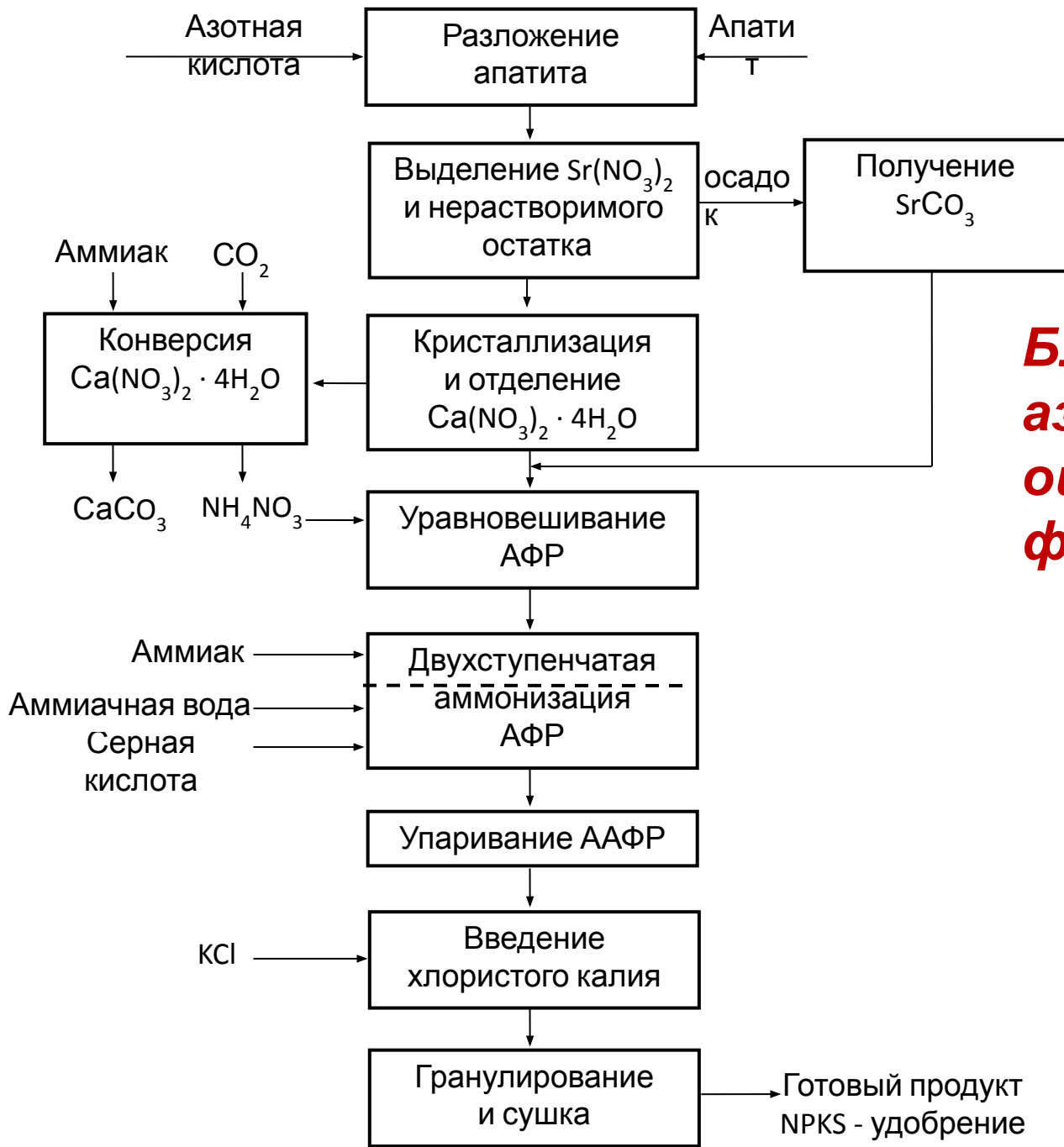


Лекция 2.6 Производство сложных минеральных удобрений (8 часов)

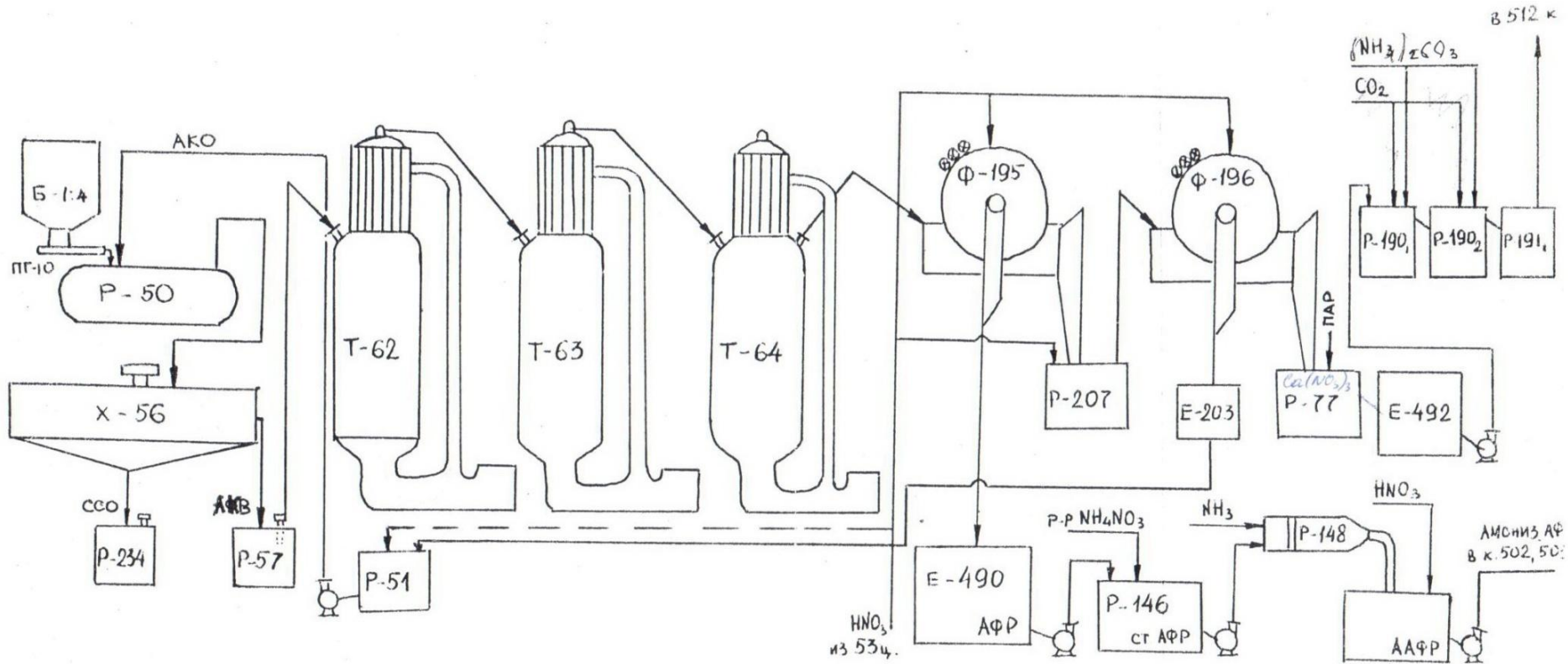
Осветление АКВ, кристаллизация ТГНК, аммонизация АФР





