

ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКАТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВОДООЧИСТКИ

В статье изложены материалы работ по азотнокислотной переработке отходов водоочистки производство азотных удобрений. Установлены технологические параметры получения жидких удобрений – аммиакатов четыре сорта, содержащих $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=18-49\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=0,9-2,2\%$, $\text{NH}_3=0-20\%$, $\text{NH}_4\text{NO}_3=0-33\%$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}=0-38\%$ и pH раствора 5,4-7,5, которые содержат в своём составе $N_{\text{общ}}=9-27\%$.

Ключевые слова: аммиакаты, жидкий аммиак, водоочистка, отходы, минеральные ресурсы, кальцийсодержащий шлам.

RECEPTION OF AMMONIA FROM WASTE WATER TREATMENT PLANTS

The article contains materials on nitrogen-acid processing of waste water treatment plants for the production of nitrogen fertilizers. The technological parameters of obtaining liquid fertilizers - ammonia, four grades containing $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 18-49\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 0.9-2.2\%$, $\text{NH}_3 = 0-20\%$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 0-33\%$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 0-38\%$ and the pH of the solution is 5.4-7.5, which contain $N_{\text{obst}} = 9-27\%$.

Key words: ammonia, liquid ammonia, water treatment, waste, mineral resources, calcium-containing sludge.

Целью исследований являются расширить ассортимент минеральных удобрений с использованием отходов производства и минеральных сырьевых ресурсов.

С такой целью нами изучены технологические параметры азотнокислотной переработки отхода водоочистки Ферганского ОАО «Азот» - карбонат кальцийсодержащего шлама (мела) на жидкие удобрения.

Как известно [1; 2] в качестве жидких азотных удобрений применяют аммиачную воду (водной аммиак), жидкий аммиак и аммиакаты. В состав жидких удобрений водят микроэлементы (*B, Cu, Co, Mn, Mo, Zn*), гербициды, стимуляторы роста и другие.

Применение жидких удобрений позволяет полностью механизировать работы по их погрузке, выгрузке и внесению, что обуславливает меньше потери питательных веществ. На их внесение затрачивается в 2-3 раза меньше труда, чем при использование твердых удобрений.

Некоторые виды жидких удобрений могут распыливаться для подкормки растений техническими средствами или же капельной орошений.

Кроме того, значительно сокращается эксплуатационный затраты при переработке и, следовательно, удешевляются удобрения в среднем на 30-35%. Внесение в почву удобрений в жидком виде значительно ускоряет процесс усвоения растениями питательных веществ, что повышается КПД удобрений, вследствие чего уменьшается расход на единицы площади в зависимости от вида растений. Очевидно перспективность производства жидких и жидких комплексных удобрений.

Жидкие удобрения, содержащие нитрата кальция, получают переработкой фосфатов азотной кислотой. Это способ является весьма сложным и требуется около десяти реакторов, а так же продолжительность процесса составляет 5-7 часов с охлаждением промежуточных продуктов. Для этой цели в качестве кальцийсодержащего компонента можно использовать известняк или гашеной

известии. Этот способ является более простым.

Поэтому нами поставлена цель - переработки отходов водоочистки - кальцийсодержащего компонента азотной кислотой на раствор нитрата кальция и получение на его основе более концентрированных аммиакатов.

В качестве исходного сырья можно использовать отходов производства водоочистки производства азотных удобрений и др. – карбоната кальция (мел), содержащего незначительного количества карбоната магния и др., а также природных карбонатов (доломит, кальцит и др.), месторождения которых неисчерпаемы.

На производствах азотных удобрений, в частности ОАО Фергана «Азот» имеется цех по тонкой очистке воды, которая используется для получения пара высокого давления. При очистке воды образуется шлам (5-6 тонн в час), который состоит в основном из карбоната кальция, незначительного количества карбоната магния, сульфата кальция, органического вещества – коагулянта (К-9) и др.

Нами использованы шламы следующего солевого состава, в масс. %.

