

Лекция 2.6 Производство сложных минеральных удобрений (8 часов)

Производство нитрофоски



Технологии получения нитрофоски

Производство нитрофоски с выделением СаО в виде нитрата кальция

Технология подробно рассмотрена в предыдущих лекциях.

Готовая нитрофоска имеет типовой состав $N : P_2O_5 : K_2O = 16 : 16 : 16$.

Ориентировочный состав: МАФ и ДАФ – 23,2 %; ДКФ %; KCl – 27,5 %; CaF_2 – 5,3 %; H_2O – 0,5 %.

Основные физико-химические свойства:

- ❖ Реакция в почвенных водах – слабокислая.
- ❖ Насыпная плотность 1,0 – 1,05 т/м³;
- ❖ Угол естественного откоса – 40 °;
- ❖ Температура плавления 170 – 190 °С;
- ❖ Статическая прочность гранул более 20 кгс/см²;
- ❖ Грануляционный состав 1 – 4 мм более 94 %;
- ❖ Нитрофоска не токсична, не взрывоопасна, способна к очаговому терморазложению при $t > 190$ °С, но без горения;
- ❖ Нитрофоска гигроскопична (таблица), для уменьшения слеживаемости обрабатывается, например, раствором диспергатора НФ.



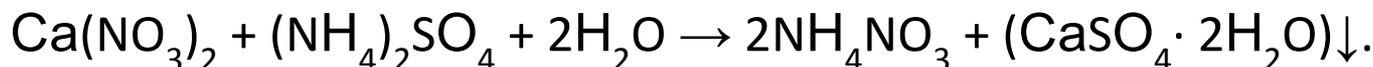
Гигроскопическая точка, %	49,6	52,1	54,0
при влагосодержании, %	0,2	0,6	0,9

Производство нитрофоски с выделением CaO в виде сульфата кальция *(сульфатный способ)*

Основные стадии:

1. Азотно-кислотное разложение природных фосфатов;
2. Осаждение из раствора сульфата кальция с помощью сульфата аммония;
3. Нейтрализация основного раствора аммиаком;
4. Упаривание раствора нитрофоски до образования плава;
5. Гранулирование продукта;
6. Дообработка гранул (охлаждение, рассев, кондиционирование).

Для удаления избытка CaO из АКВ применяют 40 %-й раствор сульфата аммония. Протекает реакция



Остальные стадии производства аналогичны рассмотренным ранее.

Готовая нитрофоска имеет соотношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,6$. Большое содержание азота обусловлено тем, что он вводится вместе с АК, аммиаком, сульфатом аммония и остается в продукте. Для сбалансирования содержания N и P_2O_5 в нитрофоске на стадии разложения фосфата добавляют ФК.

Производство нитрофоски фосфорнокислотным и сернокислотным способами

Сущность **фосфорнокислотного** способа – разложение природных фосфатов смесью АК и ФК. Благодаря введению ФК соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в растворе уменьшается, т.е. достигается тот же эффект, что и при выделении нитрата кальция. Кроме того, ускоряется процесс разложения, продолжительность сокращается до 1 часа.

Более дешевый **сернокислотный** способ отличается тем, что избыток кальция связывается серной кислотой с образованием сульфата кальция, который составляет 30% от массы нитрофоски. Нитрат кальция производится с АК, а остальные 70 % – с серной кислотой.

Особенности: образование малоподвижной пульпы и ее загустевание, а также общая продолжительность разложения и нейтрализации 3 – 4,5 часа.



Организация производства сложных минеральных удобрений на ЗМУ КЧХК

Производство фосфорной кислоты и нитратных солей (цех 54) предназначено для комплексной переработки фосфатного сырья – апатитового концентрата по азотно-кислотной технологии, с получением пульпы ААФР, раствора NH_4NO_3 , карбонатов кальция и стронция.

