

И. А. Петропавловский, Б. А. Дмитриевский, Б. В. Левин,
И. А. Почиталкина

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Под общей редакцией И. А. Петропавловского

*Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением
по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки
18.00.00 Химические технологии в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению
подготовки «Химическая технология»*



Санкт-Петербург
2018

УДК 661.152
ББК 35.32
Т38

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф., научный консультант ПАО «НЦ Малотоннажная химия»

Е. Е. Гринберг

канд. техн. наук, проф., зав. каф. ЮКГУ им. М. Ауэзова

Г. М. Сейтмагзимова

Т38 **Петропавловский, И. А.**
Технология минеральных удобрений : учебное пособие / И. А. Петропавловский,
Б. А. Дмитриевский, Б. В. Левин, И. А. Почиталкина. — СПб. : Проспект Науки,
2018. — 312 с.

ISBN 978-5-906109-63-7

Представлены физико-химические основы, технологические принципы и основная аппаратура процессов получения минеральных удобрений. Описаны типовые процессы, комплексная переработка минерального сырья и ее экологические аспекты.

Предназначено для студентов вузов двух уровней подготовки (бакалавриата и магистратуры). Оно будет полезным для научных и инженерно-технических работников, занятых производством минеральных удобрений и неорганических веществ.

УДК 661.152
ББК 35.32

ISBN 978-5-906109-63-7

© Коллектив авторов, 2018
© ООО «Проспект Науки», 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ	7
1. Минеральные удобрения и их роль в сельскохозяйственном производстве	10
1.1. Общие сведения.	10
1.2. Роль удобрений в жизни растений	11
1.3. Классификация и ассортимент удобрений	14
1.4. Сырье для производства минеральных удобрений.	17
2. Физико-химические основы солевых технологий.	19
2.1. Диаграммы растворимости и их применение для анализа технологических процессов.	19
2.1.1. Физико-химический анализ водно-солевых систем	19
2.1.2. Методы построения диаграмм растворимости и способы решения задач с их использованием.	22
2.1.3. Растворы и их свойства	25
2.1.4. Однокомпонентные системы	27
2.1.5. Двухкомпонентные системы	28
Системы с безводными солями	29
Методы расчетов на диаграммах растворимости	30
Процессы выпаривания и охлаждения	32
Системы с кристаллогидратами солей	34
Давление пара в водно-солевых системах	37
2.1.6. Трехкомпонентные системы.	39
Системы с безводными солями	43
Системы с кристаллогидратами солей	45
Системы с двойными солями	47
Системы соль — кислота с одинаковым анионом.	50
Системы со смешанными кристаллами	51
Процессы высаливания и политермической кристаллизации	52
2.1.7. Четырехкомпонентные системы	54
Простая четырехкомпонентная система	54
Проекция диаграмм четырехкомпонентных систем	55
Изотермическое упаривание растворов.	57
Водные диаграммы и проекции	59
Четырехкомпонентная система взаимных солей	60
Обменное разложение солей	68
Совмещение водных и безводных проекций на единой координатной плоскости.	70
2.1.8. Многокомпонентные системы	75
2.2. Типовые процессы и операции в производстве минеральных удобрений	76
2.2.1. Растворение минералов	78
2.2.2. Кристаллизация солей в водных системах	82

49

2.2.3.	Разделение солей, обогащение природного сырья	86
	Флотация	89
	Гравитационная сепарация	90
	Другие методы разделения солей	91
2.2.4.	Термообработка	95
2.2.5.	Потребительские характеристики минеральных удобрений	100
	Слеживаемость минеральных удобрений и способы ее снижения	101
	Гранулирование минеральных удобрений	103
3.	Процессы производства минеральных удобрений	109
3.1.	Одинарные минеральные удобрения	109
3.1.1.	Азотные удобрения	109
3.1.1.1.	Нитрат аммония	109
	Физико-химические основы производства	111
	Анализ процесса по диаграмме системы $\text{HNO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$	111
	Производство аммиачной селитры	113
	Получение нитрата аммония из нитрата кальция	118
	Удобрения на основе нитрата аммония	119
3.1.1.2.	Сульфат аммония	120
	Получение сульфата аммония из аммиака коксового газа	120
	Анализ процесса по диаграмме системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$	121
	Производство сульфата аммония	122
	Получение сульфата аммония из гипса	125
	Получение сульфат аммония из растворов производства капролактама	126
3.1.1.3.	Карбамид	126
	Физико-химические основы производства	127
	Производство карбамида	129
3.1.1.4.	Другие азотные удобрения	135
3.1.1.5.	Жидкие азотные удобрения	135
	Аммиак водный, аммиакаты	136
3.1.2.	Калийные удобрения	138
3.1.2.1.	Калийное сырье	139
3.1.2.2.	Получение хлорида калия галургическим способом из сильвинита	142
	Физико-химические основы процесса	142
	Анализ процесса переработки сильвинита по диаграмме системы $\text{KCl--NaCl--H}_2\text{O}$	142
	Галургическое производство KCl	143
3.1.2.3.	Переработка карналлитовых руд	150
3.1.2.4.	Получение хлорида калия из рассолов	152
3.1.2.5.	Получение хлорида калия физическими методами	153
	Флотационная переработка сильвинитовых руд	153
	Другие физические методы	159
3.1.2.6.	Бесхлорные калийные удобрения	161

Галургическая переработка полиминеральных калийных руд.	162
Конверсионные способы получения сульфата калия	164
3.1.3. Фосфорные удобрения	167
3.1.3.1. Фосфатное сырье: виды, методы подготовки и переработки	170
Характеристика основных видов фосфатного сырья.	173
3.1.3.2. Методы переработки фосфатного сырья в фосфорные удобрения, требования к сырью.	177
3.1.3.3. Механические методы	181
Фосфоритная мука	181
3.1.3.4. Кислотные методы	185
Простой суперфосфат	186
Физико-химические основы получения суперфосфата.	186
Анализ процесса по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$	188
Механизм процессов при получении суперфосфата.	191
Производство простого суперфосфата	194
Экстракционная фосфорная кислота	198
Физико-химические основы получения ЭФК	199
Анализ процесса по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$	203
Производство ЭФК.	205
Концентрирование фосфорной кислоты.	211
Двойной суперфосфат	213
Физико-химические основы процесса	214
Анализ процесса по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$	215
Производство двойного суперфосфата	218
Кормовые фосфаты кальция	220
Дикальцийфосфат (преципитат)	221
Анализ процесса получения преципитата по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$	222
Производство преципитата	223
3.1.3.5. Термические методы	225
Термическая фосфорная кислота.	225
Физико-химические основы процесса	226
Производство ТФК.	228
Термические фосфаты	233
3.1.4. Микроудобрения.	236
Виды микроудобрений	237
3.2. Комплексные удобрения	240
3.2.1. Сложные удобрения	241
Фосфаты аммония	241
Физико-химические основы получения фосфатов аммония	242
Анализ процессов получения фосфатов аммония по диаграмме системы $\text{NH}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$	242

Производство аммофоса и диаммофоса	245
Поли- и метафосфаты аммония	252
Удобрения на основе фосфатов аммония	253
Сложные удобрения на основе азотнокислотной переработки природных фосфатов.	256
Физико-химические основы процесса	257
Способ с политермической кристаллизацией нитрата кальция.	259
Производство нитроаммофоски с вымораживанием нитрата кальция.	262
Азотно-сульфатные способы	264
Азотно-карбонатный способ	267
Азотно-фосфорнокислотный способ	270
Нитрат калия.	271
Конверсионный способ	272
Графический анализ процесса по диаграмме- системы $KCl-NaNO_3-H_2O$	272
Производство нитрата калия конверсионным способом	274
Азотнокислотный способ	275
Жидкие и суспендированные сложные удобрения.	277
3.2.2. Смешанные и сложносмешанные удобрения	280
4. Развитие, комплексное использование сырья и экологические аспекты производства минеральных удобрений	286
4.1. Состояние и пути развития производства минеральных удобрений.	286
4.2. Утилизация фосфогипса	289
4.2.1. Химическая мелиорация солонцовых почв	292
4.2.2. Термическая переработка фосфогипса на серную кислоту и известь	293
4.2.3. Использование в строительной индустрии	294
4.3. Улавливание и переработка фторсодержащих газов	295
4.3.1. Получение фторсиликатов из отходящих фторсодержащих газов.	296
Получение фторосиликата натрия.	297
4.3.2. Получение фторидных солей.	299
Фторид натрия.	299
Фторид кальция	300
Криолит и фторид алюминия	300
4.3.3. Аммиачный способ улавливания и переработки фтористых газов.	301
4.4. Извлечение редкоземельных элементов при переработке фосфатного сырья	303
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	307

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Изменения последних десятилетий в системе высшего образования в России, в частности, переход на двухуровневую подготовку бакалавр — магистр, вызвали настоятельную необходимость создания соответствующих, адаптированных к двум уровням новых учебных материалов, в первую очередь базовых учебников, которые, тем не менее, оставались бы соответствующими подготовке специалистов. Это важно и актуально и с другой стороны, связанной с развитием и совершенствованием производственных процессов в промышленности минеральных удобрений, расширением их ассортимента, вовлечением в производство новых источников и типов сырья, улучшением потребительских свойств производимых продуктов.

Инженерная подготовка специалистов в области технологии минеральных удобрений и солей традиционно использовала в качестве базового учебника издание под редакцией М. Е. Позина «Технология минеральных удобрений», последний выход в свет которого датируется 1983 годом. Основательный охват в этом учебнике рассматриваемых процессов, объем теоретического и прикладного материала в основном удовлетворительны для учебной программы пятилетней подготовки специалистов, хотя и нуждаются в обновлении. Исходя из современных и перспективных представлений, этот учебник в заметной мере избыточен для бакалаврского уровня, в то же время он не может вполне удовлетворять требованиям программы подготовки магистров, главным образом в части теоретических основ процессов, их анализа с использованием фазовых диаграмм соответствующих солевых систем. Естественно, этот учебник нуждается в переработке с целью адаптации к современной системе подготовки кадров высшего химико-технологического образования, а также для актуализации материала и внесения накопленных за последние десятилетия новых знаний. Эти обстоятельства побудили авторов, имеющих многолетний опыт педагогической, научной и практической работы в области технологии минеральных удобрений и солей, создать новый учебник, удовлетворяющий одновременно учебным программам двух уровней подготовки — бакалаврского и магистерского.

Для бакалаврского уровня материал книги содержит: характеристики и свойства изучаемых веществ, основные химические превращения при их получении, принципиальные технологические схемы процессов, характеристики основного нетипового оборудования. Получаемые знания достаточны для основательного ознакомления с технологическими процессами и проведения для них соответствующих материальных расчетов.

Для магистерского уровня даются углубленные научные основы солевых технологий с применением графоаналитических исследований технологических процессов на фазовых диаграммах соответствующих солевых систем. Рассматриваются важнейшие типы диаграмм, обосновываются способы их построения и использования для графического анализа и определения оптимальных режимов,

процессов, а также поиска путей их совершенствования. При освоении материала магистрант приобретает умение и опыт работы с диаграммами растворимости солевых систем, построения и поэтапного анализа полных технологических циклов процессов получения солевых продуктов, проведения сопровождающих балансовых расчетов материальных потоков.

В учебном пособии обобщены и целенаправленно селекционированы материалы основных литературных источников, приведенных в конце книги, где можно почерпнуть и дополнительные сведения, расширяющие познания и кругозор обучающихся.

В содержании настоящего издания в необходимом и достаточном объеме представлен раздел «Типовые процессы и операции в производстве минеральных удобрений», дополняя знания, полученные при изучении предшествующих курсов: «Физическая химия», «Процессы и аппараты химических технологий». К ним, в частности, относятся: измельчение и классификация рудных материалов; общие основы процессов растворения и выщелачивания, кристаллизации и разделения солей, в том числе в их специфическом проявлении в конкретных технологиях получения удобрений. В достаточной мере в учебнике представлены: подготовка минерального сырья к химической переработке — обжиг, гравитационная сепарация, флотация; свойства удобрительных солевых продуктов и способы их улучшения — гигроскопичность и слеживаемость солей, гранулирование, кондиционирование продуктов.

С учетом изменившихся требований потребителей к номенклатуре и формам удобрительных продуктов и возрастающим вниманием к их потребительским характеристикам в настоящем издании по сравнению с предшествующими не рассматриваются неперспективные и вышедшие из производства и потребления удобрения: некоторые нитраты (натрия, кальция), аммонийные соли (хлорид, карбонаты), цианамид кальция. В сокращенном, информационном виде представляются сведения по микроудобрениям, которые, как правило, применяются совместно с основными видами НРК удобрений. Эти сокращения актуализируют содержание и не наносят ущерба необходимому объему и качеству материала учебного пособия, а исключенные сведения при необходимости можно найти в рекомендуемой литературе.

Учебное пособие создано на основании анализа, переработки и адаптации к учебной программе предшествующих учебных изданий, накопленного к настоящему времени научного и промышленного опыта, в том числе научных публикаций специалистов профильных организаций: СХР, НИИУИФ, ГИАП, УНИХИМ, ВНИИГ, профильных кафедр вузов, а также ресурсов *Internet*.

Технологические рисунки наиболее важных распространенных процессов представлены в виде достаточно детализированных аппаратно-технологических схем, менее важные — в виде принципиальных или блок-схем.

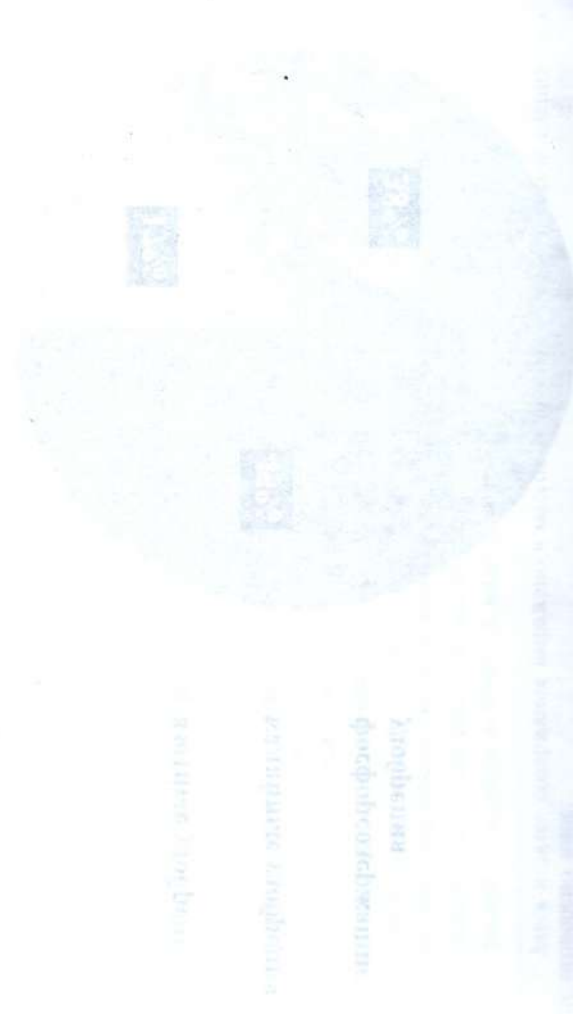
Материал книги написан: главы 1, 4 — И. А. Петропавловским и Б. В. Левиным, параграфы 2.1, 3.1.3, 3.1.4, 3.2 и графические рисунки — И. А. Петропавловским, параграфы 2.2, 3.1.1, 3.1.2 — Б. А. Дмитриевским, рисунки технологических схем и аппаратов — И. А. Почиталкиной. Общая редакция всех разделов — И. А. Петропавловского. Книжка оформлена в издательстве ИИХИМ

Авторы признательны Е. Е. Гринбергу, Г. М. Сейтмагзимовой, а также работникам АО «НИУИФ» к. т. н. А. М. Норову и к. т. н. В. В. Соколову за внимательное ознакомление с рукописью, сделанные замечания и ценные рекомендации, а также благодарны Д. И. Петропавловской за большую помощь в оформлении графической части книги.

Работа по совершенствованию данного учебного пособия будет продолжаться, а все пожелания по его корректировке и улучшению будут приняты с благодарностью.

РИСУНОК ЧИСТАЯ 11

Текст, который находится в этой области, является основным содержанием документа. Он содержит подробные сведения, необходимые для понимания и использования информации, представленной на рисунке. В данном случае речь идет о чистом рисунке, который должен быть выполнен в соответствии с требованиями, указанными в тексте. Важно отметить, что рисунок должен быть выполнен в масштабе, соответствующем размеру оригинала, и должен быть выполнен с использованием черной линии на белом фоне. Кроме того, рисунок должен быть выполнен с соблюдением всех требований, указанных в тексте, и должен быть выполнен в соответствии с требованиями, указанными в тексте. Важно отметить, что рисунок должен быть выполнен в масштабе, соответствующем размеру оригинала, и должен быть выполнен с использованием черной линии на белом фоне. Кроме того, рисунок должен быть выполнен с соблюдением всех требований, указанных в тексте, и должен быть выполнен в соответствии с требованиями, указанными в тексте.

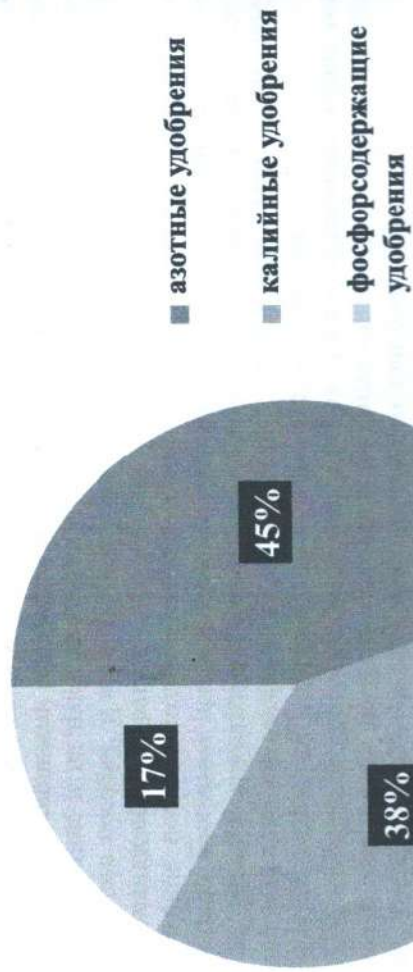


1. МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ РОЛЬ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Использование минеральных солей в жизнедеятельности человека известно с древних веков. Эволюция их использования идет от простого применения натуральных природных продуктов до создания физических и химических методов переработки природного сырья. Сегодня номенклатура минеральных солей, используемых в хозяйственной деятельности, насчитывает сотни наименований. Минеральные удобрения, представленные относительно ограниченным перечнем солей, в основном азот-, фосфор- и калийсодержащих, в то же время являются наиболее многоотраслевым видом солевой продукции, производимой химической промышленностью. По объемам производства они следуют непосредственно после металлургии и строительных материалов. Минеральные удобрения традиционно занимают лидирующие позиции в экспорте отечественной продукции химического комплекса (около 35 %). Общий объем валютной выручки от поставок минеральных удобрений на экспорт в 2014 году составил 8,91 млрд долларов США.

Следующая диаграмма дает представление об общей структуре производства минеральных удобрений в России.



Минеральные удобрения необходимо регулярно вносить в почву для поддержания ее плодородия и обеспечения устойчивых высоких урожаев сельскохозяйственных культур.

1.2. РОЛЬ УДОБРЕНИЙ В ЖИЗНИ РАСТЕНИЙ

Для сельскохозяйственного растениеводства используют только около 10 % поверхности Земли (около 1,5 млрд га), и при этом возможности увеличения посевных площадей в мире почти исчерпаны. Между тем население планеты непрерывно возрастает, темпы прироста составляют в среднем 1,4% в год. На настоящее время общая численность населения составляет 8,1 млрд, а к 2050 году по прогнозам достигнет 9 млрд человек, и для обеспечения его пищей необходимо значительное повышение урожайности в сельском хозяйстве. В то же время угрожающим негативным фактором выступает уменьшение удельных (на 1 человека) размеров пахотных земель. Это наблюдается практически на всех континентах как следствие ряда причин: рост населения; эрозия почв в Северной Америке; эрозия и закисление почв в Европе; сведение лесов и опустынивание в Азии и Латинской Америке, а также повсюду неумеренная трата и загрязнение природных вод.

Главным сельскохозяйственным продуктом, обеспечивающим продовольственные потребности человека, является зерно. Оно служит и основным ценным фуражом для отрасли скотоводства. При указанных негативных факторах обеспечить человечество продовольствием можно только за счет интенсификации сельскохозяйственного производства и, в частности, за счет его химизации, включая, прежде всего, применение минеральных удобрений. Наибольший эффект при этом достигается при сочетании минеральных удобрений с органическими — навозом, перегноем растительных отходов, озерным сапропелем, применением почвенных мелиорантов: раскислителей (известняк, доломит), гипса для снижения щелочности, а также методов научно обоснованной агротехники. Здесь следует также упомянуть важность применения химических средств защиты растений (ХСЗР) в строго научно обоснованных нормах.

В росте и развитии растений, формировании зеленой массы и плодов участвует большинство известных химических элементов (около 60). Основными из них, образующими 90 % массы сухого вещества растений, являются углерод, кислород и водород; 8–9 % составляют азот, фосфор, магний, сера, кальций, калий. На долю остальных элементов приходится всего 2–1 %, тем не менее, к ним относятся жизненно важные для нормального развития растений: бор, железо, медь, марганец, цинк, молибден, кобальт и др. Углерод, водород и кислород растение берет, как научно доказал еще в XIX веке Либих, из воздуха и воды, а остальные элементы — из почвенных растворов. Элементы, требующиеся растениям в мало значительных количествах, например, железо, почти всегда находятся в любой почве.

Элементы же, необходимые растениям в наибольшем количестве, — азот, фосфор, калий — вносят в почву в виде удобрений.

* Здесь и далее содержание выражено в массовых процентах, если в тексте специально не оговорено иное.

Азот входит в состав белков (16–18 % их массы), и является главной составной частью протоплазмы и ядра клетки. Он входит и в состав хлорофилла, с помощью которого растения ассимилируют углерод из находящегося в атмосфере диоксида углерода и солнечную энергию.

Соединения *фосфора* играют важную роль в дыхании и размножении растений. Они содержатся во многих жизненно важных веществах растительной ткани (ферментах, витаминах и др.). Наибольшее их количество находится в семенах в виде сложных белков — нуклеопротеидов (до 1,6 % в пересчете на P_2O_5), из которых построены хромосомы — носители наследственности. Питание фосфором увеличивает продуктивность растений, например, долю зерна в урожае зерновых культур, повышает засухоустойчивость, морозостойкость растений и содержание в них ценных веществ — крахмала в картофеле, сахаразы в сахарной свекле и т. п.

Калий участвует в регулировании жизненных процессов, происходящих в растении, улучшая водный режим, способствуя обмену веществ и образованию углеводов. Содержание калия (K_2O) в сухом веществе растения достигает 4–5 %, а в золе листьев — 30–60 %.

В природе происходит естественный круговорот некоторых питательных элементов, приводящий к их возврату в почву. Так, азот, находящийся в ткани растения в органической форме, при гниении растительных остатков частично восстанавливается до аммонийной формы, затем с помощью бактерий (азотобактер) окисляется в нитритную и нитратную формы и вновь усваивается растениями. Используется также и некоторое небольшое количество свободного азота из воздуха, ассимиляция которого происходит в результате деятельности развивающихся на корнях растений клубеньковых бактерий. Атмосферный азот фиксируется также при гроздовых разрядах — из азота и кислорода воздуха при очень высоких температурах образуются окислы азота, которые при взаимодействии с влагой превращаются в азотную кислоту. Последняя поступает вместе с дождями в почву, где она с основаниями образует нитраты.

Однако значительная часть элементов питания, усвоенных растениями на свое развитие, в почву не возвращается, а наоборот выносится с урожаем. Суше-ственная их часть вымывается из почвы дождевыми и почвенными водами или в результате взаимодействия с компонентами почвы оказывается в нерастворимой, т. е. непригодной форме для усвоения растениями — неусвояемой. Снижение содержания действующих, т. е. питательных веществ в почве необходимо компенсировать внесением удобрений, иначе она будет истощаться, что приведет к падению урожайности.

Экономическая эффективность применения минеральных удобрений доказывается многолетней практикой в растениеводстве. На долю минеральных удобрений в отечественном сельскохозяйственном производстве по различным почвенным зонам относят 30–70 % прибавки урожая. Подобные цифры характерны также для Франции, Германии, в США они достигают 50 %. Затраты удобрений и их окупаемость в натуральном выражении можно видеть в табл. 1. Окупаемость денежной единицы, затраченной на производство и применение удобрений, составляет 5–7 денежных единиц от прибавки урожая. Вот почему во всем мире наблюдается постоянный рост производства минеральных удобрений.

Культура	Средний расход удобрений (кг действующих веществ) на 1 т урожая			Прибавка урожая (т) на 1 т действующих веществ
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
Зерновые	72	102	60	4,3
Сахарная свекла	11	12	11	29,2
Кормовые корнеплоды	8	8	8	42,9
Картофель	13	13	12	26,6
Овощные	8	8	8	42,6
Подсолнечник	148	226	48	2,4
Силосные	10	9	8	37,2
Лен-долгунец	176	314	320	1,2
Плодовые и ягодники	27	23	21	14,1

Вторую половину XX века стали называть «эрой химизации» благодаря широкому применению минеральных удобрений и ХСЗР. Мировое потребление минеральных удобрений только за последние 40 лет (1951–1990 гг.) увеличилось в десять раз — с 14 до 140 млн тонн.

В России в 2014 году было произведено 19,6 млн т удобрений в пересчете на сумму 100 % питательных веществ (N+P₂O₅+K₂O), на 2018 год прогнозируется рост производства в среднем на 8,6 %. Внутреннее потребление минеральных удобрений оценивается в ~15 % от выпуска, в то же время Россия, являясь потенциально крупнейшим сельскохозяйственным производителем, значительно отстает от многих стран в нормах применения удобрений. Так, на настоящее время в США и Европе вносятся минеральных удобрений 130–150 кг/га, в Латинской Америке ~ 90 кг/га, а в России — около 40 кг/га. В ближайшие годы прогнозируется рост мирового спроса на минеральные удобрения за счет, главным образом, стран Латинской Америки и Азии и составит, по видам: азотные — 1,5 %, фосфорные — 2,2 %, калийные — 3,3 %.

На практике на 1 га посевной площади в почву в зависимости от ее качества и вида выращиваемых культур удобрений вносят в следующих пределах (кг/га): азотные (N) — 30–300 кг, фосфорные (P₂O₅) — 45–200, калийные (K₂O) — 40–250. Применение удобрений не только увеличивает урожай, но и способствует улучшению качества производимых продуктов: увеличивается содержание белка в зерне, крахмала в картофеле, сахара в свекле и винограде, повышается прочность волокон хлопка, льна; растения легче переносят стрессовые ситуации: морозы, переувлажнение от дождей и засуху.

Однако количество вносимых удобрений не должно превышать необходимой нормы, определяемой агрохимическими требованиями, что может оказывать отрицательный эффект на урожай и приносить экологический вред. Эти нормы

определяются с учетом аналитических характеристик почв, культивируемых растений, временных периодов культивации и др. Неусвоенные растениями удобрения с дождевыми и почвенными водами в виде растворов в различной мере вымываются в водоемы, которые зарастают водными растениями в результате эвтрофикации (переудобрения), особенно фосфорными солями. Бурно разрастаясь, водоросли поглощают питательные вещества и кислород, что приводит к гибели остальных водных обитателей, в том числе промысловых — рыбы и др.

Качество удобрений определяют, главным образом, содержанием в них действующих веществ в усвояемой (растворимой в почвенной жидкой фазе) форме: азотных — содержанием N, фосфорных — P_2O_5 , калийных — K_2O .

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ И АССОРТИМЕНТ УДОБРЕНИЙ

Классификация удобрений позволяет потребителю правильно ориентироваться в том, с какими веществами он имеет дело, и грамотно применять те или иные виды удобрений на практике. Удобрения принято различать по типу, составу, действию, свойствам и способам получения.

По типу удобрения разделяют на минеральные, органические, органоминеральные и бактериальные. *Минеральные* или *синтетические* удобрения — неорганические солевые продукты природного происхождения, а также синтетические, вырабатываемые на химических предприятиях, в основном минеральные соли, в то же время к ним относят и некоторые вещества органической природы, например, карбамид. *Органические* удобрения содержат питательные элементы, главным образом (но не исключительно) в виде органических соединений и являются обычно продуктами естественного происхождения (навоз, фекалии, перегной, торф, сапрпель, растительные остатки и т. п.). *Органоминеральные* удобрения — искусственные композиции органических и минеральных удобрений. При внесении минеральных и органических удобрений в почву растения извлекают корнями из почвенного раствора одни и те же ионы. *Бактериальные* удобрения содержат культуры микроорганизмов, способствующих накоплению в корнях растений и в почве усвояемых форм питательных элементов.

По составу с учетом видов питательных элементов удобрения разделяют на главные или *макроудобрения*: азотные, фосфорные, калийные и *микроудобрения*: магниевые, борные, медные и т. д. Основными формами азотных удобрений являются: аммиачная (аммиак), аммонийная (соли аммония — фосфаты, сульфат, хлорид и др.), нитратная (соли азотной кислоты — кальциевая, калиевая, натриевая селитры), аммонийно-нитратная (NH_4NO_3) и амидная (карбамид $CO(NH_2)_2$ и др.). Фосфорные удобрения являются солями фосфорных кислот, главным образом ортофосфорной. Калий в составе удобрений присутствует в виде хлорида, сульфата, реже — карбоната, фосфатов, нитрата.

По агрохимическому действию удобрения разделяют на *прямые*, являющиеся источником питательных элементов для растений, и *косвенные*, служащие для мобилизации находящихся в почве действующих веществ путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств (например, для нейтрализа-

ции кислотности почвы известкованием или для мелiorации гипсованием и др.). Прямые удобрения могут содержать один (*простые* или *однарные*, или *однокомпонентные*) или комбинации двух и более (*сложные* или *комплексные*) главных питательных элементов. К простым относятся, например, KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, хотя в некоторых количествах также потребляется растением. Сложные удобрения называют *двойными* (типа NP , PK или NK , например, KNO_3) и тройными (NPK , например, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в смеси с KCl); последние называют также *полными*. Удобрения, содержащие более 33% действующих веществ, называют *концентрационными*. Удобрения, в которых соотношение питательных элементов соответствует агро-техническим требованиям (для определенной культуры, почвы и т. д.), называют *уравновешенными*. Удобрения, все компоненты которых служат для питания растения, являются *безбалластными*. К ним относятся соли, катионы и анионы которых содержат питательные элементы, например, такие как KNO_3 , NH_4NO_3 и др. Многие *гофункциональные* называют минеральные удобрения, содержащие кроме главных питательных элементов также вещества, оказывающие специфическое воздействие на растения и почву, а именно: задерживающие или пролонгирующие действие удобрений, стимулирующие развитие растений, оказывающие на них антистрессовое воздействие, а также задерживающие влагу и улучшающие структуру почвы. По агрегатному состоянию удобрения делят на твердые: *порошкообразные* (частицы менее 1 мм) и *гранулированные* (для разных продуктов диаметр гранул колеблется в пределах 1—6 мм), жидкие (водные растворы и суспензии удобрительных солей), газообразные (CO_2 для теплиц).

Почвенный плодородный слой формировался из минеральных составляющих от выветривания горных пород, а также продуктов разложения останков растительных и животных организмов. При наличии влаги в почве протекают процессы ионного обмена и миграция элементов с постепенным изменением ее структуры и плодородия. Извлечение питательных элементов корнями растений из почвенного раствора также происходит в результате ионного обмена. При этом корни отдают ионы водорода и гидрокарбоната, образующиеся в результате диссоциации углекислоты, «выдыхаемой» растениями также через листовую аппарат. Концентрация ионов водорода в почвенном растворе в первую очередь определяется усвоение растениями удобрений, особенно это относится к тридцатипятилетнему периоду. Некоторые «кислые» почвы дают возможность растениям усваивать фосфор из практически нерастворимого в воде трикальцийфосфата, правда, медленно и из тонкодисперсных материалов — фосфоритной и костяной муки. Усвоение разных фосфорных соединений принято определять по их растворимости в искусственных модельных растворах, имитирующих кислотность почвенных растворов в порядке ее возрастания: в воде — *водная* растворимость, в аммиачном растворе цитрата аммония (реактив Петермана) — *цитратная* растворимость и в 2%-ном растворе лимонной кислоты — *лимонная* растворимость, характерная также для гуминовой и других слабых органических кислот, образующихся в почве. Для определения усвоения P_2O_5 применяют также 0,05%-ный раствор серной кислоты и Н-катиониты. Усвоимость фосфора корнями фосфатов, ис-

пользуемых в животноводстве, определяют по их растворимости в 0,4 %-ном растворе соляной кислоты. Почти все неорганические азотные удобрения растворимы в воде, так же как и применяемые в качестве удобрений соединения калия. По легкости усвоения калия растением различают три формы его соединений: 1) содержащие *водорастворимый* калий, 2) *обменный* калий, т. е. переходящий в почвенный раствор в результате ионно-обменных процессов, и 3) *необменный*, входящий в состав безводных силикатов, из которых извлекается очень медленно.

