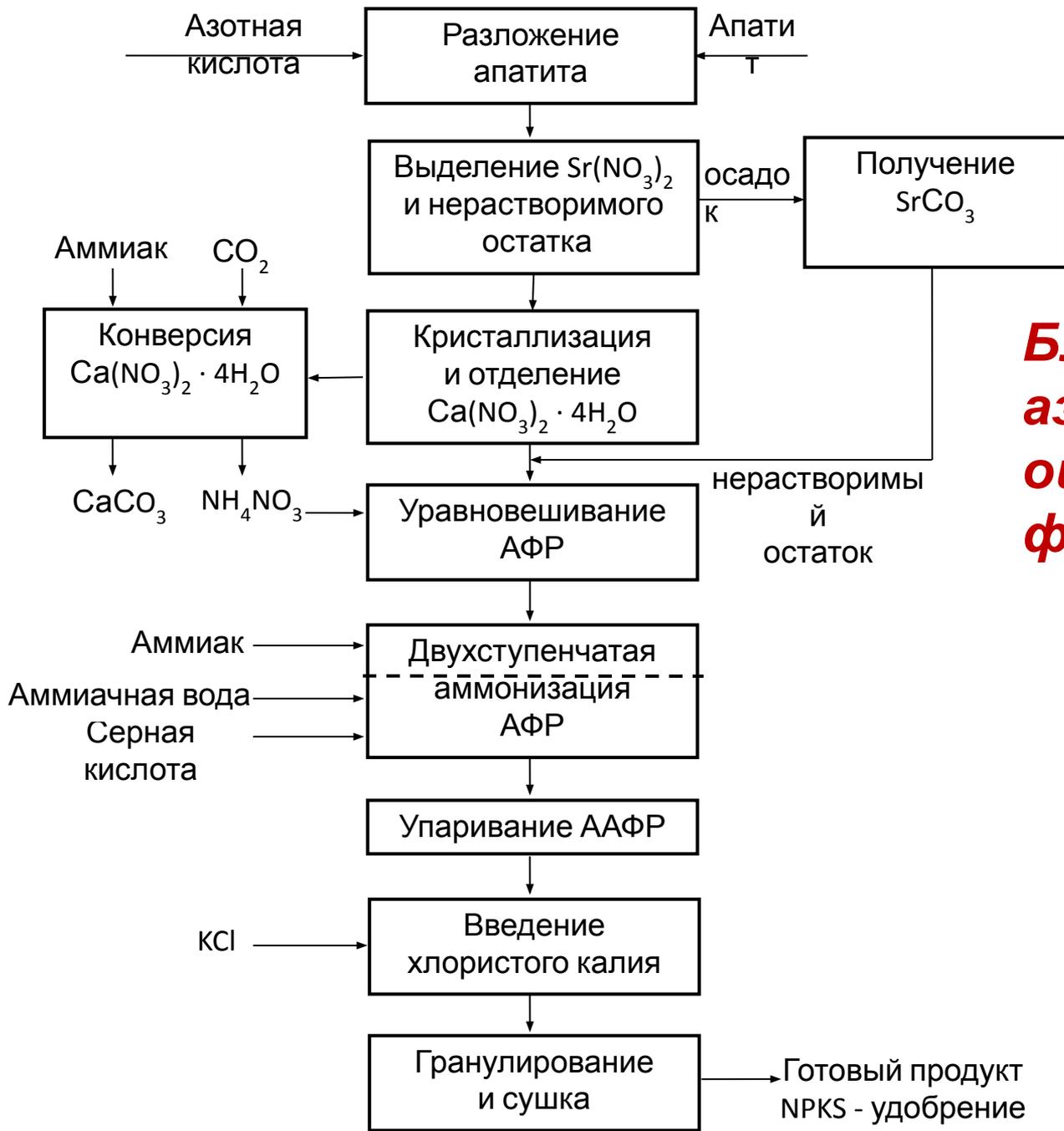
В природных фосфатах массовое соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ находится в пределах 1,3 – 1,8, т.е. значительно выше, чем в дикальцийфосфате – 0,79. Поэтому при обработке АКВ аммиаком, после нейтрализации фосфорной кислоты и образования дикальцийфосфата, в растворе останется избыточный кальций в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. При высушивании суспензии готовый продукт содержит нитрат кальция, который весьма гигроскопичен. Этого можно избежать, если удалить часть кальция, достигнув соотношения $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,79$. В этом случае весь фосфор находится в составе цитратно-растворимого дикальцийфосфата.