Цех 54 включает в себя следующие производственные участки:

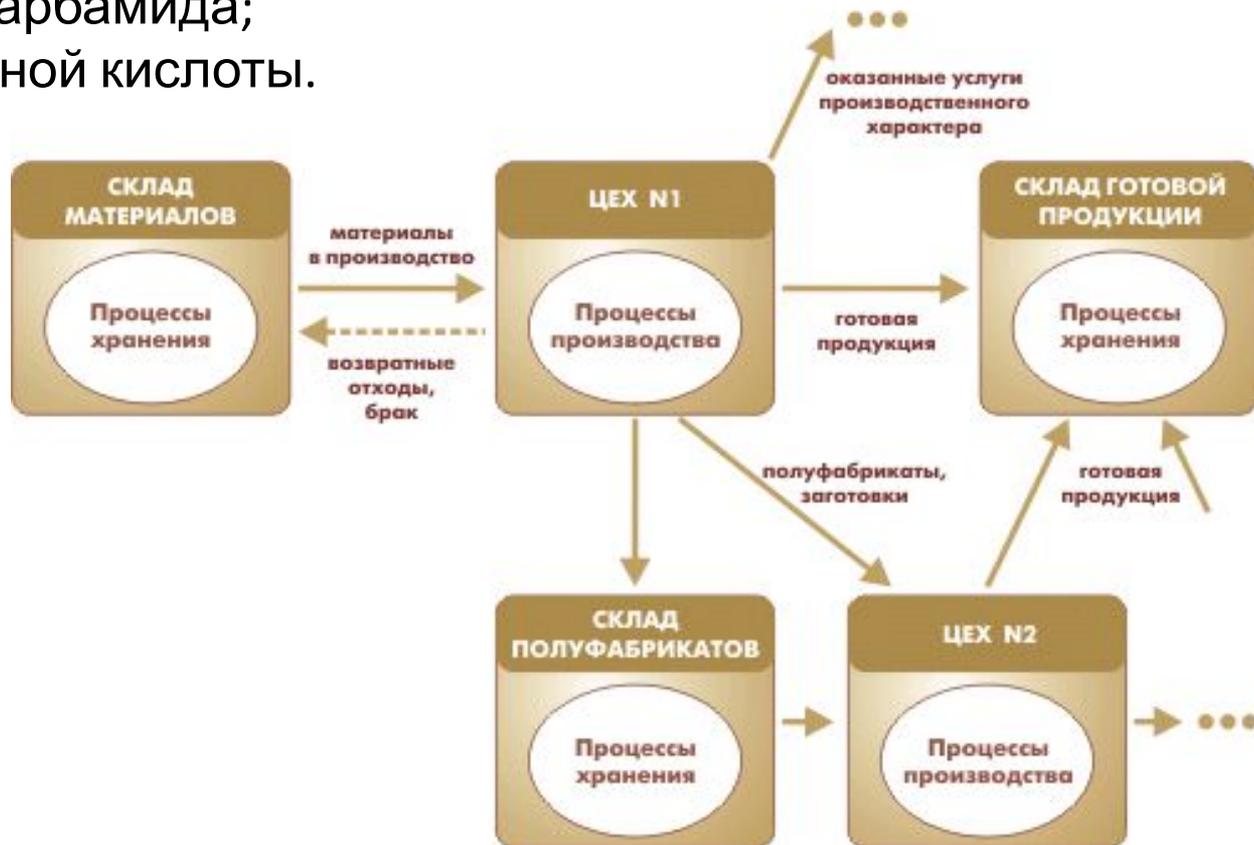
- участок приема-передачи сырья и полуфабрикатов;
- производство фосфорной кислоты и нитратных солей;
- производство карбоната стронция;
- производство карбоната кальция и растворов аммиачной селитры;
- производство холода и выдачи аммиака, переработки и выдачи углекислого газа.