Наиболее эффективны и легко доступны для растений водорастворимые формы соединений питательных элементов, но они же легко вымываются водами, часто не выполняя полностью свою удобрительную функцию. Для задержания удобрений в почве и продления периода их действия применяют удобрения пролонгированного действия. Длительно сохраняющимися в почве фосфатами являются цитратно-, лимонно- и, особенно, труднорастворимые фосфорнокислые соли. Удержание в почве азота достигается, например, применением оксамида (диамид щавелевой кислоты $\text{H}_8\text{NCOCONH}_2$), медленно разлагающегося в почве с образованием NH_4^+ и NO_3^- ; производные пиридина $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$; мочевиноформальдегидные высокомолекулярные композиции — уреаформы, карбамидформы (диметилен-тримочевина, триметилентетрамочевина и другие) — продукты совместной конденсации карбамида (мочевины) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и формальдегида CH_2O . Они могут служить источником азота в почве в течение длительного времени. Для этой же цели пригодны цитратнорастворимые соли типа MeNH_4PO_4 , например, магнийаммонийфосфат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, задерживающие в почве также фосфор. Для сохранения азота в почве используют также ингибиторы (замедлители) нитрификации — физиологически активные вещества (амино- и хлорпроизводные метилпиридина и др.), подавляющие деятельность почвенных нитрифицирующих бактерий.

Значительное внимание уделяется созданию удобрений с регулируемой скоростью отдачи ими питательных элементов в почвенный раствор, что достигается при покрытии гранул удобрения пленками из высокомолекулярных соединений (капсулирование), обладающими ограниченной проницаемостью, а также применением гранулированных удобрений, полученных из порошков с добавками этих же соединений (например, полиакриламида) или полимеризующихся веществ.

Предложено использовать капсулированные удобрения с «двухслойными» гранулами, ядро которых сформировано из легко растворяющегося компонента и покрыто слоем другого медленно действующего удобрения, причем этот наружный защитный слой может иметь различную толщину и разную степень пористости (т. е. проницаемости ионов).

Понижение рН почвенного раствора, помимо положительного эффекта от увеличения усвоения труднорастворимых в воде соединений питательных элементов, имеет и отрицательную сторону: при значениях $\text{pH} < 5,5$ начинается угнетение и, в худшем случае, отмирание (сгорание) корневой системы растений. Внесение веществ, обладающих кислыми или щелочными свойствами, соответствующим образом влияет на реакцию почвенного раствора. Однако вследствие неодинакового использования растениями катионов и анионов растворенных солей изменение рН может произойти и при внесении в почву нейтральных солей. При

систематическом внесении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl почвенный раствор будет приобретать кислую реакцию: извлекаемые растением азотсодержащие катионы замещаются ионами H^+ , что приводит к прогрессивному накоплению в почве серной и соляной кислот. Использование натриевых солей, например NaNO_3 , по мере усвоения анионной части ведет к накоплению ионов OH^- и защелачиванию почвы, что не менее опасно для растений. Эти явления побудили ввести еще одну градацию удобрений по «физиологическим» свойствам, согласно которым удобрения разделяются на *физиологически кислые, щелочные и нейтральные*. Последние, например KNO_3 , практически не изменяют pH почвы.

Важное технологическое и потребительское значение имеют физические свойства минеральных удобрений: гигроскопичность, слеживаемость при транспортировке и хранении, сыпучесть, рассеиваемость, прочность гранул. Сведения по свойствам, методам их улучшения и контролю качества удобрений приводятся в соответствующем разделе учебника.

1.4. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Для получения минеральных удобрений используют разнообразное природное сырье, содержащее элементы, необходимые растениям как питательные.

В производстве азотных и азотсодержащих удобрений основным сырьем является атмосферный *азот*, выделяемый из сжиженного воздуха низкотемпературной ректификацией. Продукты и полупродукты для получения удобрений получают из азота по следующей общей схеме:



Водород для синтеза аммиака получают, в основном, конверсией природных углеводородов (метана), реже электролизом воды.

Фосфорсодержащие и калийсодержащие удобрения производят из *природных фосфорсодержащих минеральных руд*, запасы которых истощимы в отличие от азота.

Для химической переработки фосфатного сырья в производстве удобрений используются, главным образом, *минеральные кислоты* — серная, фосфорная и азотная, редко соляная.

Серную кислоту в основном используют для разложения фосфатного сырья (в производствах суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты, нитрофоски), частично для улавливания аммиака из отходящих газов производств сложных удобрений. Для производства минеральных удобрений в России расходуется около 86 % от общего потребления серной кислоты, при этом ее мировое производство составляет около 150 млн т моногидрата (т. е. 100 %-ной H_2SO_4), в том числе Китай ~80 и Россия около 11 млн т.

Для производства фосфорсодержащих удобрений зачастую используют серную кислоту, полученную на том же предприятии контактным (каталитическим) способом — техническую, содержащую не менее 92,5 % H_2SO_4 , так называемое «купоросное масло», а также привозные — регенерированную (не менее 91 % H_2SO_4)

и отработанную серную кислоту, содержащую не менее 75 % H_2SO_4 . Сырьем для производства серной кислоты является сера — побочная продукция процессов сероочистки газо- и нефтеперерабатывающих заводов. Основным источником сырья для российских производителей серной кислоты — газоконденсатные заводы Астраханской и Оренбургской областей. На сернокислотных установках может использоваться жидкая, комовая или гранулированная сера. В последнее время часть предприятий Российской Федерации перешли на использование жидкой серы, некоторые предприятия имеют возможность перерабатывать как жидкую, так и твердую серу. Серную кислоту перевозят в стальных железнодорожных цистернах вместимостью 60 т. Хранится серная кислота указанных выше сортов в стальных емкостях, располагаемых вне здания (в северных районах располагают в отапливаемом здании).

Азотную кислоту используют для получения нитратных форм удобрений, а также для разложения фосфатного сырья в производствах сложных удобрений (нитрофоски, нитрофоса, азофоски, азофоса) и для получения нитрата аммония в производстве нитроаммофосфатов. В производствах азотных минеральных удобрений в настоящее время используется азотная кислота преимущественно с концентрацией 55–60 % и с концентрацией 46–49 % в относительно небольших количествах на старых предприятиях. Для ее хранения и транспортирования используют сборники и цистерны из стали 12Х18Н10Т.

Аммиак используют для производства азотных и всех азотсодержащих сложных и сложносмешанных твердых удобрений, жидких комплексных удобрений, для аммонизации суперфосфатов, для производства некоторых фтористых солей. Три четверти производимого в России аммиака направляется на внутренний рынок и прежде всего для производства азотных удобрений. В 2005 году внутреннее потребление аммиака в России составило 9,3 млн т, или 75 % от объема его производства, в том числе израсходовано на производство азотных удобрений — 8,4 млн т. Как правило, аммиак производят на месте или привозят с заводов азотных удобрений. Жидкий аммиак перевозят в специальных железнодорожных цистернах и хранят в наземных стальных резервуарах, рассчитанных на давление до 1,6 МПа.

Отрасль производства минеральных удобрений развивается количественно и качественно. Основные производители удобрительных продуктов наращивают производственные мощности, совершенствуют технологические процессы. Наиболее интенсивно строятся новые предприятия в странах Азии и Южной Америки. В то же время меняется ассортимент продукции в основном в пользу комплексных удобрений. Так, уже практически не производится простой суперфосфат, а установки по получению двойного суперфосфата переводятся на выпуск фосфатов аммония и сложных удобрений на их основе.

Тем не менее, простой и двойной суперфосфаты в определенных условиях и для некоторых видов фосфатного сырья могут быть востребованными. Поэтому основам технологии этих продуктов в книге уделено соответствующее внимание.

В ряду односторонних азотных удобрений практически не производят целевым образом нитраты натрия и кальция, хлорид и карбонаты аммония, цианамид кальция. Краткие сведения об этих продуктах приведены в разделе «Азотные удобрения».

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЛЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

2.1. ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1.1. Физико-химический анализ водно-солевых систем

Физико-химический анализ как теоретическая основа процессов переработки минерального сырья в водно-солевых растворах имеет достаточно широкое распространение в практике научного поиска при разработке рациональных технологических решений. Понятие «физико-химический анализ» было предложено Н. С. Курнаковым, заложившим основы отечественной школы на основе обобщения накопленных в этой области знаний. Заслуги в ее развитии и, в частности, геометрического изображения и исследования равновесий в водно-солевых системах, а также их свойств, по праву принадлежат ряду российских ученых, опубликовавших в разное время труды, посвященные графическому построению и анализу многокомпонентных солевых систем, — Курнакову, Аносову, Кашкарову, Грушвицкому, Викторову, Ксензенко, Соколовскому и др., а также в определенной мере авторам настоящего учебника. Значительные работы по созданию принципов физико-химического анализа и его практического применения выполнены также известными зарубежными учеными — Гей-Люссаком, Вант-Гоффом, Левенгерцем; Мейергоффером, Розебомом, Шрейнемакерсом и др. Многие отечественные и иностранные исследователи внесли серьезный вклад в совершенствование методики графического анализа применительно к конкретным технологическим процессам.

Выявление изменений свойств химических равновесных систем и фазовых превращений в них в зависимости от условий, определяющих равновесие (температура, давление, концентрации компонентов системы), имеет очень важное значение в технологии минеральных солей и удобрений. Основным свойством равновесных систем является *растворимость* как функция состава и температуры. Давление не играет существенной роли для систем, сообщающихся газовой фазой с внешней средой и находящихся под соответствующим давлением собственного насыщенного водяного пара, при том что давление пара ее других (солевых) компонентов пренебрежимо мало. В этом случае диаграммы растворимости и плавкости называют *диаграммами состояния конденсированных систем*.

Курнаков определяет физико-химический анализ равновесных диаграмм как геометрический метод исследования химических и фазовых превращений, в основе которого лежат два принципа:

- *принцип непрерывности*, согласно которому непрерывное изменение параметров, определяющих состояние системы, вызывает непрерывное изменение свойств ее фаз, а также непрерывное изменение свойств всей системы в пределах, в которых не появляются новые и не исчезают старые фазы;
- *принцип соответствия*, согласно которому каждой фазе и комплексам фаз в равновесной системе соответствует определенный геометрический образ на фазовой диаграмме.

Любые физико-химические превращения, происходящие в системе, интерпретируются изменением положения и преобразованиями геометрических фигур — точек, линий, полей плоских диаграмм, точек, линий, поверхностей и объемов пространственных диаграмм. По положению этих фигур можно судить о числе, природе и границах существования фаз системы и о влиянии на них параметров, определяющих ее равновесие.

Фазовые диаграммы строят по экспериментальным данным, накопленным в справочниках по растворимости веществ, и поэтому они дают возможность ответить на вопрос, *что* происходит или может происходить в данной системе при изменении определяющих параметров (температуры, давления, концентраций). Однако они не дают представления о природе вещества и поэтому не отвечают на вопрос, *почему* это происходит.

Если в системе имеется жидкая фаза (растворитель, в большинстве случаев вода) при обычной, невысокой температуре, фазовую диаграмму называют *диаграммой растворимости*. В неорганической технологии особенно часто пользуются диаграммами растворимости при переработке водных растворов солей. Анализ фазовых превращений с помощью этих диаграмм позволяет установить и закономерности образования природных солевых залежей, а в некоторых случаях предвидеть не только их состав, но и условия залегания. Безводные диаграммы состояния, отражающие плавление твердых фаз или их кристаллизацию из расплавов, называют *диаграммами плавкости*. Они, в частности, характеризуют высокотемпературные процессы, идущие при термообработке (обжиге) твердых минералов и шихт. Между диаграммами растворимости и плавкости нет принципиальной разницы, так как и растворение и плавление являются подобными процессами — переходом вещества из твердого состояния в жидкое и обратно.

Чаще всего физико-химические диаграммы отражают равновесное состояние систем, но когда равновесие достигается медленно, пользуются диаграммами, построенными по кинетическим данным (изохроны, полихроны). Некоторые системы могут находиться в *метастабильном* состоянии, когда состав и свойства отдельных частей их отличаются от равновесных. При этом между собой метастабильные фазы находятся в состоянии истинного равновесия. Метастабильные состояния отличаются от *неустойчивых*, или *лабильных*, тем, что последние постепенно, в течение более или менее длительного времени, переходят в равновесные состояния без внешних воздействий. Система же, находящаяся в метастабильном состоянии, переходит в равновесное состояние только в результате таких воздействий. Например, кристаллизацию соли можно вызвать внесением затравки кристаллов в пересыщенный метастабильный раствор, воздействием на него механического трения твердых предметов, магнитного поля и др.

Согласно правилу фаз Гиббса, сумма числа фаз Φ и термодинамических степеней свободы S системы, находящейся в равновесии, больше числа независимых компонентов K , из которых состоит система, на число n — параметров, определяющих ее состояние: $\Phi + S = K + n$. Чаще всего состояние химической системы зависит только от температуры и давления ($n = 2$) и тогда число степеней свободы $S = K - \Phi + 2$.

Фазой называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по своим свойствам и не зависящим от их массы. Таким образом, кристаллический осадок соли является одной (твердой) фазой, равно как и раствор над ним — также одной (жидкой) фазой. В водных солевых системах могут присутствовать лишь одна жидкая (раствор) и одна газовая фаза (например, водяной пар или его смесь с воздухом). Твердых же фаз может быть несколько — лед, безводные соли, кристаллогидраты, двойные соли и др.

Составные части системы, называемые *независимыми компонентами*, — индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной системы, находящейся в равновесном состоянии. Содержание в системе каждого из таких компонентов не зависит от содержания других. По числу независимых компонентов система может быть одно-, двух-, трех-, четырехкомпонентной и т. д.

Однокомпонентной системой является вода (при невысоких температурах), двухкомпонентной (двойной) — вода и одна простая соль. Вода и две соли, имеющие общий ион (например, $KCl + NaCl + H_2O$), образуют трехкомпонентную (тройную) систему. Система из воды и трех солей, имеющих общий ион ($NaCl + KCl + MgCl_2 + H_2O$), является четырехкомпонентной (четверной). Вода и две соли, не имеющие общего иона, образуют также четырехкомпонентную систему, называемую *взаимной системой*. Она содержит так называемую взаимную пару солей, между которыми в равновесии может идти обменная реакция, например, $NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons KCl + NaNO_3$. Независимыми компонентами системы здесь будут вода и любые три соли, входящие в уравнение реакции, а четвертая соль является зависимой в соответствии с этим уравнением. Эта же система в отсутствие воды будет трехкомпонентной. Число независимых компонентов любой системы в общем случае равно разности между числом составляющих ее индивидуальных веществ и числом возможных реакций между ними. Так, в вышеназванной водной взаимной системе число веществ равно пяти (четыре соли и вода) и возможна одна реакция по приведенному уравнению, поэтому система является четырехкомпонентной.

Водные солевые системы обозначают разными способами, например, систему из солей с общим ионом так: $NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ или $Na^+, K^+, Mg^{2+} \parallel Cl^-, H_2O$, (обозначение H_2O можно не давать, если речь идет о водной системе), а взаимную систему одним из следующих способов: $NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons KCl + NaNO_3$ в H_2O , $NaCl - KNO_3 - H_2O$ или $KCl - NaNO_3 - H_2O$, или $Na^+, K^+ \parallel Cl^-, NO_3^- (H_2O)$.

Независимыми термодинамическими параметрами, определяющими состояние однокомпонентной системы, являются температура и давление. Для системы с двумя и более компонентами к независимым переменным относят также и концентрации компонентов. Эти независимые переменные в известных пре-

делах можно изменять произвольно, не вызывая изменения числа фаз системы и их качественного состава. Поэтому их называют *степенями свободы системы*, число которых называют *вариантностью* физико-химической системы. Система, у которой число степеней свободы равно нулю, является инвариантной, с двумя степенями свободы — ди- или бивариантной и т. п.

2.1.2. Методы построения диаграмм растворимости и способы решения задач с их использованием

Методы построения равновесных физико-химических диаграмм растворимости различаются главным образом способами выражения состава системы, а также применением различных координатных сеток. Диаграммы, применяемые для анализа технологических процессов и графических расчетов, должны обеспечивать достаточную точность вспомогательных построений, а также наглядность изображений и практические удобства их применения.

Ниже дана общая оценка наиболее широко используемых методов построения политермических и изотермических диаграмм с различным числом (до 4) компонентов. В основу оценки этих методов положены способы выражения составов системы, поскольку именно принятый способ выражения концентраций насыщенных растворов, определяет выбор типа диаграмм и соответственно способы и возможности вспомогательных графических построений, необходимых для анализа и расчетов технологических операций.

Наиболее распространены четыре способа выражения составов систем, соответственно этому и методы построения диаграмм растворимости могут быть представлены четырьмя типами (рис. 1).

Способ 1. Обозначение концентраций растворов в процентах или долях (массовых, мольных или атомных). В общем виде этот способ характеризуется тем, что сумма всех компонентов системы приравнивается постоянной величине K , равной 100 или 1 (грамм, молекул или атомов). Обозначим через A, B, C, MX, NY, MY, NX — содержание компонентов, не являющихся растворителями (назовем их условно «солевыми» компонентами), и через W — содержание воды (или другого растворителя) в системе. Тогда для двухкомпонентных систем $A + W = K$, трехкомпонентных систем $A + B + W = K$, четырехкомпонентных простых $A + B + C + W = K$ и для четырехкомпонентных взаимных систем с растворителем $MX + NY + W = MY + NX + W = K$.

С выражением состава системы по первому способу координаты точек концентраций всех компонентов принимают конечные значения (см. рис. 1, способ 1). Следовательно, диаграммы первого типа лежат в конечной части прямой, плоскости или пространства (трехмерного или многомерного), что обуславливает возможность непосредственных вспомогательных построений для графического анализа и расчетов процессов разделения фаз, выпаривания, смешения, высаливания, растворения и других по правилам рычага и соединительной прямой. На таких диаграммах (и их проекциях) отрезки линий кристаллизации и упаривания, а также соединительных линий и вспомогательных прямых, плоскостей и объемов имеют конечное значение.




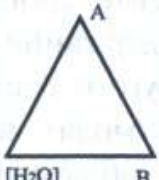
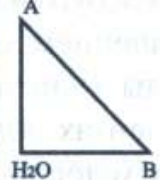
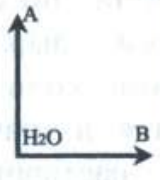
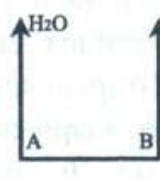
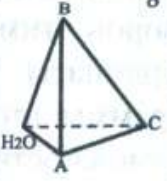
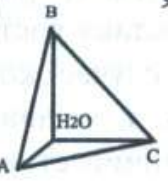
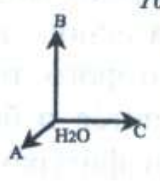
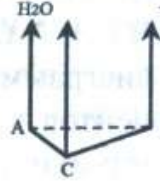
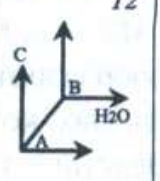
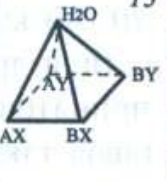
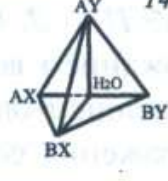
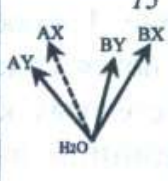
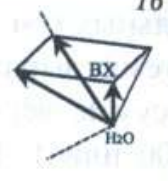
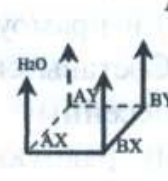
Компонентность систем	Способы выражения состава диаграмм						
	I		II		III	IV	
	Проценты или доли (массовые, молярные, атомные)		Количество солей, отнесенное к постоянному количеству растворителя (воды)		Количество растворителя (воды), отнесенное к постоянному количеству всех солей	Количество двух компонентов, отнесенное к постоянному количеству всех компонентов	
	Косоугольные координаты	Прямоугольные координаты	Косоугольные координаты	Прямоугольные координаты			
Двойные		1  $[A] + [H_2O] = K$		2  $[H_2O] = K$		3  $[A] = K$	
Тройные	4  $[A] + [B] + [H_2O] = K$	5  $[A] + [B] + [H_2O] = K$		6  $[H_2O] = K$		7  $[A] + [B] = K$	
Четверные простые	8  $[A] + [B] + [C] + [H_2O] = K$	9  $[A] + [B] + [C] + [H_2O] = K$		10  $[H_2O] = K$		11  $[A] + [B] + [C] = K$	12  $[A] + [B] = K$
Четверные взаимные	13  $[A] + [B] + [X] + [Y] = K$	14  $[A] + [B] + [X] + [Y] = K$	15  $[H_2O] = K$ $[A] + [B] = [X] + [Y]$	16  $[H_2O] = K$ $[A] + [B] = [X] + [Y]$	17  $[A] + [B] = K$ $[X] + [Y] = K$		

Рис. 1. Классификация методов изображения диаграмм растворимости солевых систем:

1, 2, 3 — линейное изображение составов двухкомпонентных систем; 4 — равнобедренный треугольник по Гиббсу–Розебому; 5 — прямоугольный треугольник по Розебому; 6 — прямоугольник по Шрейнемакерсу; 7 — прямоугольник по Алькемаде–Федорову; 8 — правильный тетраэдр по Розебому–Федорову; 9 — неправильный прямоугольный тетраэдр по Шрейнемакерсу; 10 — трехгранная призма по Шрейнемакерсу; 11 — трехгранная призма по Енеке–Буке; 12 — прямой двухгранный угол по Федорову; 13 — правильная четырехгранная пирамида по Левенгерцу–Розебому; 14 — два смежных неправильных тетраэдра по Соколовскому; 15 — открытая правильная четырехгранная пирамида по Левенгерцу–Вант-Гоффу; 16 — косоугольная пирамида по Микулину; 17 — открытая четырехгранная призма по Енеке–Ле Шателье

Полиэтермические диаграммы растворимости двухкомпонентных систем (соль-вода) изображают с помощью двух взаимно перпендикулярных координатных осей. При этом на вертикальной оси откладывают температуру, а на горизонтальной — концентрацию раствора в процентах. Обе оси в этом случае имеют конечное значение (см. рис. 1, способ I). Весьма редко встречаются варианты: постоянное количество одного компонента — неограниченное количество второго компонента (рис. 1, способы 2, 3).

В зависимости от применяемой координатной сетки изотермические диаграммы первого типа для трех- и четырехкомпонентных систем могут быть построены в косоугольных (см. рис. 1, способ I—4, 8, 13), и прямоугольных (см. рис. 1, способ I—1, 5, 9, 14) координатах, что принципиально равноценно. Однако применение прямоугольных координат для построения диаграмм растворимости первого типа обладает значительными практическими преимуществами при построениях, измерениях отрезков и расчетах по сравнению с косоугольными координатами.

Способ II. Составы системы выражаются отношением содержания «солевых» компонентов к определенному количеству (K) воды (или другого растворителя). Чаще всего они выражаются в граммах, эквивалентах или молях на 100 или на 1000 г или молей воды (растворителя) K. Это условие в общем виде может быть выражено так: для двух-, трех- и простых четырехкомпонентных систем $W = K$, для взаимных четырехкомпонентных систем (с растворителем) $W = K$ и $MX + NY = MY + NX$. На основе выражения состава растворов этим способом изображаются диаграммы второго типа. В этом случае координаты точек всех солевых компонентов удаляются в бесконечность, т. е. диаграммы второго типа представлены незамкнутыми фигурами, что ограничивает возможности графических расчетов с применением правил соединительной прямой и рычага.

Диаграммы второго типа также могут быть построены в косоугольных (см. рис. 1, способ II — 15) и прямоугольных (см. рис. 1, способ II — 2, 6, 10, 16) координатах.

Способ III. Составы системы выражаются содержанием воды (или другого растворителя), отнесенным к сумме всех солевых компонентов, принятой за постоянную величину, равную 100 или 1. Единицы выражения составов такие же, как в способе II. При построении диаграмм растворимости третьего типа координаты точек состава всех солевых компонентов имеют конечное значение, а координата точки состава воды (или другого растворителя) удалена в бесконечность (см. рис. 1, способы III — 3, 7, 11, 17). Следовательно, диаграммы третьего типа также представлены незамкнутыми фигурами, тем не менее они представляют больше возможностей для графических расчетов кристаллизации, чем диаграммы второго типа. Это объясняется тем, что в данном случае линии кристаллизации имеют конечное значение, что позволяет графически (по правилу рычага) рассчитать массы твердых фаз, выделяющихся при полиэтермической и изотермической кристаллизации. Только линии упаривания начинаются в бесконечности, поэтому прямой графический расчет испарения воды невозможен.

Способ IV. Предложен для построения диаграмм растворимости только простых четырехкомпонентных систем. В этом способе суммарное содержание пары каких-либо солевых компонентов принимается за постоянную величину, а двух других компонентов (из которых один — растворитель) — по отношению к этой

величине. Построенная этим способом диаграмма отличается тем, что только два компонента системы имеют конечное значение, координаты остальных двух компонентов (из которых один — вода) удалены в бесконечность (см. рис. 1, способ IV — 12). Из этого следует, что описанная диаграмма не может иметь практического применения для графических расчетов, так как ее возможности еще более ограничены, чем в случае диаграммы второго и третьего типов.

Сопоставляя четыре описанных типа диаграмм с точки зрения их применения в технологической практике, следует отдать предпочтение диаграммам, построенным по первому типу в прямоугольных координатах у водного угла (*W*) как для двух- и трехкомпонентных систем, так и для простых и взаимных четырехкомпонентных систем с растворителем, не содержащих инконгруэнтных точек.

2.1.3. Растворы и их свойства

Переработка минерального сырья на солевые продукты осуществляется преимущественно в водных растворах с применением процессов водного, кислотного и др. растворения минералов с последующей кристаллизацией солей из растворов. Вода благодаря высокой растворяющей способности в отношении многих веществ и другим уникальным свойствам занимает особое место среди химических соединений. *Строение (структура) и свойства* водных растворов солей существенно отличаются от растворов в других растворителях, поэтому значительное внимание уделяется строению молекулы воды и ее свойствам в жидком и твердом состоянии. Молекулу воды изображают равнобедренным треугольником, в вершине которого находится атом кислорода, а в основании — атомы водорода. Образование водородной связи между атомом кислорода одной молекулы и атомом водорода другой молекулы определяет свойства воды в жидком и твердом ее состоянии.

Раствор, образуемый растворяемым веществом и растворителем, отличается от составных частей структурой и свойствами. Взаимодействие фаз при растворении называют *сольватацией*, для водных растворов — *гидратацией*. Гидратацию, сопровождающуюся значительным энергетическим эффектом и перестройкой внешних электронных оболочек атомов и ионов, принято рассматривать как химический процесс, приводящий к образованию в той или иной степени стойких химических соединений — *гидратов*.

Гидратация электролитов в растворе является необходимым условием диссоциации их на ионы — она обуславливает устойчивость ионов и препятствует их ассоциации. Энергия, выделяющаяся при взаимодействии ионов с водой, в значительной степени компенсирует энергию, затрачиваемую на диссоциацию.

В зависимости от степени диссоциации электролитов на ионы, они делятся на сильные (полностью диссоциированные) и слабые (частично диссоциированные). В растворах слабых электролитов, наряду с ионами, присутствуют недиссоциированные молекулы с ковалентной связью. Большинство растворимых в воде солей, в том числе получаемых в качестве продуктов из природного минерального сырья (хлориды, нитраты, некоторые сульфаты и фосфаты), относятся к сильным электролитам. Примерами слабых электролитов могут служить угольная и борная кислоты, фосфорная кислота по третьей степени диссоциации.

Поведение многих солей, главным образом, содержащих многозарядные ионы (например, сульфата магния), в концентрированных растворах может быть объяснено возможной ассоциацией ионов и образованием ионных пар. Ионная пара отличается от недиссоциированной молекулы тем, что составляющие ее ионы вместе со своими гидратными оболочками удерживаются сравнительно слабыми силами электростатического притяжения, а не ковалентной связью.

В водных растворах солей различают первичную, или ближнюю, гидратацию, т. е. образование вокруг иона слоя сравнительно прочно удерживаемых молекул воды (образующийся агрегат ведет себя как отдельная частица), и вторичную, или дальнюю, гидратацию — образование второго слоя молекул воды, в пределах которого присутствие иона еще оказывает влияние на структуру воды. Вне этого слоя существуют участки с ненарушенной структурой воды.

Ионы, гидратирующиеся быстро и устойчиво, упорядочивают структуру воды, тогда как слабо гидратированные способствуют ее разрушению. К ионам первого типа относятся малые однозарядные (Li^+ , Na^+), а также многозарядные катионы (например, Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.), малые анионы (OH^- , F^-) и анионы, обладающие тетраэдрической симметрией (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), аналогичной симметрии молекул воды. Разрушают структуру воды крупные однозарядные катионы (например, K^+), а также большинство анионов (галогены с одним отрицательным зарядом, NO_3^- и др.).

Ближняя гидратация влияет, прежде всего, на кинетические параметры раствора, связанные с движением ионов растворенного вещества и самих молекул воды: диффузия, тепло- и электропроводность. Плотность, вязкость, сжимаемость, а также тепловой эффект гидратации зависят и от ближней и от дальней гидратации.

Свойства растворов солей играют важную роль в технологических процессах. К важнейшим свойствам, которые необходимо учитывать при проведении тех или иных технологических операций относятся термодинамические характеристики: тепловые эффекты растворения, кристаллизации, химических превращений; теплостойкость и вязкость растворов и суспензий; давление пара над водными системами.

Теоретическому анализу и методам расчетов этих характеристик, в том числе для систем с химическими взаимодействиями между солями, посвящено много работ, предложены в разной степени надежные расчетные зависимости и номограммы. Количественные данные по термодинамическим свойствам систем используются для балансовых тепловых и материальных расчетов в технологических процессах.

Большинство теоретических представлений и аналитических выражений для расчетов справедливо в отношении разбавленных, чаще всего бесконечно разведенных растворов. Для концентрированных, зачастую, многокомпонентных растворов и их суспензий с твердой (твердыми) фазой, имеющих место в производственных условиях переработки минерального сырья, пользуются обобщенными или частными (для конкретных систем) эмпирическими зависимостями или результатами прямых измерений свойств конкретных систем. В общем случае указанные характеристики при условии постоянства давления являются функци-

ями температуры, природы солей, их концентраций в растворе, наличия в нем твердых фаз. Такие данные находят в специальных публикациях, монографиях и справочниках или определяют экспериментально.

2.1.4. Однокомпонентные системы

Примером однокомпонентной системы может служить не только любое простое вещество, но и химическое соединение, обладающее строго определенным составом во всех агрегатных состояниях. Иначе говоря, важно, чтобы систему составлял определенный химический индивидуум.

Вода в своих трех агрегатных состояниях — пар, жидкость, лед — представляет собой однокомпонентную систему. На рис. 2 схематически изображена диаграмма состояния воды в области невысоких давлений. Кривые OQ , OM и ON делят диаграмму состояния, изображенную в координатах $P - t$, на три поля, представляющих собой совокупность точек, соответствующих определенному агрегатному состоянию: поле S представляет твердое кристаллическое, поле L — жидкое, а поле G — газообразное состояние. Все точки этих полей отвечают однофазному состоянию системы, которая в этих случаях, согласно правилу фаз ($C = K - F + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$), обладает двумя степенями свободы.

Это означает, что одновременное изменение давления и температуры в пределах данного поля не вызывает нарушения фазового равновесия.

