

复分解三步循环法生产硝酸钾

张 罡¹ 沈晃宏² 张一甫²

(1. 岳阳市化工蓄电池厂, 岳阳 414000; 2. 岳阳师范学院, 岳阳 414000)

摘要:介绍了复分解三步循环法生产硝酸钾的生产工艺。和四步法生产硝酸钾工艺比较,减少了加料步骤,在反应溶液中加入助剂后使溶液中硝酸钾结晶率提高 20% 以上。经检测产品质量组成为 K_2O 43.01% ~ 45.68%, N 13.80% ~ 14.20%, Cl 0.3% ~ 2.15%, H_2O 1.98% ~ 3.45%。

关键词:硝酸钾;复分解循环法;助剂;氯化铵

中图分类号:TQ131.13;TQ441.24

文献标识码:A

Production of potassium nitrate by double decomposition three-step circulation process

ZHANG Gang¹, SHEN Huang-hong², ZHANG Yi-fu²

(1. Yueyang Chemical Industry and Battery Plant, Yueyang 414000, China;

2. Yueyang Normal College, Yueyang 414000, China)

Abstract: The process of double decomposition three-step circulation for potassium nitrate production was introduced. Compared with the four-step process, feeding steps in the new process were reduced and the crystallization rate of potassium nitrate was increased by over 20% after adding assistants into the reaction solution. Tests show that the mass fraction was 43.01% - 45.68% for K_2O , 13.80% - 14.20% for N , 0.3% - 2.15% for Cl and 1.98% - 3.45% for H_2O .

Key words: potassium nitrate; double decomposition circulation process; assistant; ammonium chloride

我国目前主要采用硝酸铵与氯化钾复分解四步循环法生产硝酸钾^[1,2]。该法工艺过程是在循环母液中加入氯化钾溶解,经冷却结晶得硝酸钾,然后再在分离母液中加入硝酸铵,经蒸发浓缩,再冷却结晶得氯化铵,母液循环使用。该法存在的不足之处,一是如果使用硝酸铵生产厂家半成品硝酸铵溶液生产硝酸钾时,硝酸铵溶液带入的水分需在生产过程中蒸发掉,从而增加了生产过程中的能耗,延长了生产时间;二是氯化钾与硝酸铵分段间歇加入,不利于装置实现大规模连续化生产操作。

为了克服当前采用的复分解四步循环法生产硝酸钾工艺的不足,进一步降低生产成本,提高产品质量,笔者研究开发了用硝酸铵溶液与氯化钾为主要原料,采用复分解三步循环法生产硝酸钾,该生产方法现已申请了国家发明专利。

1 工艺流程

复分解三步循环法生产硝酸钾工艺流程示意图

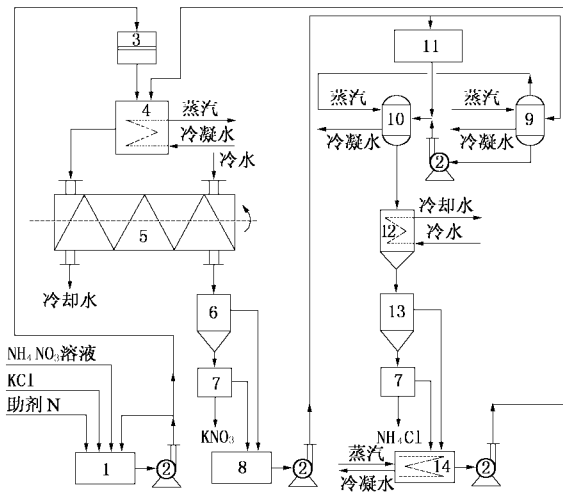
如图 1 所示。其主要工艺过程是:

①配料工序。将来自硝酸铵车间的半成品硝酸铵溶液加入溶解槽中后,再加入氯化钾与少量助剂溶解,溶解槽中的溶液经过滤器除去机械杂质后,流入混合贮槽中,并与来自铵母液槽中的母液充分混合均匀。

②硝酸钾结晶分离工序。将混合贮槽中溶液流入夹套冷却器中,溶液逐渐冷却降温,并结晶析出大量硝酸钾,在螺旋桨叶推动下,料液流入钾稠厚器中。将稠厚器中料液送离心机离心分离,即得农用硝酸钾产品。钾稠厚器中分离母液与离心机分离母液一并流入钾母液槽中。

③蒸发工序。将钾母液槽中母液打入 I 效蒸发器中蒸发一定水份后,再用泵送入 II 效蒸发器蒸发浓缩到一定浓度。钾母液槽中少部分母液打入钾母液贮槽中,并将钾母液贮槽中母液送入 II 效蒸发器中。