	I	II	III
CaCO ₃	85,95	88,86	90,12
MgCO ₃	2,91	4,35	4,05
CaSO ₄	1,52	0,86	0,62
R ₂ O ₃	2,91	1,52	1,45
H.O.	1,67	2,57	1,24
H ₂ O	0,72	0,5	0,62
Орг.ве-ва (к-9)	3,14	2,30	2,15
п.п.п	43,22	41,92	42,71

Для достижения цели процессы проводили в несколько вариантах В первом варианте процессы проводят в следующем порядке:

В реактор подают азотной кислоты, концентрацией 50-60% в норме не выше 100% (около 99%) по стехиометрии на CaO и MgO в сырье во избежании избытка кислоты и вводят кальцийсодержащий компонент (мел и др., содержащий 85-90% CaCO₃ и др.). Процесс проводят при температуре 45-50°C (раствор менее коррозионно агрессивен) в течение 30 минут при непрерывном перемешивании. Получают нитрат кальциевую суспензию, содержащую незначительное количество твёрдой фазы (нерастворимого остатка). Эту суспензию можно использовать в качестве жидкого удобрения (табл. 1,1 и 1,2) или же через промежуточную емкость подают в аммонизатор, где насыщают газообразным аммиаком при температуре 35-40°C до содержания аммиака в растворе 17-20% (pH=7,5). Получают аммиакаты (а), содержащие, в масс. %: NH₃=17-20%, Ca(NO₃)₂=39,7-46,5%, Mg(NO₃)₂=1,4-2,2%, H₂O=30-37,1%, аммиачный азот=14-17%, нитратный азот =7,3-8,3%, сумма азота =21,4-25,3%, сумма питательных компонентов=59,8-68,7% и др.

Технологические показатели процесса получения раствора нитрата кальция приведены в таблице 1,1. химические и солевой состав в таблице 1,2. после насыщении раствора аммиаком повышается питательные компоненты и рН раствора (таблице 1,3 и 1,4.)

Таблица 1.1

Показатели азотнокислотной разложения кальцийсодержащего (100г) компонента (CaCO₃=85,85, MgO=2,91%). Норма HNO₃=99,0 % во избежании избытка

№ опыта	Т °С	τ, мин	раствор HNO ₃		Кол-во пульпы, Г	В газовую фазу выдел., Г		Н ₂ O%	рН
			конц., %	вес, гр		CO ₂	H ₂ O		
1.	45	30	50,0	223,2	282,0	39,0	2,2	44,5	5,5

Статическими методами расчёта определен солевой состав продукта:

Таблица 1.2

Химический и солевой состав в масс. %				
CaO	MgO	N нитр	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂
16,86	0,46	8,9	49,4	1,7

Таблица 1.3

Технологические показатели процесса аммонизации раствора.

№ опыта	t °С	τ, мин	NH ₃ , Г	H ₂ O исп., Г	Количество аммиака . Г	H ₂ O%	рН
1.	40	30	70,1	2,2	349,8	35,7	7,6
2.	40	30	66,2	2,0	346,0	36,1	7,5
3.	35	35	62,2	1,8	342,2	36,6	7,5
4.	35	35	56,3	1,8	336,2	37,1	7,5

Определены содержание компонентов в растворе и на основании чего статическим методом определен солевой состав продукта (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Химический и солевой состав раствора в масс. %									
№ опыта	CaO	MgO	N _{амм}	N _{нитр}	N _{общ}	NH ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	примеси
1	13,55	0,38	17,2	7,3	24,3	20,2	39,7	1,40	3,0
2	13,72	0,381	15,7	7,4	23,1	19,1	40,2	1,41	3,1
3	13,93	0,383	14,9	7,5	22,5	18,1	40,8	1,42	3,2
4	14,10	0,38	14,2	7,4	21,4	17,2	41,3	1,40	3,2

Таблица 1.5

Химический и солевой состав раствора в масс. %									
№ опыта	CaO	MgO	N _{амм}	N _{нитр}	N _{общ}	NH ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	примеси
5	14,68	0,54	16,4	7,8	24,8	19,9	43,0	2,0	1,3
6	15,87	0,59	16,5	8,3	25,3	20,0	46,5	2,2	1,3

Далее в качестве сырья использовали отход производства мела, более концентрированного по Ca CO₃, концентрация HNO₃ = 55-60% а режим процесса такое же, как в предыдущим. Результаты внесены в табл. 1,5 (5-6 опыт).