Участок приема-передачи сырья и полуфабрикатов

На участке выполняются технологические операции:

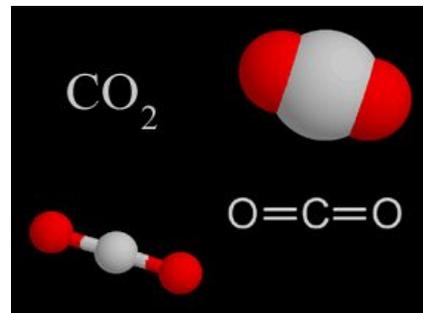
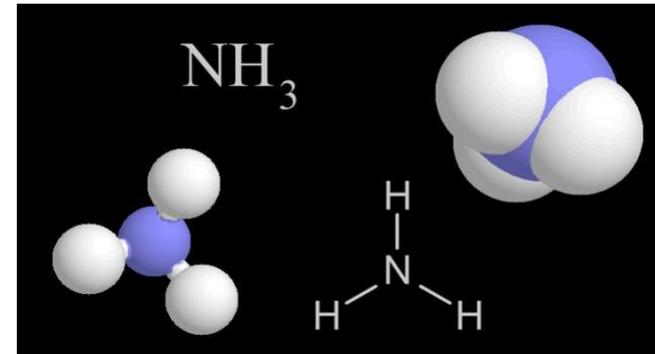
- прием-передача апатита, прием-передача кальцинированной соды и раствора каустической соды, приготовление и передача раствора кальцинированной соды;
- прием-отгрузка мела;
- прием-хранение гранулированного карбамида, приготовление и передача раствора карбамида;
- прием-передача серной кислоты.



Исходное сырье и сопутствующие продукты

Исходным сырьем для производства фосфорной кислоты и нитратных солей (цех 54) являются:

- ✓ апатитовый концентрат;
- ✓ азотная кислота;
- ✓ аммиак;
- ✓ углекислый газ;
- ✓ Карбамид.



Апатит поступает в вагонах для перевозки сыпучих продуктов типа – минераловоз, хоппер, зерновоз. Выгружают апатит по двум технологическим линиям в приемные бункеры, хранят в шести основных железобетонных силосах и четырех дополнительных. Рабочий объем силоса – 1700 м³.

Подают апатит в производство из основных силосов пневматическими камерными насосами типа ТА-29.

Кальцинированная сода поступает в содовозах. Отделение приема соды имеет одну точку разгрузки с передачей соды по четырем отдельным содопроводам в четыре силоса емкостью 200 м³ каждый.

Содовый раствор готовят в реакторах, куда подается сода и обратная вода. Отделение приготовления содового раствора включает в себя две технологические цепочки, направляющие раствор соды в производства фосфорной кислоты и нитратных солей, карбонатов стронция и кальция, раствора аммиачной селитры.

Каустическая сода (едкий натр) поступает в ж.д. цистерне, из которой погружным насосом передается в производство фосфорной кислоты и нитратных солей. Отделение приема-передачи каустической соды имеет одну точку слива.

Мел подается в железобетонные силосы (12 шт.) из производства карбоната кальция и раствора аммиачной селитры пневматическими камерными насосами. Рабочий объем одного силоса – 1500 м³. Из силосов мел отгружают в авто- и ж.д.транспорт.

Карбамид поступает в мешках в крытых вагонах, электропогрузчиком транспортируется в отделение. Карбамид из мешков ссыпается в реактор, куда подается пожаро-хозяйственная вода. Приготовленный раствор карбамида подается в производство фосфорной кислоты и нитратных солей.

Серная кислота поступает в ж.д. цистерне. В отделении приема-передачи предусмотрены три точки слива серной кислоты в емкости (6 шт. объемом 80 м³) и ее передача в производство фосфорной кислоты и нитратных солей.

Используют кислоту концентрацией не менее 92,5 % или 72 – 75 % с Завода полимеров КЧХК.

Имеющегося склада серной кислоты на ЗМУ недостаточно для обеспечения производства сложных минеральных удобрений с высоким содержанием серы (содержание сульфатов в пересчете на серу 2 %). По этому на договорной основе часть серной кислоты хранится в емкостях Завода полимеров КЧХК.