Применяют следующие способы уменьшения соотношения $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в перерабатываемой системе:

- 1) вымораживание нитрата кальция;
- 2) введение дополнительного количества ФК;
- 3) осаждение избытка кальция серной кислотой.

В зависимости от способа связывания или удаления части кальция получают удобрения:

- ☐ Нитрофоски, содержащие балласт в виде сульфата или карбоната кальция, суммарная концентрация питательных элементов ($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$) – 33 – 36 %.
- ☐ Нитрофоски, получаемые 1-м и 2-м способами, суммарная концентрация питательных элементов ($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$) – 45 – 50 %.



Блок-схема азотнокислотной переработки фосфатов

Основные стадии азотнокислотной переработки фосфатов

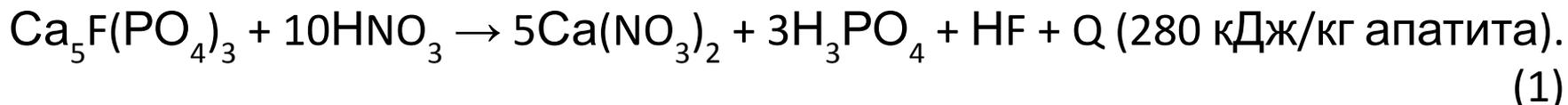
- ❑ азотнокислотное вскрытие (разложение) апатита с переводом его компонентов (фосфора, кальция, стронция и др.) в раствор. Полнота вскрытия апатита близка к 99 %;
- ❑ осветление АКВ с выделением из нее стронций-содержащего и нерастворимого осадка;
- ❑ трехступенчатая политермическая кристаллизация (вымораживание) тетрагидрата нитрата кальция (ТГНК) из АКВ;
- ❑ отделение выкристаллизовавшегося ТГНК от маточного азотно-фосфорнокислого раствора (АФР);
- ❑ переработка (конверсия) нитрата кальция в карбонат кальция;
- ❑ приготовление стандартного АФР для обеспечения заданного содержания питательных веществ в сложных удобрениях;
- ❑ аммонизация стандартного АФР;
- ❑ упаривание ААФР до плава и смешение его с хлористым калием;
- ❑ переработка в гранулированное удобрение.

Состав хибинского апатитового концентрата
(в пересчете на сухое вещество, % масс.)

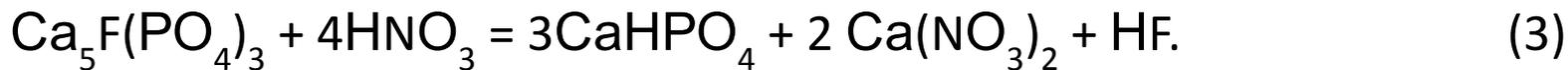
P_2O_5 – 39,4; CaO – 52 (Ca – 37,1); F – 3,17; SrO – 2,7; MgO – 0,15; $(P3Э)_2O_3$ – 1,1; Al_2O_3 – 0,5; Fe_2O_3 – 0,45; TiO_2 – 0,15; K_2O – 0,2; Na_2O – 0,9; SiO_2 – 1,0.

Теоретические основы процесса

Основная реакция:



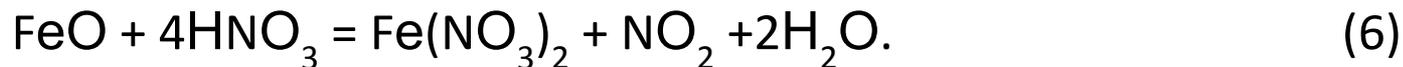
- При уменьшении количества азотной кислоты разложение апатита может происходить с образованием моно или дикальцийфосфата, нитрата кальция и фтористого водорода:



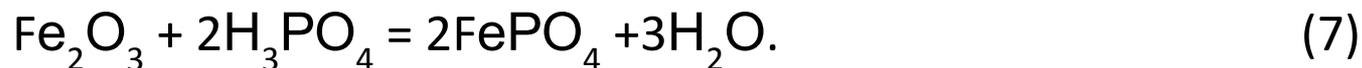
- Имеющиеся в сырье карбонаты кальция и магния разлагаются азотной кислотой с образованием нитратов и выделением CO_2 , который увеличивает пенообразование раствора и способствует ускорению разложения фосфата.