④氯化铵结晶分离工序。将 II 效蒸发器浓缩液



1—溶解槽;2—泵;3—过滤器;4—混合贮槽;5—夹套冷却器;6—钾稠厚器;7—双锥离心机;8—钾母液槽;9—1效蒸发器;10—II效蒸发器;11—钾母液贮槽;12—氯化铵结晶器;13—铵稠厚器;14—铵母液槽

图 1 复分解三步循环法生产 KNO₃ 流程图

流入铵结晶器中,经冷却结晶,析出大量氯化铵,再将结晶器中料液送铵稠厚器中,铵稠厚器中料液送离心机离心分离,即得农用氯化铵,铵稠厚器分离母液与离心机分离母液一并流入铵母液槽中。将铵母液槽中母液打入混合贮槽中,与来自溶解槽中溶液充分混合均匀。以下按上述顺序循环操作生产。

循环母液的配制是在投产时配制,它是将硝酸铵溶液、氯化钾以及助剂 N 按一定比例配制而成。助剂 N 是一种无机盐物质,通常呈白色微带黄色的结晶,熔点 306.8℃,无毒、易溶于水和液氨中,它在水中溶解度较大,所以本工艺中助剂 N 始终保留在母液中循环。但实际生产中,因产品硝酸钾氯化铵以及夹带的母液,不可避免地要夹走极少量的助剂 N,故生产中需在溶解槽中定期补充损耗的助剂 N,助剂 N 的主要作用:一是提高溶液中硝酸钾结晶率 20% 以上,实际上是提高产量,相应降低了生产成本;二是对减少产品中复盐或固溶体含量有好处^[3]。

2 产品质量与成本效益

所得农用硝酸钾经多次检测,其质量组成为 K₂O 为 43.01% ~ 45.68%, N 为 13.80% ~ 14.21%, Cl 为 0.3% ~ 2.15%, H₂O 为 1.98% ~ 3.45%, 平均含 K₂O 44.51%, N 13.97%, Cl 0.87%, H₂O 2.69%。农用硝酸钾经重结晶处理,可进一步生产工业硝酸钾。

所得农用氯化铵经多次检测,其质量组成是 N 23.5% ~ 25.21%, K₂O 2.84% ~ 5.23%, H₂O 0.91% ~ 2.98%, 平均含 N 24.43%, K₂O 3.64%, H₂O 1.72%。

以每生产 1 t 农用硝酸钾计算,吨硝酸钾消耗氯化钾(K₂O ≥ 60%)0.76 t,消耗 55% 的硝酸铵溶液 1.55 t,助剂 N 30 kg,水 5 t,蒸汽 1.6 t,电 55 kWh,50 kg 包装袋 31 只,副产农用氯化铵 0.55 t。冷却水可循环使用。

年产 1 万 t 农用硝酸钾车间,设备与厂房投资约 380 万元,由其成本与效益(详见表 1)可知,年产 1 万 t 农用硝酸钾车间,每年可实现收入 3 158 万元,创纯利润 921 万元,上交国家税金 356 万元。

表 1 1 万 t/a 硝酸钾车间成本与效益分析表 万元

项目	费用明细	金额	备注
销售收入	硝酸钾	2850	2850 元/t
	氯化铵	308	560 元/t
生产成本	硝酸铵溶液	486	来自硝酸铵生产工段
	氯化钾	988	1300 元/t
	助剂	72	2400 元/t
	水	5	1 元/t
	电	27.5	0.5 元/度
	蒸汽	104	65 元/t
	编织袋	37.2	1.2 元/只
	维修费	30	
	工资福利	30	按人均月 1000 元计
	管理费	20	
利税	业务与其他	15	
	折旧	38	按 10 年折旧
	贷款利息	28	按贷款 400 万元,年息 7% 计算
	营业税	126	
	所得税	230	
	纯利润	921.3	

3 结论

(1)复分解三步循环法生产硝酸钾工艺特别适合硝酸铵生产厂直接使用半成品硝酸铵溶液生产硝酸钾。与使用固体硝酸铵比较,可以省去原硝酸铵生产过程中必须的蒸发、离心、包装、搬运、溶解等工序,从而大幅度降低了生产成本。

(下转第 44 页)

化污水的深度净化方面,还与有关单位合作开展了一系列研究,取得了具有实用意义的成果,且已在工程上推广应用。

1 焦化污水的生物脱氮^[1,2]