Любая точка граничной линии ON между полями L и G соответствует состоянию равновесия между жидкостью и паром: $L \rightleftharpoons G$, для которого, по правилу фаз ($C = K - F + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$), система обладает одной степенью свободы. Это означает, что, не нарушая фазового равновесия, на линии ON , произвольно можно менять только один параметр. Для того чтобы произвольное повышение температуры не вызвало исчезновения жидкости, необходимо на определенную величину повысить давление. Если же произвольно понизить давление, под которым находится система, то для сохранения фазового равновесия необходимо понизить и температуру. Таким образом, линия ON одновременно выражает зависимость давления насыщенного пара (упругости пара) от температуры. Кроме того, линию ON можно трактовать как зависимость температуры кипения от внешнего давления, в связи с чем эта линия получила название *кривой кипения (испарения)*. В точке N кривая кипения обрывается, так как при температурах выше 374°C

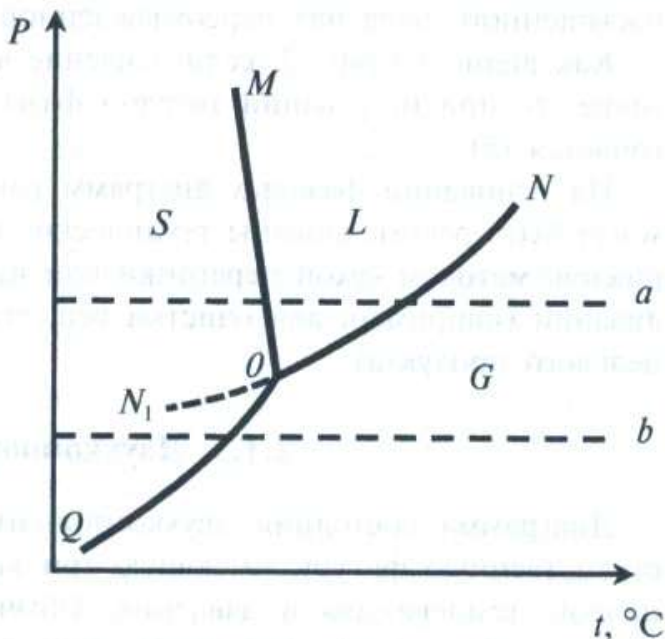


Рис. 2. Диаграмма состояния воды (однокомпонентная система)

никакое давление не может перевести пар в жидкость. Эта точка получила название *критической* точки кипения, а ее параметры (для воды $t = 374\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 19,75 \cdot 10^3$ кПа) — *критических* параметров.

Линия OM представляет собой совокупность точек, соответствующих двухфазному равновесию между твердым и жидким состояниями: $L \rightleftharpoons S$. Как и всякое другое двухфазное равновесие в однокомпонентной системе, равновесие $L \rightleftharpoons S$ обладает одной степенью свободы, что соответствует одному произвольно меняемому параметру. Линию OM называют *кривой плавления*, так как она изображает зависимость температуры плавления от внешнего давления.

Линия OQ является *кривой возгонки* или *кривой сублимации*. Точки этой линии соответствуют состоянию равновесия между твердой и газообразной фазой: $S \rightleftharpoons G$. Это равновесие также обладает только одной степенью свободы, что позволяет независимо изменять только один из параметров — P или t . Линия OQ характеризует также зависимость давления пара над твердой фазой от температуры. Вместе с тем она показывает влияние внешнего давления на температуру возгонки и в случае воды располагается в области очень малых давлений, но, как можно заключить из наклона кривой, температура возгонки очень чувствительна к величине внешнего давления.

Линии ON , OM и OQ имеют общую тройную точку O , которая соответствует состоянию системы, в котором пар, жидкость и твердая фаза находятся в равновесии. По правилу фаз число степеней свободы такой системы равно нулю, так как $C = K - F + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. Это означает, что сосуществование трех фаз может иметь место только при определенных и строго постоянных значениях параметров. Для воды такими параметрами являются $t = 0,0075\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 4,579$ мм рт. ст. (607,95 Па).

Линия ON_1 представляет собой продолжение кривой кипения. Физический смысл линии ON_1 заключается в том, что она изображает зависимость давления насыщенного пара над переохлажденной жидкостью.

Как видно на рис. 2, если давление в системе больше давления в ее тройной точке, то при нагревании твердой фазы она плавится (*a*), если меньше — возгоняется (*b*).

На основании фазовых диаграмм равновесия в однокомпонентных системах могут быть рекомендованы технические приемы переработки тех или иных материалов: методом сухой перегонки или путем плавления и последующей кристаллизации (например, для очистки веществ от механических примесей или сушки целевого продукта).

2.1.5. Двухкомпонентные системы

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы представляет собой пространственную фигуру, имеющую три координатные оси: концентраций компонентов, температуры и давления. Обычно пользуются более простой, плоской диаграммой, являющейся изобарным сечением пространственной фигуры (например, при атмосферном давлении, 0,1 МПа) и для водных систем, чаще всего ортогональной проекцией поверхности собственного давления водяного пара на

координатную плоскость с диаграммой «концентрация—температура»; в последнем случае диаграмма называется *ортобарной*. На таких диаграммах давление пара не отображается. Для рассмотрения влияния давления необходимо пользоваться трехкоординатной пространственной моделью или построить плоскую диаграмму в координатах «концентрация—давление»; в последнем случае останется без рассмотрения влияние температуры.

Системы с безводными солями

На рис. 3 изображена изобарная диаграмма растворимости в воде соли, кристаллизующейся в безводной форме без учета давления водяного пара. Часто ее называют *политермической диаграммой растворимости* или просто *политермой*, так как она отражает зависимость растворимости от температуры.

Любую точку, изображающую на диаграмме параметры данной системы или фазы, называют *изобразительной* или *фигуративной точкой состава (фмс)*. Точка W_2 отвечает температуре плавления льда, равно как кристаллизации (замерзанию) чистой воды; точка B_4 соответствует температуре плавления (кристаллизации) чистой соли. Прибавление соли к воде и воды к соли понижает соответствующие температуры растворения или кристаллизации от точек W_2 и B_4 к точке H на кривых равновесия раствор—лед (линия HW_2) и раствор—соль (линия HB_4). Например, вымерзание льда из раствора соли, имеющего концентрацию a , будет происходить при температуре t_1 , более низкой, чем температура замерзания льда из чистой воды.

Линия HW_2 является множеством *фмс* растворов, насыщенных льдом, ее называют *кривой плавления льда*, а линия HB_4 — растворов, насыщенных солью или *кривой растворимости соли*. Точку H пересечения этих линий, соответствующую насыщению раствора двумя компонентами, называют *эвтектической*. Температуру W_1 и состав точки K , соответствующие эвтектическому равновесию, называют *эвтектической температурой* и *эвтектическим составом*. При температуре W_1 из раствора кристаллизуется *эвтектическая смесь* компонентов, и система полностью затвердевает; ниже этой температуры существуют только твердые фазы, а жидкая фаза существовать не может.

Область выше W_2HB_4 — область ненасыщенных растворов соли. Площадь HB_4B_1 — область, в которой насыщенный раствор соли находится в равновесии

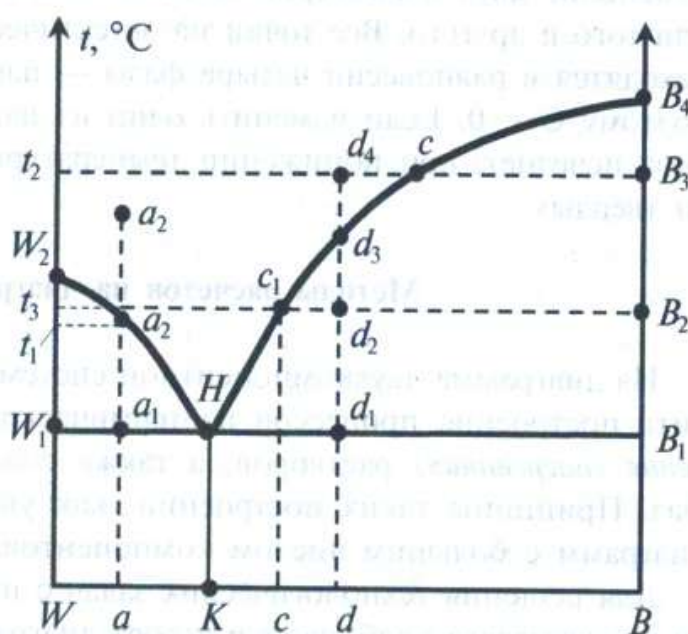


Рис. 3. Двухкомпонентная система с безводной солью

с солью в твердой фазе. Эту область называют *полем кристаллизации* данной соли. Аналогично область HW_1W_2 — *поле кристаллизации льда*. В области WW_1B_1B существует смесь двух твердых фаз — льда и соли. Кроме жидких и твердых фаз в системе присутствует и паровая (газовая) фаза, находящаяся в равновесии с остальными. Так как число компонентов равно двум, то в области выше W_2HB_4 , где система состоит из двух фаз (ненасыщенный раствор соли и пар), она — дивариантна ($C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$). В областях HB_4B_1 и HW_1W_2 системы, состоящие из трех фаз (пар, насыщенный раствор и по одной твердой фазе), моновариантны. Также моновариантна система и в области WW_1B_1B (здесь тоже три фазы — две твердые и пар).

Во всех случаях, когда система моновариантна, произвольно может быть изменен лишь один параметр — или температура, или концентрация, или давление пара. При этом не изменится число фаз и их качественный состав. Произвольное изменение двух параметров вызовет изменение или качества фаз, или их числа, или того и другого. Все точки на эвтектической прямой W_1B_1 инвариантны, Здесь находятся в равновесии четыре фазы — пар, раствор и две твердые (лед и соль), поэтому $C = 0$. Если изменить один из параметров, например температуру, одна фаза исчезнет: при понижении температуры — жидкая, при повышении — одна из твердых.

Методы расчетов на диаграммах растворимости

На диаграмме двухкомпонентной системы достаточно наглядно можно проследить построение процессов изотермического *упаривания (растворения)* и *охлаждения (нагревания)* растворов, а также соответствующие им изменения составов фаз. Принципы таких построений, как увидим далее, будут справедливы и для диаграмм с большим числом компонентов.

Для решения технологических задач с использованием диаграмм растворимости прежде всего подбирают и строят диаграмму интересующей системы по имеющимся в справочной литературе табличным данным. Чем полнее сведения о составе фигуративных точек составов насыщенных растворов системы, тем точнее может быть изображена диаграмма растворимости и, соответственно, с большей точностью выполнены графические расчеты.

Масштаб, принятый для построения диаграммы, должен обеспечить точность построения вспомогательных линий на основе правил соединительной прямой и рычага (рассмотрены ниже) для определения состава и массы двух любых составных частей, образующих тот или иной комплекс системы. Если диаграмму системы изображают в прямоугольных координатах, то при малой растворимости одного или нескольких компонентов можно применять различные масштабы значений концентраций на разных координатных осях — катетах треугольника. В некоторых случаях, при большом масштабе рисунка или одной из его осей, можно изобразить лишь нужный для расчета участок диаграммы.

Для двухкомпонентной системы параметрами фигуративных точек являются концентрации и температура (политермические диаграммы), а линиями, характеризующими процесс, могут быть изотермическая горизонталь при упаривании

(растворении) или вертикаль при охлаждении (нагревании) системы. Для многокомпонентных систем чаще всего используют изотермические диаграммы (проекции), и параметром фигуративных точек системы служит состав. В этом случае изменение состояния комплекса системы при испарении воды происходит по линии упаривания, исходящей из точки состава воды, а при кристаллизации солей — по линии кристаллизации, исходящей из точки состава кристаллизующейся соли.

Расчеты процессов проводят аналитически: методом материального баланса (универсальный и наиболее точный метод, но относительно длительный и трудоемкий) или методом неизменного компонента. Однако чаще всего используют быстрый и достаточно точный графический метод решения задач по правилам соединительной прямой и рычага.

В основе метода материального баланса лежит принцип, согласно которому масса комплекса системы в целом в начале и конце проводимого процесса одинакова, изменяется только состав комплекса. Например, при изотермическом испарении воды из ненасыщенного раствора (начальный комплекс) конечный комплекс состоит из испарившейся воды, выкристаллизовавшейся соли и насыщенного раствора. Массы начального и конечного комплексов в этом случае равны. Массы исходного комплекса и входящих в него компонентов известны из условий задачи, а состав конечного комплекса определяется по диаграмме. Массы составных его частей являются неизвестными. Для их расчета составляют уравнения баланса по комплексу в целом и по его компонентам для начального и конечного состояния проводимого процесса. Число уравнений должно соответствовать числу искоемых неизвестных величин.

Метод неизменного компонента можно использовать в том случае, если один из компонентов до конца процесса полностью сохраняется в одной из фаз. Массы компонентов любой фазы пропорциональны их процентному содержанию. Примем, например, что для системы d_4 (рис. 3) при ее упаривании ($d_4 \rightarrow c$) неизменный компонент — B , масса искомого (изменяемого) компонента A — (M_w), масса (M_{d_4}) и состав ($B, \%$) исходной системы заданы, а из диаграммы определяется состав конечной системы c . Затем неизвестную M_w для конечной системы определяем из соотношения: $M_w/M_B = \%W/\%B$. Вычитая полученную величину M_w из известной массы переменного компонента в исходном комплексе, находят массу этого компонента, перешедшего в другую, в данном случае паровую фазу.

Графический метод основан на правилах соединительной прямой и рычага. Согласно первому правилу $\phi т с$ системы и $\phi т с$ двух образующих ее составных частей (комплексов) лежат на одной прямой. Второе правило, называемое также правилом отрезков, аналогично физическому понятию центра тяжести для оппозитных рычагов на опоре: чем длиннее рычаг, тем меньше нужен для него вес, чтобы уравновесить рычаги. Согласно правилу рычага для диаграмм растворимости количества двух составных частей, образующих систему, обратно пропорциональны длинам отрезков соединительной прямой, заключенных между $\phi т с$ этих составных частей и $\phi т с$ системы. Эти правила можно применять при условии, что концентрации компонентов выражены в массовых процентах, а составы всех получаемых в процессе частей системы можно определить по диаграмме.

Правило рычага легко выводится из уравнения материального баланса системы. Обозначив, например, для системы d_2 : M_T — масса твердой фазы; $M_{ж}$ — масса жидкой фазы (насыщенного раствора); d — содержание соли в системе, % (абсцисса точки d_2); c — содержание соли в насыщенном растворе, % (абсцисса точки c_1), можем составить следующее уравнение материального баланса: $d \cdot (M_{ж} + M_T) / 100 = c \cdot M_{ж} / 100 + M_T$.

Обе части этого уравнения выражают общее количество соли, содержащейся в системе. Из уравнения следует: $M_{ж} / M_T = (100 - d) / (d - c)$. Но так как $(100 - d)$ есть длина отрезка $d_2 B_2$, а $(d - c)$ — длина отрезка $d_2 c_1$, то отношение количеств жидкой и твердой фаз в системе равно отношению отрезков $M_{ж} / M_T = d_2 B_2 / d_2 c_1$, т. е. количества этих фаз обратно пропорциональны длинам отрезков по обе стороны $фмс d_2$.

Правило соединительной прямой справедливо для изотермических сечений диаграмм любых систем, построенных в прямолинейной системе координат, а правило рычага работает только, если сумма концентраций всех компонентов системы равна постоянной величине, т. е. для диаграмм первого типа (см. рис. 1). Это экспрессный метод расчетов по диаграммам, однако его точность зависит от точности измерений отрезков, которая тем выше, чем больше масштаб построенной диаграммы, так как при использовании измерителя и линейки точность составляет обычно до 0,5 мм. Тем не менее, благодаря относительной простоте и наглядности он достаточно широко применяется на практике и используется далее в книге при анализе процессов для диаграмм различных систем.

Довольно часто нужно знать точный состав твердой фазы в гетерогенной системе насыщенный раствор—твердая фаза с числом компонентов 3 и более. Экспериментально это бывает весьма затруднительно из-за сложности полного отделения твердой фазы от жидкой для последующего химического анализа. Шрейнемакерс предложил удобный метод определения состава твердой фазы (метод «остатков») на основе сочетания анализа составов жидкой фазы и так называемого остатка (твердой фазы с захваченным ею при разделении фаз раствором) и графического нанесения точек этих составов на соответствующую диаграмму растворимости. Через полученные две точки проводят соединительную прямую: из точки состава жидкой фазы (насыщенного раствора) через точку состава влажной твердой фазы до пересечения с линией составов безводных твердых фаз. Точка пересечения этих двух линий будет соответствовать составу искомой твердой фазы.

Далее рассматриваются способы дополнительных графических построений и расчетов на диаграммах растворимости различных процессов.

Процессы выпаривания и охлаждения

Допустим, дана система — раствор состава d_4 при температуре t_2 (рис. 3). Точка d_4 лежит выше линии растворимости $W_2 H B_4$, над линией $H B_4$, следовательно, раствор не насыщен солью. При изотермическом испарении воды из этой системы ее температура t_2 будет оставаться неизменной, а $фмс$ системы будет перемещаться по отрезку $d_4 \rightarrow B_3$. Когда система окажется в точке c , лежащей на кривой

растворимости, раствор станет насыщенным солью B . При дальнейшем испарении воды соль будет выделяться в твердую фазу, а так как при этом температура остается неизменной, то и состав насыщенного раствора находится неизменно в $\phi_{тс}$ с до полного его обезвоживания в точке B_3 , когда точка системы совпадет с точкой состава твердой фазы.

Если ту же систему d_4 охлаждать, то ее $\phi_{тс}$ будет перемещаться сторону более низких температур, т. е. вниз, оставаясь на политермической линии d_4d постоянного состава системы. При охлаждении система сначала достигнет точки d_3 , в которой раствор станет насыщенным, и дальнейшее его охлаждение вызовет кристаллизацию соли B .

При этом $\phi_{тс}$ системы движется вниз от d_3 , и в твердую фазу переходит все больше соли, поэтому концентрация раствора уменьшается, однако он остается насыщенным, так как снижается и температура. Здесь $\phi_{тс}$ насыщенного раствора движется по кривой растворимости от d_3 к H . В любой момент времени $\phi_{тс}$ всех составных частей системы находятся на одной изотерме; например, при температуре t_3 $\phi_{тс}$ всей системы окажется в d_2 , раствора — в c_1 и твердой фазы — в B_2 .

Когда будет достигнута эвтектическая температура, $\phi_{тс}$ системы окажется в d_1 , раствора — в H , а твердой фазы — в B_1 . Дальнейшее охлаждение системы вызовет одновременную кристаллизацию из оставшегося раствора эвтектической смеси соли и льда при неизменной температуре W_1 . Переходящая в твердую фазу эвтектическая смесь K будет присоединяться к ранее выпавшим кристаллам соли B , и $\phi_{тс}$ твердой фазы в процессе кристаллизации эвтектики будет перемещаться от B_1 к d_1 . Так как состав эвтектической смеси и состав раствора в точке H одинаковы, то затвердевание эвтектики не вызывает изменения состава раствора — $\phi_{тс}$ раствора H остается неподвижной до полного его исчезновения. $\phi_{тс}$ всей системы также остается неподвижной в d_1 . После исчезновения жидкой фазы температура системы, состоящей из двух твердых фаз (не считая пара), будет вновь понижаться, и $\phi_{тс}$ системы будет передвигаться от d_1 к d . При охлаждении другого раствора состава a_2 процесс будет проходить аналогично описанному для d_4 , но в зеркальном отображении с первичным выделением в твердую фазу не соли, а льда.

На рассмотренной диаграмме двухкомпонентной системы можно проиллюстрировать проведение количественных расчетов процессов растворения, кристаллизации при охлаждении, нагревании и упаривании с помощью упомянутых выше правила соединительной прямой и правила рычага. Например, точка системы d_2 (см. рис. 3) и точки составляющих ее насыщенного раствора c_1 и твердой соли B_2 лежат на прямой c_1B_2 . Эта же система d_2 состоит из соли B_2 и воды при t_3 , при этом все три точки лежат на соединительной прямой t_3B_2 .

При изотермическом (t_3) испарении воды из системы c_1 ее $\phi_{тс}$ переместится в d_2 , тогда по правилу рычага отношение количества оставшейся части системы d_2 к количеству испаренной воды при t_3 будет равно отношению отрезков t_3c_1/c_1d_2 ; таким же образом, в оставшейся системе d_2 отношение количества твердой фазы B_2 к количеству раствора c_1 соответствует отношению c_1d_2/d_2B_2 .

Подобным образом, но в обратном порядке рассматривается процесс изотермического растворения соли.

Многие неорганические соли и некоторые кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4), помимо безводной формы, образуют соединения с водой — кристаллогидраты, иногда несколько кристаллогидратов с разным количеством воды. Общая формула кристаллогидратов — $S \cdot nH_2O$, где S — безводная соль или кислота, n — гидратное число (количество молей кристаллизационной воды), которое может принимать целые и даже дробные значения, например, — $CuSO \cdot 5H_2O$, $2H_3PO_4 \cdot H_2O$, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, $FeCl_3 \cdot 3,5H_2O$. Точка между формулами соли и воды означает химическую связь. Таким образом, кристаллогидрат является индивидуальным химическим соединением, обладающим вполне определенными свойствами, и на диаграмме растворимости он имеет свои *фмс* и температурную ось между соответствующими осями безводной соли и воды.

При наличии в системе кристаллогидратов на кривой растворимости появляются характерные максимумы, вершины которых находятся на осях составов кристаллогидратов (рис. 4). Характер излома кривой растворимости свидетельствует о степени устойчивости кристаллогидрата при повышенных температурах. Наличие явных (острых) максимумов говорит о практически полной устойчивости присутствующих в данной системе гидратированных солей даже при температуре их плавления. Такие кривые носят название *кривых растворимости с явным максимумом*. При этом точка F_3 на максимуме соответствует температуре плавления (затвердевания) чистого кристаллогидрата. Чем более устойчиво данное соединение, тем более острую форму имеет максимум на кривой растворимости. Уменьшение остроты и округление формы максимума показывает, что данный кристаллогидрат становится термически менее устойчивым и может частично разлагаться при плавлении на две составные части — безводную соль и воду.

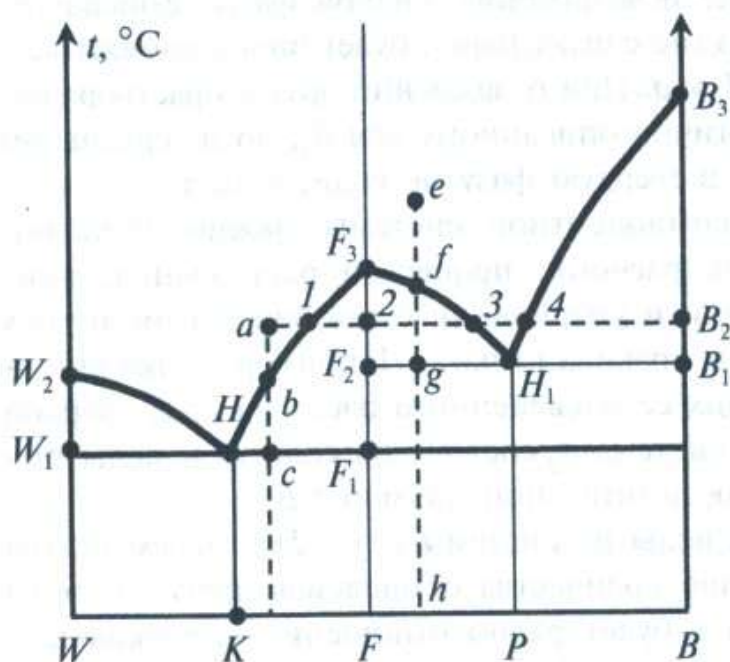


Рис. 4. Двухкомпонентная система с устойчивым кристаллогидратом

При наличии нескольких кристаллогидратов их термическое разложение будет последовательно происходить от более гидратированной формы к менее гидратированной.

Простой излом и округлый максимум на кривой растворимости кристаллогидрата, накрываемый кривой растворимости менее гидратированной формы (рис. 5) указывают на существование неустойчивого кристаллогидрата полностью разлагающегося на две составные части при температурах более низких, чем температур плавления. Такие кривые называются *кривыми растворимости*

со скрытым максимумом. Точка излома на кривой растворимости в данном случае соответствует параметрам жидкой фазы, образующейся при плавлении кристаллогидрата в своей отделяющейся кристаллизационной воде.

В диаграмме с устойчивым кристаллогидратом (с явным максимумом) (см. рис. 4) перпендикуляр FF_3 (F — *фмс* кристаллогидрата) делит диаграмму на две части, аналогичные диаграмме с безводной солью (см. рис. 3). Линия HW_2 по-прежнему является линией насыщения льдом, HF_3H_1 — кривая растворимости кристаллогидрата, под которой по обе стороны от вертикали FF_3 находятся области

HF_3F_1 и $F_2F_3H_1$ кристаллизации кристаллогидрата, ограниченные сверху кривыми его растворимости — HF_3 и F_3H_1 . В точке H кристаллизуется эвтектическая смесь льда и кристаллогидрата, а в точке H_1 — смесь кристаллогидрата F и безводной соли B . Линия H_1B_3 — кривая растворимости безводной соли. В областях WW_1F_1F и FF_2B_1B , лежащих под эвтектическими линиями W_1F_1 и F_2B_1 , в равновесии находятся пар и две твердые фазы — лед и кристаллогидрат (WW_1F_1F) или кристаллогидрат и безводная соль (FF_2B_1B). Таким образом, если в системе соль—вода существует кристаллогидрат, устойчивый при любой температуре вплоть до температуры его плавления, диаграмму этой системы можно рассматривать как бы состоящей из двух смежных диаграмм для систем: вода—кристаллогидрат ($W-F$) и кристаллогидрат—безводная соль ($F-B$) с общей осью кристаллогидрата F_3F . Подобным образом следует рассматривать диаграммы с несколькими устойчивыми кристаллогидратами: при наличии двух кристаллогидратов диаграмма состоит из трех, при трех — из четырех смежных частей и т. д.

Процессы изотермического упаривания для этих систем не отличаются от рассмотренной выше диаграммы безводной соли. Однако если процесс начинается в области ненасыщенного раствора между фазами W и F при температуре ниже точки F_3 плавления кристаллогидрата, то при изотермическом упаривании раствора, например, состава a (см. рис. 4) он насыщается кристаллогидратом F в точке 1. При дальнейшем испарении воды происходит кристаллизация F из насыщенного раствора неизменного состава (точка 1), и в точке 2 комплекс полностью затвердевает в виде кристаллогидрата. На участке 2→3 комплекс состоит из твердого кристаллогидрата и насыщенного им раствора 3. По достижении точки 3 кристаллогидрат полностью растворяется, образуя насыщенный раствор. При дальнейшем испарении 3→4 раствор остается ненасыщенным до точки 4,

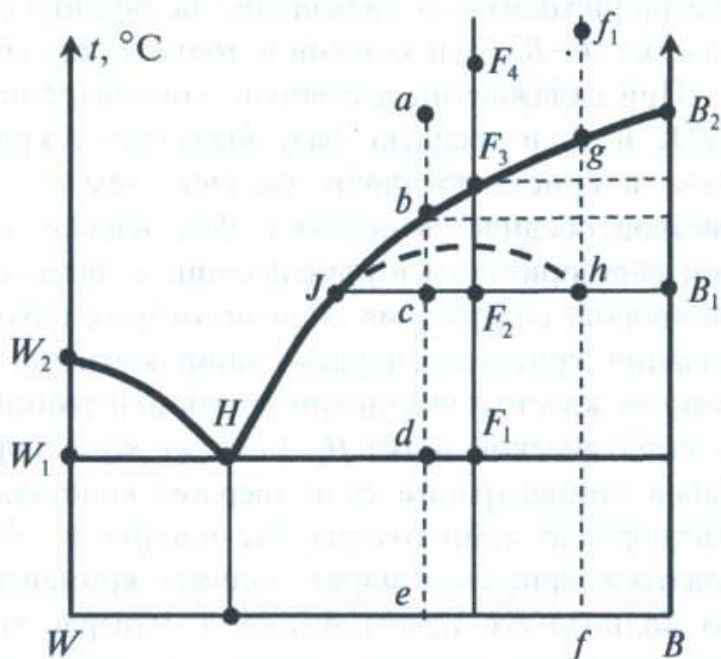


Рис. 5. Двухкомпонентная система с неустойчивым кристаллогидратом

где происходит его насыщение безводной солью B . Эта соль кристаллизуется на участке $A \rightarrow B_2$, и в конечной точке B_3 остается только безводная соль B .

При охлаждении растворов, концентрация которых находится в пределах между K и F , в твердую фазу выделяется кристаллогидрат. Так как концентрация соли в кристаллогидрате больше, чем в растворе, то по мере кристаллизации раствор обедняется солью и $\phi_{тс}$ насыщенного раствора перемещается по кривой растворимости в направлении к эвтектической точке H . При охлаждении же растворов, содержание соли в которых находится в пределах от F до P , кристаллизация кристаллогидрата, забирающего из раствора кристаллизационную воду, сопровождается увеличением концентрации раствора, и его $\phi_{тс}$ перемещается к эвтектической точке H_1 . Если же концентрация соли в ненасыщенном растворе равна концентрации ее в твердом кристаллогидрате, то при охлаждении такого раствора до температуры насыщения (т. F_3) и ниже из него будет кристаллизоваться кристаллогидрат, причем концентрация раствора не будет изменяться до полного его исчезновения и затвердевания системы. Точка F_3 максимума на кривой растворимости, соответствующая значениям температуры и состава, при которых жидкая фаза находится в равновесии с твердой фазой того же состава, называется *дистектической точкой*.

Процессы кристаллизации или растворения (плавления), идущие в системе, при равновесии жидкой и твердой фаз одинакового состава, т. е. *конгруэнтных фаз* (от лат. *congruens* — совпадающий, соответствующий), называются *конгруэнтными процессами*. Точки диаграммы, соответствующие этим процессам, называются *конгруэнтными точками*. К таким точкам относятся эвтектические, лежащие на минимумах кривых растворимости, и дистектические — на максимумах.

В диаграмме с *неустойчивыми кристаллогидратами* (см. рис. 5) на существование кристаллогидрата указывает излом (т. J), в котором кривая растворимости кристаллогидрата переходит в кривую растворимости другого солевого компонента системы — кристаллогидрата меньшей гидратности или безводной соли. Такой излом наблюдается, когда кристаллогидрат нестойкий и полностью разлагается при температуре ниже соответствующей максимуму своей кривой растворимости. Изломы характерны и для полиморфных превращений солей. Точка излома J является *точкой перехода* одной кристаллической формы в другую, в данном случае гидратированной (F) в безводную (B) и обратно. Выше температуры, соответствующей точке перехода, кристаллогидрат существовать не может, поэтому равновесие между раствором и твердым кристаллогидратом характеризуется кривой HJ ; выше этой температуры имеем кривую JB_2 равновесия раствора с безводной солью. Кривая JB_2 скрывает максимум на кривой HJh (он лишь подразумевается).

Область HJF_2F_1 — поле кристаллизации кристаллогидрата, JB_2B_1 — поле кристаллизации безводной соли. В области WW_1F_1F находятся две твердые фазы — лед и кристаллогидрат, а в области FF_2B_1B — кристаллогидрат и безводная соль. Точка перехода J (а также все точки на линии JB_1) инвариантна. Здесь в равновесии сосуществуют четыре фазы: пар, раствор состава точки J , кристаллогидрат и безводная соль.

При нагревании кристаллогидрата состава F в точке F_2 он распадается на безводную соль B_1 и раствор состава точки перехода J , более богатого водой,

чем кристаллогидрат. Такой процесс называют *инконгруэнтным*, а точку J — еще и *точкой инконгруэнтного превращения* или *перитектической точкой*.

При охлаждении и насыщении раствора соли состава f_1 по линии $f_1 \rightarrow f$, из него будет выделяться безводная соль на участке $g \rightarrow h$, а состав раствора будет изменяться от g до J . Когда система достигнет точки h , соответствующей температуре перехода, из раствора состава J начнется кристаллизация кристаллогидрата за счет воды раствора, избыточной по сравнению с ее содержанием в кристаллогидрате и растворения ранее выделившейся безводной соли B . Вследствие такого растворения состав раствора J не меняется и происходит переход (гидратация) безводной соли в кристаллогидрат. Поэтому инконгруэнтную точку J и называют *точкой перехода*, или *точкой превращения*. Так как количество воды в системе f_1 меньше, чем в кристаллогидрате F , то этой воды не хватит для гидратации всей выделившейся соли и в полностью затвердевшей системе часть соли останется безводной. Пока не закончится процесс гидратации, происходящей при постоянной температуре точки перехода, $\phi_{тс}$ системы останется неподвижной в h , так как отнятие теплоты от системы при охлаждении компенсируется теплотой, выделяющейся при гидратации безводной соли. Дальнейшее охлаждение системы по пути $h \rightarrow f$ — охлаждение затвердевшей системы $F_2 + B_1 (F + B)$.

Если кристаллизацию ведут из раствора состава a , в котором воды больше, чем в кристаллогидрате, то после того как выделившаяся при охлаждении от b до c безводная соль полностью гидратируется при постоянной температуре по пути $B_1 \rightarrow c$, при этом останется еще избыток раствора состава J , масса которого в системе c пропорциональна отрезку $c-B_1$. Дальнейшее отнятие теплоты от системы c сопровождается кристаллизацией кристаллогидрата, причем состав раствора будет изменяться по кривой растворимости $J \rightarrow H$. При эвтектической температуре раствор остается в т. H , а твердая фаза меняется по отрезку $F_1 \rightarrow d$. Ниже этой температуры оставшийся раствор вымерзает в смесь кристаллогидрата и льда по $d \rightarrow e$.