На участке приема-передачи сырья и полуфабрикатов имеются газоочистные системы.

Характеристика производимой продукции

Готовой продукцией цеха 54 является пульпа ААФР – полуфабрикат для различных марок сложных минеральных удобрений.

- Основные физико-химические свойства **ААФР** приведены в таблице 1.

Физико-химические свойства ААФР с содержанием калия (НРК-17:17:17) приведены в таблице 2.

ААФР – пульпа серого цвета фосфатов аммония и кальция в водном растворе нитрата аммония.

- Физико-химические свойства **обесфторенного АФР** и очищенного раствора нитрата кальция для производства дигидрата дикальцийфосфата (ДДКФ) приведены в таблицах 3 и 4.

АФР – раствор фосфорной и азотной кислот, нитрата кальция – прозрачная жидкость зеленовато-желтого цвета с характерным удушливым запахом оксидов азота.

- Водный **раствор нитрата кальция** – прозрачная жидкость.
- Физико-химические свойства **пульпы чистого мела** для производства синтетического фторида кальция приведены в таблице 5.

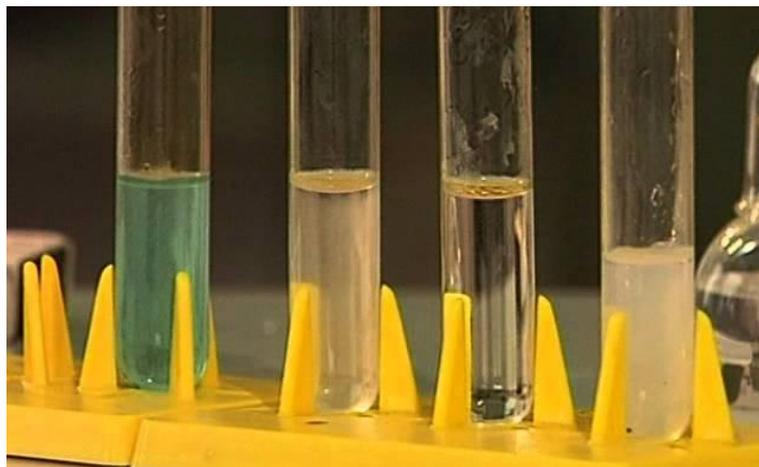
Пульпа чистого мела – суспензия кристаллов белого цвета карбоната кальция в водном растворе нитрата аммония.

- Физико-химические свойства **пульпы нитратного мела** для производства карбоната кальция (мела) и растворов аммиачной селитры приведены в таблице 6.

Пульпа нитратного мела – суспензия кристаллов белого цвета карбоната кальция в водном растворе нитрата аммония с характерным запахом аммиака.

- Физико-химические свойства **ССО** - содержание стронция, % масс, не менее 17; плотность, г/см³ - 1,95 ÷ 2,25; соотношение Т:Ж – (1:1)÷

ССО – суспензия кристаллов нитрата стронция и нерастворимого осадка в АКВ – пульпа серого цвета с характерным удушливым запахом оксидов азота. Используется в качестве исходного сырья в производстве карбоната стронция.