Во втором варианте процессы проводят в следующем порядке:

В реактор подают азотной кислоты, концентрацией 50-60% в норме 200% от стехиометрии на

CaO и MgO в сырье и вводят кальцийсодержащий компонент (мел и др., содержащий 85-90% CaCO₃ и др.). Процесс проводят при температуре 45-50°C в течение 30 минут при непрерывном перемешивании. Полученный кислый раствор, содержащий избыток азотной кислоты (табл.2,1) подают в скоростной аммонизатор – испаритель и свободную кислотность нейтрализуют газообразным аммиаком до pH=6,5 при температуре 90-100°C за счёт тепла реакции.

Таблица 2.1

Показатели азотнокислотной разложения кальцийсодержащего (100г) компонента (CaCO₃=90,12, MgO=4,05,%). Норма HNO₃=200% от стехиометрии на CaO и MgO

№ опыта	Т °С	τ, мин	раствор HNO ₃		Кол-во пульпы, г	В газовую фазу выдел., г	
			конц., %	вес, гр		CO ₂	H ₂ O
7	45	30	50,0	476,0	532,0	41,0	3,0
8	50	30	55,0	434,0	489,0	41,0	4,0
9	50	30	60,0	398,0	453,0	41,0	4,0

Получают аммиакаты (б), содержащие, в масс. %: Ca(NO₃)₂=27,4-32,5%, Mg(NO₃)₂=1,4-1,6%, NH₄NO₃=28,6-33,2%, H₂O=31-41%, аммиачный азот=4,7-5,8%, нитратный азот=10-11,7%, сумма азота=14,7-17,5%, сумма питательных компонентов=57,6-67,2 и др. Технологические показатели процесса, химический и солевой состав растворов приведены в табл. 2,2-2,3

Таблица 2.2

Показатели нейтрализации избыточной HNO₃ газообразном аммиаком (скоростная аммонизация)

№ опыта	Т, °С	Норма аммиака от стех. на изб. HNO ₃		Кол-во пульпы, г	H ₂ O исп.		H ₂ O, %	PH
		%	Гр		гр	%		
7	90	103	33,0	531,0	34,0	18,0	41,0	6,5
8	95	103	33,0	486,0	36,0	19,0	35,4	6,5
9	100	103	33,0	455,0	31,0	20,0	31,0	6,5

Таблица 2.3

Химический и солевой состав продуктов

Содержание, %										
№ опыта	CaO	MgO	N _{амм}	N _{нитр}	N _{общ}	Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	Mg(NO ₃) ₂	примес и	H ₂ O
7	9,36	0,43	5,3	10,0	15,3	27,4	28,6	1,6	1,4	41,0
8	10,41	0,37	5,6	11,0	16,6	30,5	31,0	1,4	1,7	35,4
9	11,09	0,40	5,8	11,7	17,5	32,5	33,2	1,5	1,8	31,0

Примечание: при подупарке аммиакатов, полученных по второму варианту до влагосодержания около 25% можно повысить концентрации питательных веществ (азота и других солей). Состав подупаренных аммиакатов следующие, в масс. %: Ca(NO₃)₂=35,0-35,3%, Mg(NO₃)₂=1,6-2,0%,

$\text{NH}_4\text{NO}_3=36,1-36,3\%$; $\text{H}_2\text{O}=25,0\%$, примеси 1,5-2,0; аммиачный азот=5,8-6,7%, нитратный азот=12,7-12,8%, сумма азота=18,6-19,4%, сумма питательных компонентов=73,0-73,3%.

При такой влагосодержании аммиакаты не кристаллизуются при комнатной и ниже температуре и хорошо текуче.

3-вариант отличается от второго варианта тем, что нейтрализованный аммиакат насыщают мочевиной до содержания сумма азота более 27%. Состав аммиаката в масс.%.
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=18,9$, $\text{NH}_4\text{NO}_3=19,0$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=0,9$, мочевины=38,2, $\text{H}_2\text{O}=22,0$, сумма азота=27,9, аммиачный азот=21,1, нитратный азот=6,8, сумма питательных компонентов=77,0 (табл. 3,1-3,3).

Таблица 3.1.

Показатели азотнокислотной разложения кальций содержащего (100г) компонента ($\text{CaCO}_3=90,12$, $\text{MgO}=4,05\%$). Норма $\text{HNO}_3=200\%$ от стехиометрии на CaO и MgO .