Таким образом, в инконгруэнтной точке J раствор находится в равновесии с двумя твердыми фазами F_2 и $B_1 (F$ и $B)$, при кристаллизации одной из них вторая растворяется. В более сложных системах в инконгруэнтном равновесии с раствором может находиться и больше двух твердых фаз.

Давление пара в водно-солевых системах

Для определения режимов и расчета процессов выпаривания растворов и сушки солей важное значение имеют данные по давлению пара над насыщенными растворами солей и кристаллогидратами.

На рис. 6 каждой точке на кривой растворимости на ортобарной диаграмме в координатах температура—состав раствора, соответствует вполне определенное давление пара раствора.

С правой стороны изображена кривая давления пара $A_1 H_1 J_1 K D$, соответствующая кривой растворимости $H A J D$, расположенной слева. Точка H_1 — давление пара чистой воды, находящейся в равновесии со льдом, т. е. в тройной точке; A_1 — давление водяного пара над эвтектической смесью — наиболее низкое

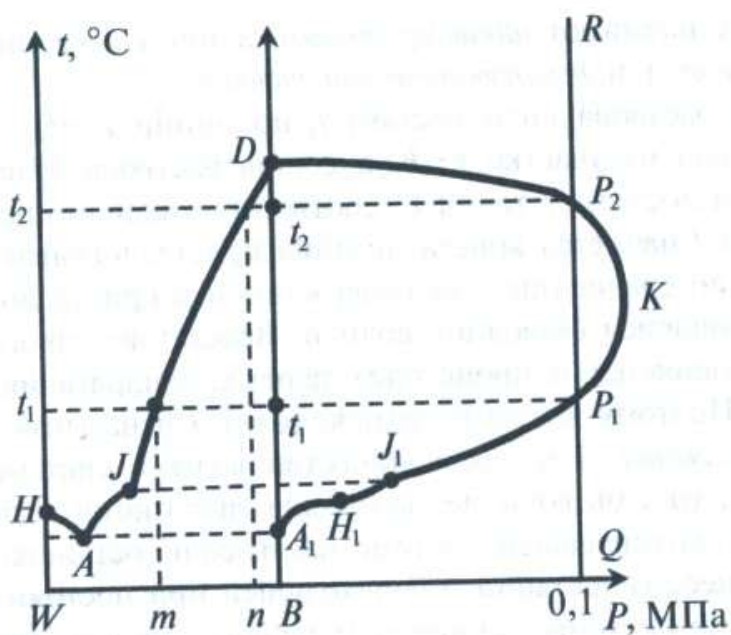


Рис. 6. Давление пара насыщенных растворов

ной соли, давление водяного пара равно нулю. Точке перехода J на кривой растворимости соответствует точка излома J_1 на кривой давления пара.

Вертикаль RQ на правой части диаграммы отвечает изобаре атмосферного давления. Она обычно расположена левее максимума и пересекает линию давления пара дважды — в точках P_1 и P_2 , соответствующих двум точкам кипения насыщенного раствора под атмосферным давлением — t_1 и t_2 .

Одна из них — t_1 , соответствующая концентрации m , является обычно наблюдаемой температурой кипения насыщенного раствора соли. Другая — t_2 соответствует концентрации n , близкой к чистой соли, и близка к температуре плавления безводной соли. Температуру t_2 кипения раствора воды в расплавленной соли не следует смешивать со значительно более высокой температурой кипения чистой соли, когда давление пара соли (а не воды) равно атмосферному.

В точках кипения t_1 и t_2 система, находящаяся под атмосферным давлением, инвариантна. Поэтому непосредственный переход от состояния ее в одной из этих точек к состоянию в другой путем непрерывного изменения температуры при неизменном давлении невозможен. Такой переход может произойти только через неравновесные состояния системы. Поэтому он наблюдается крайне редко, лишь для систем, имеющих большую вязкость и склонных к значительным перегревам.

Давление водяного пара над твердыми кристаллогидратами зависит от температуры и от числа молекул кристаллизационной воды n в молекуле кристаллогидрата и растет по мере их увеличения (рис. 7). Состав кристаллогидратов одной и той же соли при термовоздействии изменяется не непрерывно, а скачкообразно, соответственно с количеством отщепляемых от него молекул воды, при этом давление пара над кристаллогидратами также изменяется скачками (рис. 8).

Если, например, соль образует двух-, четырех- и шестиводный кристаллогидраты, то давление пара над их смесью равно наибольшему давлению шестиводного кристаллогидрата. Если последний подвергается обезвоживанию при постоянной

давление пара в области неконцентрированных растворов. Начиная с точки A_1 , с ростом температуры раствора давление пара увеличивается, но с понижающимся темпом из-за роста концентрации раствора и соответствующего повышения температуры его кипения. В точке K давление пара достигает максимума (рис. 6).

При дальнейшем увеличении температуры давление быстро уменьшается, так как влияние роста концентрации на уменьшение давления становится преобладающим. В точке D , отвечающей безвод-

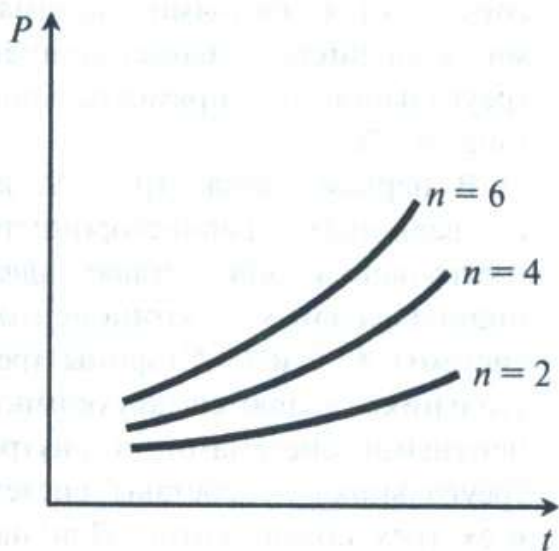


Рис. 7. Давление водяного пара над разными кристаллогидратами одной соли (n — число молей воды в кристаллогидрате)

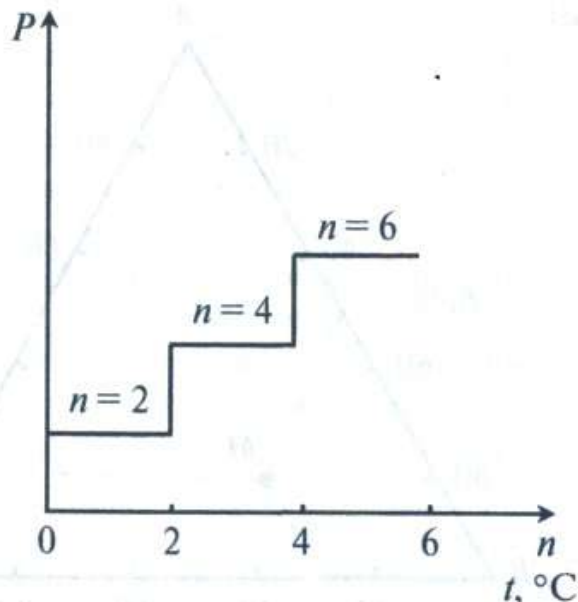


Рис. 8. Изотермическое давление водяного пара над разными кристаллогидратами одной соли

температуре, он переходит в четырехводный, но давление пара остается равным давлению пара шестиводного до полного исчезновения последнего.

Затем равновесное давление резко падает до значения давления четырехводного кристаллогидрата и вновь остается постоянным до полного превращения четырехводного кристаллогидрата в двухводный и т. д.

2.1.6. Трехкомпонентные системы

В технологии солей чаще всего используют водные диаграммы трехкомпонентных систем, состоящих из двух одноионных солей и воды, а также соли и кислоты, имеющих одинаковый анион. Компоненты этих систем могут образовывать различные соединения: кристаллогидраты, двойные кислые или основные соли. В зависимости от параметров состояния системы эти соединения могут быть устойчивыми или неустойчивыми.

Для трехкомпонентной системы число независимых параметров, определяющих ее состояние, равно четырем: две концентрации, температура и давление пара. Согласно правилу фаз, наибольшее число фаз, которые могут одновременно существовать в тройной системе, равно пяти (при $K = 3$ и $C = 0$, т. е. при условии инвариантности системы, $\Phi = K + C + 2 = 5$). Так как в водной системе одна из фаз всегда пар, то при наличии жидкой фазы в системе могут одновременно присутствовать не более трех твердых фаз.

Для изображения состояния трехкомпонентной системы по четырем параметрам (три компонента и температура) потребовалось бы построение четырехмерной диаграммы. Практически ограничиваются изображением пространственных и чаще всего плоскостных диаграмм, не отображающих давления пара, а часто и температуры (изотермы). Геометрическое изображение диаграмм трехкомпонентных систем и точек составов ее комплексов осуществляют несколькими

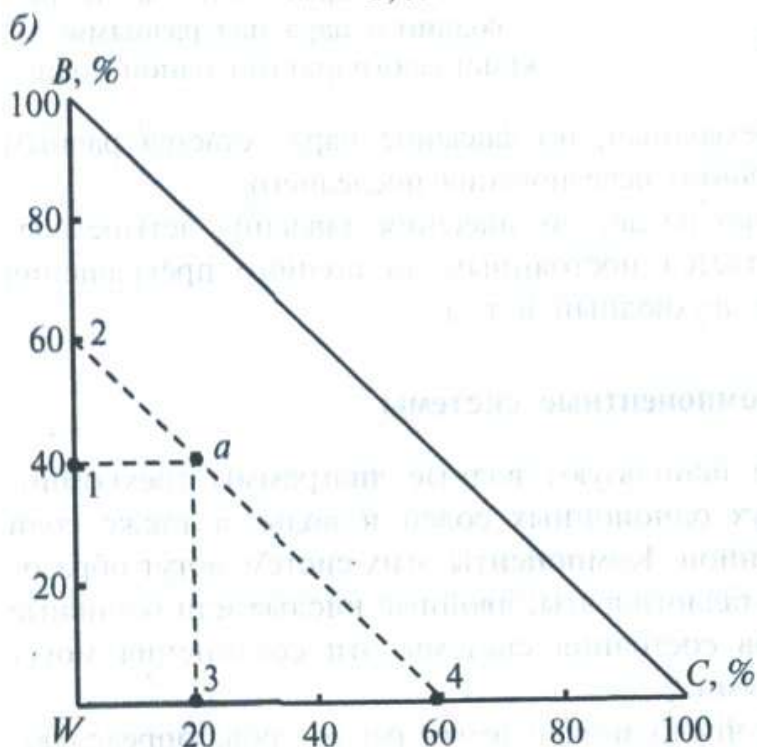
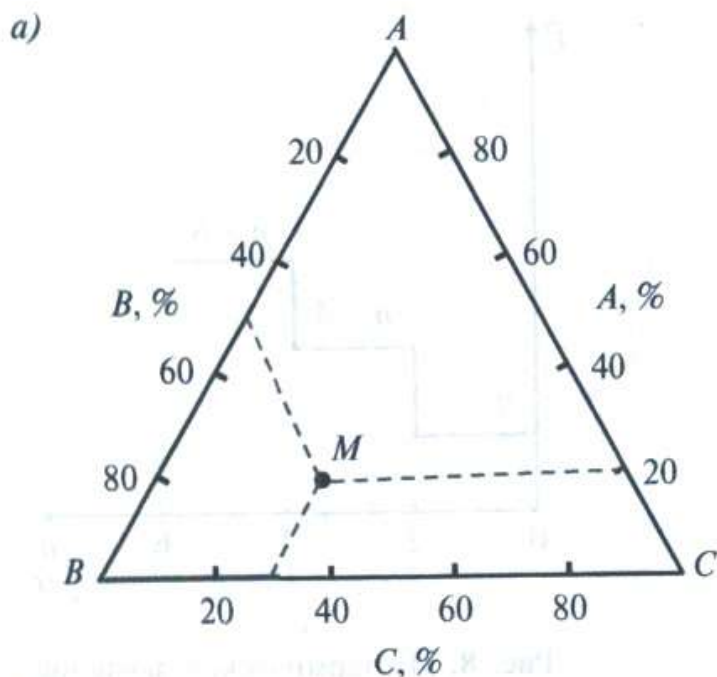


Рис. 9. Изображение точек составов в трехкомпонентной системе в равностороннем (а) и прямоугольном (б) треугольниках

M и отсчитывать содержание компонента A в смеси по стороне AC , содержание B — по AB , содержание C — по BC , то точка M характеризует смесь, в которой содержится 20 % A , 50 % B и 30 % C . Аналогично для т. a в прямоугольном треугольнике (рис. 9, б) содержание C соответствует отрезку $W-3$ (20 %), B — отрезку $W-1$ (40 %) и W — отрезку $B-2$ или $C-4$ (40 %). В то же время для определения положения точки на диаграмме по данным ее состава или состава системы, $фтс$ которой уже имеется в треугольнике, достаточно в первом случае определить (за-

способами с разными системами координат: равносторонней треугольной и прямоугольной (рис. 9, б).

В первом случае (рис. 9, а) в вершинах равностороннего треугольника ABC ставят $фтс$ индивидуальных компонентов системы A , B и C . Стороны треугольника являются двухкомпонентными системами, а внутри треугольника — составы систем всех трех компонентов. Для нанесения на диаграмму точек составов можно использовать свойство диаграммы, согласно которому сумма трех координат точки равна 100 %.

По способу Гиббса за 100 % принимается высота треугольника, складывающаяся из суммы перпендикуляров из точки состава M на стороны треугольника.

Более удобен способ Розебома, при котором за 100 % принимают длину стороны треугольника (см. рис. 9, а). Так как сумма отрезков, проведенных из любой точки внутри равностороннего треугольника параллельно его сторонам до пересечения со сторонами, равна длине стороны, то длины этих отрезков отражают содержания соответствующих компонентов в системе. Если, например, определять по этому способу содержание компонентов в комплексе состава точки

мерить), а во втором случае нанести координаты лишь двух компонентов (обычно солей), третий определяется вычетом из 100 % суммы содержаний взятых двух.

Оба рассмотренных способа вытекают из геометрических свойств треугольника, важных для треугольных диаграмм: 1) луч, проведенный из вершины треугольника к противоположной стороне, является множеством $\phi m c$ систем, в которых отношение между концентрациями компонентов, изображенных двумя другими вершинами треугольника, остается постоянным; 2) прямая, проведенная внутри треугольника параллельно его стороне, является множеством $\phi m c$ систем с неизменным содержанием компонента, изображенного противоположной вершиной треугольника. Так как стороны равносторонних треугольников пропорциональны их высотам, то состав тройной смеси независимо от способа отсчета изображается на треугольной диаграмме одной и той же точкой.

Кроме процессов изотермического растворения солей в воде или испарения воды, а также процессов охлаждения и нагревания на диаграммах трехкомпонентных систем можно рассматривать процессы высаливания, т. е. выделения солей из водных растворов путем добавления веществ, понижающих их растворимость, например, одноионных солей или кислот.

Для трехкомпонентных систем число независимых параметров, определяющих при постоянном давлении ее состояние, равно трем: две концентрации и температура. В связи с этим политермическая диаграмма растворимости (политерма) такой системы представляет собой трехмерную пространственную фигуру — трехгранную призму. При построении политермы трехкомпонентной системы точки состава компонентов изображаются вершинами на плоской треугольной диаграмме, являющейся основанием призмы; температура откладывается по осям, перпендикулярным к плоскости треугольника и исходящим из его вершин.

Политерма трехкомпонентной системы, состоящей из двух одноионных солей и воды, для простейшего случая, когда соли кристаллизуются в безводной форме и не образуют двойных солей, изображена на рис. 10.

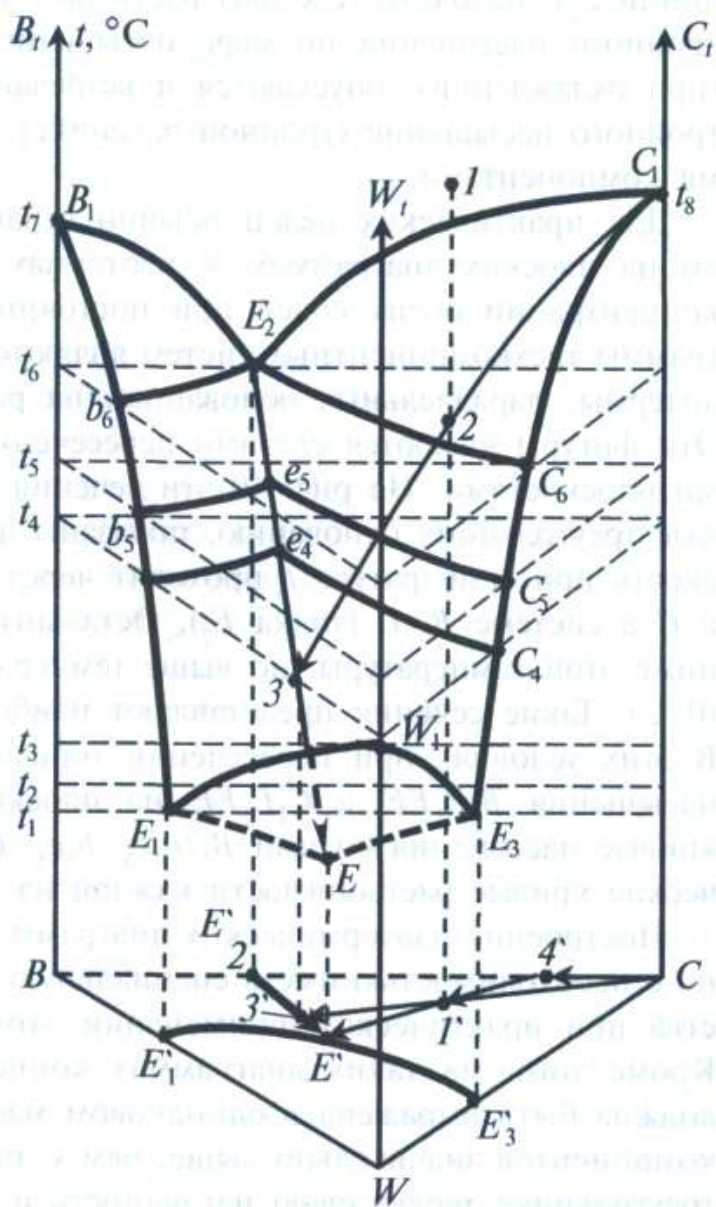


Рис. 10. Политерма трехкомпонентной системы

На этой диаграмме стороны треугольного основания — двойные системы растворимости ($B-W$) и ($C-W$), а также плавкости — ($B-C$). Боковые грани призмы являются политермами этих двойных систем, внутри призмы — тройные системы. Изотермы боковых граней формируют в объеме призмы поверхности насыщения индивидуальными компонентами системы: для соли B — поверхность $B_1E_1EE_2$, соли C — $C_1E_2EE_3$, льда (W) — $W_1E_1EE_3$. Под этими поверхностями находятся объемы кристаллизации соответствующих компонентов, а над ними — общая область (объем) ненасыщенных растворов. Если в системе наблюдается кристаллизация гидратированных солей (устойчивых или неустойчивых) или двойных солей, политерма усложняется за счет появления дополнительных поверхностей насыщения и объемов кристаллизации тех или иных соединений. Встречаясь внутри объема призмы, поверхности насыщения индивидуальных компонентов пересекаются и образуют линии пересечения — линии E_1E , E_2E и E_3E , являющиеся геометрическим местом точек, принадлежащих двум поверхностям, т. е. *фмс* растворов, насыщенных двумя соответствующими компонентами. Например на линии E_2E находятся составы растворов, насыщенных солями B и C . Эти линии двойного насыщения по мере насыщения жидкой фазы третьим компонентом (при охлаждении), опускаются и встречаются в одной общей точке E — точке тройного насыщения (тройной эвтонике), где жидкая фаза насыщена всеми тремя компонентами.

Для практических целей обычно ограничиваются графическим изображением на плоских диаграммах — изотермах взаимного влияния на растворимость концентраций обеих солей при постоянной температуре. Изотермические диаграммы трехкомпонентных систем являются фигурами на плоскостях сечения политермы, параллельных основанию, на различных температурных горизонталях. Эти фигуры являются следами пересечения поверхностей насыщения с секущими плоскостями. На рис. 10 эти сечения (пунктирные треугольники), аналогичные треугольному основанию, показаны для температур t_4 , t_5 и t_6 . Секущая плоскость при температуре t_6 проходит через точку совместного плавления солей B и C в системе $B-C$ (точка E_2). Остальные изображенные сечения расположены ниже этой температуры, но выше температуры кристаллизации (плавления) льда (0°C). Такие сечения представляют наибольший интерес для технологии солей. В этих условиях при пересечении горизонтальными плоскостями поверхностей насыщения $B_1E_1EE_2$ и $C_1E_2EE_3$ на плоских треугольниках сечений появляются кривые насыщения солями B (b_4e_4 , b_5e_5 , b_6E_2) и C (c_4e_4 , c_5e_5 , c_6E_2) — изотермические кривые растворимости каждой из этих солей в присутствии другой соли.

Построение изотермических диаграмм в равностороннем треугольнике связано с необходимостью иметь специальную треугольную сетку, что создает неудобства при практическом применении этого способа для графических расчетов. Кроме того, на таких диаграммах концентрация обоих солевых компонентов должна быть выражена в одинаковом масштабе. Если растворимость одного из компонентов значительно выше, чем у другого, то диаграмма в равностороннем треугольнике теряет свою наглядность и в ряде случаев может стать непригодной для проведения графических расчетов. В связи с этим целесообразнее строить диаграммы трехкомпонентных систем в прямоугольных координатах, вы-

ражая при этом концентрации компонентов в массовых или мольных процентах, т. е. по первому типу классификации диаграмм (см. рис. 1, 1–5). В этом случае проекции изотерм на прямоугольное основание изображаются следующим образом (рис. 11). Здесь же построена (слева) смежная проекция объемной политермической диаграммы (см. рис. 10) на боковую грань WBB_1W_1 — водная проекция.

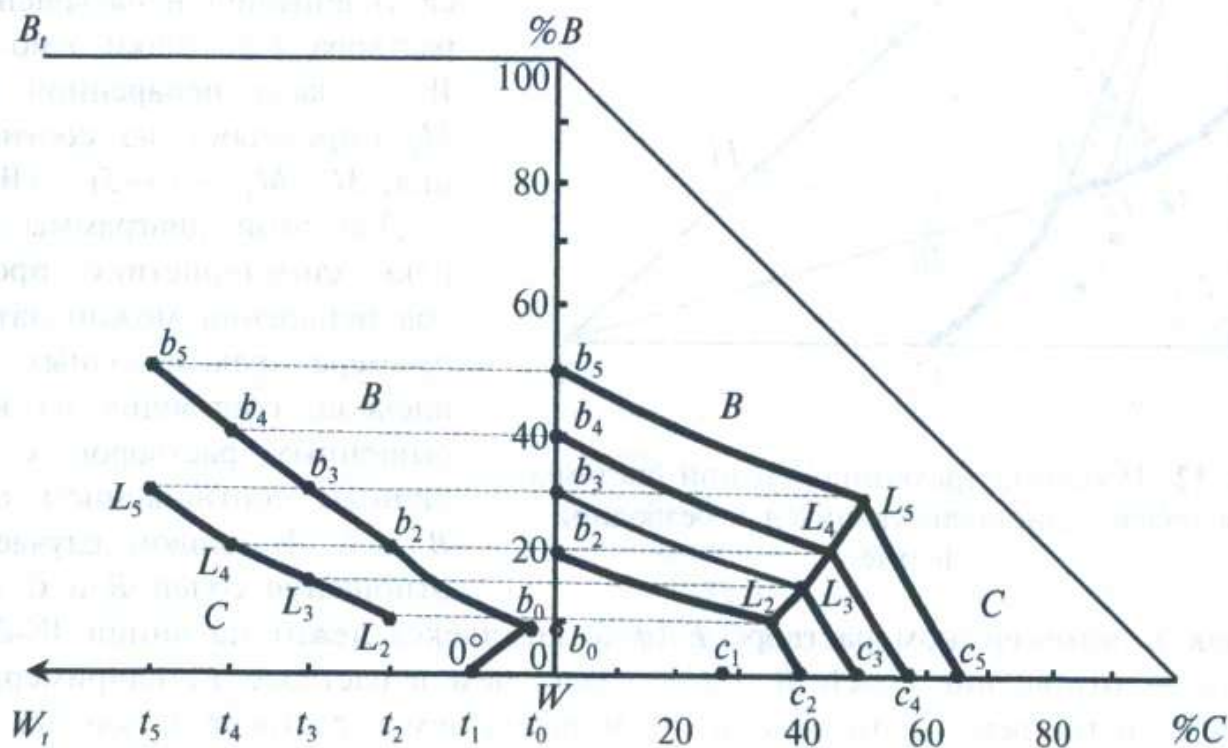


Рис. 11. Ортогональные проекции политермы трехкомпонентной системы

В треугольной диаграмме также остается правомерным применение для расчетов правила соединительной прямой и правила рычага. Это будет проиллюстрировано на конкретных примерах при дальнейшем рассмотрении различных типов диаграмм растворимости в прямоугольных координатах.

Системы с безводными солями

На изотермической диаграмме растворимости двух одноионных безводных солей (рис. 12) имеются *фмс* солей B и C и воды W , области кристаллизации соли B (BB_1E), соли C (CC_1E) и совместной кристаллизации этих солей (BEC), а также область ненасыщенных растворов (WB_1EC_1). Точки B_1 и C_1 соответствуют концентрациям растворимости индивидуальных солей при данной температуре. На линии B_1E растворы насыщены солью B , на линии C_1E — солью C . В точке E (эвтонике) раствор насыщен одновременно солями B и C . Линии (лучи), исходящие из водного угла W к линии твердых фаз BC , являются линиями упаривания растворов и наоборот, от BC к W , — линиями растворения солей. Составы комплексов, находящихся в областях кристаллизации, определяются по линиям кристаллизации, соединяющим *фмс* кристаллизующейся соли, комплекса и соответствующего насыщенного раствора. Например, комплекс состава 7 находится на линии кри-

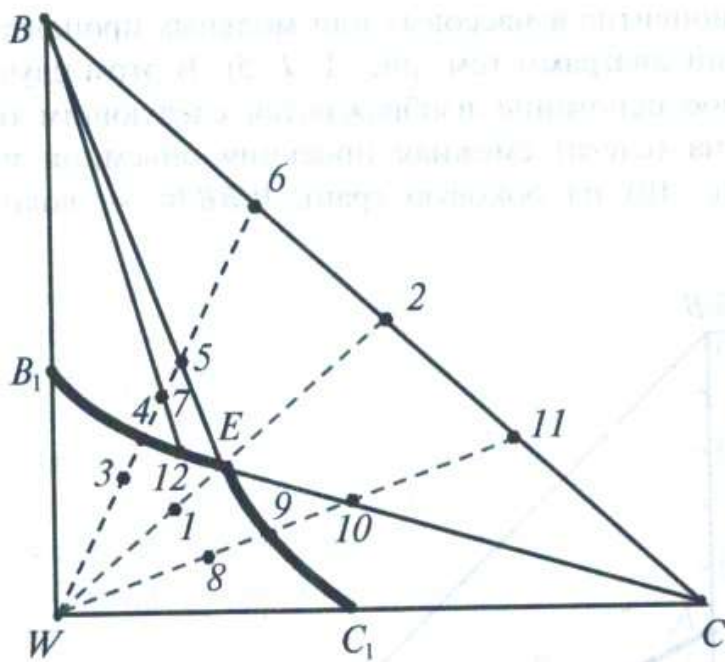


Рис. 12. Изотерма трехкомпонентной системы для солей, кристаллизующихся в безводной форме

же, как в эвтоническом растворе E ($\phi тс$ комплекса лежит на линии $W-2$), во втором — отношение солей B и C больше, чем в растворе E , например, линия $W-6$; в третьем — это отношение меньше, чем в растворе E , как на линии $W-11$. При изотермическом испарении воды из ненасыщенного раствора 1 по лучу $W \rightarrow 2$ в эвтонической точке E раствор становится насыщенным сразу двумя солями. На всем последующем пути испарения $E \rightarrow 2$ соотношение солей B и C в растворе и твердой фазе (2) остается одинаковым, так как все точки в процессе испарения лежат на одной линии $W-2$. Эвтонический раствор состава точки E является, таким образом, конгруэнтным, так как входящие в него соли при испарении воды переходят в твердую фазу в том же соотношении, в каком они присутствуют в растворе. В обратном процессе при добавлении воды к смеси солей, в которой соотношение солей B и C соответствует таковому в растворе E (точка 2), образующаяся жидкая фаза будет представлять собой эвтонический раствор E .

Во втором случае $\phi тс$ исходного раствора 3 , перемещаясь по линии испарения $W \rightarrow 6$, достигает сначала точки 4 , в которой раствор насыщается солью B и при дальнейшем испарении воды идет кристаллизация этой соли в области B_1BE . По мере перехода соли B в твердую фазу раствор, оставаясь насыщенным, обедняется этой солью, и его $\phi тс$ передвигается по кривой растворимости из 4 в E . В любой момент испарения $\phi тс$ упариваемого раствора (например, 7) остается на одной соединительной прямой с $\phi тс$ комплекса и твердой фазы, т. е. с точками 12 и B .

Достигнув точки E , раствор насыщается также и солью C . Дальнейшее испарение воды из раствора сопровождается одновременной кристаллизацией солей B и C . При этом состав раствора остается неизменным в точке E до полного

сталлизации $B-12$, и массы (M) его составных частей находятся в обратной пропорциональности отрезкам соединительной прямой $B-12$, т. е. $M_B / M_{12} = (7-12) / (7-B)$. Для процесса упаривания ненасыщенного раствора 3 до точки 5 по лучу $W \rightarrow 6$ массу испаренной воды M_w определяют из соотношения: $M_w / M_3 = (3-5) / (W-5)$.

Для этой диаграммы полную характеристику процессов испарения можно дать на примере трех исходных комплексов, состоящих из ненасыщенных растворов с различным соотношением солей B и C . В первом случае соотношение солей B и C такое

обезвоживания комплекса, так как из него кристаллизуется твердая фаза с аналогичным раствору соотношением солей B и C . В осадке теперь растет количество соли C , поэтому точка его состава перемещается из B по линии твердых фаз BC в сторону C и останавливается при полном испарении воды, когда $\phi_{тс}$ комплекса и твердой фазы совпадут в точке 6.

В третьем случае процесс изотермического испарения воды из комплекса 8 идет таким же образом, что и в рассмотренном выше втором случае, только в зеркальном отображении. Составы сухих остатков, полученных после удаления воды из растворов 1, 3 и 8, могут быть определены также по правилу рычага. Например, для начальной точки 8 соотношение солей в сухом остатке 11 определяется из соотношения масс и соответствующих отрезков прямой BC , а именно: $M_B/M_C = (11-C)/(11-B)$.

В обратном процессе при изотермическом растворении в воде смеси твердых солей B и C , все составы которых располагаются на стороне BC (например, точка 11). При добавлении воды к твердой смеси солей $\phi_{тс}$ комплекса перемещается по линии растворения $11 \rightarrow W$ в сторону увеличения содержания воды. На участке $11 \rightarrow 10$ соли B и C растворяются с образованием звтонического раствора E . В точке 10 соль B растворится полностью, а соль C — частично, так как соотношение солей B и C в исходной смеси меньше, чем в растворе E . При этом твердая фаза перемещается из 11 в C . При дальнейшем добавлении воды полностью исчезает твердая фаза и образуется раствор, насыщенный солью C в точке 9, перемещаясь в нее из точки E .

Системы с кристаллогидратами солей

На рис. 13 приведена трехкомпонентная диаграмма с кристаллогидратами двух солей B_k и C_k , которая в своем изображении $B_k C_k W$ сходна с диаграммой на рис. 12, но в то же время имеет новое поле $B_k B C C_k$ — поле совместного существования четырех твердых фаз: B_k , C_k , B и C .