ААФР для производства сложных минеральных удобрений:	Содержание, % масс.				Значение рН (при разбавлении 1:10)	Отношение N/P ₂ O ₅	Отношение Ca/P ₂ O ₅	Степень кристаллизации, %	Плотность, г/см ³ , не менее
	N, не менее	P ₂ O ₅ , не менее	Масел, не более	SO ₄ ²⁻ ,					
1. Нитроаммофосфат марок А, В (23:21)	10	10	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	1,0÷1,1	не более 0,27	не менее 72	1,18
2. Нитроаммофосфат марки Б (21:21)	10	10	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	0,95÷1,02	не более 0,28	не менее 65	1,18
3. Нитроаммофосфат марки А (22:22)	10	10	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	0,97÷1,03	не более 0,26	не менее 73	1,18
4. Азопреципитат марки А (26:13)	12	6	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	1,95÷2,20	0,34÷0,42	50÷60	1,18
5. Азопреципитат марки Б (21:13)	8	5	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	1,6÷1,7	не норм.	не норм.	1,18
6. Азопреципитат марки В (20:20)	9	9	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	0,95÷1,05	0,38÷0,47	50÷60	1,18
7. Азопреципитат марки Г (20:18)	10	9	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	1,05÷1,15	0,38÷0,47	50÷60	1,18
8. Азопреципитат марки Д (24:12)	11	11	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	1,95÷2,05	0,38÷0,47	50÷60	1,18
9. Азопреципитат марки Е (22:16)	9	7	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	1,35÷1,50	0,47÷0,52	40÷45	1,18
10. NPK- удобрение марки 16:16:16	10	10	0,004	0,3÷0,7	4,4÷5,1	0,97÷1,03	не более 0,27	не менее 72	1,18
11. NPKS - удобрение марки 21:10:10:2 (NPKS-1)	12	6	0,004	3,6÷4,2	4,4÷5,1	1,95÷2,20	0,34÷0,42	50÷60	1,18
12. NPKS - удобрение марки 22:7:12:2 (NPKS-2)	10	3,3	0,004	2,8÷3,0	4,4÷5,1	3,07÷3,14	0,34÷0,42	50÷60	1,18
13. NPKS - удобрение марки 27:6:6:2 (NPKS-3)	12,6	4,5	0,004	1,5÷1,7	4,4÷5,1	2,8÷3,2	Не норм.	50÷60	1,15

Таблица

2

Содержание, % масс.					рН (разб. 1:10)	Отношение N/P ₂ O ₅	Отношение K ₂ O/P ₂ O ₅	Отноше ние Ca/P ₂ O ₅	Степень кристаллиз ации, %	Плотн ость, г/см ³
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Масел, не более	SO ₄ ²⁻						
8-10	8-10	8-10	0,004	0,3-0,7	4,4-5,1	0,97-1,03	0,97-1,03	0,27	не менее 72	1,18

Таблица

3

Содержание P ₂ O ₅ , % масс	Содержание твердой фазы, % масс	Концентрация F, % масс, не более	Плотность, г/см ³	Концентрация HNO ₃ , % масс
13÷17	отсутствие	0,3	1,35÷1,45	11÷14

Таблица

4

Содержание Ca, % масс.	Содержание P ₂ O ₅ , % масс., не более	Твердая фаза	Значение рН (разб.1:10)
5,0÷8,0	0,004	отсутствие	5,2÷5,8

Таблица

5

Соотношение фаз Т: Ж	Концентрация CO ₃ ²⁻ , г/дм ³	Содержание P ₂ O ₅ (в сухом осадке), % масс, не более	рН, ед.
(1:8)÷(1:12)	5÷15	0,05	8,0÷8,5

Таблица

6

Плотность, г/см ³ , не менее	рН, ед.	Соотношение фаз Т: Ж	Содержание в жидкой фазе		
			NH ₄ NO ₃ , % масс., не менее	Ca ²⁺ , г/дм ³ , не более	CO ₃ ²⁻ в г/дм ³
1,18	8,0÷8,5	(1:4)÷(1:6)	46	0,2	5÷20

Цех 58 ЗМУ предназначен для получения, расфасовки и отгрузки потребителям сложных минеральных NP-, NPK-, NPKS-удобрений различных марок и известково-аммиачной селитры (ИАС).

Исходным сырьем для получения сложных минеральных удобрений является пульпа ААФР с различным соотношением азота к фосфору в зависимости от марки сложного удобрения и хлористый калий (концентрат минеральный "Сильвин").