焦化污水中总氮量包括了氨氮、有机氮、氰、硫氰化合物、硝态氮等。其中氨氮占总氮量的 60% 以上,它以游离及固定氮两种形式存在。

由于我国大多数焦化厂目前尚未设置污水脱氮装置,估计全国仅机械化炼焦厂一项每年排入水体的氨氮约 17 000 t,造成受纳水体的严重污染。

污水脱氮可供采用的方法有:化学法,如折点氯化法、催化湿式氧化法等;物理化学法,如吹脱、蒸吹法、离子交换法等;生物法,如硝化-反硝化法和生物塘法等。目前国内外已在生产上应用的焦化污水脱氮工艺主要是生物硝化-反硝化法。

加拿大早在 20 世纪 70 年代便开始了焦化污水生物脱氮技术的实验室试验,80 年代英国 BSC 公司首先投入生产应用。近年来,法国的 Lorfont、德国的 Kalsersstuhl 以及澳大利亚 New South Wales 焦化厂的生物脱氮装置相继投产。

目前生物脱氮常用工艺有 A/O、A²/O、及 A/O SBR(序批式处理)型工艺,在生产上常用的是 A/O 工艺。

在我国,80 年代开始实验室研究。鞍山焦化耐火材料设计研究总院与有关单位分别于 1989 年、1991 年完成了改进型 A/O 生物脱氮工艺的小试与工业性试验,取得了很好的效果。随即,鞍山焦化耐火材料设计研究总院设计的、总规模为 6 000 t/d 的宝钢焦化污水 A/O 生物脱氮生产装置先后于 1993

年、1994 年投入运行,各项参数均达到设计要求。

工业性试验及大型生产装置操作参数如表 1 所示。

表 1 工业性试验及大型生产装置处理结果

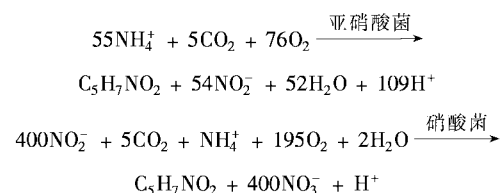
项 目	平均去除率/%			平均出水质量浓度/mg·L ⁻¹			
	BOD	COD _{Cr}	NH ₃ -N	酚	CN ⁻	SCN ⁻	S ²⁻
工业性试验	98	90	98.8	0.08	0.14	0.5	0.76
生产装置	98	88	98.1	0.05	0.21	未检出	—

1.1 改进型 A/O 工艺生物脱氮反应过程^[3]

改进型 A/O 工艺基于好氧硝化及缺氧反硝化过程,将 NH₃-N 最终以氮气形式从水中脱除,其主要反应如下:

(1) 亚硝化与硝化反应

反应式为:



上述反应包括了 NH₄⁺ 及 NO₂⁻ 的氧化过程以及亚硝酸菌和硝酸菌的合成反应。硝化反应是在有氧环境中,由自养型好氧微生物完成。这类菌利用无机碳(CO₂、HCO₃⁻)作碳源,从 NH₄⁺ 和 NO₂⁻ 的被氧化过程中摄取能量以合成细胞物质。亚硝酸、硝酸菌不仅不需要有机养料,而且过多的有机质往往会对它们起抑制作用。

(2) 反硝化反应

反硝化反应是在缺氧条件下,由异养微生物完成,如反硝化杆菌等利用硝酸盐和亚硝酸盐中氮作

(上接第 42 页)

(2)和国内目前采用的复分解四步循环法生产硝酸钾相比较,减少了一个加料步骤,使工艺控制更简单,有利于实现生产装置连续操作。

(3)反应溶液中加入助剂 N,使助剂 N 始终保留在母液中循环,该助剂 N 的加入,使溶液中硝酸钾结晶率提高了 20% 以上,同时,减少了产品中复盐与固溶体的含量,在一定程度上降低了能耗。

(4)完全封闭循环生产,无任何“三废”污染,是绿色环保工艺。该工艺原料利用率高,生产成本低,社会效益与经济效益显著。

(5)所得农用硝酸钾产品达到并超过国外农用

硝酸钾标准,副产品氯化铵 K₂O 和 N 含量达到 28% 以上,是一种农业上畅销的农肥。

(6)国内目前采用的复分解四步循环法生产硝酸钾,如果改用本方法生产,设备与流程基本不做改动,但综合生产成本有较大下降。

参考文献

- [1] 李天文等.相图分析在复分解法硝酸钾生产中的指导作用[J]. 泸天化科技,1999(3):177~181
- [2] 张昱等.农用硝酸钾与氯化铵联产新工艺[J].化肥工业,1998(5):25~27
- [3] 沈晃宏等.万吨级硝酸钾生产装置[J].海湖盐与化工,2000(5):20~23 ●