В случае образования гидратированных форм солей процесс изотермического испарения в треугольнике $W B_k C_k$ протекает в той же последовательности, как это показано для системы с безводными солями на рис. 12. Разница в том, что в областях $C_1 E C_k$ и $B_1 E B_k$ кристаллизуются не безводные соли, а их кристаллогидраты B_k и C_k , а в области $B_k E C_k$

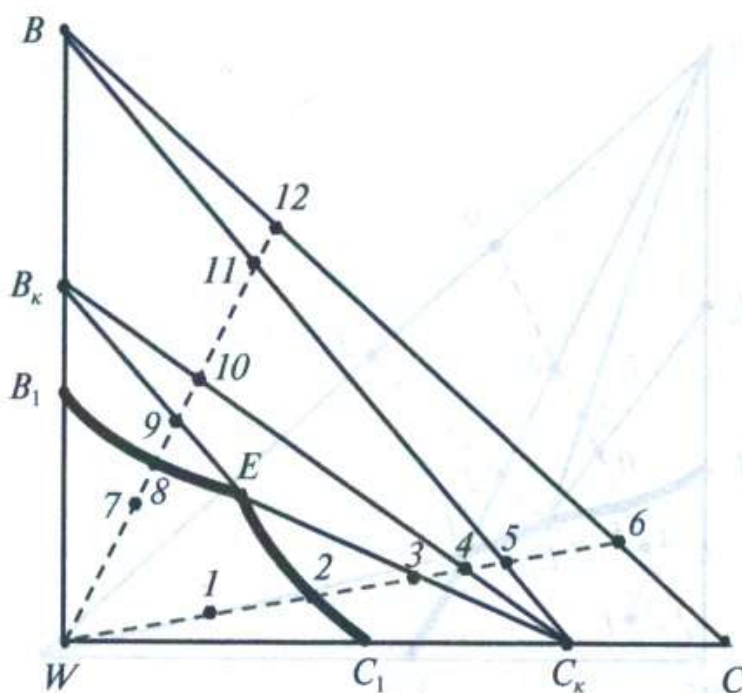


Рис. 13. Изотерма трехкомпонентной системы для солей, образующих устойчивые кристаллогидраты

происходит совместная кристаллизация B_k и C_k . В области $B_k B C C_k$ жидкая фаза отсутствует, а линиями твердых фаз являются прямые $B_k C_k$ и BC . Таким образом, при упаривании, например, системы 1 в точке 4 она затвердеет в виде смеси B_k и C_k . При дальнейшем испарении на отрезке $4 \rightarrow 5$ происходит удаление воды из более гидратированного кристаллогидрата, в твердой фазе C_k остается на месте, а B_k перемещается в B . Затем на участке $5 \rightarrow 6$ удаляется вода из кристаллогидрата C_k , при этом B остается на месте, а C_k переходит в положение C . В точке 6 вода полностью исчезает и образовавшийся комплекс представляет собой смесь безводных солей B и C .

На этой же диаграмме при изотермическом растворении смеси солей B и C , например, состава точки 12 сначала на отрезке линии растворения $12 \rightarrow 11$ происходит гидратация соли C до C_k , затем на отрезке $11 \rightarrow 10$ — соли B в B_k . Далее в области $B_k E C_k$ происходит растворение гидратов с образованием эвтонического раствора E , а при достижении точки 9 полностью растворяется соль C_k . Дальнейшее увеличение содержания воды в комплексе 9 приводит к растворению соли B_k с образованием в точке 8 гомогенного раствора, насыщенного этой солью.

Наряду с устойчивыми кристаллогидратами соли могут образовать неустойчивые гидратированные соединения, существующие при данной температуре только в определенном интервале концентраций, за пределами которых соль кристаллизуется из растворов в безводной форме. Изотерма растворимости двух одноионных солей B и C в воде для случая, когда соль B образует неустойчивый кристаллогидрат B_k (рис. 14), отличается от аналогичной диаграммы с устойчивым кристаллогидратом тем, что на ней имеются изотермы насыщения кристаллогидратом B_k ($B_1 E_1$) и безводной солью B ($E_1 E$). Точка E_1 , лежащая на пересечении этих линий, характеризует раствор, находящийся в равновесии с твердыми фазами, состоящими из смесей солей B и B_k .

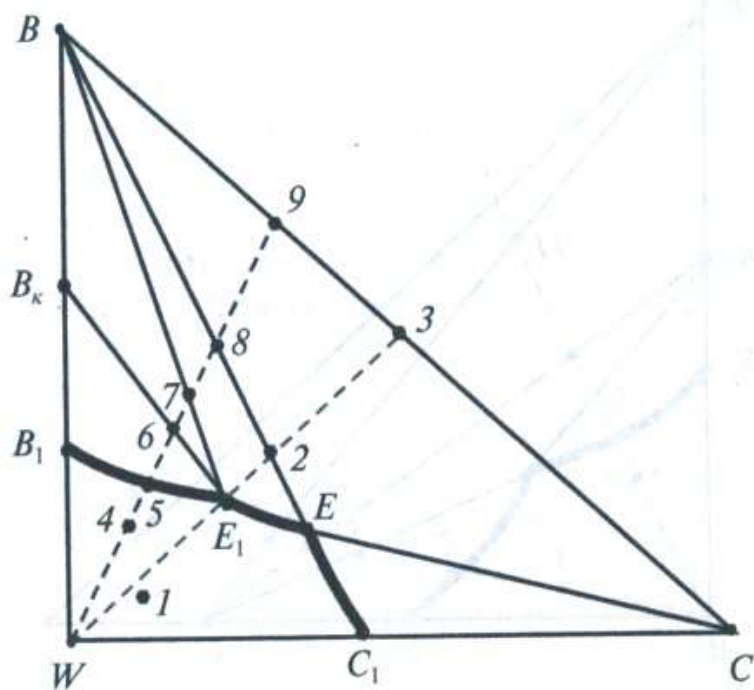


Рис. 14. Изотерма трехкомпонентной системы для солей, образующих неустойчивый кристаллогидрат

На диаграмме имеются области кристаллизации соли B_k ($B_1 B_k E_1$) и соли B ($E_1 B E$). Между этими областями расположена область совместного существования раствора E_1 и твердых кристаллогидрата B_k и безводной соли B . Область $B_k E_1 B$ является переходной, а точка E_1 — точкой перехода.

На диаграммах растворимости с неустойчивым кристаллогидратом представляет особый интерес рассмотреть процесс испарения воды из комплексов, соответствующих, во-первых, ненасыщенным растворам, в которых соотношение солей B и C такое же, как в растворе состава точки перехода E_1 (на линии испарения $W-3$),

и, во-вторых, ненасыщенным растворам, линии испарения которых пересекают кривую растворимости неустойчивого кристаллогидрата, соотношение солей B и C в этих растворах больше, чем в растворе E_1 (на линии $W-9$).

В первом случае при испарении воды из ненасыщенного раствора I линия испарения на участке $E_1 \rightarrow 2$ пересекает область кристаллизации соли B . Таким образом, состав кристаллизующейся твердой фазы не соответствует составу раствора по соотношению компонентов B и C и, следовательно, раствор состава точки перехода E_1 является инконгруэнтным. По мере кристаллизации соли B раствор обедняется этой солью и его $\phi\tau\sigma$ перемещается по кривой растворимости соли B в направлении к эвтонической точке E , где он насыщается также и солью C . На участке испарения от точки 2 до точки 3 соотношение солей в равновесных жидкой и твердой фазах одинаково, поэтому состав раствора остается неизменным до полного испарения воды из комплекса в точке 3.

Во втором случае (точка 4) на отрезке линии испарения $5 \rightarrow 6$ из раствора кристаллизуется соль B_k и состав раствора изменяется по линии $5 \rightarrow E_1$. На участке $6 \rightarrow 7$ вода испаряется из жидкой фазы, имеющей состав точки перехода E_1 . При этом происходит одновременное растворение соли B_k и кристаллизация соли B (дегидратация B_k), обеспечивающие неизменность состава равновесной жидкой фазы (E_1). После растворения всей имеющейся в твердой фазе соли B_k дальнейшая кристаллизация соли B из раствора E_1 приводит к изменению его состава от E_1 до E . Последовательность процессов, протекающих на участке испарения $7 \rightarrow 9$, аналогична ранее рассмотренной при испарении воды из раствора E_1 на отрезке $E_1 \rightarrow 3$. Полученные сухие остатки 3 и 9 различаются между собой соотношением солей B и C .

При растворении смесей солей B и C процессы идут в обратной последовательности.

Системы с двойными солями

В трехкомпонентных водно-солевых системах в определенных температурных интервалах могут существовать двойные соли — безводные и гидратированные. В некоторых случаях эти соли являются устойчивыми в диапазоне от эвтектической точки до температуры совместного плавления с безводными солями. При существовании двойной соли на изотермической диаграмме появляется кривая ее растворимости, которая пересекается с кривыми растворимости простых солей или их кристаллогидратов.

В зависимости от поведения при растворении в воде двойные соли делят на конгруэнтно и инконгруэнтно растворяющиеся. Примерами двойных солей могут служить инконгруэнтно растворимый $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ — минерал шенит и конгруэнтно растворимый $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ — алюмо-калиевые квасцы. Двойная соль конгруэнтно растворима, если линия испарения растворов, в которых соотношение простых солей такое же, как в двойной соли (линия WD), пересекает линию растворимости двойной соли, а эвтонические точки E_1 и E_2 лежат по обе стороны линии испарения.

На рис. 15 и 16 показаны изотермы растворимости двух одноионных солей в воде, образующих конгруэнтно растворимые соответственно безводную и ги-

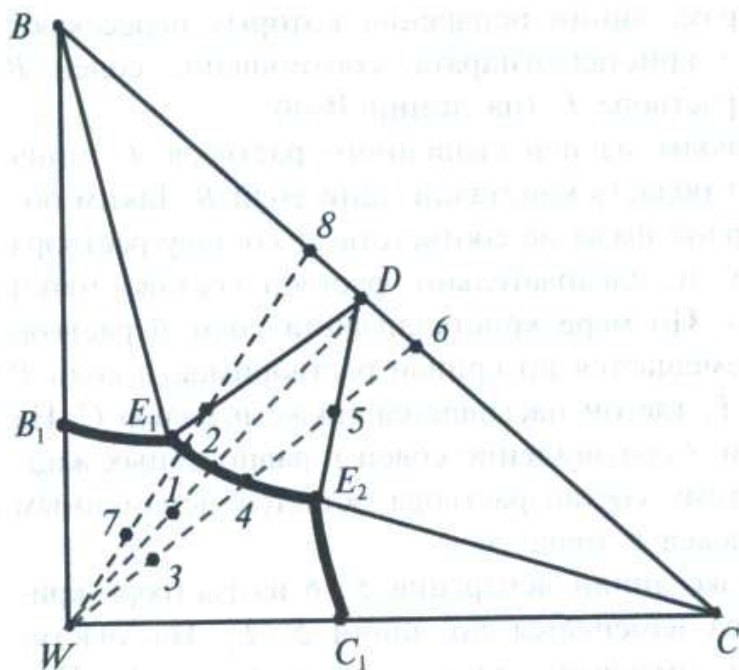


Рис. 15. Изотерма трехкомпонентной системы с конгруэнтно растворимой двойной солью

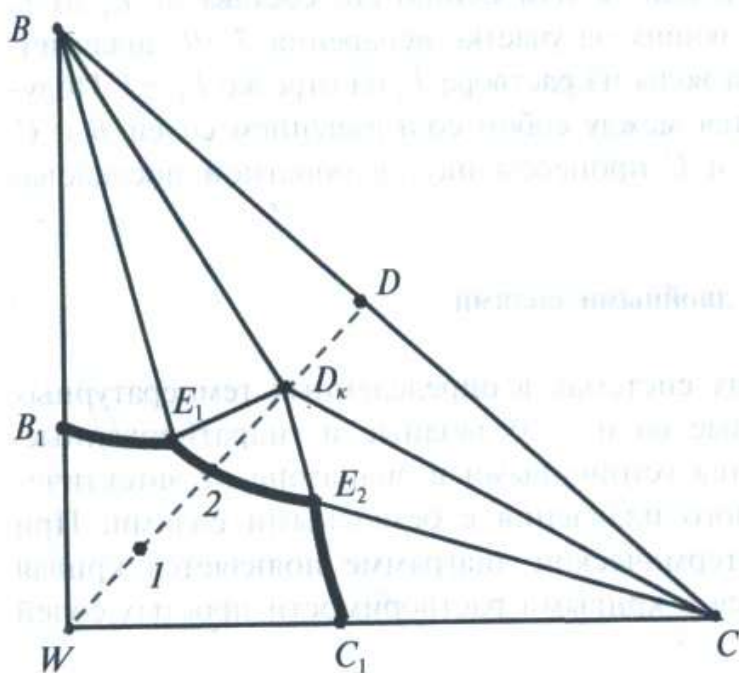


Рис. 16. Изотерма трехкомпонентной системы с конгруэнтно растворимым кристаллогидратом двойной соли

Изотермические диаграммы для случаев, когда соли B и C образуют инконгруэнтно растворяющуюся безводную или гидратированную двойную соль изображены на рис. 17 и 18 соответственно. Графический признак инконгруэнтной растворимости двойных солей проявляется в том, что линии испарения раство-

дратированную двойную соль. Линия E_1E_2 является кривой растворимости безводной (D) или гидратированной (D_k) соли, а поля E_1DE_2 и $E_1D_kE_2$ — области кристаллизации солей D и D_k соответственно. Конгруэнтно растворяющиеся двойные соли не разлагаются при растворении в воде на составные части. Обе соли B и C , входящие в состав двойной соли D или D_k , переходят в раствор в том же соотношении, в каком они содержатся в твердой двойной соли, и точка состава образующегося раствора лежит на линии растворения двойной соли WD . При испарении воды из раствора, приготовленного из такой двойной соли или из стехиометрических масс ее компонентов (например, точка 1 на рис. 15), на участке $2 \rightarrow D$ кристаллизуется только двойная соль. В связи с этим конгруэнтно растворяющиеся двойные соли нельзя разделить на составляющие их простые соли путем испарения воды из их водных растворов.

Линия WD делит треугольник на две простые диаграммы, аналогичные представленным на рис. 12 и 13: системы WBD и WCD . Процессы испарения воды из растворов и растворения солей в воде идут здесь идентично таковым для простых диаграмм, в том числе и в вариантах, когда компоненты системы B , C и D образуют кристаллогидраты.

ров (линии WD), на которых соотношение солей B и C такое же, как в двойной соли, пересекает кривую растворимости одной из солей, входящих в состав двойной соли, а точки E_1 и E_2 лежат по одну сторону от этой линии. В этом случае эвтонической точкой является только E_2 .

При растворении инконгруэнтной двойной соли D в воде по лучу $D \rightarrow W$ в точке 3 (см. рис. 17) наступает момент, когда соль C , ранее входившая в состав двойной соли, растворяется полностью, а соль B — лишь частично: в точке 3 комплекс состоит из твердой соли B и раствора E_1 . Точка E_1 носит название точки перехода и является инконгруэнтной. Это происходит в результате того, что образующийся раствор E_1 богаче солью C , чем растворяющаяся двойная соль. А так как раствор E_1 не меняется, состав твердой фазы меняется по $D \rightarrow B$. При дальнейшем добавлении воды и растворении всей оставшейся твердой фазы отношение солей B и C в образовавшемся растворе (точка 2) становится таким же, как в соли D , однако раствор в данном случае изменяется по $E_1 \rightarrow 2$, т. е. он насыщен солью B , а не двойной солью. В точке 2 при одновременном приходе в нее системы и раствора исчезает твердая фаза.

При упаривании раствора состава точки 1 , после насыщения раствора в точке 2 на участке $2 \rightarrow 3$ кристаллизуется только одна из составляющих двойную соль простых солей, в данном случае соль B , которая может быть отделена от раствора в максимальном количестве в точке 3 . Это свойство инконгруэнтно растворяющихся двойных солей в технологии используют для их разделения на простые соли, например, для получения KCl из карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, рассматривается ниже) или K_2SO_4 из шенита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$).

Кристаллизация соли B на участке $2 \rightarrow 3$ вызывает обеднение раствора 2 этой солью и перемещение точки его состава по линии насыщения B_1E_1 в точку E_1 . При дальнейшем удалении воды из раствора состава точки перехода E_1 кристаллизуется соль D ; в соответствии с этим состав раствора на участке испарения $3 \rightarrow D$ может оставаться неизменным в точке E_1 лишь вследствие одновременного растворения ранее выпавшей в осадок на участке $2 \rightarrow 3$ соли B . Точка состава твердой фазы перемещается при этом по $B \rightarrow D$, оставаясь во всех случаях на одной линии с точками состава комплекса и жидкой фазы E_1 . В точке D одновременно исчезают раствор и соль B , так как соотношение солей B и C в исходном растворе с было таким же, как в твердой соли D .

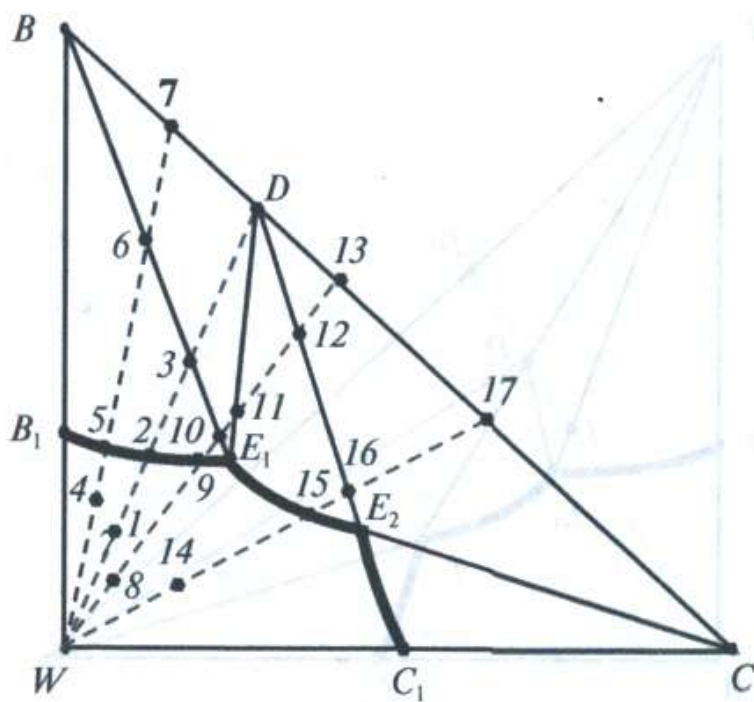


Рис. 17. Изотерма трехкомпонентной системы с инконгруэнтно растворимой двойной солью

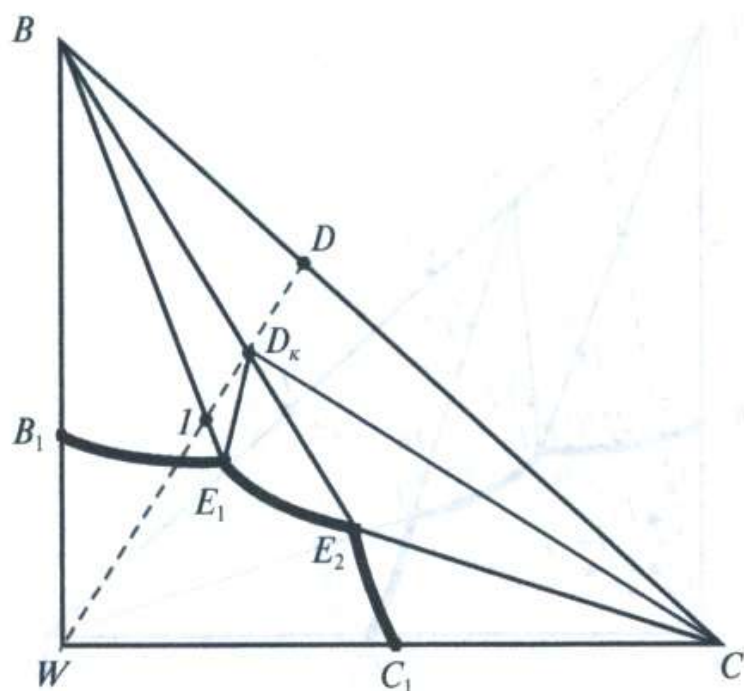


Рис. 18. Изотерма трехкомпонентной системы с инконгруэнтно растворимым кристаллогидратом двойной соли

Однако к моменту, когда состав комплекса соответствует точке $I1$, вся ранее выпавшая на участке испарения $10 \rightarrow 11$ соль B успевает раствориться, и в состав комплекса входят соль D и раствор состава точки перехода E_1 . Дальнейшее испарение воды, сопровождаемое кристаллизацией соли D , приводит к обеднению раствора солью B и изменению его состава в направлении к эвтонической точке E_2 , в которой раствор насыщен солями D и C . При их совместной кристаллизации (участок $12 \rightarrow 13$) состав эвтонического раствора E_2 не меняется до полного обезвоживания комплекса в точке 13 , в которой сухой остаток состоит из солей D и C .

Процессы испарения воды из растворов двойной соли, изображенные на диаграмме рис. 18, протекают одинаково с рассмотренными случаями для безводной инконгруэнтной двойной соли, однако в области $E_1 D_\kappa E_2$ кристаллизуется уже инконгруэнтно растворяющийся кристаллогидрат D_κ . В точке D_κ гидратированная двойная соль полностью затвердевает, а на участке $D_\kappa \rightarrow D$ происходит обезвоживание твердого кристаллогидрата D_κ . При растворении инконгруэнтно растворяющейся соли D_κ в воде на участке $D_\kappa \rightarrow I$ она распадается на раствор, имеющий состав точки перехода E_1 , и твердую соль B (по линии $D_\kappa \rightarrow B$), что можно использовать для получения последней в качестве продукта.

Системы соль — кислота с одинаковым анионом

На изотермических диаграммах растворимости в воде соли и кислоты, имеющих одинаковый анион, в ряде случаев может наблюдаться существование областей кристаллизации кристаллогидратов или различных по составу кислых

При изотермическом испарении воды из растворов, в которых соотношение солей B и C больше, чем в двойной соли D (точка 4), процесс протекает так же, как при испарении раствора двойной соли (точка 1). Однако в данном случае соль B , выпавшая в осадок на участке $5 \rightarrow 6$ до линии BE_1 , не успевает полностью раствориться, и сухой остаток 7 состоит из смеси солей B и D на отрезке BD . При испарении воды из комплексов с меньшим, чем в соли D , соотношением солей B и C , например точка 8 , процесс протекает на участке испарения $8 \rightarrow 11$ так же, как при испарении воды из комплекса 1 на участке $1 \rightarrow D$; од-

солей, безводных или гидратированных, являющихся продуктами взаимодействия соли с кислотой. В случае кислых солей систему удобно представить состоящей из таких трех компонентов, как вода и два оксида: основной и кислотный (ангидрид кислоты). Так, любую смесь фосфата кальция, фосфорной кислоты и воды и можно выразить как состоящую из CaO , P_2O_5 и H_2O (%масс.). Такого типа диаграмма приведена на рис. 19, на которой ось ординат $W\text{-P}_2\text{O}_5$ отвечает всем составам фосфорной кислоты, а гипотенуза треугольника — составам возможных безводных фосфатов двухвалентного металла (Me).

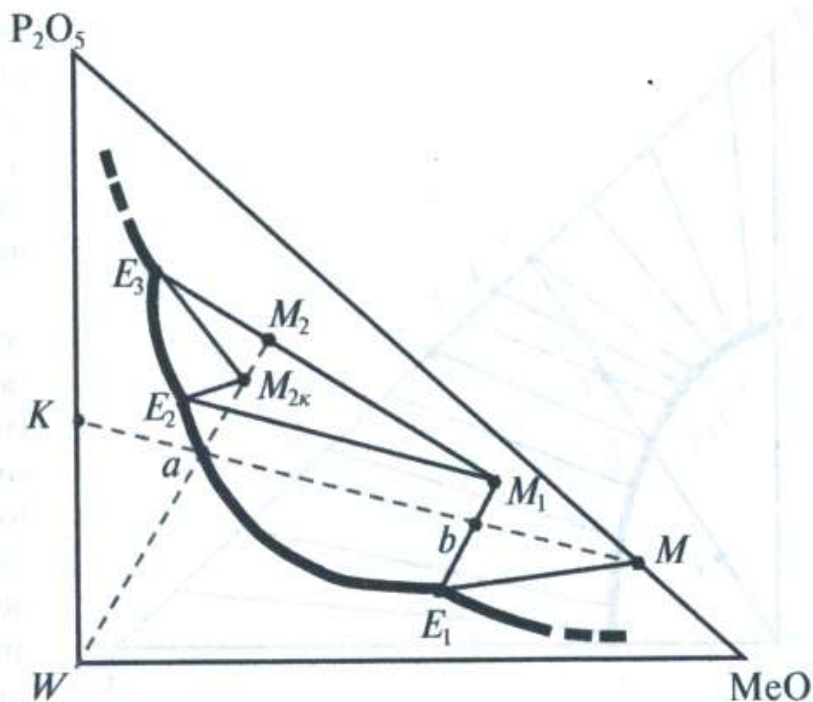


Рис. 19. Изотерма растворимости в системе соль — кислота с одинаковым ионом

Соль $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ (M) образует две безводные кислые соли — MeHPO_4 (M_1) и $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (M_2); кроме того, происходит образование кристаллогидрата соли M_2 ($M_{2к}$).

В условиях существования кислых или средних солей, безводных или гидратированных на диаграмме появляются кривые растворимости этих солей и области их кристаллизации. По признакам конгруэнтности соли M_1 и M растворяются конгруэнтно, а соли M_2 и $M_{2к}$ — инконгруэнтно. Растворение солей в кислотах может протекать так же конгруэнтно или инконгруэнтно в зависимости от того, пересекает или не пересекает линия растворения кривую растворимости данной соли. Так, соль M растворяется в кислоте K инконгруэнтно. На отрезке Mb линии растворения $M_к$ соль M растворяется с образованием раствора E_1 и твердой соли M_1 . В точке b твердая соль M полностью растворяется и дальнейшее добавление кислоты приводит к постепенному растворению соли M_1 и окончательному исчезновению твердой фазы в точке a .

Системы со смешанными кристаллами

При кристаллизации в некоторых системах в твердую фазу вместо индивидуальных солей выделяется твердый раствор кристаллов двух солей, состав которых непрерывно меняется в соответствии с изменением количественного состава жидкой фазы. Такие кристаллы называют *смешанными*. Их состав может непрерывно изменяться от чистой соли B до чистой соли C или ограничиваться некоторыми пределами состава смесей. Иногда в одной системе сосуществуют два ряда смешанных кристаллов, а помимо них также и индивидуальные твердые фазы, без-

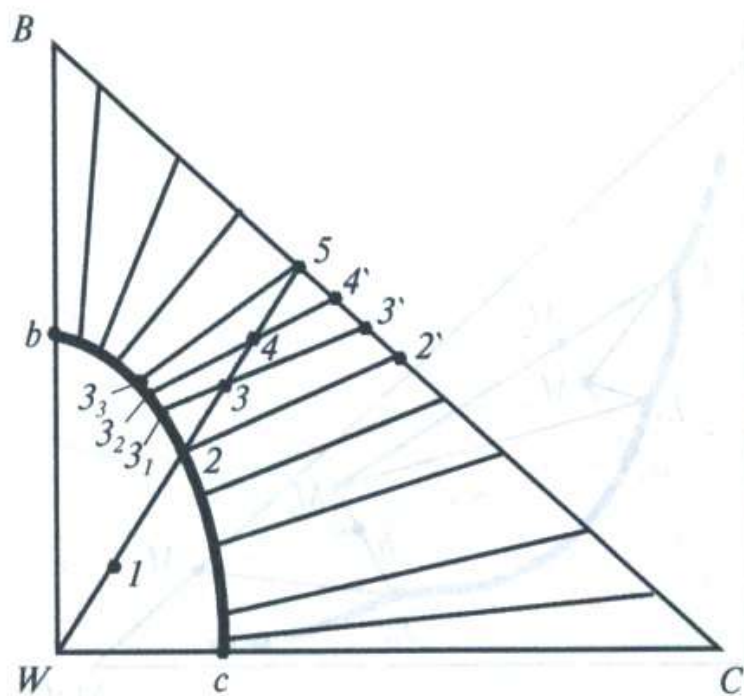


Рис. 20. Изотерма трехкомпонентной системы с непрерывным рядом смешанных кристаллов

дуса соответствует точка равновесного состава смешанных кристаллов на линии солидуса. Между сопряженными точками составов ликвидуса и солидуса, находящихся в равновесии, проводятся соединительные (связующие) прямые.

При изотермическом испарении раствора состава 1 фтс системы движется по лучу $W-5$. В точке 2 раствор становится насыщенным, и из него при дальнейшем удалении воды начинается выделение твердой фазы — смешанных кристаллов $B + C$ состава 2'. Далее в ходе испарения непрерывно меняются составы и раствора, и кристаллов. Когда, к примеру, система изображается точкой 3, состав раствора — 3_1 , осадка — $3'$. При полном обезвоживании системы ее состав совпадает с составом осадка в точке 5, состав исчезающего в этот момент раствора — в т. 3_3 .

Непрерывное изменение составов раствора и осадка может прекратиться, если состав солевой массы их станет одинаковым, т. е. когда луч кристаллизации совпадает с направлением связующей прямой. В рассматриваемой диаграмме это может наблюдаться для растворов, в составе которых сильно преобладает содержание одной из солей — B или C , а соответствующие связующие линии находятся вблизи осей WB и WC . Растворы промежуточного состава будут высыхать раньше, чем прекратится изменение составов раствора и осадка.

Процессы высаливания и политермической кристаллизации

Совместное присутствие нескольких одноионных компонентов в растворе может в различной степени влиять на их растворимость в воде. Так (рис. 21), при совместном присутствии в системе солей B и C растворимость соли B снижается более резко, чем соли C . В данном случае можно высаливать (переводить в осадок) соль B , добавляя к раствору, насыщенному этой солью, твердую

водные или гидратированные. На рис. 20 изображена диаграмма для системы, в которой состав смешанных кристаллов изменяется непрерывно от чистой соли B до чистой соли C .

Линия насыщенных растворов bc , называемая линией ликвидуса (жидкого), соответствует равновесию с твердыми фазами, лежащими на линии солидуса (твердого). Когда твердые фазы безводны, линия солидуса совпадает со стороной треугольника BC , а при наличии гидратированных форм она сдвигается внутрь треугольника, в сторону водного угла, так же как в вышерассмотренных диаграммах с кристаллогидратами. Каждой точке на линии ликви-

соль C по прямой, соединяющей точки составов исходных веществ B_1 и C . Для точки I , лежащей в области кристаллизации соли B , масса раствора в образующем комплексе определяется отрезком $I-B$, а масса твердой соли B — отрезком $I-2$. Подобным образом для высаливания может использоваться кислота с одинаковым с солью анионом.

Использование пространственных политермических диаграмм для решения вопросов, связанных с охлаждением или нагреванием трехкомпонентных систем и сопровождающими их процессами растворения и кристаллизации солей, представляет достаточно большие трудности. На практике эти вопросы решаются с помощью плоских изотермических диаграмм (проекций). Чтобы определить, что произойдет с данным комплексом при его охлаждении или нагревании до той или иной температуры, нужно знать состав и массу этого комплекса и иметь изотермическую диаграмму для конечной температуры.

По положению $\phi\tau\sigma$ комплекса, состав которого остается неизменным при любой температуре, на диаграмме определяют его состояние — в какой области он находится. Так, при охлаждении горячего (t_2) ненасыщенного раствора I (рис. 22) до температуры t_1 происходит кристаллизация соли B , так как точка I при этой температуре лежит в области BE_1B_1 — кристаллизации соли B . Масса выпадающих в осадок кристаллов соответствует на линии кристаллизации $B-2$ отрезку $I-2$, а масса равновесной жидкой фазы — отрезку $I-B$. В обратном процессе — нагревании — можно определить, до какой температуры надо нагреть систему, чтобы растворить полностью (до насыщенного раствора) некий исходный гетерогенный комплекс.