- Соединения полуторных окислов, а также редкоземельных элементов (РЗЭ) переходят в раствор

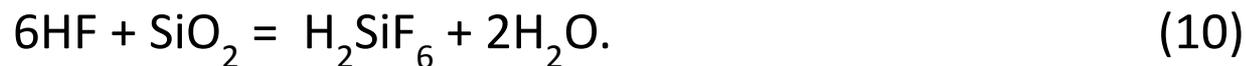


- Полуторные окислы железа и алюминия взаимодействуют с выделяющейся ФК с образованием нерастворимых в воде фосфатов, что приводит к потере фосфора

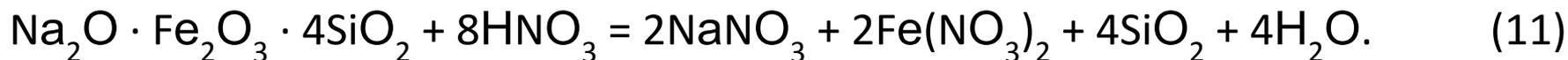
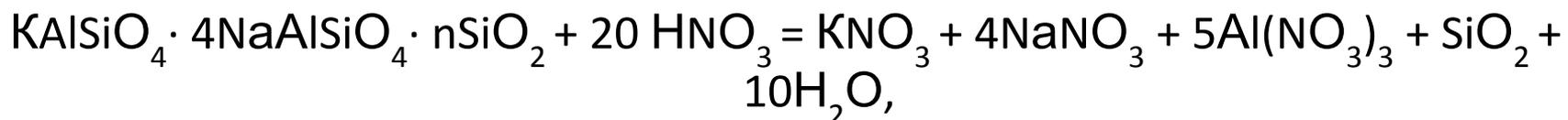


Поэтому фосфаты, содержащие $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 12\%$ по отношению к P_2O_5 , считаются пригодными для переработки только после их обогащения

- Выделяющийся в процессе фтороводород реагирует с диоксидом кремния, содержащемся в сырье, с образованием SiF_4 и H_2SiF_6 , оказывающими негативное влияние на переработку продукта



- Нефелин и эгерин, имеющиеся в апатите, разлагаются азотной кислотой



Поскольку разложение осуществляется избытком азотной кислоты, то в растворе присутствует и свободная азотная кислота

Параметры, влияющие на процесс разложения фосфатного сырья

- Концентрация азотной кислоты (АК).
- Норма азотной кислоты.
- Температура.
- Тонина помола исходного сырья.
- Время разложения.
- Перемешивание.

Влияние концентрации азотной кислоты на степень разложения апатита [41]

Норма азотной кислоты 100% от стехиометрической; температуру 50 °С.

| Концентрация азотной кислоты, % | Степень извлечения в раствор P_2O_5 [% (отн.)] при времени разложения (мин) | | | | |
|---------------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
| 47 | 91,5 | 92,6 | 96,3 * | 98,2 | 97,1 * |
| 56 | 92,1 | 95,3 | 97,1 | 96,7 | 98,1 |
| 60 | 92,2 | 92,9 | 93,5 | 96,9 | 97,0 |
| 70 | 90,9 | 92,7 * | 93,7 * | 98,6 | 98,6 |

* Данные по степени извлечения СаО в раствор.

Концентрация азотной кислоты

| Норма | Больше нормы | Меньше нормы |
|--|--|---|
| Влияет незначительно (см. таблицу) Оптимально 45 – 60 % | Выше 70 % - в осадок выпадает безводный нитрат кальция, который экранирует поверхность зерен фторапатита → - снижается скорость реакции (1); - ухудшаются условия отстоя твердой фазы и фильтрации карбоната стронция и нитрата кальция из-за увеличения плотности и вязкости получаемой АКВ. | Обводнение системы → - уменьшение степени выделения кальция, стронция из АКВ; - обводнение получаемых продуктов по всем дальнейшим стадиям производства. |

Норма азотной кислоты

| Норма | Больше нормы | Меньше нормы |
|--|--|--|
| 110 – 120 % от стехиометрии на СаО | Нецелесообразно, т.к. невозможно получить удобрение с соотношением $N : P_2O_5 = 1 : 1$ | Снижается степень извлечения фосфора |