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.

Осветление азотнокислотной вытяжки

Цель процесса осветления АКВ – выделение стронций-содержащего осадка (ССО) – полуфабриката производства карбоната стронция. Выделение нитрата стронция из АКВ основано на его ограниченной растворимости в АКВ.

Суспензия АКВ из реакторов разложения апатита поступает в радиальные отстойники (сгустители), представляющие собой вертикальные цилиндрические аппараты с коническим днищем и гребковой мешалкой.

Осветленная АКВ с содержанием твердой фазы до 1,2 % масс. через верхнюю часть отбирается на стадию кристаллизации нитрата кальция, а сгущенная часть выводится из нижней части и направляется в производство карбоната стронция. Соотношение Т:Ж равно (1:1) – (1:6).

Технологические показатели осветления АКВ:

- ✓ удельная производительность по исходной суспензии 0,2 – 0,4 м³/ (м²·ч), что соответствует нагрузке до 34 т/ч по апатиту;
- ✓ степень осветления (по стронцию) ~ 50 % .

На осветление АКВ влияют следующие факторы:

- ✓ вязкость жидкой фазы, определяется условиями разложения апатита;
- ✓ линейная скорость движения АКВ в радиальном отстойнике, определяется геометрическими размерами последнего, а также удельной нагрузкой по исходной суспензии.

Растворимость (г/л) азотнокислых солей стронция и некоторых других элементов [210]

Соль	Концентрация HNO ₃ , %			Соль	Концентрация HNO ₃ , %		
	67	75	82		67	75	82
Ca(NO ₃) ₂	25,2	8,56	1,75	Pb(NO ₃) ₂	0,280	0,036	0,010
Sr(NO ₃) ₂	0,056	0,009	0,003	Ce(NO ₃) ₃	63,0	27,5	2,92
Ba(NO ₃) ₂	0,007	0,001	0,0006				

<http://www.scientificlife.ru>



Параметры, влияющие на процесс выделения нитрата стронция из АКВ

- ❖ Определяющим фактором, влияющим на растворимость нитрата стронция является концентрация исходной азотной кислоты.
- ❖ Норма азотной кислоты, нагрузка отстойника и температура разложения оказывают значительно меньшее влияние на растворимость нитрата стронция

Таблица 3.21

Результаты опытов сгущения азотнокислотной вытяжки (суспензии) при различной удельной нагрузке отстойника

Удельная нагрузка, м/ч	Содержание в осветленном растворе, %			Распределение нитрата стронция, % (отн.)	
	нитрата стронция в пересчете на SrO		нерастворимого остатка	в осветленном растворе	в стронциевом концентрате
	общий	в том числе в виде осадка			
0,16	0,231	0,031	0,07	28,1	71,9
0,24	0,255	0,055	0,13	30,6	69,1
0,29	0,270	0,070	0,16	32,2	67,8

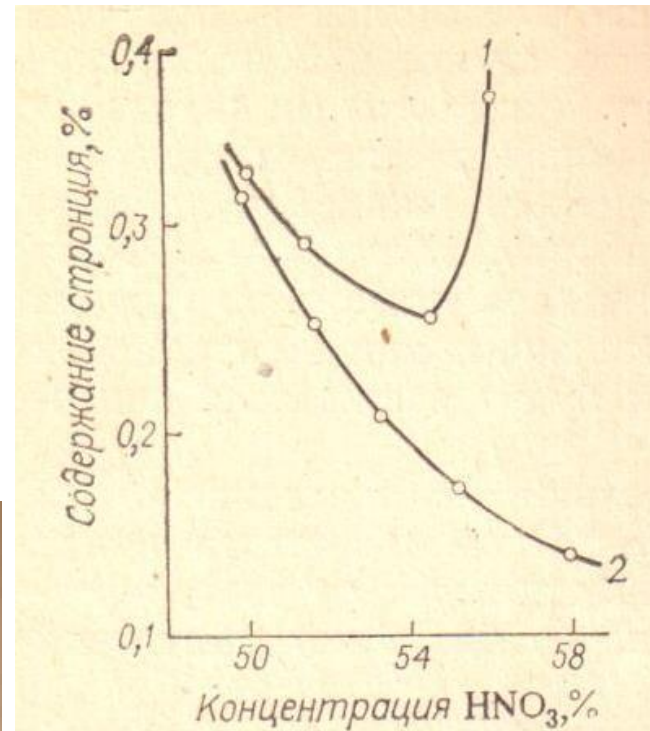


Рис. 3.12. Общее содержание стронция в осветленном растворе в зависимости от концентрации азотной кислоты, применяемой при разложении: 1 — при отстое; нагрузка 0,2 м/ч; 2 — при центрифугировании; фактор разделения 430.