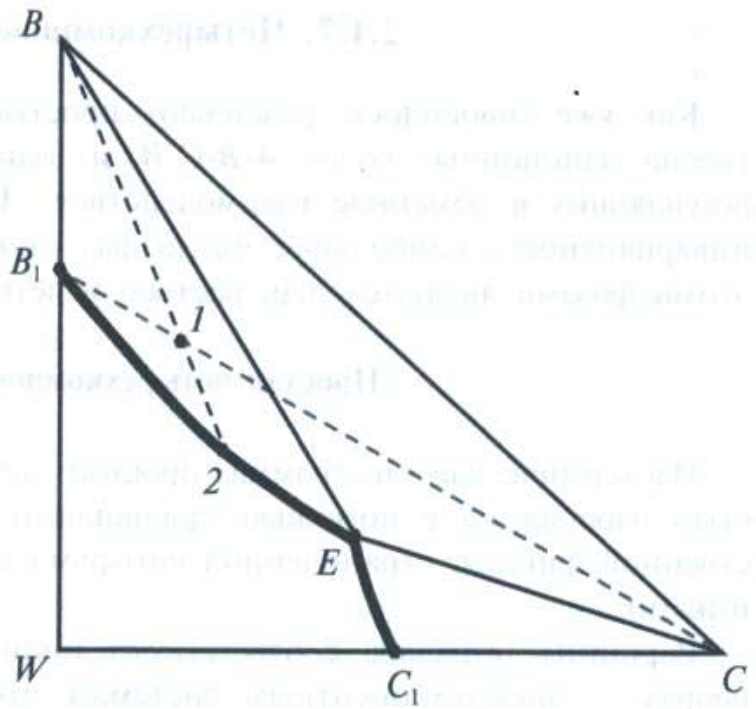


Рис. 21. Процессы высаливания в трехкомпонентной системе

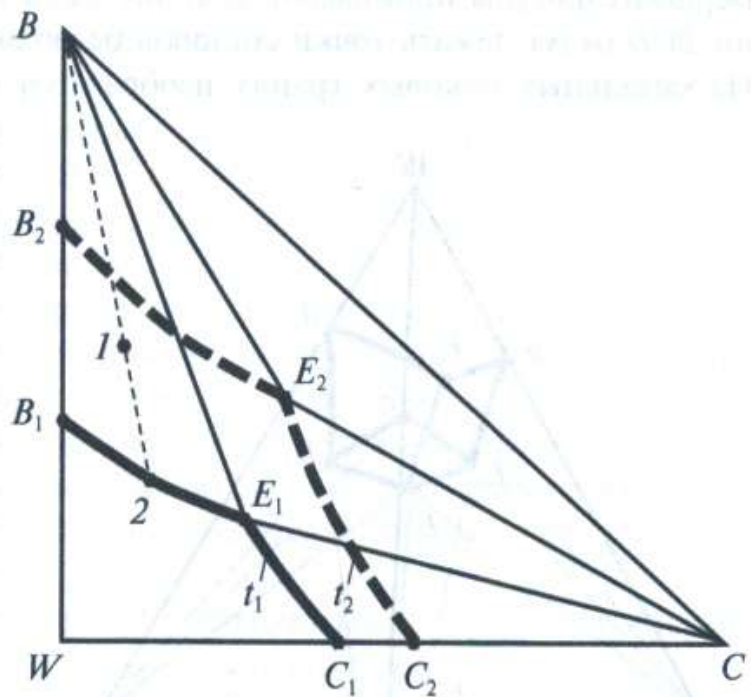


Рис. 22. Политермические процессы кристаллизации в трехкомпонентной системе

2.1.7. Четырехкомпонентные системы

Как уже говорилось, различают простые четверные системы в случае растворов одноионных солей $A-B-C-W$ и взаимные в случае разноионных солей, $MX-NY-W$. В этих системах в случае инвариантности наибольшее число фаз равно шести, для водно-солевых систем этими фазами являются пар, раствор и четыре твердые фазы — лед и три соли.

Простая четырехкомпонентная система

Изотермическая диаграмма простой четырехкомпонентной системы может быть изображена с помощью правильного тетраэдра (рис. 23), т. е. пространственной фигуры, ограниченной четырьмя плоскими равносторонними треугольниками.

Вершины тетраэдра соответствуют индивидуальным компонентам, точки на ребрах — двухкомпонентным системам, точки, линии и поля на треугольных гранях, — трехкомпонентным системам, а точки, линии, поверхности и объемы внутри тетраэдра — четырехкомпонентным системам. Полная длина каждого ребра тетраэдра принимается за 100 % содержания соответствующего компонента. Вершину фигуры принимают за точку воды W , тогда на противоположной ей грани BCD будут лежать точки составов безводных систем, состоящих из трех солей.

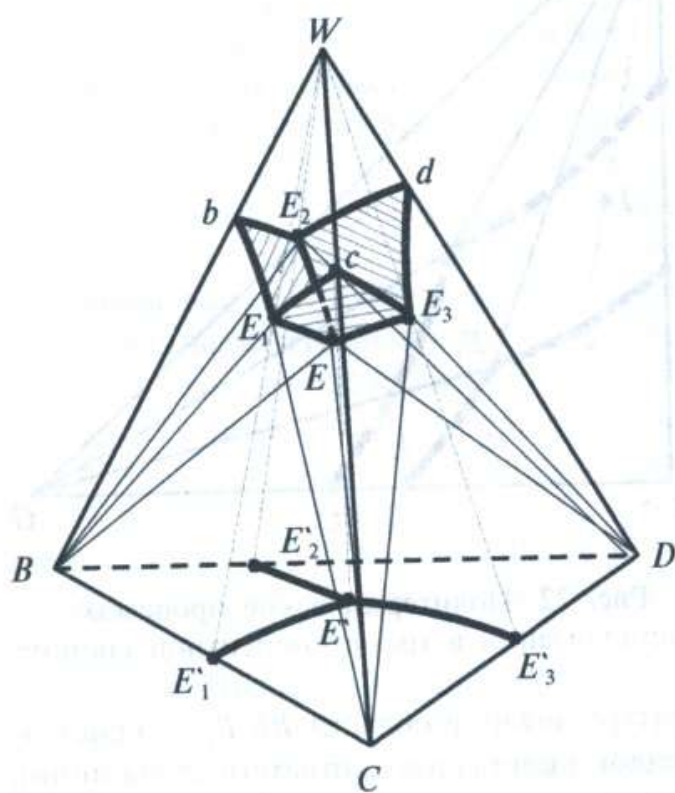


Рис. 23. Пространственная изотерма растворимости простой четырехкомпонентной системы

с одинаковым ионом, рассмотренные ранее. На рис. 23 представлена простейшая пространственная изотерма для случая, когда в четверной системе отсутствуют двойные соли и кристаллогидраты. Точки b , c и d соответствуют растворимости чистых солей B , C и D в воде. E_1 , E_2 и E_3 — эвтонические точки тройных систем. Точка E внутри фигуры — эвтоника четверной системы, отвечающая раствору, насыщенному всеми тремя солями. Эвтонические линии E_1E , E_2E и E_3E — линии насыщения раствора двумя солями. Поверхности насыщения солями B (bE_1EE_2), C (cE_1EE_3) и D (dE_2EE_3) отделяют область (объем) ненасыщенных растворов, находящуюся над этими поверхностями, от областей (объемов) растворов, насыщенных одной из солей с ее избытком в твердой фазе — ниже поверхностей. Объем внутри пирамиды

с вершиной в точка E и основанием BCD , соответствует смесям эвтонического раствора E с твердыми кристаллизующимися солями B , C и D . Внутри объемов $CBEE_1$, $CDEE_3$, $BDEE_2$ находятся системы, состоящие из раствора, насыщенного двумя из солей с избытком этих солей в твердой фазе.

Работать с такими диаграммами — проводить вспомогательные построения с помощью секущих плоскостей, а также расчеты, используя геометрические методы правил соединительной прямой и рычага, весьма сложно. Поэтому во всех случаях, когда это возможно, прибегают к использованию проекций всех точек и фигур из объема на поверхности граней, чаще всего центральной проекции на безводное основание BCD .

Проекция диаграмм четырехкомпонентных систем

В физико-химическом анализе наиболее широко применяются три вида проекций равновесных диаграмм: центральные, или перспективные, параллельные косоугольные и ортогональные, или прямоугольные.

В зависимости от типа равновесных диаграмм, характера проекций, направления проецирующих прямых и выбора поверхности для проекций возможны различные варианты и комбинации построения проекций объемных диаграмм на плоскости. Среди них следует выделить и разобрать лишь те способы построения проекций, которые могут быть использованы для графических расчетов.

Центральные (перспективные) проекции имеют очень большое значение при рассмотрении и расчетах процессов кристаллизации и др. Построение диаграмм четырехкомпонентных систем в правильном и неправильном тетраэдрах, а также в четырехгранной пирамиде (первый тип диаграмм, рис. 1), позволяет строить центральные проекции на любой грани этих фигур. Однако для расчетов имеют значение только проекции с центром в водной вершине на грань тетраэдра с вершинами, характеризующими состав чистых солевых компонентов — основание фигуры. Поля кристаллизации, являющиеся проекциями поверхностей насыщения с соответствующими линиями пересечения, занимают всю площадь равностороннего основания. Центральная проекция, называемая также безводной диаграммой системы, отражает лишь ее солевой состав и не учитывает содержание воды.

На центральной проекции можно строить и рассчитывать процесс изотермической кристаллизации по прямым линиям кристаллизации с использованием правила рычага. Точка состава конечной твердой фазы и все промежуточные точки состава системы в процессе ее упаривания остаются всегда на одной прямой (луче упаривания) с точкой солевого состава маточного раствора. В этом заключается главное преимущество центральной проекции четырехкомпонентной системы.

Кроме этого, положение точки системы в поле кристаллизации определенной соли на этой проекции однозначно определяет первую кристаллизующуюся фазу, чего нельзя сделать визуально в объемной диаграмме. Однако следует отметить, что это верно только в том случае, если раствор является ненасыщенным или насыщенным одной твердой фазой. С помощью же одной центральной проекции

нельзя установить, является ли начальный комплекс при данной температуре насыщенным или насыщенным раствором, либо смесью насыщенного раствора, с одной, двумя или тремя твердыми фазами. Чтобы решить этот вопрос, а также отслеживать изменение содержания воды в системе необходимо построение кроме центральной проекции также и водной диаграммы системы (т. е. какой-либо проекции другого рода, отражающей содержание воды). Последнее делается путем проецирования необходимых элементов диаграммы на одну или даже две боковых грани — водные проекции.

Для диаграмм второго типа, когда противоположная вершине воды грань содержания безводных солей удалена в бесконечность, построение центральных проекций невозможно.

При изображении диаграмм четырехкомпонентных систем в трехгранной или четырехгранной призме (третий тип диаграммы), центральная проекция на основание призм превращается в параллельную и ортогональную, так как центр проекций (вершина воды) удалена в бесконечность. Такая проекция ничем не отличается от центральной, построенной в тетраэдре, поэтому в дальнейшем будем называть ее также центральной проекцией. Положительные свойства этой проекции обусловили ее широкое применение в сочетании с другими видами проекций при графических расчетах на диаграммах первого и третьего типов.

Параллельные косоугольные проекции могут иметь практическое значение преимущественно для диаграмм первого типа, построенных в косоугольных координатах, т. е. диаграмм в правильном тетраэдре. Для построения параллельных проекций выбирают направление проецирующих прямых, параллельное одному из ребер, не лежащему в плоскости проекций. Для получения двух проекций диаграммы можно пользоваться двумя проецирующими прямыми, порознь параллельными непараллельным ребрам тетраэдра. Плоскостью проекций может быть любая грань тетраэдра.

Параллельные проекции наиболее целесообразно строить на гранях, отражающих содержание воды, тогда такие проекции будут представлять собой водную диаграмму системы. Следовательно, параллельные проекции диаграммы дают возможность определять по координатам точек состав системы в натуральном выражении по всем компонентам (в % масс. или долях) без каких-либо пересчетов. Наиболее рационально применение параллельной проекции в сочетании с центральной.

Ортогональные (прямоугольные) проекции имеют такое же большое значение для графических расчетов, как и центральные, особенно интересным и практически важным является сочетание этих двух видов проекций. При построении ортогональных проекций в большинстве случаев целесообразен такой выбор направления проецирования, при котором получают водные диаграммы системы.

Рассмотрим некоторые варианты ортогональных проекций диаграмм четырехкомпонентных систем различного типа. Одна из ортогональных проекций правильного тетраэдра и четырехгранной пирамиды строится на грани, противоположной вершине воды. Построение такой проекции связано с необходимостью пересчета координат. Чтобы избежать пересчета, откладывают вдоль проекций ребер тетраэдра длины векторов, соответствующие координатам точки, и складывают

ют их геометрически. Подобные проекции являются водной диаграммой системы, однако следует иметь в виду, что нельзя определить состав четырехкомпонентной системы по положению ϕTc на одной ортогональной проекции диаграммы. Для решения этой задачи необходимы, по крайней мере, две проекции. Это положение является общим для проекций любой трехмерной фигуры. Вторую ортогональную проекцию диаграммы строят на другие грани тетраэдра или пирамиды. Подбирают такую грань, на которой интересующая исследователя поверхность насыщения проецируется без пересечения с соответствующими ветвями изотермы. Две ортогональные проекции диаграмм четырехкомпонентных систем, построенных в правильном тетраэдре и четырехгранной пирамиде, в практике расчетов не применяются, что объясняется недостаточной точностью и сложностью вспомогательных графических построений для расчета кристаллизации одной твердой фазы, а также неудобством построения и отсчета ϕTc системы.

Метод построения диаграмм четырехкомпонентных систем (простых и взаимных) в прямоугольных координатах (неправильные тетраэдры) и применение их ортогональных проекций на боковые грани (прямоугольные треугольники), позволяет сравнительно удобно и вполне точно строить предельные точки и линии кристаллизации на любой стадии выделения солей как в процессах изотермического выпаривания или охлаждения растворов, так и при проведении обратных процессов — растворения и нагревания.

И в этом случае применения прямоугольных координат, сочетание двух разнородных проекций — ортогональной и центральной — в наибольшей степени упрощает графические построения и расчеты.

Для диаграмм простых четырехкомпонентных систем, построенных по второму типу (метод Схрейнемакенса-II), возможно применение ортогональных проекций; последние строятся так же, как и для прямоугольных диаграмм первого типа. Свойства ортогональных проекций и возможности их использования для диаграмм обоих типов одинаковы.

Как уже отмечалось, ортогональная проекция диаграммы, построенной в призме, на основание является центральной проекцией (безводная диаграмма); эта проекция в сочетании с ортогональной на боковую грань призмы (водная диаграмма) обладает рядом практических преимуществ и широко используется в графических расчетах. Проецирование на диаграммах других типов, кроме рассмотренных, связано с определенными сложностями, а часто невозможностью построений и соответственно расчетов.

Изотермическое упаривание растворов

Построение любого процесса в объеме диаграммы — нанесение точек, проведение линий — геометрически возможно только на соответствующих секущих плоскостях, построенных по заданным исходным параметрам, в частности, составу обрабатываемого объекта. Секущие плоскости всегда перпендикулярны поверхности проецирования, но часто имеют различную ориентацию (поворот относительно вертикальной оси) в пространстве, что существенно затрудняет графические построения и проведение расчетов.

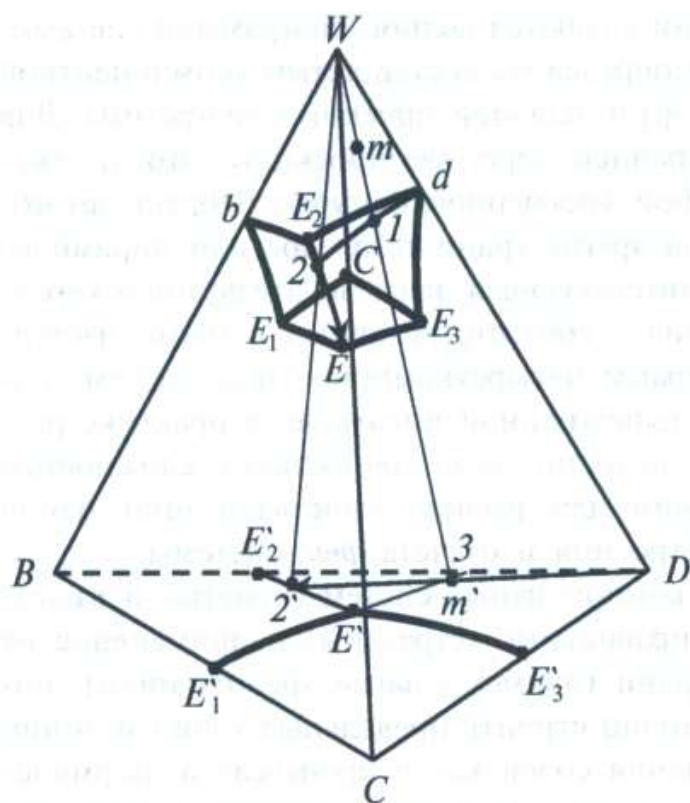


Рис. 24. Центральное проецирование в пространственной изотерме

изображающая солевой (безводный) состав системы и являющаяся проекцией точки состава исходной системы m , лежит в поле $E'E_2DE_3$ кристаллизации соли D , которая и будет первой выделяться в осадок при изотермическом испарении раствора. Пока раствор остается ненасыщенным, его солевой состав не изменяется и остается неподвижным в точке m' . Насыщение солью D наступает в точке 1 в объемной диаграмме и соответственно в точке m' на проекции. Далее по мере удаления воды эта соль кристаллизуется, $\phi m c$ солевой массы раствора движется по лучу кристаллизации $m' \rightarrow 2'$, и в т. $2'$ раствор становится насыщенным и солью B . Последующее испарение сопровождается кристаллизацией двух солей D и B , состав твердой фазы движется по $D \rightarrow 3$, а раствор насыщается и третьей солью C , и точка его солевого состава движется от $2'$ к эвтонике E' , по достижении которой раствор становится насыщенным всеми тремя солями и солевой состав его больше не меняется. Полное обезвоживание системы наступает, когда при окончательном испарении воды и кристаллизации трех солей твердая фаза переместится по $3 \rightarrow m'$. Соотношение солей B , C и D в осадке, выделяющемся в этой последней стадии испарения, равно их соотношению в эвтоническом растворе. Как видим, точка состава осадка остается всегда на одной прямой с точками состава солевых масс раствора и всей системы в соответствии с правилом соединительной прямой, в данном случае — прямой упаривания mm' . Таким образом, на плоской безводной проекции можно вести расчеты процесса по точкам солевого состава с использованием правил соединительной прямой и рычага, что невозможно сделать в объемной фигуре.

Для практических целей пользуются центральной проекцией пространственной изотермы, позволяющей определить изменение солевого состава системы в процессе ее упаривания и кристаллизации солей, но не отвечающей на вопрос изменения при этом поэтапного содержания воды в системе. На рис. 24 показан способ центрального проецирования пространственной изотермы из вершины воды W на безводное основание BCD и изображение полученной проекции — $E_1E_2E_3E'$.

Секущая плоскость $W2'D$, проведенная через ребро WD и $\phi m c$ заданного ненасыщенного раствора m , образует с поверхностью насыщения солью D линию пересечения $d-2$, а при пересечении с основанием трехгранной пирамиды прямую $D-2'$ — соответственно луч кристаллизации и его проекция. Точка m' ,

Проведенные рассуждения в равной степени справедливы для изображения диаграммы в виде как правильного тетраэдра, так и неправильного с прямыми углами между боковыми гранями у водной вершины.

Если в системе при определенных условиях образуются кристаллогидраты, двойные безводные или гидратированные соли, то на проекции изотермы появляются поля кристаллизации этих соединений. Диаграммы и их проекции при этом усложняются, в то же время принцип работы с ними остается аналогичным описанному выше.

Водные диаграммы и проекции

Рассмотрение процесса изотермического упаривания и кристаллизации солей на безводной проекции дает, таким образом, качественное и количественное представление об изменении только солевого состава системы. Для одновременного отслеживания изменения содержания воды необходимо, как говорилось выше, дополнительное построение водных диаграмм системы и их проекций.

Строятся такие диаграммы (рис. 25) проведением перпендикуляров к плоскости проекции изотермической диаграммы в узловых ее точках. На перпендикулярах откладывают содержание воды в растворе, выраженное, например, в молях на 100 (или на 1) эквивалентов или молей суммы солей, находящихся в растворе, в этом случае точки чистой воды, лежащие на всех перпендикулярах, удалены в бесконечность. В то же время точки, дающие содержание воды в насыщенных растворах, являются конечными, их можно соединить кривыми линиями и поверхностями, в результате образуется пространственная водная диаграмма. Однако для выполнения расчетов строят не пространственную диаграмму, а ее проекцию на одну из полученных вертикальных плоскостей, например, на плоскость BCW .

Пространственная водная диаграмма может быть рассечена рядом плоскостей, параллельных основанию BCD , на определенных высотах a_1, a_2, a_3, \dots , соответствующих определенному содержанию воды. Проекция линий пересечения этих плоскостей с кривыми поверхностями насыщения на безводную диаграмму (пунктирные линии на основании) называют *изогидрами*, т. е. линия-

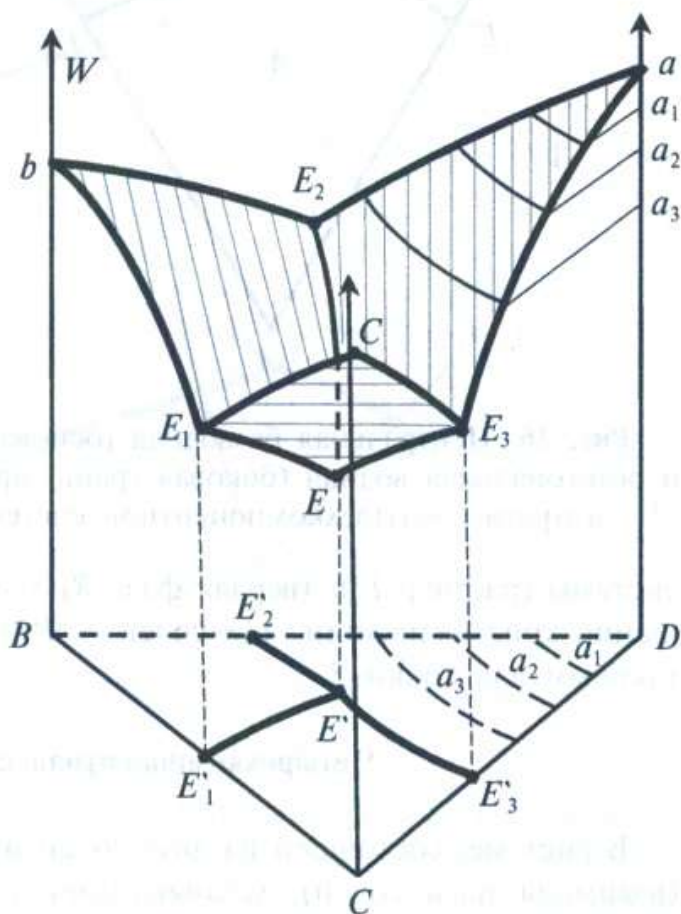


Рис. 25. Пространственная водная диаграмма

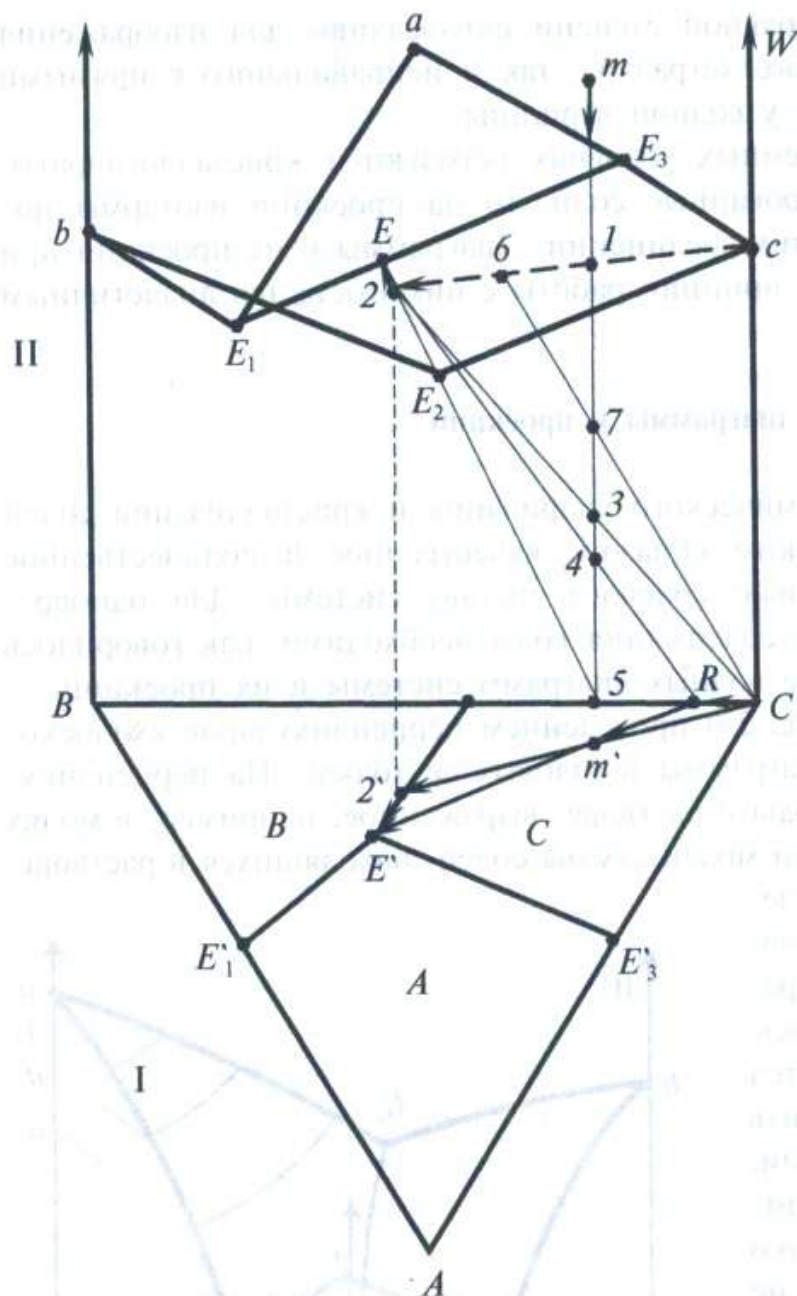


Рис. 26. Центральная безводная (основание) и ортогональная водная (боковая грань) проекции изотермы четырехкомпонентной системы

системы (раствор E и твердая фаза R) — момент образования раствора E и завершения кристаллизации двух солей — B и C . Массовые расчеты здесь аналогичны таковым для точки 3.

Четырехкомпонентная система взаимных солей

В системе, состоящей из двух солей и воды, если соли не имеют общего иона (взаимная пара солей), устанавливается равновесие между четырьмя растворимыми в воде по общему уравнению реакции $BX + CY \rightleftharpoons BY + CX$. Примером такой реакции может служить обменное взаимодействие: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + \text{CaCl}_2$. Если в систему входят ионы разной валентности, как это

ми равного содержания воды в насыщенных растворах на 100 эквивалентов или молей суммы солей.

Для построений и расчетов пользуются (рис. 26), комбинацией центральной проекции изотермы системы (на безводное основание) — I и ортогональной водной проекции на боковую грань — II. На рис. 26 воспроизведены построения на безводной проекции, выполненные на рис. 24, а также осуществлен перенос узловых точек на водную проекцию BCW . Соответственные точки на водной и безводной проекциях соединяют прямыми $2-C$, $R-E$, которые при пересечении с лучом упаривания $m-5$ дает точки 3 и 4. Точка 3 (раствор 2 и твердая фаза C) отвечает составу системы в момент насыщения раствора второй солью (B) и окончания кристаллизации первой соли (C). В этот момент количество выделившейся в осадок соли C соответствует отрезку $m'2'$ на прямой $C2'$, а количество испаренной воды — отрезку $3-5$ на прямой $m-5$. Точка 4

показано в примере, то при графических построениях и расчетах условно принимают кратные (двух-, трехкратные и т. д.) значения мольных масс компонентов в соответствии с обменной реакцией. В приведенном примере за моль хлорида калия принимают 2KCl (K_2Cl_2) и аналогично для KNO_3 .

Пространственная изотерма растворимости водной взаимной системы солей (рис. 27) аналогична рассмотренной выше для простой четверной системы. Отличие заключается в том, что основание пирамиды (безводная система четырех солей) представлено квадратом, от которого к водной вершине идут четыре треугольных грани — четыре изотермы тройных систем, состоящих из двух солей с общим ионом и воды. Фмс воды W лежит в вершине пирамиды, а точки четырех солей — по углам квадратного основания, на каждой стороне которого расположены составы систем, состоящих из двух безводных солей с одинаковым ионом.

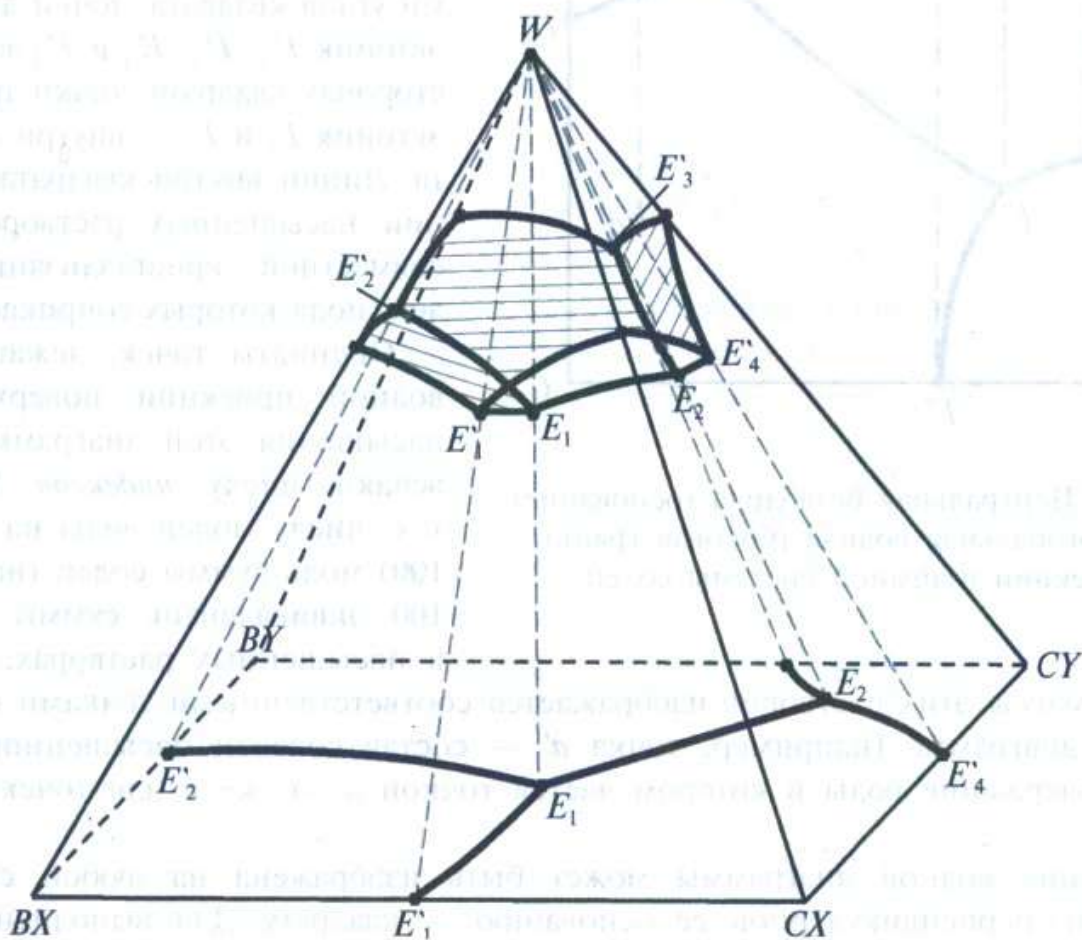


Рис. 27. Пространственная изотерма растворимости взаимной системы солей

В пространственной изотерме системы взаимных солей имеются не три, как в простой четверной системе, а четыре поверхности насыщения раствора каждой из солей, входящих в систему. Поэтому имеются не одна, а две тройные эвтоникки E_1 и E_2 , в которых раствор насыщен, тремя солями, и появляется эвтоническая линия E_1E_2 , соответствующая растворам, насыщенным в данном случае солями CX и BY . Проекция поверхностей насыщения на безводное основание дают соответствующие поля кристаллизации солей, примыкающие к точкам их составов.

