



Металлургия и обогащение

УДК 661.424.4

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦИКЛ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА И ФОСФАТА КАЛИЯ КОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

А.И.АЛЕКСЕЕВ¹, Б.А.ДМИТРЕВСКИЙ²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

² НПО «Минерал», Санкт-Петербург, Россия

Анализ рынка калийных минеральных удобрений в России в 2014 гг., а также прогноз на 2015-2019 гг. показывает [http://businessstat.ru/images/demo/potash_fertilizers_russia.pdf], что самым распространенным калийным удобрением в настоящее время является хлорид калия. Однако на рынке удобрений чрезвычайно востребованы бесхлорные калийсодержащие продукты. Одним из путей решения этой проблемы является перекристаллизация хлорида калия или содержащих его минеральных руд с использованием нитратсодержащих или фосфорсодержащих солевых продуктов.

Основой для обоснования технологических режимов процессов переработки полиминерального калийсодержащего соляного сырья и солевых минеральных руд являются данные о фазовых равновесиях в многокомпонентных водно-солевых системах. Знание закономерностей фазовых равновесий в многокомпонентных солевых системах позволяет разработать оптимальные условия комплексной переработки полиминерального природного и технического сырья.

Показаны результаты технологических расчетов переработки калийного минерального сырья с учетом комплексности его использования. На основе анализа диаграмм растворимости взаимных систем солей рассчитаны различные циклические процессы получения дигидрофосфата и нитрата калия и хлорида натрия из дигидрофосфата, нитрата натрия и хлорида калия методом конверсии, предложена оптимизация этих процессов с целью сокращения затрат на реализацию отдельных технических операций.

Ключевые слова: калийное минеральное сырье, растворимость, диаграмма, дигидрофосфат, нитрат калия, хлорид натрия.

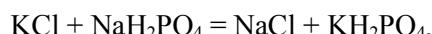
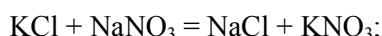
Как цитировать эту статью: Алексеев А.И. Научно-производственный цикл получения нитрата и фосфата калия конверсионным методом / А.И.Алексеев, Б.А.Дмитревский // Записки Горного института. 2016. Т.221. С.661-667. DOI 10.18454/PMI.2016.5.661

Для успешного решения вопросов, связанных с переработкой полиминерального калийсодержащего соляного сырья, могут быть использованы данные о растворимости в системах



Кроме общего теоретического интереса, это имеет и важное значение для решения ряда прикладных задач [1-7]. Выполненные рядом авторов расчеты с помощью указанных диаграмм растворимости были направлены в первую очередь на повышение выхода целевых продуктов на отдельных стадиях процесса, что не всегда является корректным, поскольку полное превращение исходных материалов практически невозможно ввиду особенностей равновесия в перерабатываемых солевых композициях. Поэтому при реализации процессов по циклическим замкнутым схемам с возвратом непрореагировавших материалов в технологический цикл основное внимание должно быть направлено в первую очередь на минимизацию количества выпариваемых растворов на тонну конечного продукта и сокращения объема суспензий на отдельных стадиях фильтрации.

Процесс получения нитрата калия или фосфата калия конверсионным методом из нитрата натрия или фосфата натрия описывается уравнениями:



Эти процессы являются равновесными, и степень превращения исходных реагентов не достигает 100 %. Поэтому для обеспечения высоких степеней превращения исходных реагентов в целевые продукты процессы осуществляют по циркуляционным схемам с возвращением в цикл непрореагировавших маточных растворов. В конечном итоге масса получаемых продуктов равна массе исходных реагентов независимо от степени конверсии на отдельных стадиях процесса. Однако в зависимости от состава оборотных растворов изменяется соотношение между жидкой и твердой фазами на отдельных стадиях процесса и количество вводимой в систему и упариваемой в дальнейшем воды.