Таблица 3.20

Доля нитрата стронция, находящегося в азотнокислотной вытяжке
в виде твердой фазы (50 °С)

Концентрация азотной кислоты, %	Норма азотной кислоты, % от стехиометрической	Распределение нитрата стронция, % (отн.)		Литература
		жидкая фаза	твердая фаза	
50	113	46,5	53,5	65
52	113	35,8	64,2	
54	113	25,8	74,2	
56	113	20,6	79,4	
58	113	15,8	84,2	
47	115	83,4	16,6	66
49	115	74,2	25,8	
51	100	56,0	44,0	
	105	55,0	45,0	
	115	53,2	46,8	
53	115	36,2	63,8	66
56	100	22,0	78,0	
	105	19,6	80,4	
	115	21,0	79,0	
56	100	15,8 *	84,2 *	
	105	15,6 *	84,4 *	
	115	16,6 *	83,4 *	

* Данные получены при охлаждении азотнокислотной вытяжки до 25 °С и дополнительной выдержке при этой температуре в течение 24 ч.

Кристаллизация тетрагидрата нитрата кальция

Цель процесса – перевод содержащегося в АКВ нитрата кальция из жидкой фазы в твердую для его последующего отделения от азотно-фосфорного раствора. Это необходимо для получения в дальнейшем удобрений, содержащих фосфаты в более усвояемой для растений форме (водорастворимой).

Процесс основан на уменьшении растворимости нитрата кальция в АКВ с понижением температуры, т.е. на физико-химическом фазовом переходе нитрата кальция из растворенного состояния в кристаллическую форму в виде кристаллов тетрагидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Фазовый переход происходит при охлаждении реакционной массы от 28 °С до (-2 ÷ -10 °С) и сопровождается выделением тепла в количестве 120,4 кДж/кг ТГНК.

Основным показателем, характеризующим процесс, является степень кристаллизации (выделения) кальция. **Степень кристаллизации (α)** – это отношение количества кальция, перешедшее в твердую фазу в процессе кристаллизации, к количеству кальция, содержащемуся в исходном апатитовом концентрате.

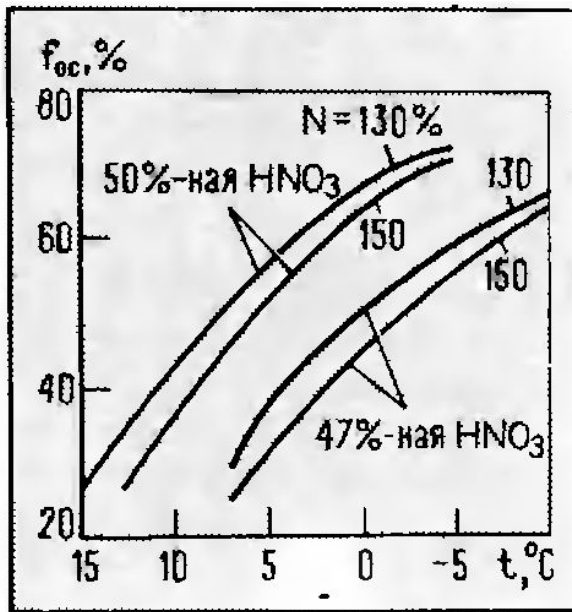
Степень кристаллизации рассчитывают по формуле:

$$\alpha (\%) = \left(1 - \frac{(Ca / P_2O_5)_{АФР}}{(Ca / P_2O_5)_{апатит}}\right) * 100 = \left(1 - \frac{(Ca / P_2O_5)_{АФР}}{0,945}\right) * 100$$

где Ca/P_2O_5 – отношение содержания Ca и P_2O_5 в АФР (маточном растворе) после проведения процесса кристаллизации;
0,945 – отношение содержания Ca и P_2O_5 в апатите.

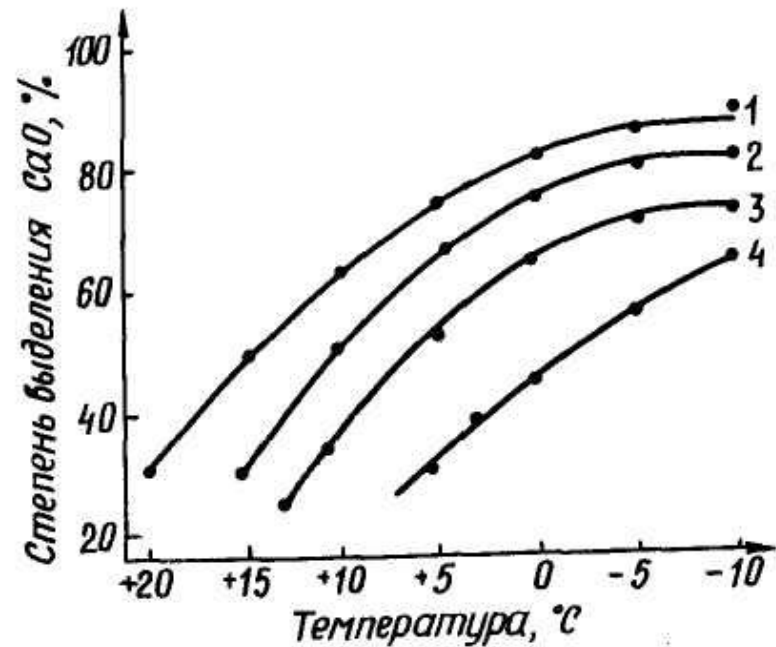
Степень кристаллизации кальция – показатель, определяющий качество АФР для производства сложных минеральных удобрений. При уменьшении степени кристаллизации возрастает содержание кальция в АФР, что приводит к снижению содержания основных питательных веществ в удобрениях. Увеличение степени кристаллизации сверх заданной ведет к возрастанию себестоимости продукции.