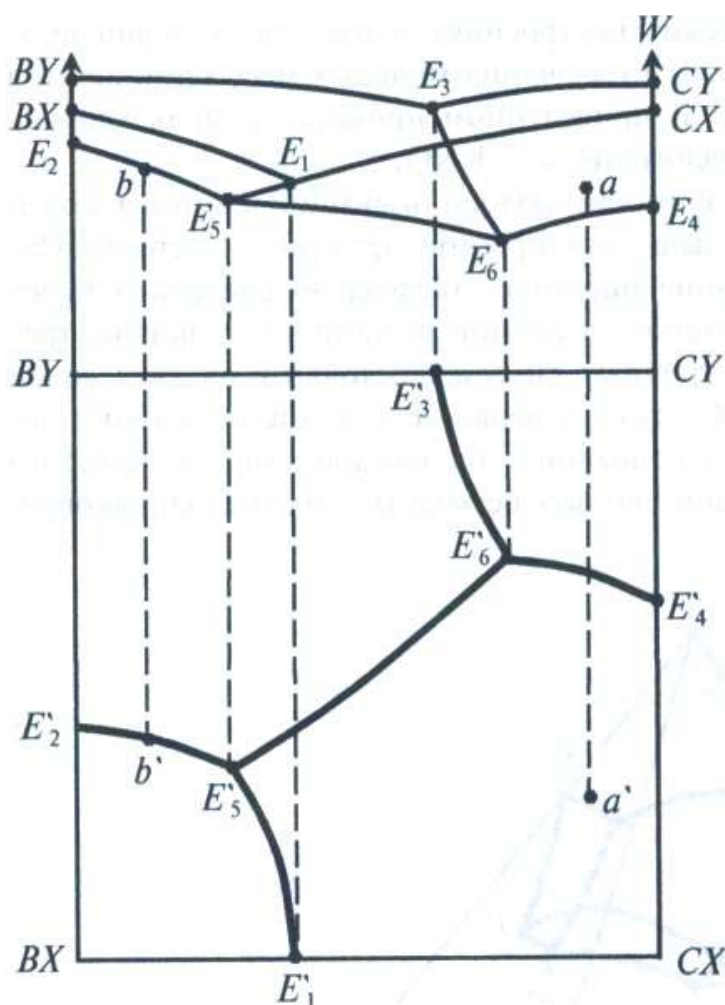


Рис. 28. Центральная безводная (основание) и ортогональная водная (боковая грань) проекции взаимной системы солей

На рис. 28 приведена в плоскостном изображении центральная проекция изотермы растворимости системы взаимных солей (диаграмма Иенеке) и построенная на одной из сторон квадрата (безводной двойной системе) ее водная проекция, так же как это делалось в случае простой четверной системы (см. рис. 26). На квадрате безводного основания диаграммы точки составов чистых солей совпадают с вершинами углов квадрата, точки двойных эвтоник E_1, E_2, E_3 и E_4 лежат на сторонах квадрата, точки тройных эвтоник E_5 и E_6 — внутри квадрата. Линии внутри квадрата — линии насыщенных растворов при совместной кристаллизации солей, поля которых соприкасаются.

Ординаты точек, лежащих на водной проекции поверхностей насыщения этой диаграммы, отвечают числу *индексов Иенеке*, т. е. числу молей воды на 1 (или 100) моль суммы солей (на 1 или 100 эквивалентов суммы солей) в насыщенных растворах; состав

солевой массы этих растворов изображается соответственными точками на квадратной диаграмме (например, точка a' — состав солевой насыщенного раствора, содержание воды в котором дается точкой a ; то же и для точек b' и b и т. д.).

Проекция водной диаграммы может быть изображена на любой секущей плоскости, перпендикулярной ее основанию — квадрату. Для выполнения количественных расчетов иногда наиболее удобно строить водную диаграмму на секущей плоскости, проведенной по лучу кристаллизации (по точке состава заданной системы и водному перпендикуляру, соответствующему первой кристаллизующейся соли).

Любая точка, лежащая на проекции квадратной диаграммы взаимной системы солей (рис. 29), изображает ионный состав солевой массы системы.

Ионы, как и молекулы, берут в эквивалентных количествах; например, если катионами являются Mg и K, то за моль иона калия условно принимают 2K (или K_2). Долю каждого иона в смеси катионов или анионов выражают в процентах, при этом за 100 % принимают сумму катионов, равную также сумме ани-

онов. В точках систем, лежащих на стороне квадрата, содержится 100 % того иона, который присутствует в солях, обозначенных на концах этой стороны. Так, на линии $BX-CX$, содержание иона X равно 100 %, а иона Y — 0 % и, наоборот, на противоположной линии. Внутри квадрата находятся точки составов систем, в которых содержится в разном соотношении оба иона X и Y , и по правилу рычага их массы обратно пропорциональны расстояниям от точки системы до соответствующих сторон квадрата. Аналогично можно говорить и в отношении ионов B и C . Зная ионный состав системы, можно соответствующим пересчетом определить и ее условный солевой состав. Условный потому, что взятая точка состава в квадрате, разделяемом диагоналями на четыре треугольника (тройные системы), может принадлежать двум разным треугольникам, частично перекрывающимся друг друга, в зонах перекрытия.

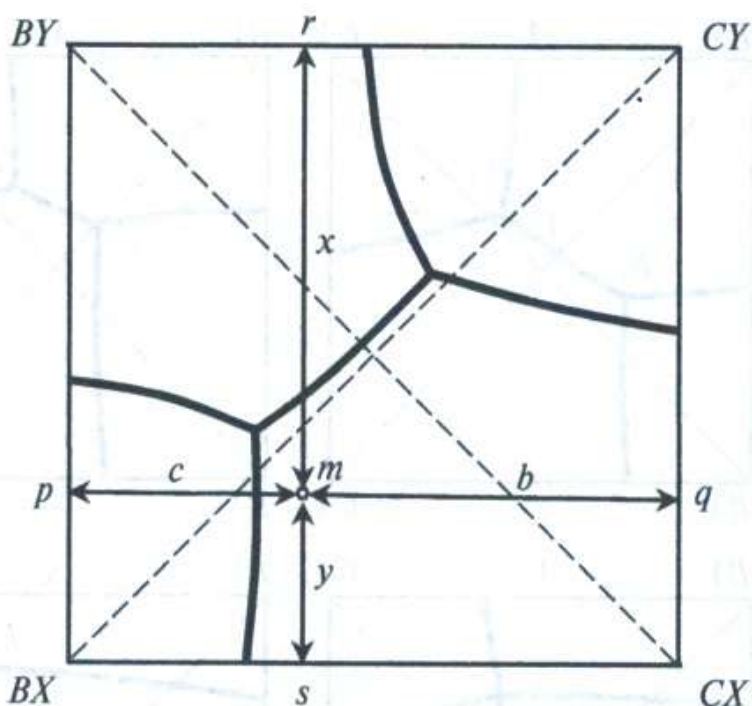


Рис. 29. Определение солевого состава заданной фигуративной точки системы

При отсутствии в системе гидратов, двойных солей и твердых растворов в квадратной диаграмме имеются четыре поля кристаллизации, в каждом из которых раствор насыщен одной из четырех солей. Эти поля могут соприкасаться между собой различным образом в зависимости от свойств системы и условий, в которых она находится. На рис. 30 приведены квадратные диаграммы одной и той же системы взаимных солей при разных температурах.

В случае I эвтоническая линия E_1E_2 , являющаяся совместной границей полей кристаллизации солей BY и CX , пересекается диагональю $BY-CX$, характеризующей при данной температуре стабильность именно этих солей; в этом случае диагональ, пересекающую эвтоническую линию E_1E_2 , называют *стабильной диагональю*. Физический смысл стабильности солей BY и CX заключается в следующем. Если растворить в воде эти две соли, то точка солевого состава системы будет находиться на диагонали $BY-CX$, пересекающей поля кристаллизации только солей BY и CX . В обратном процессе при изотермическом испарении воды из полученного раствора могут кристаллизоваться только эти две соли — сначала одна из них, а затем, по достижении системой точки I , соответствующей насыщению раствора обеими солями, будет происходить одновременная кристаллизация солей BY и CX до полного обезвоживания системы в точке I , несмотря на то что эта точка не инвариантная. Тройные эвтоники E_1 и E_2 являются конгруэнтными, так как находятся внутри треугольников, образованных соответствующими им соединениями.

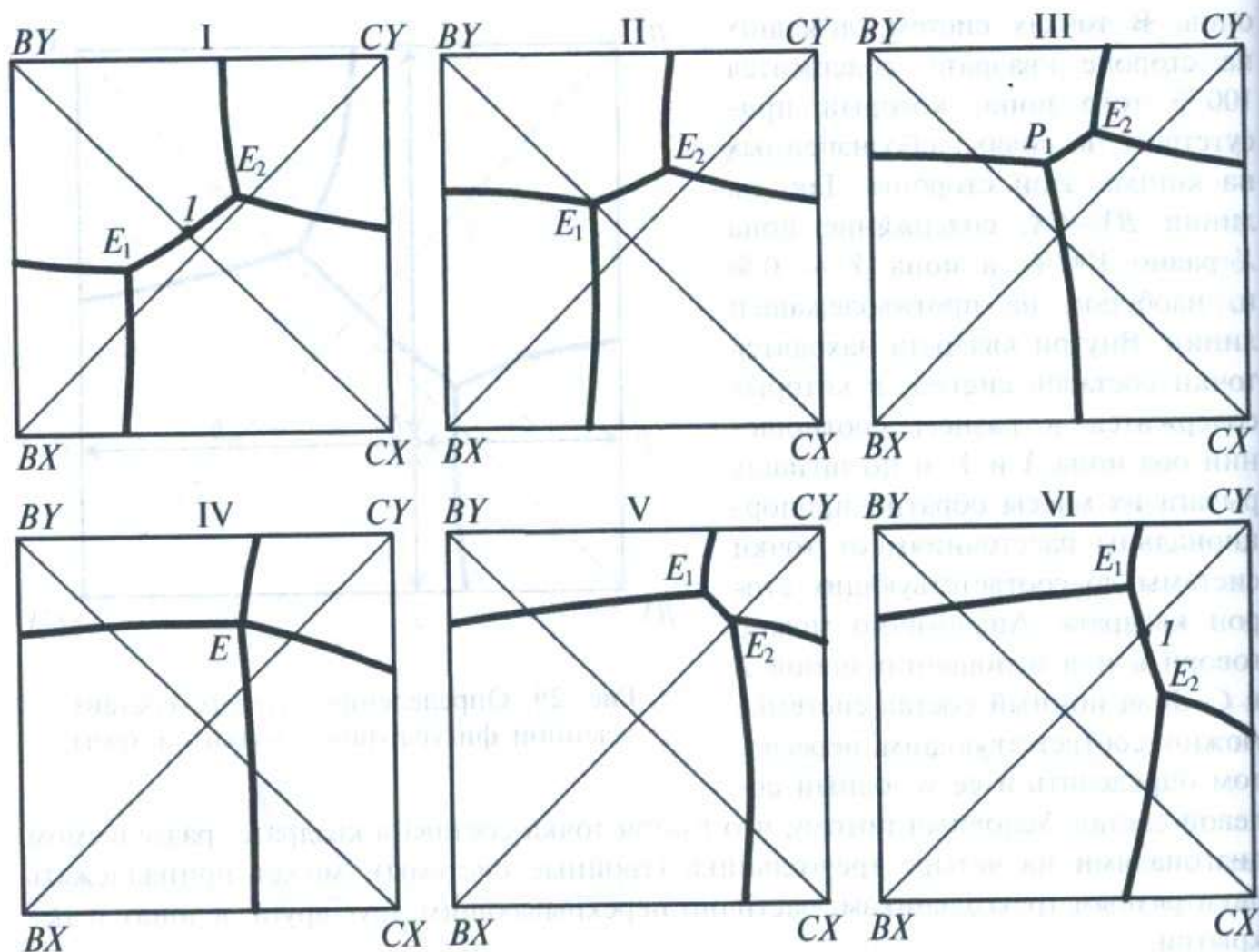


Рис. 30. Проекция диаграммы взаимных солей при разных температурах

В случае II вследствие изменения температуры эвтоника E_1 передвинулась до стабильной диагонали, а при дальнейшем изменении температуры (случай III) оказалась внутри не соответствующего ей треугольника $BY-CY-CX$, т. е. превратилась в инконгруэнтную точку P_1 . Случай II соответствует температуре одной из границ интервала превращения. В случае III температура системы находится внутри интервала превращения, и точка P_1 является точкой превращения, в которой, при изотермическом испарении, происходит растворение ранее выпавшей соли BX и кристаллизация солей BY и CX . В случае IV обе тройные точки слились в одну точку E , являющуюся *точкой инверсии*. В ней соприкасаются поля кристаллизации всех четырех солей взаимной системы, т. е. раствор находится в равновесии с четырьмя твердыми фазами. Одновременная кристаллизация из раствора всех четырех солей может происходить только при температуре, отвечающей точке инверсии. При дальнейшем изменении температуры на диаграмме вновь появляются две тройные точки (случаи V и VI), однако в случае VI стабильной парой солей будут уже две другие соли — BX и CY .

Рассмотренная квадратная диаграмма представляет собой проекцию пространственной изотермы и поэтому является изотермической диаграммой. Для решения вопросов, связанных с растворимостью в этой системе при разных тем-

пературах, на одну квадратную диаграмму наносят, как и в уже рассмотренной трехкомпонентной системе, изотермы для различных температур. Метод нанесения нескольких изотерм на один плоский график практикуется независимо от конструкции диаграммы (см. рис. 21). Если в системе при данной температуре в твердых фазах могут существовать также гидратированные и двойные соли, на диаграмме возникают поля кристаллизации, соответствующие каждому из этих соединений.

Построения процессов кристаллизации солей при изотермическом упаривании растворов или растворения солей в воде на четверной квадратной диаграмме принципиально не отличаются от таковых, рассмотренных для треугольного основания простых четверных систем, но имеют свои особенности. В качестве примеров рассмотрим два характерных случая.

Один из простых случаев — кристаллизация в системе без кристаллогидратов, двойных или тройных солей и твердых растворов и при условии, что обе тройные точки конгруэнтные (рис. 31).

Возьмем исходную систему, характеризующуюся точкой I , в поле кристаллизации CX , положение которой при изотермическом удалении воды не изменится вплоть до насыщения солью CX . В ходе дальнейшего испарения воды из насыщенного раствора будет кристаллизоваться соль CX , и $\phi\text{тс}$ солевой массы раствора будет перемещаться вдоль луча кристаллизации $CX-I$ по отрезку $1 \rightarrow 2$. В точке 2 раствор станет насыщенным двумя солями CX и BX , и далее будут кристаллизоваться обе эти соли, а $\phi\text{тс}$ солевой массы насыщенного раствора будет перемещаться по линии $2 \rightarrow E_1$; одновременно состав образующейся твердой фазы будет изменяться по стороне $CX-BX$ от CX к 3 . Когда раствор станет эвтоническим (точка E_1), то состав осадка достигнет точки 3 , поскольку все точки солевой массы системы (E_1 , I и 3) всегда находятся на одной соединительной прямой. Затем при испарении воды из эвтонического раствора E_1 , насыщенного тремя солями CX , BX и BV , будут одновременно кристаллизоваться эти три соли в таком же соотношении, в каком они находятся в растворе и в исходной системе. Состав раствора при этом остается постоянным до конца кристаллизации, т. е. до полного удаления воды из системы. Состав же осадка с появлением в нем третьей соли будет изменяться от 3 до I , и в конце процесса точки солевых составов осадка и системы совпадут в точке I .

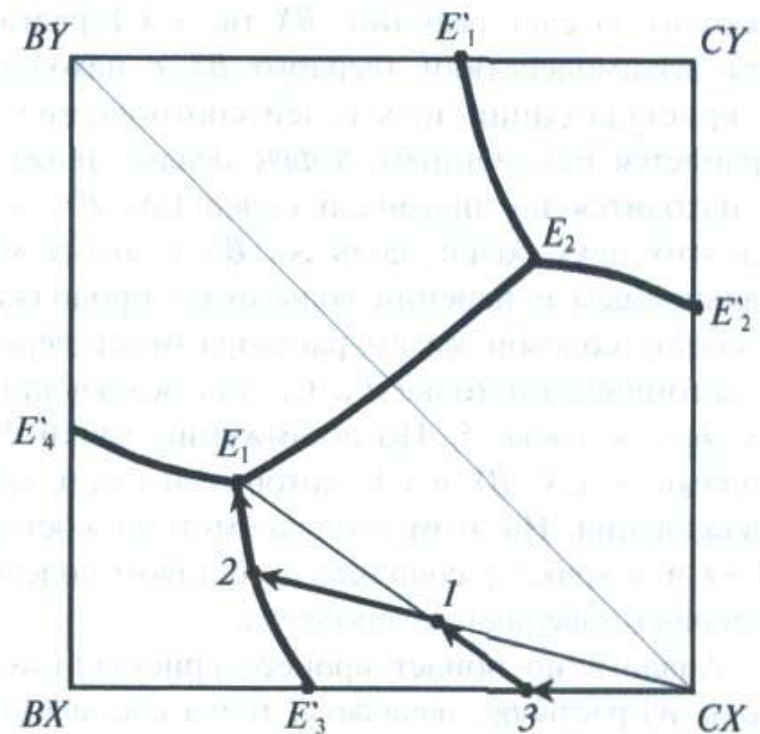


Рис. 31. Кристаллизация солей в квадратной диаграмме

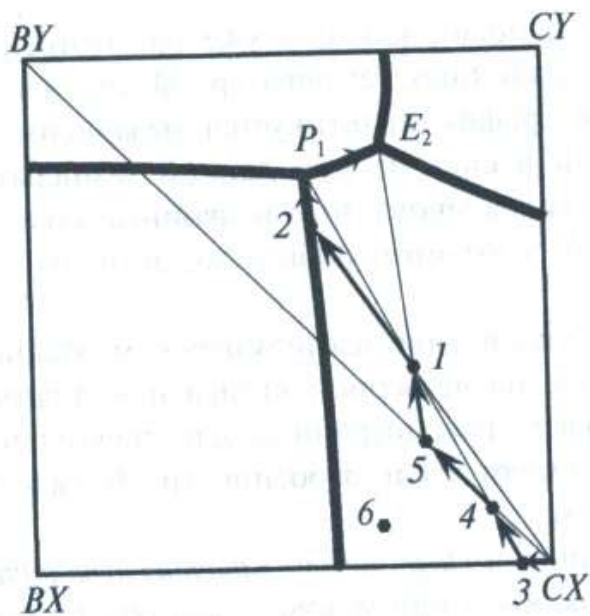


Рис. 32. Кристаллизация солей в квадратной диаграмме с одной инконгруэнтной двойной точкой

свой состав по линии $2 \rightarrow P_1$, и, когда он окажется в точке P_1 , состав осадка, состоящего из двух солей — CX и BX и изменяющегося по прямой $CX \rightarrow BX$, изобразится точкой 3. По достижении $\phi_{тс}$ раствора инконгруэнтной точки P_1 (инконгруэнтная, в которой соприкасаются три поля кристаллизации солей CX , BX и BY), начинает кристаллизоваться третья соль — BY . Но по мере кристаллизации солей CX и BY , ранее выкристаллизовавшаяся соль BX , находящаяся в осадке, но не в своем треугольнике, а в другом ($CX-CY-BY$), будет растворяться, компенсируя убыль ионов из раствора, поэтому состав его не изменяется. Это происходит за счет реакции: $BX \text{ тв.} + CY \text{ раств.} \rightarrow CX \text{ тв.} + BY \text{ тв.}$ Таким образом, при взаимодействии твердого BX с находящимися в растворе ионами соли CY и кристаллизации трех солей соотношение между ионами в жидкой фазе P_1 сохраняется неизменным, а $\phi_{тс}$ осадка движется по отрезку $3 \rightarrow 4$ к точке 4. Точка 4 находится на диагонали солей $CX-BY$, и в ней осадок будет состоять только из этих двух солей, соль же BX к этому моменту полностью растворится. При дальнейшем испарении воды будет продолжаться кристаллизация солей CX и BY , а состав солевой массы раствора будет перемещаться из точки P_1 по линии P_1E_2 к эвтонической точке E_2 . Состав осадка при этом будет перемещаться по отрезку $4 \rightarrow 5$ к точке 5. По достижении точки E_2 раствор станет насыщенным тремя солями — CX , BY и CY , которые и будут кристаллизоваться до полного его обезвоживания. На этом последнем этапе состав осадка будет изменяться по отрезку $5 \rightarrow I$ и в точке I совпадет с составом солевой массы затвердевшей системы, что означает завершение процесса.

Аналогично пойдет процесс кристаллизации и при изотермическом испарении воды из раствора, начальная точка состава которого 6 будет лежать по другую сторону диагонали $CX-BY$. Однако в этом случае процесс испарения закончится по достижении раствором состава точки P_1 , и система полностью затвердеет раньше, чем прекратится растворение выкристаллизовавшейся соли BX . Так как точка 6 на-

Вариант изотермического испарения воды из системы, в которой одна из тройных точек P_1 инконгруэнтная, представлен на рис. 32. Как и в предыдущем случае, исходная точка I солевой массы системы в продолжение всего процесса испарения будет неподвижной. Пока вода испаряется из ненасыщенного раствора, его $\phi_{тс}$ совпадает с $\phi_{тс}$ системы I ; в период кристаллизации соли CX состав раствора меняется по прямой $I \rightarrow 2$, а твердая фаза будет оставаться в точке CX . Далее идет совместная кристаллизация двух солей CX и BX , и насыщенный раствор, теряя две соли, меняет

ходится в треугольнике солей $CX-BX-BY$, затвердевшая система будет состоять из этих трех солей.

Несколько более сложно, но принципиально подобным образом рассматриваются процессы изотермической кристаллизации или растворения солей в системах, в которых помимо безводных компонентов присутствуют кристаллогидраты и двойные соли.

В качестве примера рассмотрим процесс изотермического упаривания в более сложной системе, с кристаллогидратами и двойными солями. На рис. 33 изображена квадратная диаграмма водной взаимной системы $Na^+, Mg^{2+} || Cl^-, SO_4^{2-}$ при $100^\circ C$. На этой диаграмме имеются четыре тройные точки, в каждой из которых соприкасаются поля кристаллизации трех соединений. Точки P_1, P_2 и P_3 являются инконгруэнтными точками перехода, и только одна точка E — конгруэнтная эвтоника, в которой заканчивается процесс изотермического обезвоживания системы при любом начальном составе исходного раствора.

При упаривании раствора состава точки m при $100^\circ C$ сначала он насытится хлоридом натрия, в поле которого лежит точка m . После дальнейшего выпаривания, сопровождающегося кристаллизацией $NaCl$ — галита, из раствора начнет вместе с $NaCl$ кристаллизоваться также двойная соль $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ — вантгоффит. Когда состав солевой массы раствора окажется в точке P_2 , дальнейшее выпаривание вызовет кристаллизацию вместе с галитом двойной соли $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2,5H_2O$ — левеита, при одновременном растворении ранее выделившегося вантгоффита. После исчезновения последнего из раствора будет продолжаться кристаллизация смеси галита и левеита при движении точки солевой массы жидкой фазы по линии P_2P_3 . В точке P_3 начнется растворение левеита при одновременной кристаллизации $NaCl$ и $MgSO_4 \cdot H_2O$ — кизерита. Эти последние две соли будут кристаллизоваться и после полного растворения левеита, причем точка солевого состава раствора будет перемещаться по линии P_3E к эвтонической точке E , по достижении которой будет кристаллизоваться смесь трех солей — $NaCl, MgSO_4 \cdot H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — до полного обезвоживания системы.

При испарении воды из некоторых солевых систем нередко образуются пересыщенные растворы, и системы оказываются в метастабильном состоянии. Вследствие этого действительные пути кристаллизации могут отличаться от теоретических.

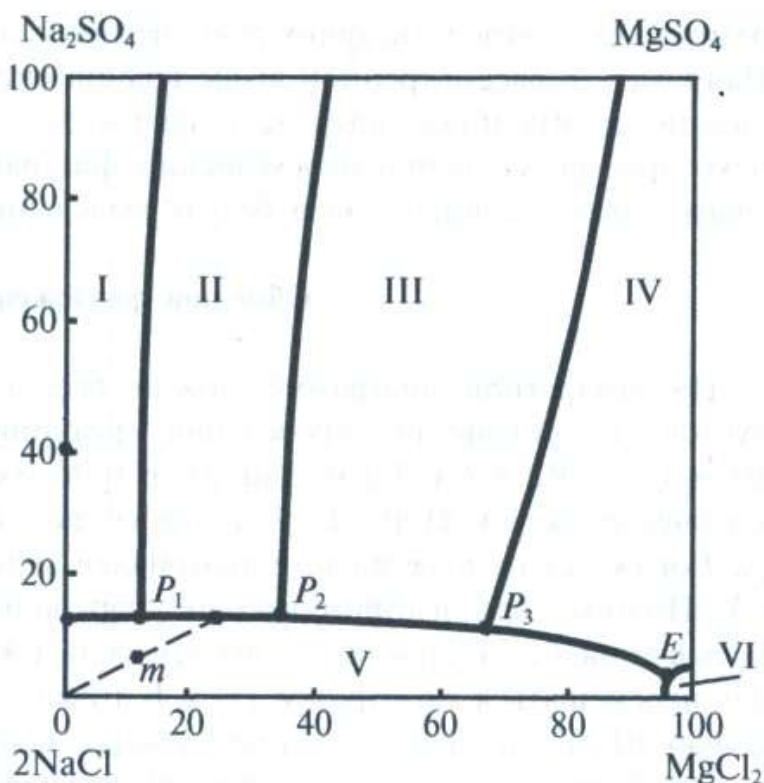


Рис. 33. Растворимость в системе $2NaCl + MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2$ при $100^\circ C$:
 I — Na_2SO_4 ; II — $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$;
 III — $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2,5H_2O$; IV — $MgSO_4 \cdot H_2O$,
 V — $NaCl$; VI — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

ретических, соответствующих равновесному состоянию в любой момент времени. Например, в рассмотренной выше водной системе Na^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} кристаллизация галита может идти не только в поле насыщения NaCl , но продолжаться некоторое время и при перемещении фигуративной точки солевого состава раствора в поле двойных солей без их выделения в твердую фазу.

Обменное разложение солей

На квадратной диаграмме можно рассматривать процессы получения продуктов в результате проведения реакции обменного разложения солей: $\text{BX} + \text{CY} = \text{BY} + \text{CX}$. Если, например (рис. 34), растворить в воде эквивалентные количества солей BX и CY , то точка состава солевой массы полученного раствора I окажется на пересечении диагоналей диаграммы в поле кристаллизации соли CX . Поэтому при изотермическом упаривании данного раствора из него после насыщения будет кристаллизоваться соль CX , а *фмс* насыщенного раствора будет перемещаться по отрезку $1 \rightarrow 2$. В точке 2 раствор станет насыщенным также солью BY . Если процесс осуществляется с целью получения из солей BX и CY соли CX , то в точке 2 его останавливают и отделяют выделившуюся соль CX .

Выход соли CX (т. е. масса CX по отношению к массе исходной системы) может быть увеличен, если ее кристаллизацию вести не по пути $1 \rightarrow 2$, а по максимально длинному отрезку $3 \rightarrow E$. Для этого исходные соли берут не в стехиометрическом соотношении, а в таком, чтобы состав раствора отобразился точкой 3 , т. е. с избытком соли CY . Тогда количество соли CX , пропорциональное по правилу рычага отрезку $E-3$, в этом случае больше, чем для стехиометрического соотношения исходных солей, в $(E-3)/(1-2)$ раз. В рассмотренных вариантах маточные растворы составов 2 и E после выделения полученной твердой соли остаются неиспользованными. Однако возможно осуществить

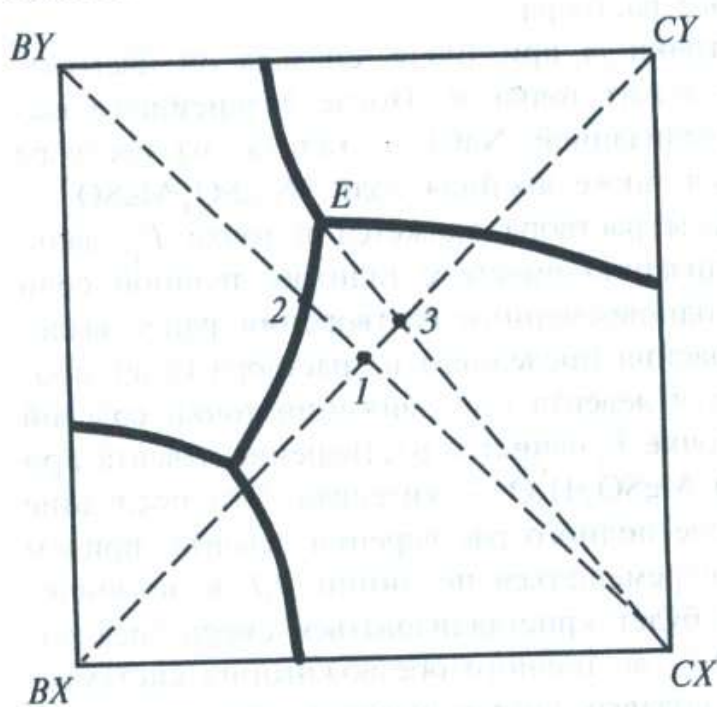


Рис. 34. Процесс обменного разложения солей в квадратной диаграмме

циклический процесс с полной переработкой исходных компонентов. Допустим, нужно получать соли BX и CY из солей BY и CX обменным разложением последних в водном растворе при некоторой постоянной температуре, которой соответствует диаграмма, изображенная на рис. 35. Для получения максимального выхода одной из продукционных солей, допустим, соли CY , выбирают соотношение исходных солей BY и CX , соответствующее точке I ; она находится в поле кристаллизации соли CY , которую в этом случае можно получить с наибольшим выходом при кристаллизации по пути $I \rightarrow E$. После отделения кристаллов CY остается ма-

точный раствор состава E_1 . Из него требуется выделить с максимальным выходом соль BX . Для этого к раствору следует добавить исходную соль BY в таком количестве, чтобы точка смеси оказалась в положении 2, что обеспечивает выделение в твердую фазу наибольшего количества BX на пути кристаллизации $2 \rightarrow E_2$. Теперь к маточному раствору E_2 можно добавить новое количество CX , но такое, чтобы смесь попала в точку 3, обеспечивающую наибольший выход соли CY по лучу кристаллизации на участке $3 \rightarrow E_1$, при этом остающийся маточный раствор вновь окажется в точке E_1 . Таким образом, цикл замыкается и будет повторяться по пути $3 \rightarrow E_1 \rightarrow 2 \rightarrow E_2$. В этом цикле кристаллизация солей производится или введением исходных реагентов в ограниченное количество воды, или выпаркой избыточной воды.

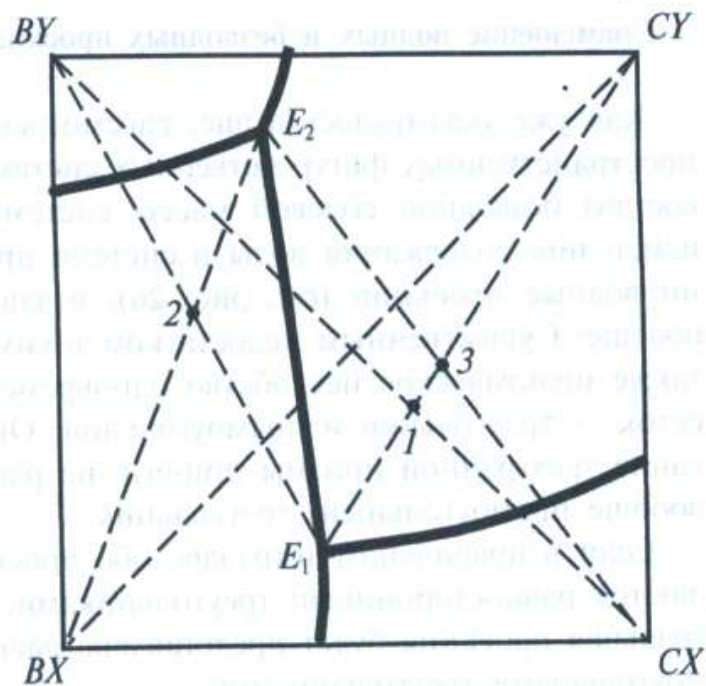


Рис. 35. Циклический процесс обменного разложения солей в квадратной диаграмме

Бывает, что обменное разложение выгоднее вести при разных температурах кристаллизации отдельных солей. Например (рис. 36), кристаллизацию можно осуществлять, выпаривая из системы воду при повышенной температуре t_2 или при охлаждении раствора до температуры t_1 . Для того чтобы осуществить реакцию $BY + CX = BX + CY$, можно выкристаллизовать некоторую массу CY , обрабатывая эквимолекулярную смесь $BY + CX$ ограниченным количеством воды. При температуре t_1 кристаллизация CY пойдет по пути $1 \rightarrow 3$. Затем, отделив CY , можно нагреть маточный раствор 3 до t_2 и выделить некоторое количество BX кристаллизацией ее на участке $3 \rightarrow 2$. При этом необходимо обеспечить соответствующее изменение содержания воды в системе, например, за счет выпаривания. Масса удаляемой (или добавляемой) воды определяется по водной диаграмме. После отделения твердой соли BX к оставшемуся маточному раствору 2 можно добавить новую порцию эквимолекулярной смеси $BY + CX$, вновь охладить систему до t_1 для выделения CY и т. д.