Оптимизацию таких циклических процессов необходимо осуществлять, в первую очередь, с позиции минимизации затрат на упаривание циркулирующих растворов и поддержание их количества в

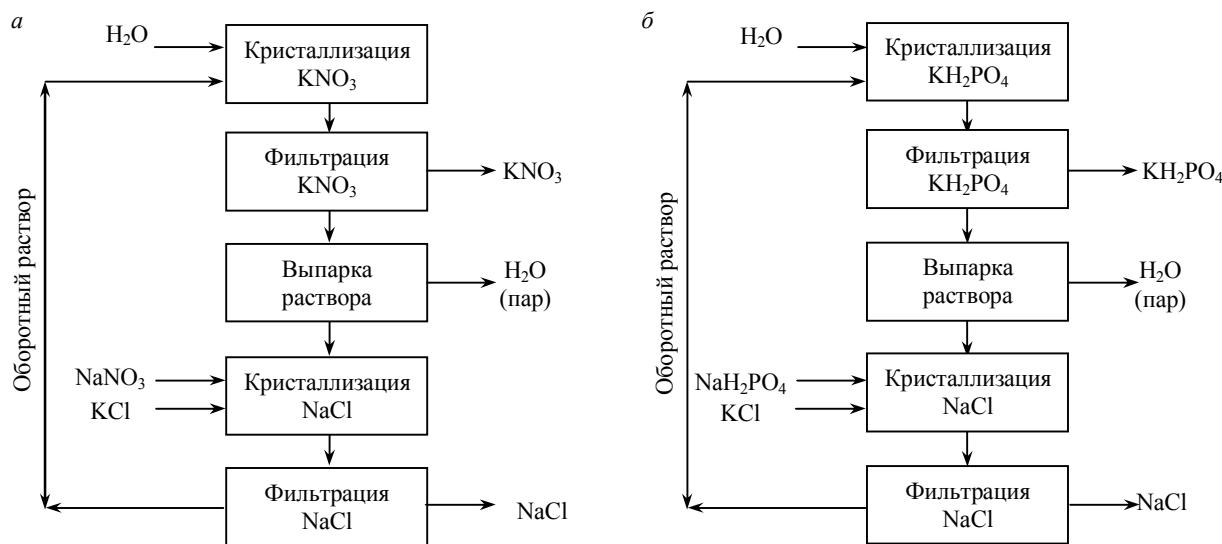


Рис.1. Принципиальные схемы технологических циклов получения нитрата (а) и фосфата (б) калия

технологическом цикле в пределах, обеспечивающих эффективную кристаллизацию реагентов на отдельных стадиях [8-10].

На рис.1 представлены схемы технологических циклов получения нитрата и фосфата калия.

Качество получаемых нитрата и фосфата калия, а также соотношение между жидкой и твердой фазами на стадиях фильтрации регулируется в первую очередь составами оборотных растворов, что предопределяется осуществлением процесса в той или иной области фазовых диаграмм систем



На фазовой диаграмме (рис.2) нанесены поля кристаллизации KC1, NaNO₃, NaC1, KNO₃ при температурах 100 и 25 °C. Точки состава исходных реагентов KC1 и NaNO₃ – *B* и *D*, точки состава получаемых продуктов – *A* и *C*. На вертикальной проекции показано содержание воды в насыщенных растворах (моли на 100 молей суммы солей) кристаллизации NaC1 – линия *ab*. В точке *b* раствор станет насыщенным. Если выделившиеся к этому моменту кристаллы NaC1 отделить, а затем охладить раствор до 25 °C, то точка *b* окажется в поле кристаллизации KNO₃, и эта соль будет выпадать в осадок при охлаждении. При этом состав раствора будет изменяться по лучу кристаллизации KNO₃ – линия *bh*.

На рис.2, *a* изображен один из вариантов технологического цикла кристаллизации KNO₃ из раствора *E''₁₀₀* путем охлаждения его до 25 °C (линия *E''₁₀₀ d*). Затем к раствору *d* добавляется эквимолекулярная смесь KC1 и NaNO₃ (линия *dn*). Из раствора *n* при 100 °C путем его частичной упарки кристаллизуют NaC1, в результате чего получается раствор *E''₁₀₀*, к которому с целью получения из него в ходе охлаждения до 25 °C раствора *d* добавляют некоторое количество воды (вертикальная стрелка на водной диаграмме, исходящая из точки *E''₁₀₀*) для предотвращения загрязнения продукта хлоридом натрия.