Параметры, влияющие на процесс кристаллизации нитрата кальция



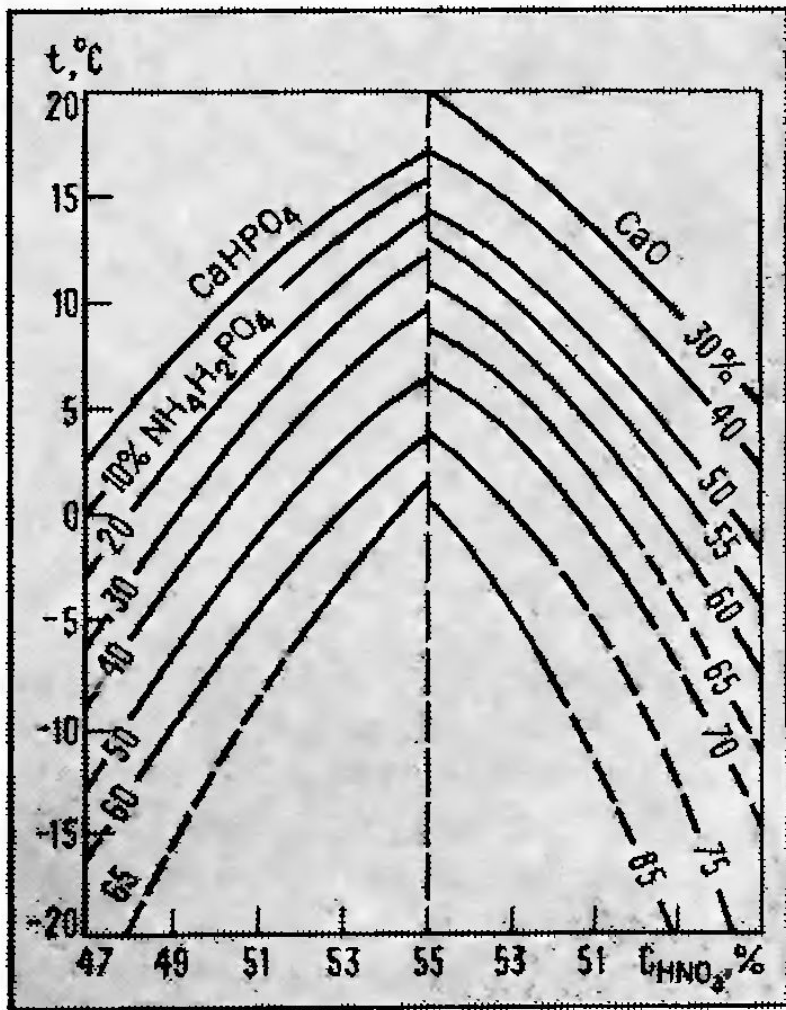
Зависимость степени осаждения ($f_{ос}$) $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ от избытка (N) азотной кислоты разной концентрации

- С увеличением **избытка АК** степень выделения кальция несколько снижается из-за увеличения вязкости



Зависимость степени выделения CaO в виде ТГНК от температуры охлаждения АКВ и концентрации HNO_3 , % : 1 - 55; 2 - 52; 3 - 50; 4 - 47

- С увеличением **концентрации исходной АК** и понижением **температуры АКВ** степень выделения кальция



Анализ результатов, представленных в правой части рисунка, совпадает с выводами выше рассмотренных зависимостей.

Анализ результатов, представленных в левой части рисунка, показывает, что с увеличением концентрации исходной АК и понижением температуры АКВ увеличивается содержание усвояемого водорастворимого фосфата в составе сложного удобрения, что повышает его ценность.

Рис. 4.50. Зависимость количества выделяемого CaO (в % от исходного) от концентрации HNO_3 и температуры (справа) и содержание водорастворимого P_2O_5 , соответствующего количеству выделяемого CaO (слева)

- Влияние *продолжительности выдержки раствора* при охлаждении АКВ до температуры -10°C .

Время, ч	1	2	3
Степень осаждения, %	59,8	61,7	62,2

- Влияние *скорости охлаждения* АКВ на размер кристаллов

Скорость охлаждения, $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Размеры кристаллов, мкм	Продолжительность кристаллизации
15	-8	175 × 175	2 ч 50 мин
10	-10	350 × 350 и 175 × 175	3 ч 25 мин
5—6	-12	875 × 875 (и друзы)	5—6 ч

Из данных таблицы следует, что наиболее крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы получаются при медленном понижении температуры и общем времени кристаллизации 5 – 6 часов.

Параметры, влияющие на степень кристаллизации нитрата кальция

Процесс кристаллизации ТГНК определяется:

- ❖ содержанием основных компонентов в исходной АКВ;
- ❖ температурой и продолжительностью процесса.

Концентрация Са и Р₂О₅ в АКВ:

При постоянной температуре с повышением концентрации Са и Р₂О₅ в АКВ степень кристаллизации увеличивается, однако при этом повышаются плотность и вязкость маточного раствора, что ухудшает фильтруемость суспензии ТГНК на стадии его фильтрации.

Концентрация свободной азотной кислоты в АКВ:

При уменьшении содержания HNO₃ в АКВ менее 3 % (масс.) начинается отложение нерастворимых фосфатов кальция на теплообменных поверхностях аппаратов, снижающих интенсивность теплопередачи.

С увеличением содержания HNO₃ в АКВ более 9 % (масс.) степень кристаллизации уменьшается вследствие снижения концентрации нитрата кальция в АКВ.

Температура:

При постоянной концентрации компонентов в АКВ с понижением температуры степень кристаллизации увеличивается, однако:

- ❑ параметр лимитируется производительностью холодильных установок;
- ❑ значительно повышаются удельные затраты холода, что ухудшает экономические показатели производства.

Кристаллизация ТГНК осуществляется последовательно в трех кристаллизаторах непрерывного действия, хладагентами являются захлажденные рассолы с индивидуальной для каждой ступени температурой, циркулирующие противотоком к охлаждаемому раствору.

При получении АФР для марок удобрений с низким содержанием P_2O_5 вторая ступень охлаждения из схемы исключается.