№ опыта	Т °С	τ, мин	раствор HNO_3		Кол-во пульпы, г.	В газовую фазу выдел., г.	
			конц., %	вес, гр		CO_2	H_2O
10	50	30	55,0	434,0	489,0	41,0	4,0

Таблица 3.2

Технологические показатели процесса нейтрализации избыточной HNO_3 газообразным аммиаком (скоростная аммонизация)

№ опыта	Т, °С	Норма аммиака от стех. на изб. HNO_3		Кол-во пульпы, г	H_2O исп.		H_2O , %	РН
		%	Гр		гр	%		
10	95	103	33,0	486,0	36,0	19,0	35,4	6,5

Суспензию насыщают мочевиной (N=46,3%)

Химический и солевой состав после насыщение суспензии мочевиной (N=46,3%)

Таблица 3.3

№ опыта	Кол-во о пульпы, Г	Кол-во моче-вины, Г	Кол-во аммиакат, Г	Содержание, %							
				$\text{N}_{\text{ам}}$	$\text{N}_{\text{нитр}}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	H_2O	при-меси
10	486,0	300,0	786,0	21,1	6,8	18,9	19,0	38,2	0,9	22,0	1,0

Примечание: В процесс можно использовать 50-60%ную HNO_3 и кальциевый компонент, содержащей 85-90% карбоната кальция, 3-4% карбоната магния и др.

В состав полученных аммиакатов можно ввести микроэлементы () и биостимуляторы, которые повышает урожайность сельхоз культур. Содержание их в аммиакатах можно регулировать в интервале 0,03-0,05% в зависимости от состава почвы и природы различных растений и бахчевых культур.

На основании лабораторных и опытно-промышленных исследований можно заключить, что:

1. В процессе азотнокислотной (конц. 50-60%, норма 100%) разложения ($t=45-50^\circ\text{C}$, $\tau=30$ мин) отхода водоочистки Фергана ПО «Азот» -карбонат содержащего компонента ($\text{CaCO}_3=85,85-90,12\%$, $\text{MgCO}_3=2,91-4,05\%$). Можно получить водные растворы нитрата кальция, содержащие: 49,4-57,7%

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 1,7-2,7% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 8,9-10,3% N и др. pH=5,5.

2. Насыщением данных растворов газообразным аммиаком до содержания его в растворе 17-20% ($t=35-40^\circ\text{C}$, $\tau=30-35$ мин) и pH=7,5 можно получить аммиакаты, содержащие: $\text{NH}_3=17-20\%$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=39,7-46,5\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=1,4-2,2\%$, $\text{H}_2\text{O}=37,1-30,0\%$ и др. ($N_{\text{амм}}=14-17\%$, pH=5,5. $N_{\text{нитр}}=7,3-8,3\%$, $\sum N=21,4-25,3\%$).

3. Путем разложения кальцийсодержащего компонента ($\text{CaCO}_3=90,12\%$, $\text{MgO}=4,05\%$) азотной кислотой, концентрацией 50-60% и в норме её на CaO и MgO 200% от стехиометрии ($t=45-50^\circ\text{C}$, $\tau=30$ мин) и скоростной аммонизацией избыточной кислоты ($t=90-100^\circ\text{C}$) раствора можно получить аммиакаты, содержащие: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=27,4-32,5\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=1,6-1,5\%$, $\text{NH}_4\text{NO}_3=28,6-33,2\%$, $\text{H}_2\text{O}=41,0-31,0\%$ и др. $N_{\text{амм}}=5,3-5,8\%$, $N_{\text{нитр}}=10,0-11,7\%$, $\sum N=15,3-17,5\%$).

4. После разложения кальцийсодержащего компонента ($\text{CaCO}_3=90,12\%$, $\text{MgO}=4,05\%$ и др.) 50%-ной азотной кислотой в норме 200% и скоростной аммонизации избыточной кислоты (до pH=6,5) введением в полученной суспензии мочевины ($N=46,3\%$) можно получить аммиакат, содержащий: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=18,9\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=0,9\%$, $\text{NH}_4\text{NO}_3=19,0\%$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}=38,2\%$, $\text{H}_2\text{O}=22,0\%$ и др. $N_{\text{амм}}=21,1\%$, $N_{\text{нитр}}=6,8\%$, $\sum N=27,9\%$. При использовании более концентрированной (55-60%-ной) азотной кислоты можно получить более концентрированные растворы.

Литература:

1. Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения. Справочник.-М.:Химия, 1982.-400 с.
 2. Кочетков В.Н. Производство жидких комплексных удобрений.-М.:Химия, 1978.-240 с.
-