При производстве KH₂PO₄ процесс протекает по аналогичной схеме (2, *б*). К раствору *m* добавляют необходимое количество воды (линия *mm* на водной проекции диаграммы) для предотвращения загрязнения продукта хлоридами и охлаждают его до 25 °C с получением раствора *n*. Этот раствор упаривают (линия *nn* на водной проекции диаграммы) и добавляют эквимолекулярную смесь исходных KC1 + NaH₂PO₄ (точка *a*) до состава *g*. Из этого раствора кристаллизуют при 100 °C NaC1 по линии *gt* и получают исходный раствор *m*, повторяя описанный выше технологический цикл.

При использовании в качестве исходного калийсодержащего компонента сильвинита (KC1·NaCl) процесс синтеза KNO₃ и KH₂PO₄ происходит следующим образом (рис.2, *в*, *г*). После кристаллизации KNO₃ или KH₂PO₄ в процесс вводится не стехиометрическая смесь нитрата или фосфата натрия с KC1, а смесь этих реагентов с сильвинитом. Вследствие этого суспензия NaC1 в маточном растворе будет содержать не только NaC1, полученный в результате обменной реакции, но и NaC1, введенный с сильвинитом.

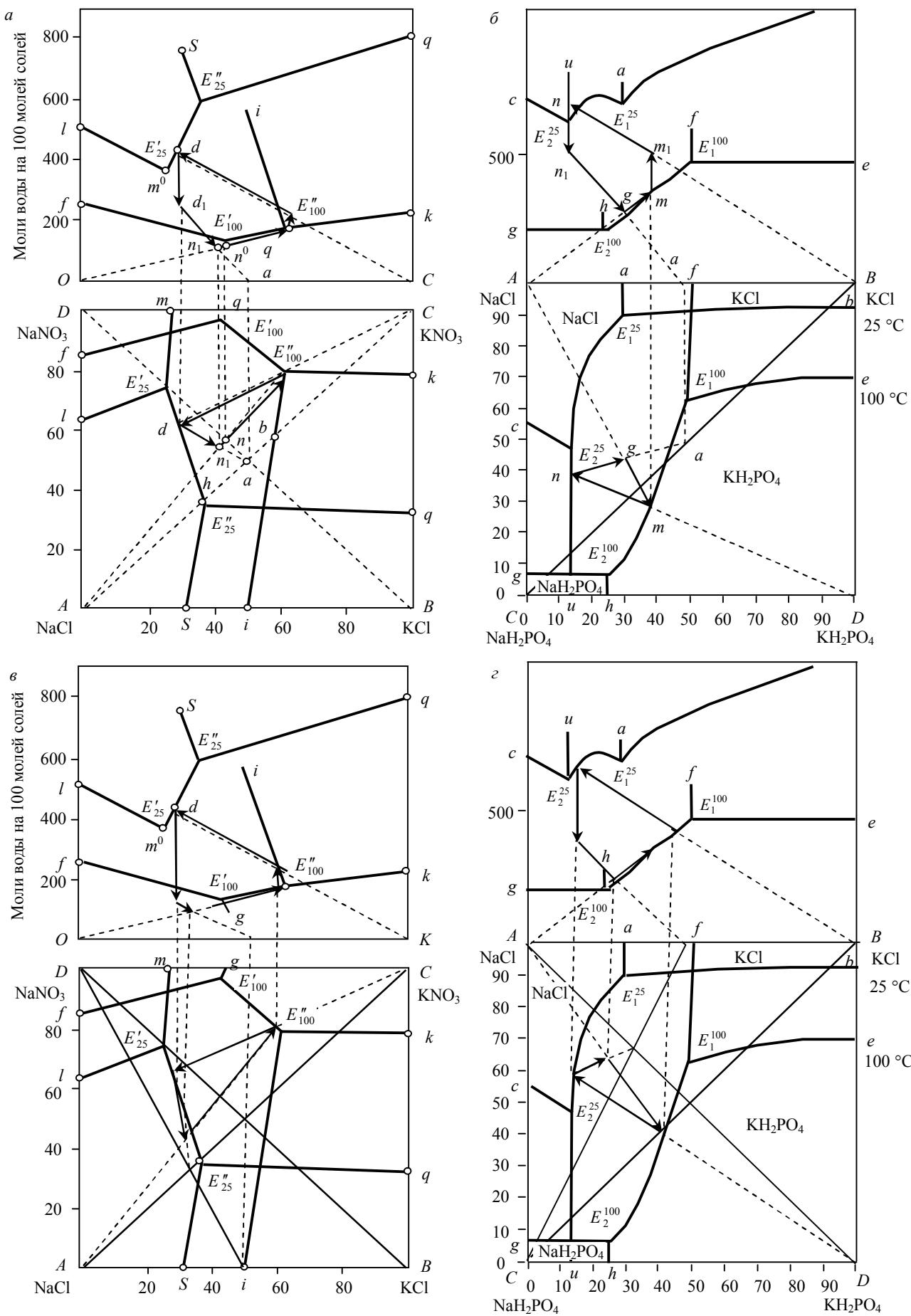


Рис.2. Фазовая диаграмма технологических циклов получения нитрата (*а*) и фосфата (*б*) калия в системах $KCl - NaNO_3 - NaCl - KNO_3 - H_2O$ и $KCl - NaH_2PO_4 - NaCl - KH_2PO_4 - H_2O$ при использовании KCl (*а*, *б*) и сильвинита (*в*, *г*)