Кристаллизатор состоит из двух частей: верхняя часть - кожухотрубный теплообменник, нижняя часть – полая цилиндрическая емкость.

Разделение суспензии кристаллов ТГНК

Отделение кристаллического ТГНК (твердая фаза) от маточного раствора (жидкая фаза) осуществляется на барабанных вакуум-

подвергаются распульповке охлажденной азотной кислотой и повторной фильтрации полученной суспензии. Фильтрат после нее направляется на вскрытие апатита, а кристаллы ТГНК подвергаются плавлению паром ($t_{пл} = 42,7 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Далее водный раствор нитрата кальция направляется на стадию его конверсии в карбонат кальция.

После отделения фильтрацией выделившегося в процессе кристаллизации нитрата кальция остается маточный раствор – АФР – смесь фосфорной и азотной кислот, содержащая остаточное количество нитрата кальция и кремнефторида.

Приготовление стандартного АФР

Процесс заключается в корректировке соотношения содержания $N_{\text{нитр}}$ и P_2O_5 путем дозирования раствора нитрата аммония.

В зависимости от марок удобрений, для которых готовится АФР, соотношение $N : P_2O_5$ меняется в диапазоне – от 0,4 для нитроаммофосфата марки NP 22 : 22 до 1,47 для нитроаммофоски марки NPKS 2.

При получении АФР для преципитатных удобрений (азотофосфата) предусмотрено дозирование осветленной АКВ в АФР с целью корректировки соотношения $Ca : P_2O_5$ (т.е. уменьшения степени кристаллизации)

Аммонизация азотнофосфорнокислых растворов

На первой стадии аммонизации АФР нейтрализуется газообразным аммиаком с давлением 2,5-5 кгс/см² в скоростных трубах – аммонизаторах.

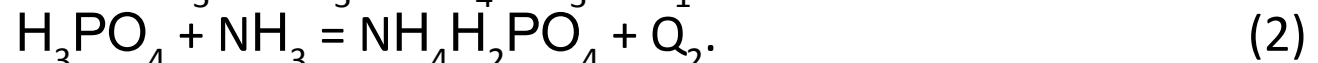
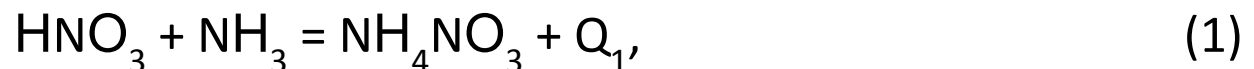
На второй стадии осуществляется коррекция рН аммонизированного АФР (ААФР) до значения 4,4 – 5,1 (замер производится с разбавлением 1:10) подачей 15 %-й аммиачной воды.

Кроме того в ААФР вводится серная кислота с целью улучшения условий дальнейшей грануляции сложных минеральных удобрений. При получении ААФР для удобрений с повышенным содержанием серы (содержание сульфатов в пересчете на серу 2 %) дозирование серной кислоты осуществляется в повышенном количестве.

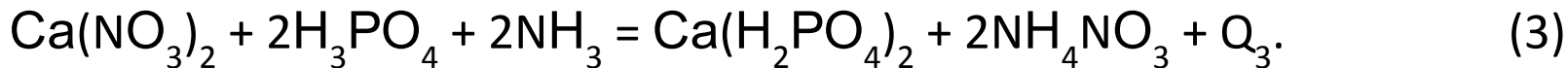
При получении ААФР для NPK- удобрений на основе поташа в него вводится раствор углекислого калия.

Химические реакции, протекающие при аммонизации АФР

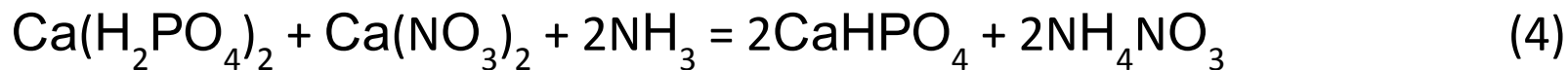
Прежде всего ГА взаимодействует с АК и первым ионом водорода ФК



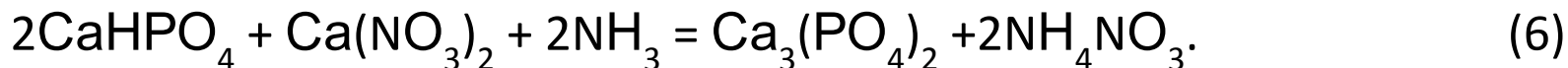
Присутствующий нитрат кальция образует монокальцийфосфат (МКФ), который выделяется в твердую фазу:



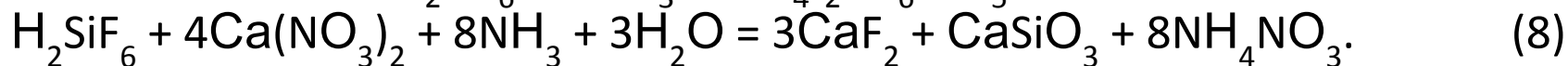
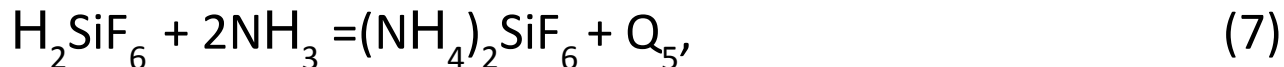
Дальнейшая нейтрализация аммиаком приводит к образованию дикальцийфосфата (ДКФ) и диаммонийфосфата (ДАФ):



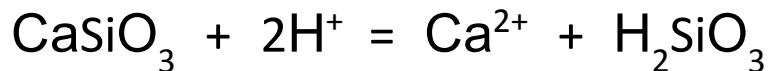
При достижении пульпой значений pH 5 и выше ДКФ частично переходит в трикальцийфосфат (ТКФ) – происходит ретроградация фосфорного ангидрида, которая приводит, в конечном счете, к уменьшению содержания фосфора в удобрении в усвояемой форме и резкому снижению качества продукта.