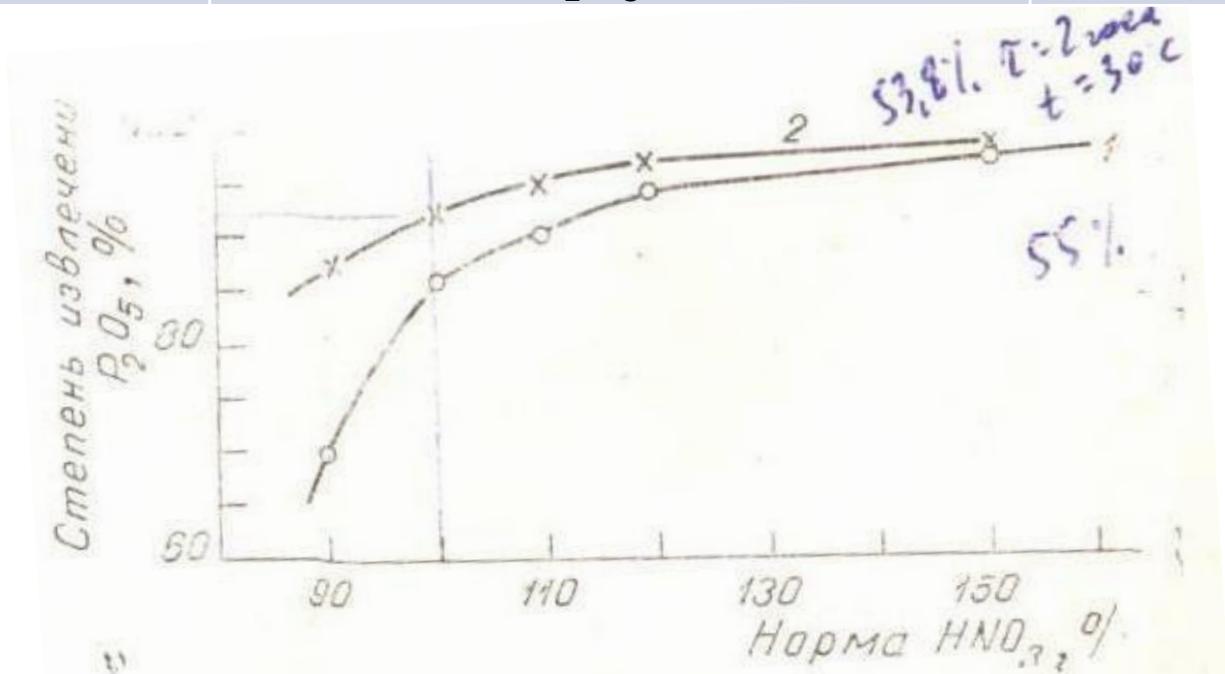


Рис. 70. Влияние количества азотной кислоты на степень извлечения P_2O_5 из фосфорита Каратау (1) и апатита (2).