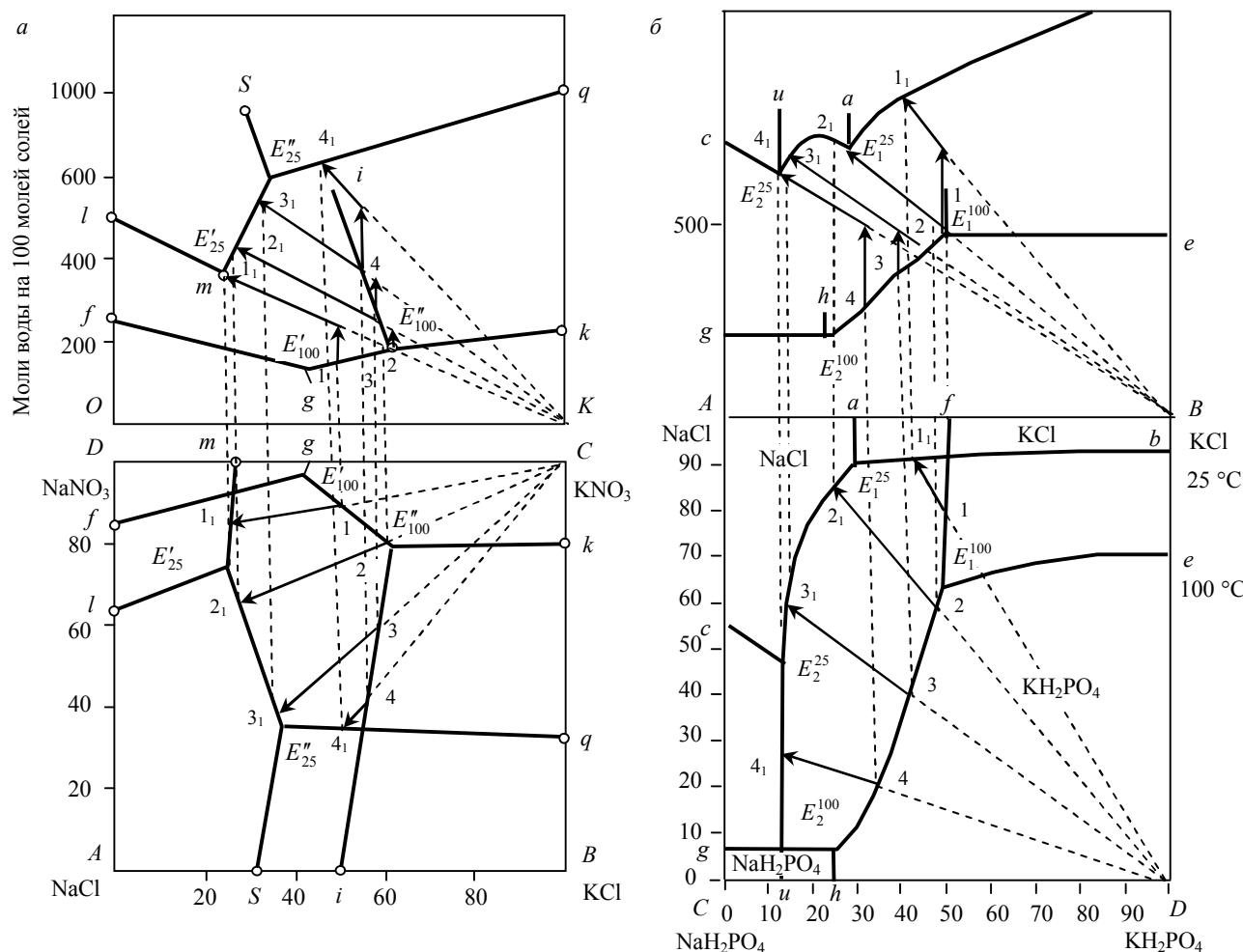


Рис.3. Фазовая диаграмма различных вариантов получения нитрата (а) и фосфата (б) калия в системах $\text{KC1} - \text{NaNO}_3 - \text{NaCl} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KC1} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{NaCl} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Использование сильвинита позволит не только исключить из заводского цикла промежуточную операцию получения хлорида калия из природного сильвинита (включающую растворение исходного сырья, отделение осадка NaCl , выпарку растворов и сушку KC1), но и ликвидировать повторный цикл растворения калийсодержащего реагента и удаления из системы дополнительного количества воды.

Однако следует отметить, что реализация этой операции, несмотря на целый ряд преимуществ, потребует создания на предприятии дополнительной инфраструктуры: узел хранения, транспортировки и дозирования сильвинита и другие сопутствующие операции.

Аналогичные технологические циклы могут быть реализованы в любой области описанных выше диаграмм, где отличаются растворимости NaCl и получаемые в качестве целевых продуктов KNO_3 или KH_2PO_4 . Различие этих технологических циклов только в количестве воды, вводимой в процесс на стадии кристаллизации KNO_3 или KH_2PO_4 (и, соответственно, упариваемой на стадии кристаллизации NaCl), а также соотношении между жидкой и твердой фазами (Ж:Т) при проведении фильтрации этих суспензий.