Кремнефтористоводородная кислота при нейтрализации аммиаком переходит в кремнефторид аммония, а также фторид и силикат кальция.



CaSiO_3 мало растворим в воде, но в кислой среде растворяется с образованием H_2SiO_3



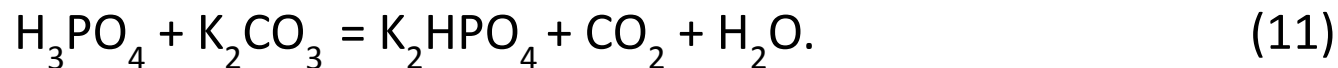
(9)

H_2SiO_3 находится в растворе в коллоидном состоянии, повышая вязкость среды, снижая подвижность пульпы. При $\text{pH} = 2,6$ выделяется в твердую фазу.

Нитраты железа и алюминия при нейтрализации до $\text{pH} = 3$ образуют осадок фосфатов



Химическая реакция ААФР с поташом:



Суммарный тепловой эффект реакций аммонизации АФР

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

составляет $1,4 \times 10^3$ кКал на 1 кг NH_3 , что приводит к разогреву реакционной смеси до $100 - 140$ °С.

Параметры, влияющие на процесс аммонизации АФР

В процессе аммонизации происходит загустевание пульпы. Эффективной мерой предотвращения загустевания пульпы является повышение температуры до 120 °С и выше.

Температура пульпы поддерживается $120 - 130$ °С за счет тепла реакции нейтрализации и подогрева раствора аммиачной селитры.

В твердую фазу кроме ДКФ, фосфатов Fe, Al, соединений кремния, могут выделяться и кристаллы МАФ. Процесс зависит от рН раствора.

Чтобы нежелательные отклонения в составе и свойствах пульпы свести к минимуму, аммонизацию маточного раствора проводят в две ступени. В аппаратах 1-й ступени поддерживают рН = 2,6 – 3,0, 2-й ступени 4,5 – 5,1.

Добавление раствора АС при аммонизации маточного раствора предотвращает выделение в твердую фазу кристаллов МКФ и МАФ.

На 1-й стадии нейтрализации при рН = 2,8 переходят в твердую фазу фосфаты Fe, Al, соединения фтора и кремнефторида, во 2-й стадии – ДКФ и 50 % МАФ переходят в ДАФ и получается пульпа с отношением МАФ : ДАФ = 1 : 1.

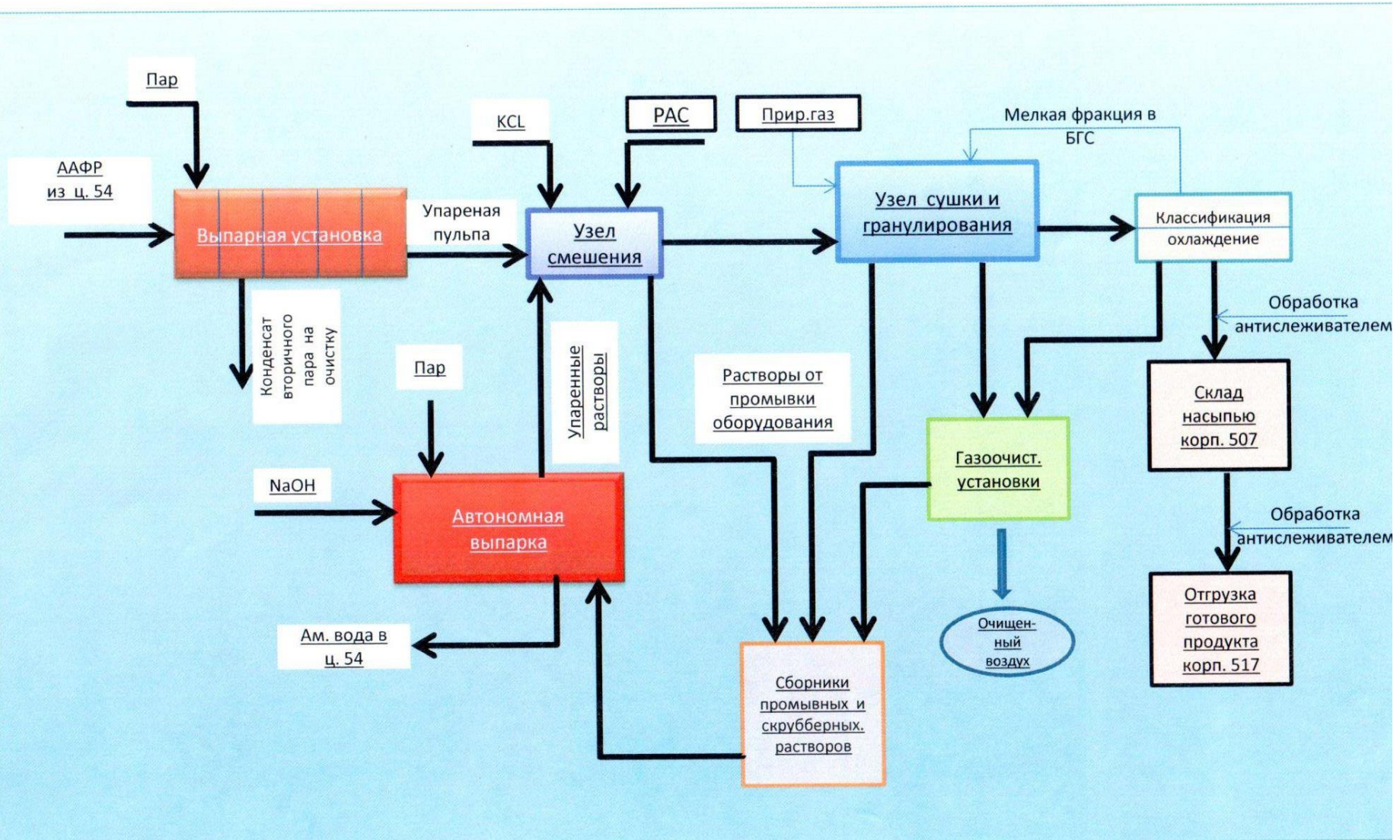
Упаривание ААФР, введение солей калия, гранулирование и сушка

Аммонизированная пульпа с рН = 4,5 – 5,1 поступает на 2-х ступенчатое упаривание, до содержания 0,5 % H_2O . Температура в выпарных аппаратах 175 – 185 °С поддерживается греющим паром высокого давления.