Температура

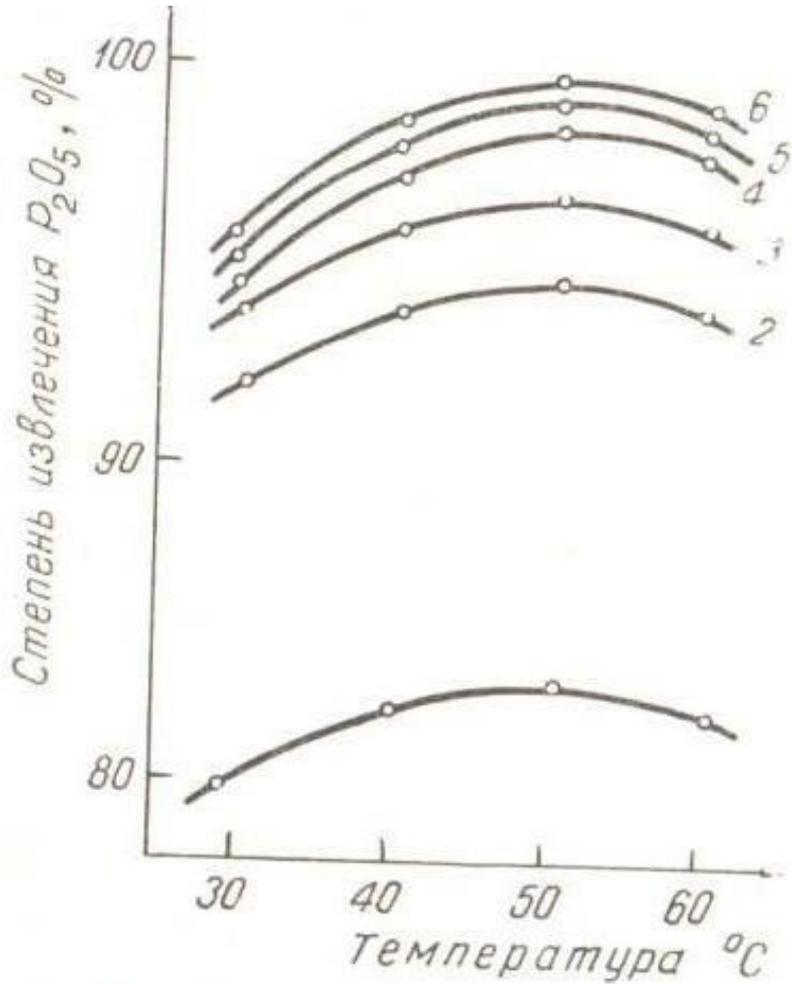


Рис. 72. Влияние температуры на степень извлечения P_2O_5 при нормах HNO_3 80% (1); 100% (2), 110% (3), 120% (4), 140% (5) и 150% (6).

| Норма | Больше нормы | Меньше нормы |
|---------------------------------|--|--|
| 45 – 60 °C | Происходит частичное разложение АК, | Снижается скорость разложения сырья. |
| Низкая вязкость раствора , | возрастает коррозия оборудования и выход в газовую фазу оксидов азота и H_2SiF_6 . | Возможна инкрустация трубопроводов в виду частичной кристаллизации нитрата кальция |
| улучшаются условия массо-обмена | | |

Температура поддерживается благодаря тепловому эффекту реакции и регулированию температуры исходной АК 30 – 40 °C.

Тони́на помола исходного сырья

Разложение апатита кислотой – гетерогенный процесс определяется площадью поверхности соприкосновения реагентов.

| Норма | Больше нормы | Меньше нормы |
|---|-----------------------------------|----------------------------|
| Для апатита: Остаток на сите 0,16 мм – не более 3 % | Снижается скорость растворения | Пыление исходного сырья |

| | | | |
|-----------------------------|-------|---|---|
| Время разложения | 1,5 ч | Нецелесообразно, т.к. требует увеличения объема реакторов | Снижается степень извлечения фосфора |
|-----------------------------|-------|---|---|

Степень извлечения компонентов при 50 °С от времени вскрытия

| | 30 минут | 60 минут | 90 минут | 120 минут |
|-------------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| CaO | 94,7 | 96,4 | 99,3 | 99,5 |
| P ₂ O ₅ | 95,8 | 98,3 | 99,8 | 100 |

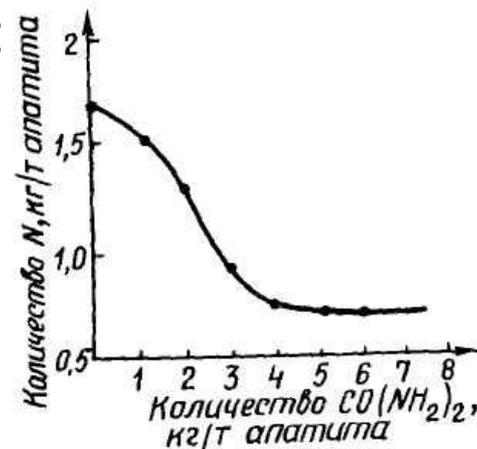
Интенсивность перемешивания, обеспечиваемая работой пропеллерных мешалок, значительно влияет на разложение апатита. При недостаточном перемешивании скорость реакции разложения апатита падает, резко уменьшается степень вскрытия апатита.

Апатитовый концентрат содержит примеси – органические вещества, соединения металлов переменной валентности (железа или церия), являющихся восстановителями по отношению к азотной кислоте.

В результате побочных химических реакций, протекающих при вскрытии апатита, в газовую фазу кроме H_2SiF_6 , CO_2 , паров H_2O выделяются оксиды азота. Для предотвращения газовыделения АК обрабатывается карбамидом в количестве 4 – 5 кг на 1 тонну фосфатного сырья.



Однако избыток $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ухудшает отстой АКВ при сгущении осадка на стадии ее осветления. Это связано с вступлением карбамида в реакцию поликонденсации с ФК, содержащейся в АКВ, и адсорбцией образующихся продуктов на поверхности (что в результате приводит к гидрофобизации, и др.), выделяющиеся при взаимодействии оксидов азота с карбамидом, флотируют осадок и препятствуют его отстаиванию.



На ЗМУ для разложения апатита используются технологические азотнокислые оборотные растворы (АКО) – водный раствор АК, обогащенный продуктами реакции разложения апатитового концентрата, в основном ФК и нитратом кальция. В качестве примесей АКО содержат нитрат стронция, соединения фтора.