Тем самым предопределяется энергоемкость циклов (затраты тепла на выпарку растворов) и нагрузка на фильтры. В любом случае происходит практически полное превращение исходных солей в целевые продукты (за вычетом технологических потерь), поскольку непрореагировавшие соли возвращаются в технологический цикл.

Изменяется только энергоемкость процесса в зависимости от количества воды, добавляемой к раствору перед кристаллизацией нитрата или фосфата калия и, соответственно, выпариваемой на стадии кристаллизации хлорида натрия. Составы растворов на стадиях фильтрации NaCl , KNO_3 или KH_2PO_4 не зависят от того, используем ли мы в качестве исходного калийсодержащего реагента хлорид калия или сильвинит – изменяется только отношение между жидкой и твердой фазой (Ж:Т) в суспензиях.

На рис.3 изображены варианты осуществления процессов получения KNO_3 и KH_2PO_4 .



В зависимости от относительного содержания хлоридов в оборотном растворе кристаллизация нитрата калия будет изображаться лучами, исходящими из точки, соответствующей KNO_3 (рис.3, а), а кристаллизация фосфата калия – лучами, исходящими из точки, соответствующей KH_2PO_4 (рис.3, б). Однако, как видно из вертикальной проекции диаграммы, для предотвращения загрязнения целевых продуктов хлоридами, к этим растворам перед охлаждением необходимо добавлять различное количество воды в соответствии с длиной вертикальных линий на водной проекции (рис.3, а, б).

В табл.1-4 приведены основные технологические показатели процессов получения нитрата и фосфата калия конверсионным методом и характеристика получаемых суспензий на различных стадиях [10-16].