Срок работы выпарного аппарата без остановки зависит от концентрации СаО в исходной пульпе (инкрустация греющих

Упаривание пульпы ААФР, введение KCl и гранулирование

Блок схема производства NPKS
в корпусе 502



Температуры кипения и кристаллизации нитратно-фосфатных пульп зависят от:

- исходного состава – $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$;
- кислотности.

Для пульпы с соотношением компонентов $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,24$ и $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$ температура кипения при разряжении 160 мм рт ст составляет 172 °С, а температура кристаллизации при рН = 5,7 – 138 °С.

Увеличение вакуума в выпарных аппаратах снижает температуру кипения. Понижение рН приводит к росту температуры кристаллизации.

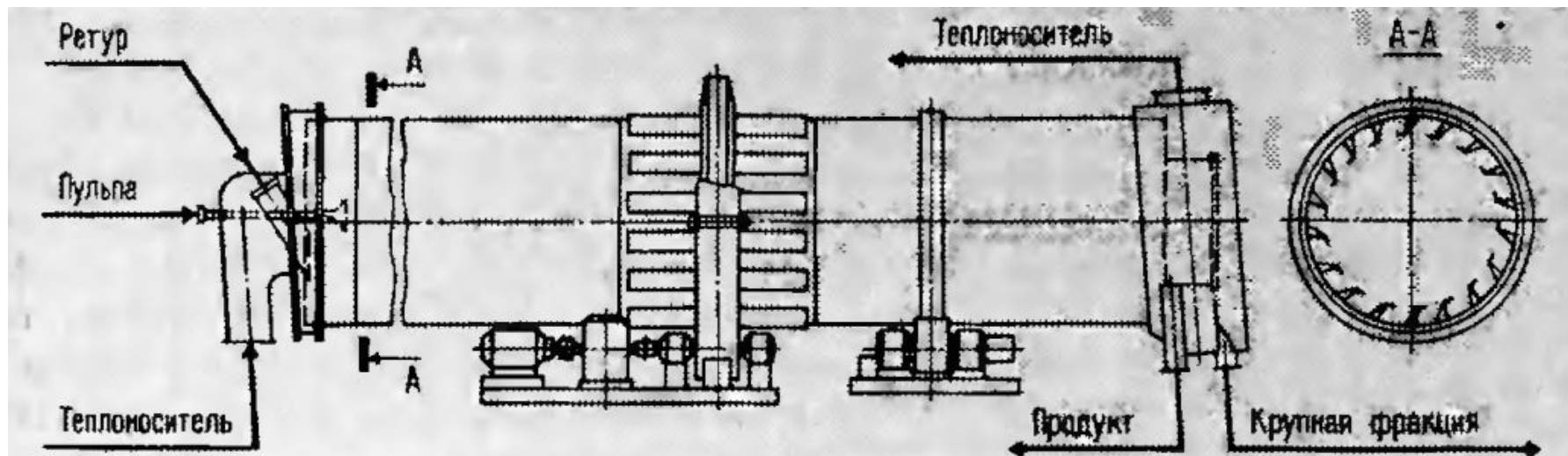
Таким образом, кристаллизацию солей проводят при крайне пониженном давлении или снижении рН пульпы.

Во избежание разложения солей поддерживают значение рН пульпы не менее 4, а температуру плава не более 190 °С.

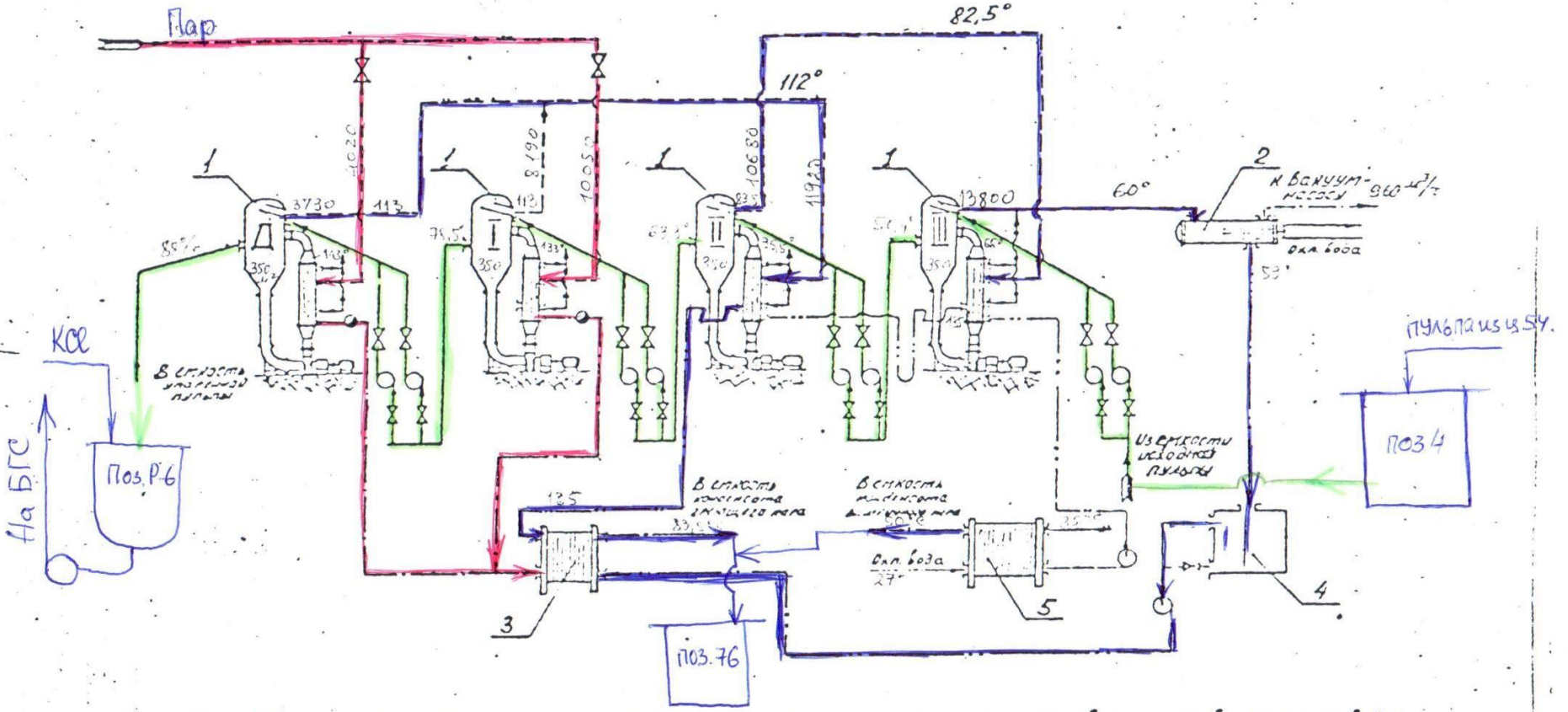
Концентрированный плав солей поступает в бак-смеситель ($t = 150^{\circ}\text{C}$), в котором смешивается с предварительно высушенным ($0,2\% \text{H}_2\text{O}$) и измельченным (размер частиц $1,2 \text{ мм}$) хлористым калием, а далее в грануляционный барабан.