АКО имеют следующий усредненный химический состав при нормальном течении технологических процессов на всех стадиях производства:

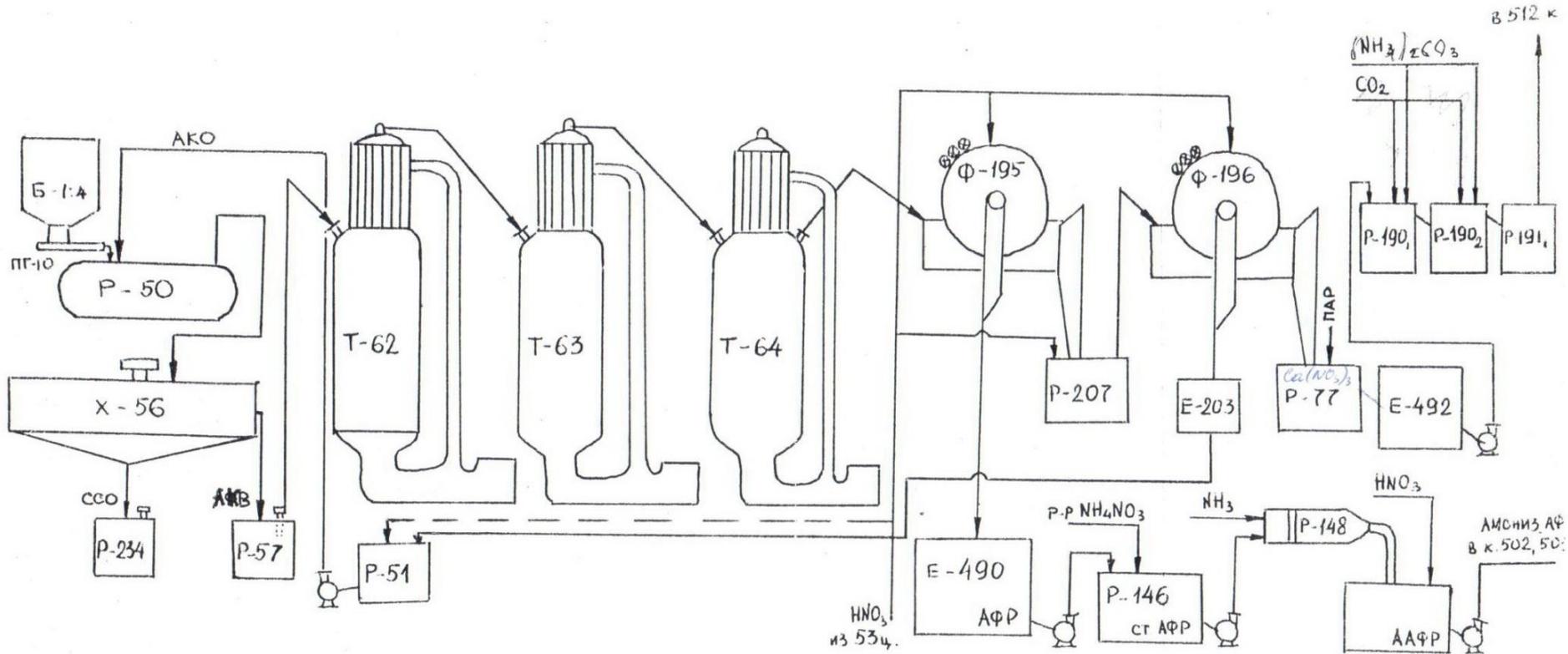
- ✓ азотная кислота 36 – 41 %;
- ✓ фосфорная кислота 2,5 – 2,8 % (в пересчёте на P_2O_5);
- ✓ нитрат кальция 2,2 – 2,5 % (в пересчёте на Са).

Для создания оптимальных условий ведения процесса на стадиях кристаллизации и фильтрации нитрата кальция соотношение концентраций Са к P_2O_5 в АКО поддерживается в пределах 0,6 – 0,9. Для корректировки соотношения предусмотрено обогащение АКО фосфорной кислотой путём подачи АФР.

Для обеспечения заданных параметров разложения апатита схема предусматривает корректировку концентрации HNO_3 в АКО путем подачи в них 58 %-й азотной кислоты или производственной воды.

Апатитовый концентрат из расходного бункера ленточным транспортером и АКО поступают в аппарат разложения – реактор с мешалками, работающий при атмосферном давлении (см. схему потоков)

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.