Таблица 1

Основные показатели процесса получения нитрата калия конверсионным методом (кристаллизация NaCl)

Номер раствора	Кристаллизация NaCl							
	Состав раствора, моль						Ж:Т при 100 °C, % по массе	
	$\frac{\text{Cl}^-}{\sum \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-}$	K^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_2O	KCl	Сильвинит
1	0,66	56	44	66	34	400	–	–
2	0,5	58	42	50	50	300	9,6	4,8
3	0,4	60	40	40	60	295	5,9	3
4	0,3	61	39	30	70	290	5,7	2,9
5	0,2	62	38	20	80	180	4,4	2,2
6	0,1	52	48	10	90	145	5,6	2,8
7	0,05	48	52	5	95	130	7,0	3,5

Таблица 2

Основные показатели процесса получения нитрата калия конверсионным методом (кристаллизация KNO_3)

Номер раствора	Кристаллизация KNO_3							
	Состав раствора, моль						H_2O (доп), кг/кг KNO_3	Ж:Т при 25 °C, % по массе
	$\frac{\text{Cl}^-}{\sum \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-}$	K^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_2O		
1 ¹	0,66	56	44	66	34	650	–	–
2 ¹	0,7	44	56	65	35	620	1,3	5,9
3 ¹	0,64	32	68	64	36	570	0,27	2,7
4 ¹	0,52	33	67	52	48	560	0,15	2,2
5 ¹	0,37	28	72	37	63	420	0,18	1,9
6 ¹	0,16	26	74	16	84	350	0,37	2,55
7 ¹	0,07	28	72	7	93	340	0,7	3,7

Таблица 3

Основные показатели процесса получения фосфата калия конверсионным методом (кристаллизация NaCl)

Номер раствора	Кристаллизация NaCl							
	Состав раствора, моль						Ж:Т при 100 °C, % по массе	
	$\frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\sum \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-}$	K^+	Na^+	Cl^-	H_2PO_4^-	H_2O	KCl	Сильвинит
1	0,2	50	50	80	20	450	22,6	10,3
2	0,4	48	52	60	40	370	9,1	4,5
3	0,6	41	59	40	60	310	8,4	4,2
4	0,8	34	66	20	80	240	10,3	5,1

Таблица 4

Основные показатели процесса получения фосфата калия конверсионным методом (кристаллизация KH_2PO_4)

Номер раствора	Кристаллизация KH_2PO_4								
	Состав раствора, моль					H_2O (доп), кг/кг KH_2PO_4	Ж:Т при 25 °C, % по массе	Содержание Cl в продукте, % по массе при влажности 5 %	
	$\frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\Sigma \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-}$	K^+	Na^+	Cl^-	H_2PO_4^-				
1 ¹	9	43	—	91	9	690	1,7	10,4	0,7
2 ¹	15	25	0,61	85	15	590	0,19	3,2	0,6
3 ¹	41	15	0,65	59	41	550	0,26	2,9	0,35
4 ¹	73	14	0,58	27	73	510	0,72	4,1	0,15

Как видно из приводимых материалов, при получении нитрата калия суспензии с наиболее приемлемыми свойствами образуются при массовом отношении $\text{Cl}^- : (\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ в интервале 0,2-0,3. Отношение Ж:Т в этих суспензиях изменяется от 1,9 до 2,2 на стадии кристаллизации KNO_3 и от 4,4 до 5,7 на стадии кристаллизации NaCl , что обеспечивает нормальные условия формирования кристаллов и приемлемую нагрузку на фильтры или центрифуги при отделении этих продуктов. Количество выпариваемой воды на 1 т целевого продукта также колеблется в пределах комфортной работы этого оборудования и составляет 0,15-0,18 т. В результате содержание хлоридов в производственном нитрате калия составит примерно 0,5 %, что соответствует действующим стандартам на бесхлорные калийные удобрения.