Гранулы, выходящие при $t = 80^{\circ}\text{C}$, охлаждаются в барабанном холодильнике, просеиваются и припудриваются, далее поступают на склад готовой продукции. Отсев (ретур) возвращается в грануляционный барабан, крупная фракция в дробилку.

Барабан гранулятор-сушилка (БГС)



Принципиальная схема 4-х корпусной выпарной установки



Очистка конденсата сокового пара

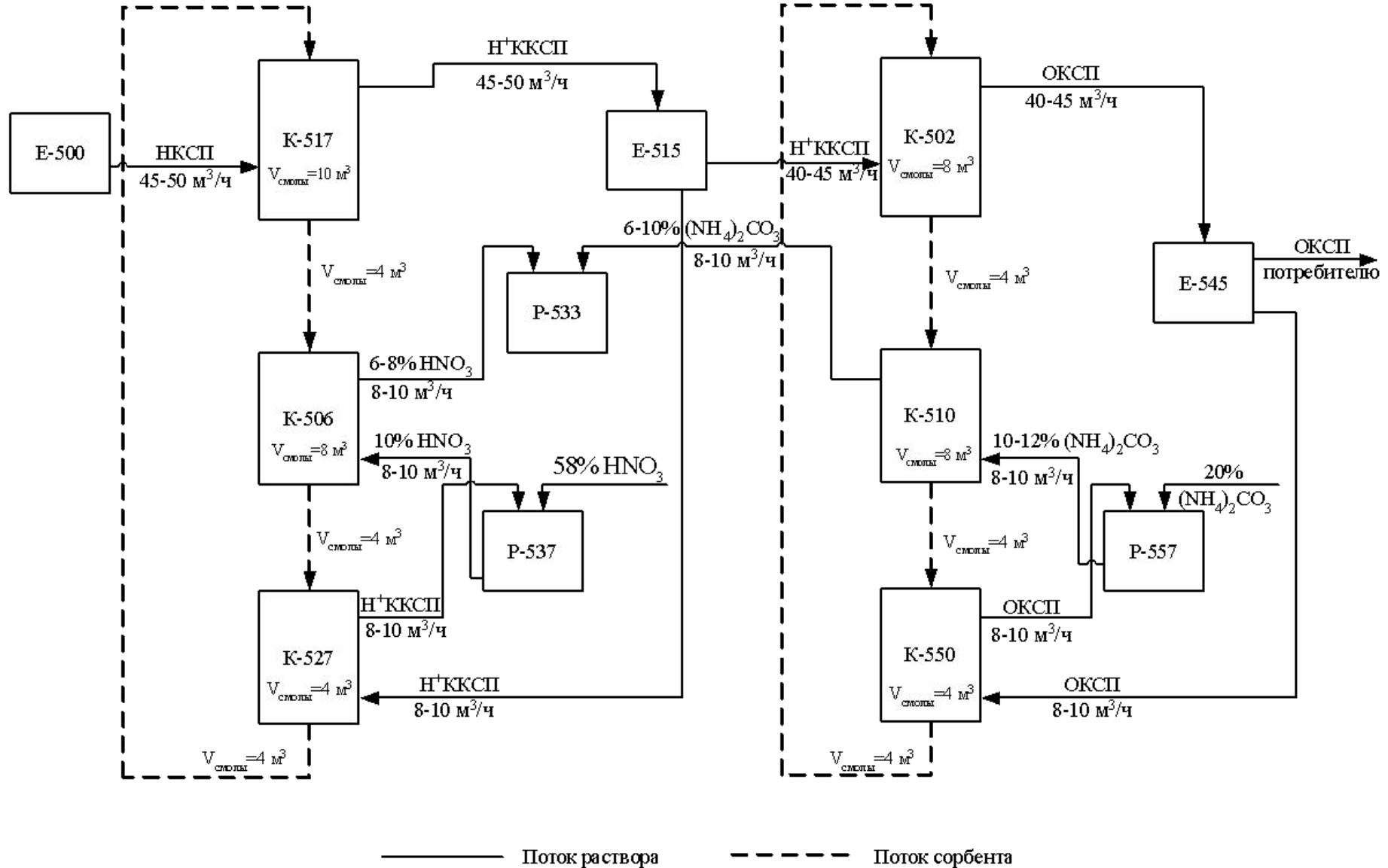


Рисунок 1 - Технологическая схема очистки НКСП методом ионного обмена