Производство включает в себя следующие стадии:

- ❖ прием пульпы ААФР из производства ФК и нитратных солей цеха 54.
- ❖ упаривание ААФР до остаточной влажности пульпы 9 – 15 % в трехкорпусной выпарной батарее с доупаривателем;
- ❖ грануляция и сушка полученной массы гранул удобрений в БГС. Сушка гранул проводится горячими топочными газами, смешанными с воздухом для получения теплоносителя заданной температуры.
- ❖ выделение готового продукта из полученной массы гранул методом классификации, охлаждения его в холодильнике низкого кипящего слоя;
- ❖ транспортировка готового продукта поточно-транспортной системой конвейеров для хранения на склад насыпью или для расфасовки и отправки потребителю.

**Производство NPK, NPKS-удобрений,
дополнительно осуществляют следующие стадии:**

- выгрузка хлористого калия из ж.д. вагонов в железобетонные бункеры, передача его посредством поточно-транспортной системы конвейеров в производство или для промежуточного хранения на склад насыпью;
- смешивание упаренной NP-пульпы с хлоридом калия в реакторах смесителях с получением NPK-пульпы;
- упаривание балластных хлоридсодержащих растворов в автономной однокорпусной выпарной установке с подогревателем и утилизация полученной пульпы в реакторах-смесителях при получении NPK-пульпы.

**Производство удобрений NPKS 27:6:6:2 и ИАС
включает в себя следующие стадии:**

- прием раствора АС концентрацией не менее 87 % из цеха 57;
- смешивание раствора АС с хлоридом калия и упаренным ААФР из цеха 54 (NPKS 3) или карбонатом кальция (ИАС) в реакторах смесителях;
- грануляция пульпы NPKS и ИАС и сушка гранул удобрений в БГС;
- транспортировка готового продукта поточно-транспортной системой конвейеров для хранения на склад насыпью или для расфасовки и отправки потребителю.

Очистка газовых выбросов и сточных вод

Газовые выбросы делятся на кислые, щелочные и газы от сушки мела.

Кислые газы образуются на стадиях разложения апатита, кристаллизации и фильтрации нитрата кальция и содержат туманообразную АК, оксиды азота и фтористые соединения. Они очищаются абсорбцией в насадочных скрубберах, орошаемых очищенной водой, а тонкая очистка от оксидов азота – на катализаторе. В абсорбере полностью улавливается АК, 36 % оксидов азота и 90 % соединений фтора.

Рабочие параметры очистки газов: $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, разрежение 650 мм рт ст, плотность орошения $88\text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

Щелочные газы поступают на очистку со стадии нейтрализации маточного раствора, приготовления аммиачной воды, карбоната аммония, фильтрации карбонатной пульпы, выпарки раствора аммонийной селитры. Очистка газа от аммиака проводится в скруббере, орошаемом АК, с получением 50 %-го раствора аммонийной селитры, используемом в технологическом процессе.

Рабочие параметры очистки газов: $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, разрежение 500 мм рт ст, плотность орошения $17,7\text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

Газы, отходящие от сушки мела, очищаются в скруббере от пыли

Очистка сточных вод и конденсата

В процессе упаривания образуется большое количество конденсата, содержащего аммиак 4 %, нитраты и фтор. Очистка проводится методом паровой отгонки, представляющей собой многократное чередование испарения жидкости и конденсации паров в колоннах с ситчатыми тарелками. Степень отгонки аммиака из конденсата достигает 95 – 99 %.

Расходные нормы сырья и энергоресурсов на 1 т нитрофоски

Содержание питательных веществ в нитрофоске N : P₂O₅ : K₂O составляет 16,5 : 16,5 : 16,5, всего 49,5 %.

Апатит, т – 0,446;

Азотная кислота (100 %), т – 0,698;

Жидкий аммиак (100 %), т – 0,225;

Диоксид углерода(100 %), т – 0,195;

Хлористый калий (60% K₂O), т – 0,285;

Карбамид , кг – 1,5;

Диспергатор НФ, кг – 1,1;

Пар, т 1,58;

Электроэнергия, кВт · ч – 200.