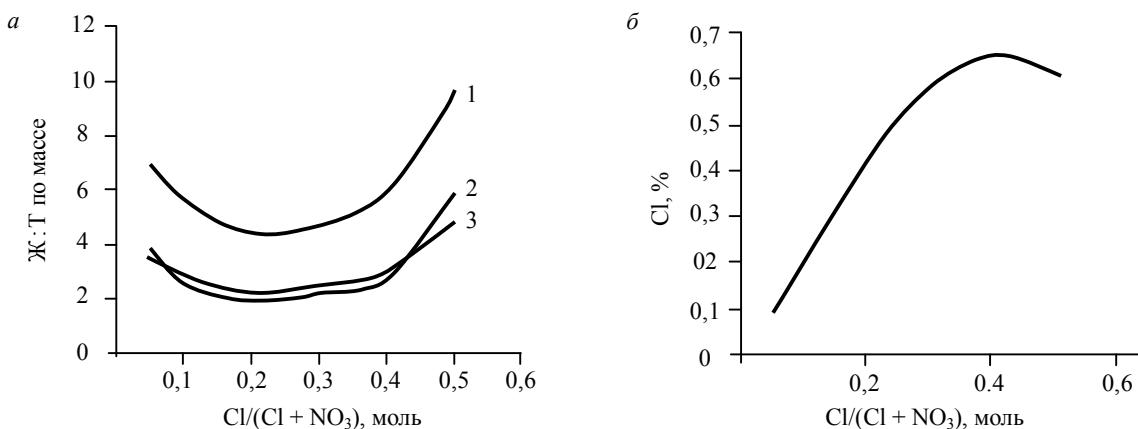


Рис.4. Характеристика суспензий при получении KNO_3 конверсионным способом: *a* – Ж:Т в суспензиях:
1 – суспензия NaCl при использовании в качестве сырья KCl ; 2 – суспензия NaCl при использовании
в качестве сырья сильвинита; 3 – суспензия KNO_3 ; *б* – содержание Cl в высушеннем продукте (KNO_3)
при разделении суспензии на центрифуге

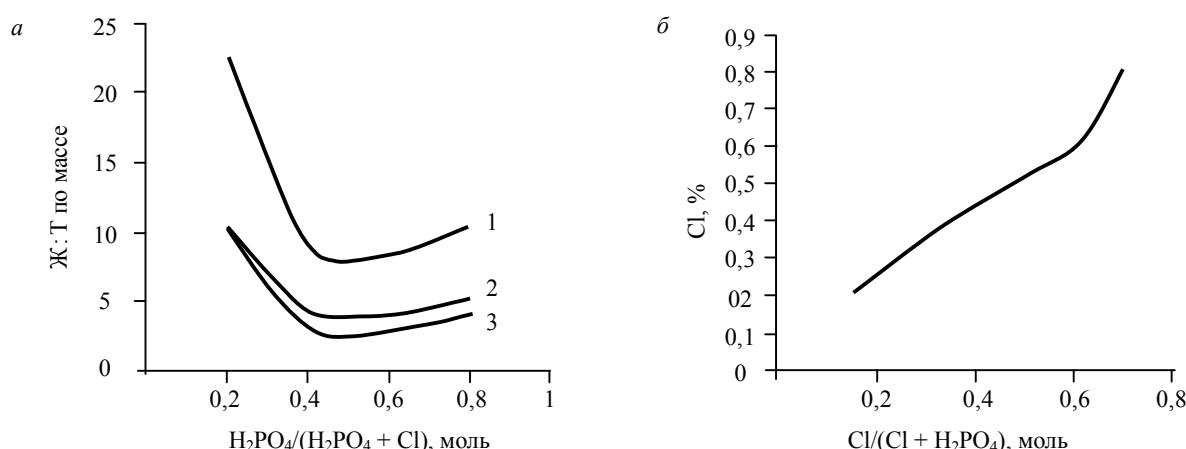


Рис.5. Характеристика суспензий при получении KH_2PO_4 конверсионным способом: *a* – Ж:Т в суспензиях:
1 – суспензия NaCl при использовании в качестве сырья KCl ; 2 – суспензия NaCl при использовании
в качестве сырья сильвинита; 3 – суспензия KH_2PO_4 ; *б* – содержание Cl в высушеннем продукте (KH_2PO_4)
при разделении суспензии на центрифуге



На рис.4 и 5 приведены основные технологические показатели процессов получения нитрата и фосфата калия конверсионным методом и характеристика получаемых суспензий на производственных стадиях.

При производстве фосфата калия более предпочтительным является проведение процесса кристаллизации KH_2PO_4 при отношении $\text{C1}^-:(\text{C1}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-)$ в интервале от 0,4 до 0,6. При этом массовое отношение Ж:Т на стадии кристаллизации фосфата (2,9-3,17)/1, а на стадии кристаллизации NaCl (8,4-9,15)/1. Количество выпариваемой воды на 1 т KH_2PO_4 составляет 0,19-0,26 т. Проведение синтеза в другом интервале соотношений между реагентами сопровождается резким ухудшением показателей технологического процесса: увеличивается количество выпариваемой воды на 1 т продукта и возрастает нагрузка на фильтры вследствие работы с более разбавленными суспензиями.

Выводы

1. Расчетами, выполненными с помощью фазовых диаграмм растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах



рекомендованы условия, обеспечивающие получение KNO_3 и KH_2PO_4 по циркуляционным схемам с минимальным содержанием хлоридов и оптимальными энергетическими затратами на стадиях фильтрации и обезвоживания суспензий на отдельных стадиях технологического процесса.

2. На основании физико-химических и технологических расчетов показана возможность получения бесхлорных калийсодержащих удобрений не только на базе стандартного выпускаемого промышленностью хлорида калия, но и добываемого на предприятиях природного сильвинита, что позволяет организовать производство по упрощенной схеме с существенно меньшими производственными затратами, минуя промежуточную стадию получения хлорида калия. Это позволяет исключить операции выщелачивания хлорида калия из сильвинита, упарку его растворов, разделение суспензий и их обезвоживание, а также повторное растворение продукции хлорида калия в оборотных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов В.Я. Комплексная переработка нефелин-апатитового сырья / В.Я.Абрамов, А.И.Алексеев, Х.А.Бадальянц. М.: Металлургия, 1990. 392 с.
2. Алексеев А.И. Химия воды / А.И.Алексеев, А.А.Алексеев. СПб: Химиздат, 2007. 884 с.
3. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.А.Фиалко. М.: Наука, 1976. 504 с.
4. Валишко В.М. Закономерности строения фазовых диаграмм водно-солевых систем в широком интервале температур и давлений // Журнал неорганической химии. 1981. Т.26. № 11. С.3044-3054.
5. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 464 с.
6. Горощенко Я.Г. Основные направления в методологии физико-химического анализа сложных и многокомпонентных систем (К 125 летию Н.С.Курнакова) / Я.Г.Горощенко, Л.Солиев // Журнал неорганической химии. 1987. Т.32. № 7. С.1-5.
7. Дмитревский Б.А. Графические расчеты по фазовым диаграммам солевых систем / ЛТИ. Л., 1982. 82 с.
8. Дмитревский Б.А. Свойства, получение и применение минеральных удобрений. СПб: Проспект Науки, 2013. 326 с.
9. Дмитревский Б.А. Технология неорганических веществ / СПбГТИ (ТУ). СПб, 2010. 122 с
10. Дмитревский Б.А. Графические расчеты по фазовым диаграммам солевых систем / Б.А.Дмитревский, М.Жекеев / ЮКГУ им. М.Ауэзова. Шымкент, 2016. 125 с.
11. Мазунин С.А. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония / С.А.Мазунин, В.Л.Чечулин / Пермский гос. нац. исслед. ун-т. 2012. 114 с.
12. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983. 336 с.
13. Соколовский А.А. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей / А.А.Соколовский, Е.Л.Яхонтова. М.: Химия, 1982. 264 с.
14. Солиев Л.П. Исследование условий кристаллизации сульфатных калийных солей из хлоридно-сульфатных растворов / Л.П.Солиев, Я.Г.Горощенко // Химическая технология. 1982. № 3. С.17-19.
15. Соловьев А.П. О явлениях высаливания в тройных водных системах из хлоридов и фосфатов натрия, калия, аммония / А.П.Соловьев, Е.Ф.Балашова, А.К.Осипов // Взаимодействие хлоридов калия, магния, аммония с их нитратами и фосфатами / Мордовский гос. ун-т. Саранск, 1977. С.42-45.
16. Экспериментальные данные по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем: Справочник: В 2 т. 4 кн. / А.Б.Здановский, Е.Ф.Соловьева, Е.И.Ляговская и др. СПб: Химиздат, 2003. Т.1. К.1. 608 с.

Авторы: А.И.Алексеев, д-р техн. наук, профессор, mail 4alexeev@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), Б.А.Дмитревский, д-р техн. наук, профессор, директор по научной работе (НПО «Минерал», Санкт-Петербург, Россия).

Статья принята к публикации 29.06.2016.