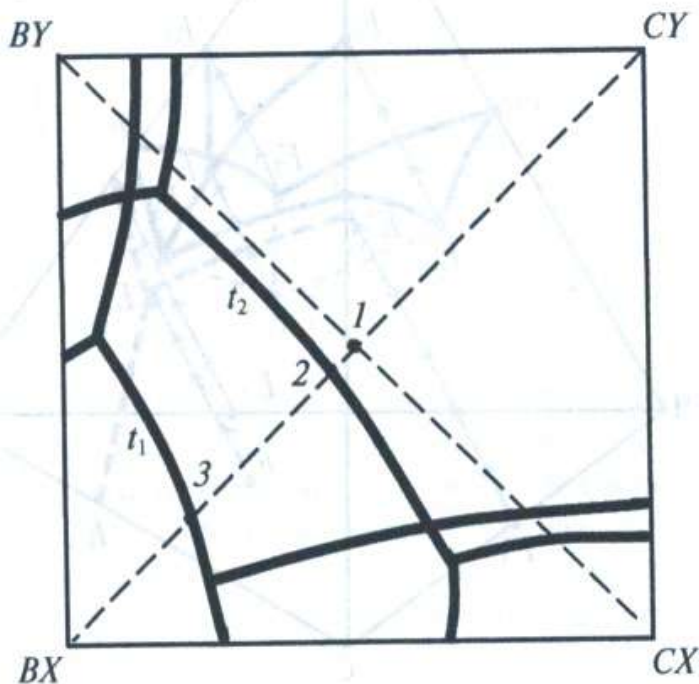


Рис. 36. Политермический процесс обменного разложения солей в квадратной диаграмме

Совмещение водных и безводных проекций на единой координатной плоскости

Как уже указывалось выше, рассмотрение процессов на безводных проекциях пространственных фигур четверных систем позволяет судить лишь об изменении состава безводной солевой массы системы. Для одновременного отслеживания изменения содержания воды в системе приходится дотраивать на боковые грани водные проекции (см. рис. 26), в зависимости от необходимости одну или больше. Существенным недостатком таких дополнительных построений является также практическое неудобство одновременного применения двух координатных сеток — треугольной и прямоугольной. Оно, однако, устраняется, если за основание трехгранной призмы принять не равносторонний, а равнобедренный (или вообще прямоугольный) треугольник.

Если в правильном тетраэдре обе проекции (основание и боковая грань) являются равносторонними треугольниками, то для неправильного тетраэдра центральная проекция будет представлена равносторонним, а ортогональные — прямоугольными треугольниками.

Для использования преимуществ диаграмм первого типа, построенных в прямоугольных координатах, А. А. Соколовским разработан способ сочетания на одной и той же координатной плоскости ортогональных и центральных проекций диаграмм растворимости четырехкомпонентных систем, названный *способом вторичных проекций*. Это позволяет использовать достоинства обоих видов проекций, сохранив в то же время удобства прямоугольных координат и положительные свойства диаграмм первого типа: конечные значения всех элементов диаграммы и выражение состава системы в массовых процентах.

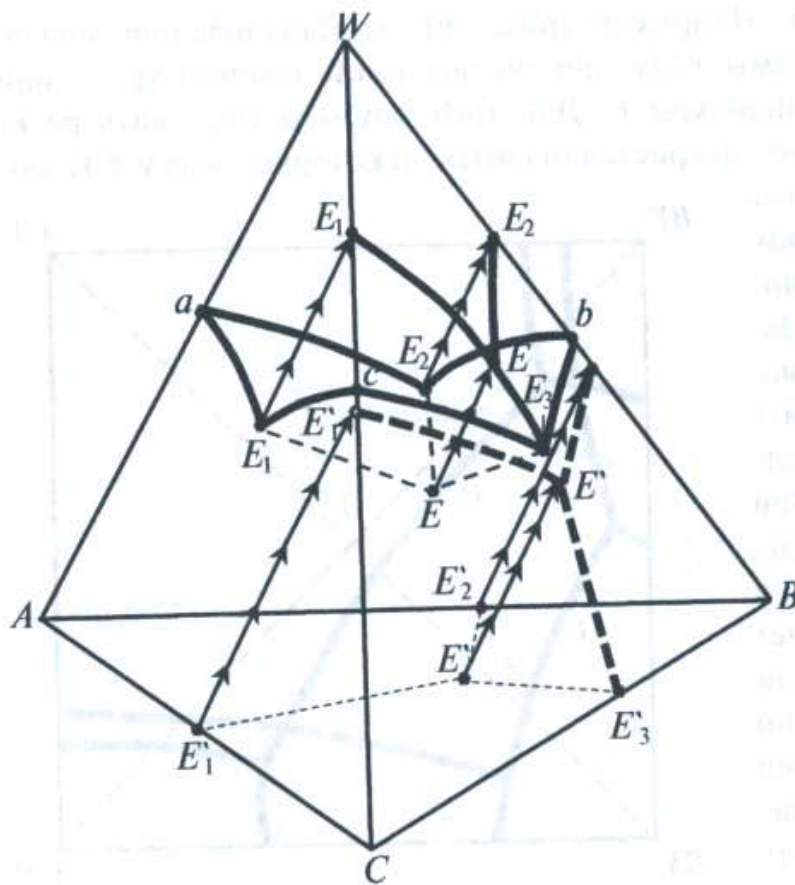


Рис. 37. Графический метод построения вторичных проекций

Вторичные проекции диаграммы строят либо графически, либо по координатам fmc насыщенных растворов, пересчитанных на сухое вещество. Пример графического построения в неправильном тетраэдре простой четверной системы по способу вторичной проекции приведен на рис. 37.

Первым шагом является перенос всех точек и соединяющих их линий из объемной фигуры на выбранную грань, например, CWB ортогональным проецированием —

лучами, параллельными противоположному выбранной грани ребру AW тетраэдра, в результате получаем водную проекцию (сплошные линии $cE_3bE_1EE_2$). Вторым шагом заключается в нанесении на эту же грань указанным способом с основания тетраэдра вторичной ортогональной проекции безводной центральной проекции диаграммы (пунктирные линии $E_1E_2E_3E$). При необходимости водные и вторичные безводные проекции можно построить на других боковых гранях. Далее известным способом удаляют ставшее ненужным безводное основание и, разведив диаграмму по любому ребру, разворачивают ее до плоского состояния (рис. 38).

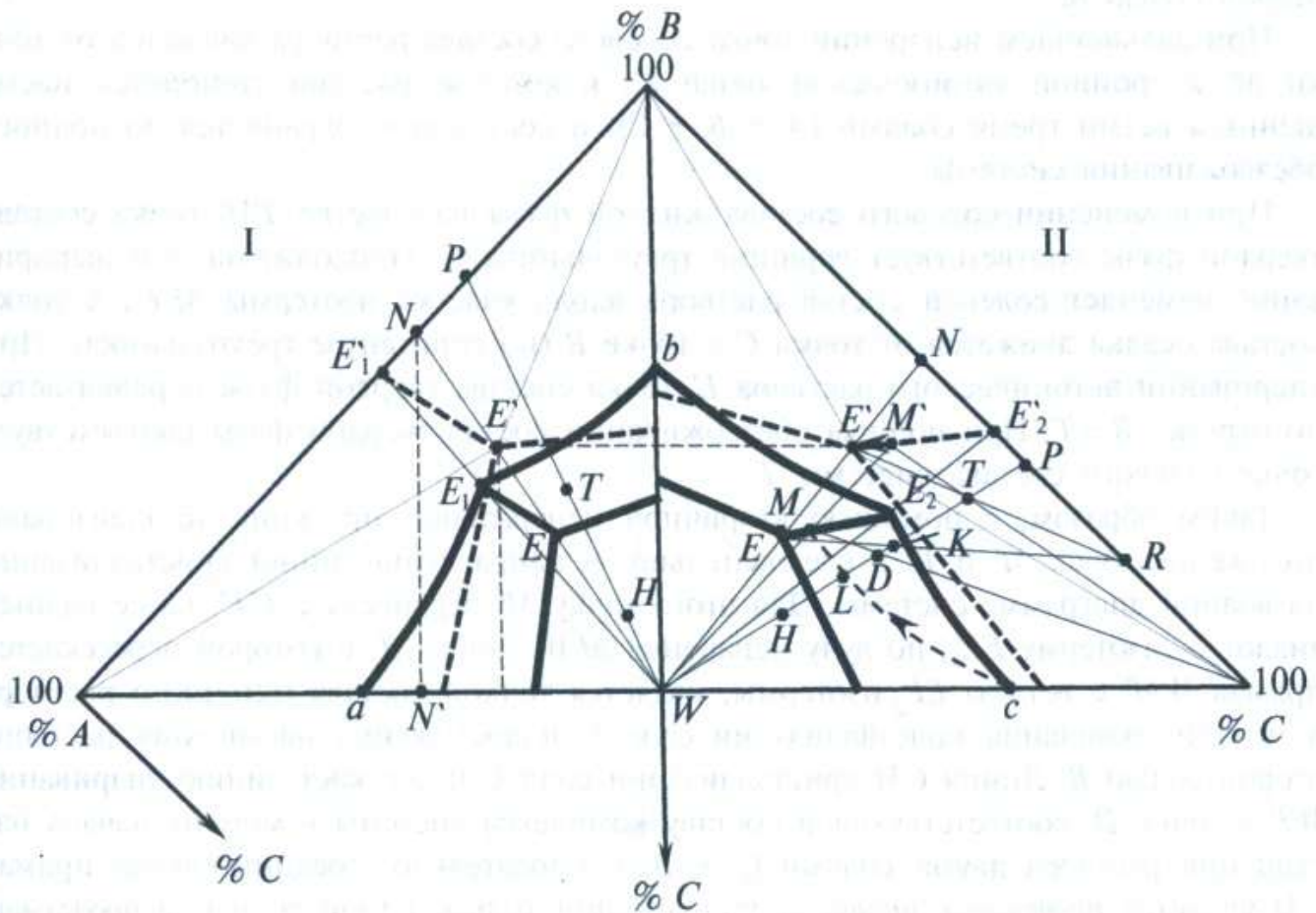


Рис. 38. Ортогональные и вторичные проекции системы $A-B-C-H_2O$ на взаимно перпендикулярные координатные плоскости (вторичная проекция изображена штрихом)

На этой построенной проекционной диаграмме любой процесс — упаривание растворов, кристаллизация и растворение солей — рассматривается вначале на безводной диаграмме с определением области начала процесса и последующего изменений солевого состава системы и ее фаз. Затем полученные узловые точки с безводной проекции по лучам испарения (растворения), исходящим к этим точкам из водного угла, переносят на водную проекцию для поэтапного расчета изменения количества воды в системе.

Рассмотрим, например, упаривание ненасыщенного раствора H . Его ϕmc лежит между водным углом W и изотермой системы. Солевой состав заданного раствора изображается точкой T , на безводной (пунктирной) проекции она лежит в поле

кристаллизации соли C — CE_3EE_2 , которая и будет первой кристаллизующейся солью при упаривании системы. Напомним, что для безводной проекции все точки в процессе упаривания, от H до T проецируются в одну точку — T . Упаривание начинается с движения $фмс H$ в сторону $фмс T$. По достижении поверхности насыщения солью C раствор становится насыщенным ею, и при дальнейшем движении системы под этой поверхностью в ходе упаривания идет кристаллизация соли C , состав которой представлен точкой C . На безводной проекции этот раствор, оставаясь насыщенным солью C , изменяет свой состав по лучу кристаллизации исходящему из точки C от точки T до M' . В точке M' раствор становится насыщенным также второй солью B .

При дальнейшем испарении точка солевого состава раствора движется от точки M' к тройной эвтонической точке E' , в которой раствор становится насыщенным всеми тремя солями ($A + B + C$), и состав его сохраняется до полного обезвоживания системы.

При изменении солевого состава жидкой фазы на участке TM' точка состава твердой фазы соответствует вершине треугольника C . Продолжающееся выпаривание изменяет солевой состав раствора вдоль участка изотермы $M'E'$, а точка состава осадка движется от точки C к точке R (по гипотенузе треугольника). При упаривании эвтонического раствора E' точка состава твердой фазы передвигается по отрезку $R \rightarrow T$. При полном обезвоживании состав твердой фазы соответствует точке солевого состава системы T .

Таким образом, с помощью вторичной центральной проекции устанавливают положение точек M' и R , а следовательно, и направление линий кристаллизации на водной диаграмме системы. Для этого точку M' переносят с $E'E_2$ на ее водный аналог — изотерму EE_2 , по лучу испарения $M'W$. Точка M , в которой пересекается прямая WM' с ветвью EE_2 изотермы, является точкой состава маточного раствора в момент окончания кристаллизации соли C и достижения насыщения раствора второй солью B . Линия CM кристаллизации соли C пересекает линию упаривания WP в точке D , соответствующей составу комплекса системы в момент начала насыщения раствора двумя солями $C + B$. Следовательно, соединительная прямая CM является *предельной линией* кристаллизации только одной соли C в *предельной точке* D . При дальнейшем упаривании и кристаллизации двух солей насыщенный ими раствор M' перемещается к эвтонике E' , на водной диаграмме соответственно от M до E , где раствор насыщается и третьей солью A . Твердая фаза для раствора E' (E) определяется по правилу соединительной прямой, проводимой из E' через $фмс T$ до пересечения с линией твердых фаз CB — точка R . Таким образом, в связи с появлением в твердой фазе второй соли B ее состав изменяется от C до R . Для этого момента предельной линией кристаллизации двух солей $B + C$ является линия ER , а предельной точкой на луче упаривания системы — точка K , которая характеризует состав комплекса в момент окончания кристаллизации двух солей и начала кристаллизации трех солей $A + B + C$. Далее раствор E' (E) в процессе упаривания не меняет свой состав, так как из него кристаллизуются все три соли, а твердая фаза с появлением в ней соли A изменяется от R до T , после чего составы системы и ее твердой фазы совпадают, т. е. полностью завершается обезвоживание системы.

Проведенные построения процесса изотермического испарения позволяют по лучу упаривания WT и установленным предельным (узловым) точкам рассчитывать количества поэтапно удаляемой воды, а также кристаллизующихся твердых фаз и самой системы с использованием правил соединительной прямой и рычага. Например, для предельной точки D : масса удаленной воды M_w определяется из соотношения масс и отрезков: $M_w/M_H = HD/WD$; масса образовавшейся твердой соли M_c — из соотношения: $M_c/M_M = MD/DC$.

Для диаграмм взаимных четырехкомпонентных систем с прямыми углами между боковыми гранями при водной вершине применим этот же способ построения водных и вторичных безводных проекций на четыре боковые грани и их развертывание на плоскости в виде четырех сопряженных по катетам прямоугольных треугольников с общим водным углом (рис. 39). Построения производятся спрямлением двух противоположных ребер пирамиды ($AX-W$ и $W-BY$), при этом квадратное основание перегибается по диагонали $BX-AY$. Возникают две смежные прямоугольные пирамиды $BX-AX-AY-W$ и $BX-AY-BY-W$ с равносторонними треугольными основаниями, они имеют одну новую общую грань $BX-AY-W$. Таким образом, взаимную систему можно рассматривать как две простые четырехкомпонентные системы, для которых будут правомерными построения и расчеты по методу вторичных проекций, рассмотренные выше. На рис. 39 (правая пирамида

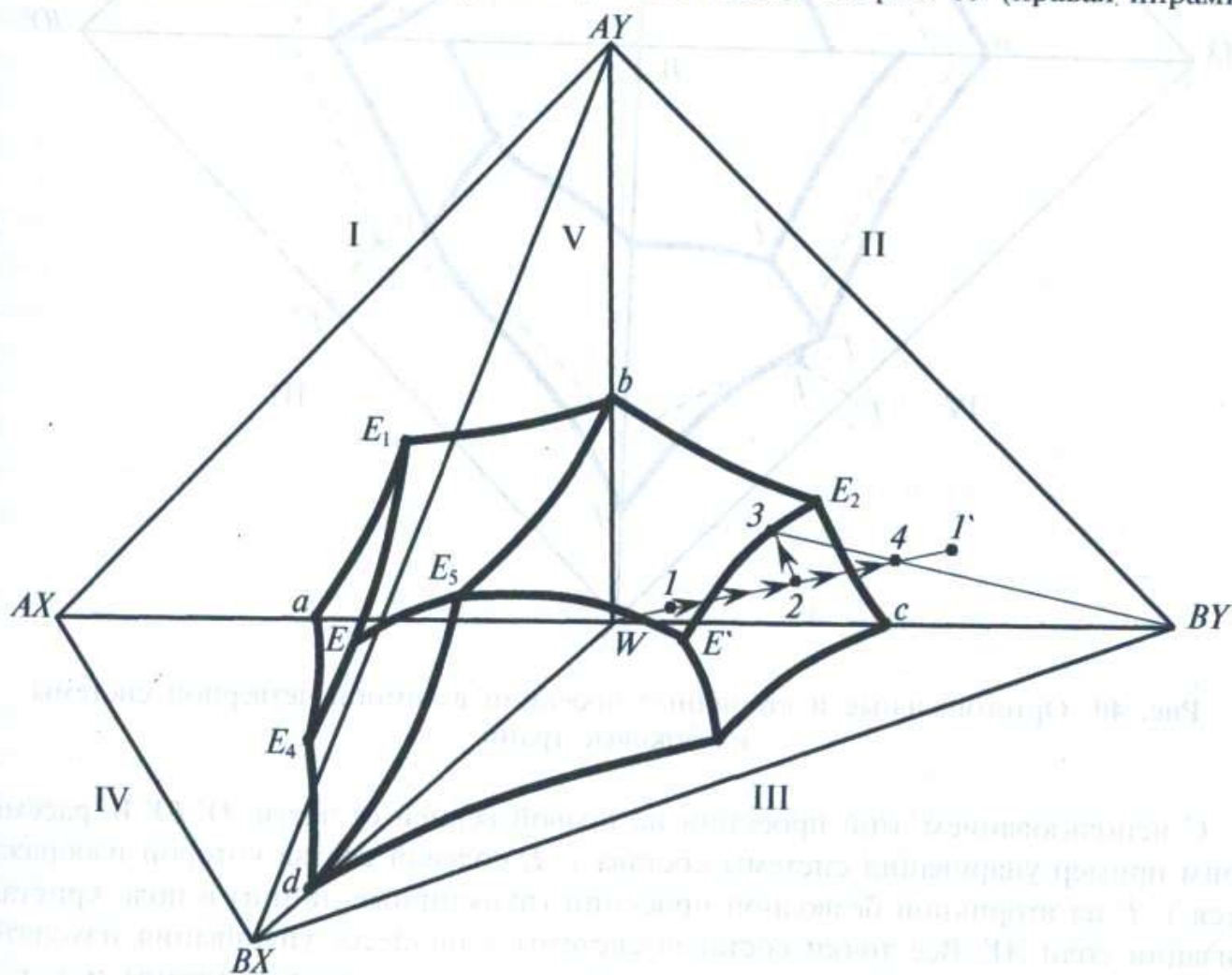


Рис. 39. Пространственная изотерма взаимной четверной системы в прямоугольных координатах

$BX-AY-BY-W$) приведен пример упаривания ненасыщенного раствора I , аналогичный рассмотренному для простой четырехкомпонентной системы (см. рис. 24).

При построении ортогональных и вторичных проекций на все грани пирамиды взаимной системы в развернутом виде получается полный плоский квадрат (рис. 40).

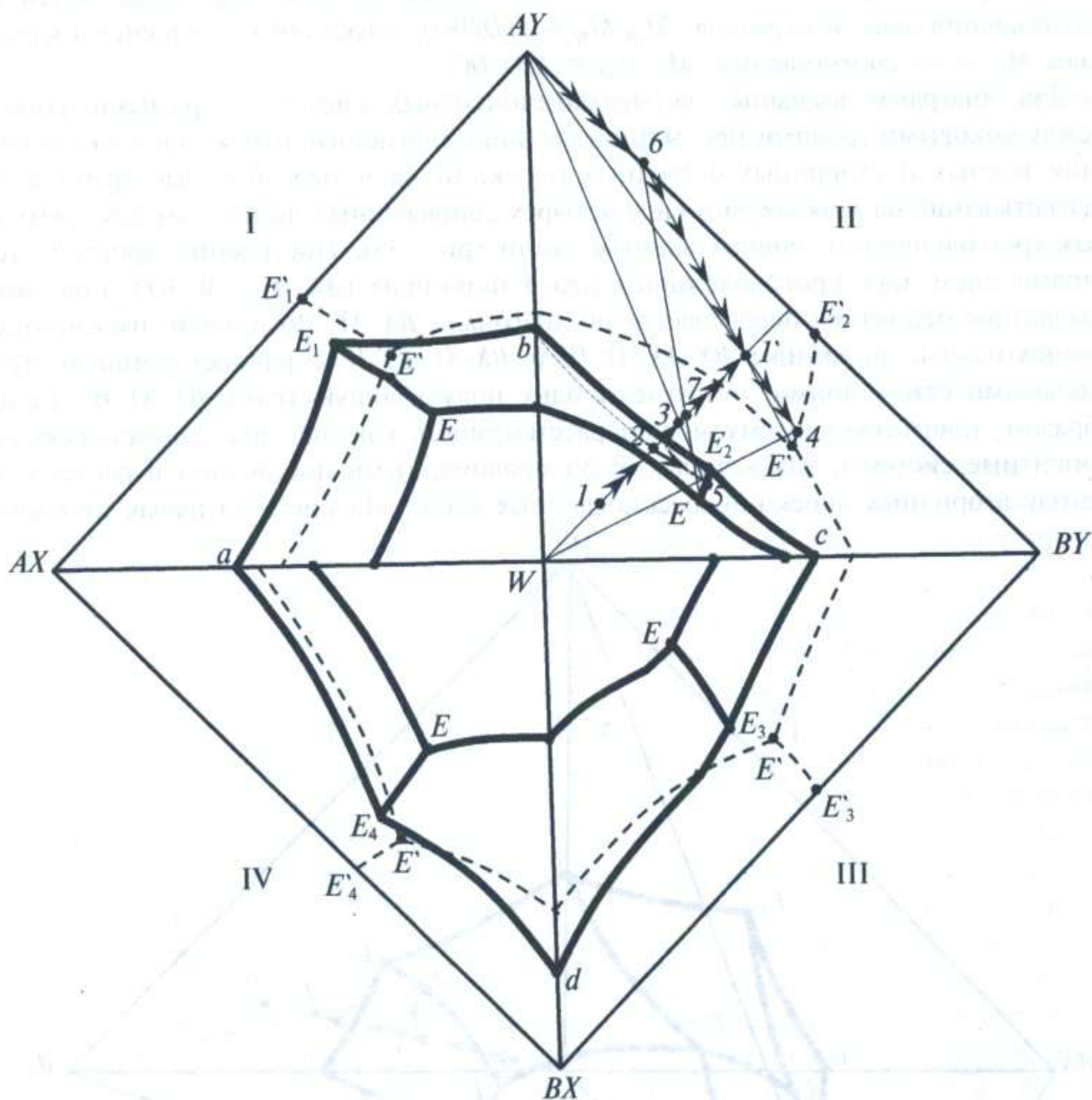


Рис. 40. Ортогональные и вторичные проекции взаимной четверной системы на боковые грани

С использованием этой проекции на правой верхней ее части $AY-BY-W$ рассмотрим пример упаривания системы состава т. I , солевой состав которой изображается т. I' на вторичной безводной проекции (пунктирные линии) в поле кристаллизации соли AY . Все точки составов системы в процессе упаривания находятся на линии упаривания $W-I-I'$ (водная проекция — сплошные линии) и в т. I' (безводная проекция). При удалении воды из раствора I его состав меняется до поверхности насыщения, и далее из насыщенного раствора идет кристаллизация

соли $AУ$, при этом состав раствора меняется от т. I' до т. 4 на безводной проекции. Т. 4 на водной проекции соответствует т. 5 на пересечении луча $4-W$ и линии E_2E . Следовательно, аналогом линии $AУ-4$ на водной проекции будет линия $b-5$, отражающая определенную кривизну поверхности насыщения солью $AУ$. Т. 2 пересечения линии упаривания $W-I-I'$ и линии $b-5$ является первой узловой точкой состава упариваемой системы — момент насыщения раствора первой кристаллизующейся солью. А пересечение луча кристаллизации $AУ-5$ на водной проекции (аналог луча $AУ-4$ на безводной) с линией упаривания дает вторую узловую т. 3 — окончание кристаллизации первой соли и насыщение раствора второй солью — $BУ$. К этому моменту количество испарившейся воды будет пропорционально отрезку $1-3$ на линии $W-3$, а количество выпавшей в осадок соли $AУ$ — отрезку $3-5$ на линии $AУ-5$. При последующем удалении воды из раствора 4, насыщенного двумя солями — $AУ$ и $BУ$, его состав меняется от т. 4 до т. E' , а на водной проекции от т. 5 до т. E , где он насыщается третьей солью. В соответствии с продолжением соединительной прямой $E'-I'$ до пересечения с линией составов соответствующих твердых фаз $AУ-BУ$ состав твердой фазы в конце этого этапа упаривания будет представлен т. 6, т. е. твердая фаза менялась от т. $AУ$ до т. 6. На водной проекции линия $E'-6$ занимает положение $E-6$, и т. 7 пересечения $E-6$ с лучом упаривания является третьей узловой точкой на линии упаривания — момент насыщения раствора тремя солями (E) и конец кристаллизации двух солей. Далее (упаривание на участке $7 \rightarrow I'$) при постоянстве состава раствора E' (E) из него кристаллизуются три соли, и состав твердой фазы меняется от т. 6 до т. I' — финальной точки исчезновения раствора.

Фазовые диаграммы состояния двух-, трех- и четырехкомпонентных (по методу Соколовского) используются далее для графического анализа конкретных технологических процессов производства минеральных удобрений. Использование диаграмм соответствующих систем для графического анализа технологических циклов реальных процессов позволяет оценить их максимально достижимые показатели в условиях, когда превращения (реакции, массообмен) достигают равновесного состояния. Кроме этого, на диаграммах можно изыскивать наиболее рациональные и выгодные пути ведения процессов, варьируя температурой, концентрациями и массовыми соотношениями компонентов, введением сторонних веществ для высаливания.

2.1.8. Многокомпонентные системы

При переработке природного сырья зачастую сложного минерального состава для получения солевых продуктов приходится работать с многокомпонентными системами, содержащими больше четырех компонентов. Даже в тех случаях, когда основными являются два, три или четыре компонента, общее их число может быть большим из-за присутствия примесей, влияющих на растворимость и другие свойства системы. И хотя стремятся иметь дело с более простыми системами, фиксируя постоянными концентрации примесных веществ, нередко их влиянием пренебречь нельзя. В этих случаях строят диаграммы основных (базовых) систем в виде изоконцентрат по примесям, например, $A-B-C-H_2O (M)$, где M — смесь с постоянной концентрацией.

Графическое изображение и расчеты многокомпонентных систем осуществляются способами, рассмотренными выше, вводя соответствующие ограничения. Так, изобарно-изотермическая диаграмма водной пятикомпонентной системы потребовала бы для своего изображения четырехмерной фигуры. В трехмерной фигуре можно изобразить только состав насыщенных растворов и твердых фаз этой системы или водную диаграмму при постоянной концентрации одного из компонентов — *изоконцентрату*. Вводя дальнейшие ограничения, можно строить для многокомпонентных систем плоские диаграммы. Например, для водной пятикомпонентной системы на плоской треугольной или прямоугольной диаграмме можно изобразить состояние системы (поля кристаллизации) без учета содержания воды и при постоянной концентрации еще одного из компонентов. Для другой концентрации этого компонента потребуется построить другую изоконцентрату на той же или на другой диаграмме.

Деление многокомпонентных систем на простые и взаимные недостаточно для их классификации и выбора способа их геометрического изображения. Только системы, содержащие один катион или один анион, являются простыми. Во всех же остальных могут идти реакции обмена, т. е. все они взаимные. Но и в простых системах могут идти реакции, приводящие к образованию сложных комплексов, двойных и тройных солей, кристаллогидратов; поэтому название «простые» весьма условно.

В некоторых специальных изданиях предлагаются различные способы выбора многомерной геометрической фигуры и метода построения ее проекций. Предложено делить многокомпонентные системы на *классы* и *виды*. Для систем одного класса может быть выбран единый способ изображения фазовых диаграмм с использованием геометрических фигур аналогичной структуры — по мере увеличения компонентности мерность фигуры будет увеличиваться (например, треугольник — тетраэдр — пентагон ...).

Заключая настоящий раздел, отметим следующее. Изучение процессов получения солевых продуктов с использованием графического анализа на соответствующих диаграммах равновесной растворимости позволяет предварительно, до проведения экспериментальных исследований, оценить концентрационно-температурные параметры отдельных стадий и процесса в целом с точки зрения достижения максимальных (равновесных) показателей. При этом проводится сопоставление и поиск оптимальных технологических решений. В то же время следует учитывать, что в реальной практике достижение равновесных показателей не всегда возможно из-за наличия факторов, в разной степени тормозящих процессы химических превращений, растворения, кристаллизации и др.

2.2. ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОПЕРАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Промышленностью выпускается широкий ассортимент минеральных удобрений, отличающихся как химическим составом, так и агрегатным состоянием. Основная часть удобрений выпускается в твердом виде, небольшая доля в их выпуске приходится также на жидкие и суспензионные удобрения. Многообра

зие видов минеральных удобрений предопределяет необходимость использования разнообразного сырья для их производства: твердого, жидкого, газообразного. В зависимости от агрегатного состояния сырья и его химического состава используются различные сочетания технических приемов как для его подготовки, так и последующей переработки в целевые продукты.

Разнообразный ассортимент удобрений и видов сырья для их получения обуславливают многообразие методов производства, которые можно подразделить на три основные группы:

— *механические* методы, относящиеся к твердому минеральному сырью и включающие: добычу, грубое и тонкое измельчение, физическое обогащение, механоактивацию; разделение жидких и твердых фаз отстаиванием, декантацией, фильтрованием, центрифугированием; сушку материалов; классификационное разделение (рассев) фракций;

— *термообработка* (обжиг простой и функциональный) минерального сырья с целью обогащения за счет удаления нежелательных летучих примесей и получения термопродуктов; перевод соединений целевого компонента в более или нежелательных примесей в менее реакционноспособную форму при последующей химической переработке;

— *химические (реагентные) и физические* методы, включающие в различных сочетаниях следующие операции: абсорбция газов (аммиака кислотами, отходящих газов растворами поглощающих реагентов и др.); перевод веществ из сырья в раствор (растворение физическое и химическое); нагревание и упаривание растворов и суспензий; охлаждение; кристаллизацию солей; разделение фаз; гранулирование, кондиционирование, сушку продуктов.

Механические методы чаще всего предшествуют термическим и реагентным в едином цикле переработки сырья, но применяются и как самостоятельные (получение фосфоритной муки, механоактивация природных фосфатов). Технологические схемы производства удобрений многообразны, но в большинстве случаев они складываются из одних и тех же типовых процессов.

Подготовка природного сырья для переработки на удобрения предусматривает доведение его качества до кондиций, позволяющих в дальнейшем получать продукты, удовлетворяющие требованиям потребителя. В зависимости от свойств минерального сырья переработка его в удобрения, как и в другие минеральные соли, может идти или путем высокотемпературной термической (термохимической) обработки, или «мокрым» путем в жидких средах и суспензиях. Часто оба эти пути сопрягаются и дополняют друг друга. Примерами термических способов производства удобрений являются получение термофосфатов, обесфторенных фосфатов, возгонка элементного фосфора при высокотемпературном восстановлении природных фосфатов с последующей его конденсацией и переработкой в фосфорную кислоту и фосфатные соли.

Примерами производства удобрений «мокрым» путем являются многочисленные и разнообразные способы флотационного и флотационно-химического обогащения фосфатных и калийных природных руд, кислотная переработка руд с извлечением из них полезных компонентов. В любых случаях для рациональной организации производства необходимо знание условий равновесия фаз в перера-

батываемых системах, механизма и кинетики химических, массо- и теплообменных процессов, протекающих в заводской аппаратуре.

Рациональное использование химического сырья предполагает внедрение методов его комплексной переработки, создание малоотходных экологически замкнутых технологий, замену пищевого сырья на техническое и использование более дешевого и распространенного, в том числе бедного по целевым компонентам и техногенного сырья. Существенный вклад в развитие технологий вносит также использование вторичных энергетических ресурсов, организация процессов по энерготехнологическим схемам с замыканием не только технологических, но и энергетических потоков, ликвидация или существенное снижение потерь веществ и энергии, строгое соблюдение нормативов экологической безопасности.

Ниже рассмотрены некоторые важные процессы и операции в технологии минеральных удобрений, применяемые при подготовке сырья, переработке его методами термической обработки минералов с протеканием высокотемпературных твердофазных химических реакций, использование гидрохимических приемов для комплексного извлечения полезных компонентов путем физического и химического растворения и кристаллизации веществ в водных системах различного состава. Знание закономерностей этих процессов позволяет выбирать условия наиболее интенсивного осуществления многих стадий производства минеральных удобрений и оптимизировать технологический режим и экономические показатели производства.

Процессы и операции химических производств оснащаются типовым оборудованием, подбираемым под соответствующую производительность и выполняемым из конструкционных материалов стойких в коррозионных и эрозионных средах и при повышенных температурах. К типовому оборудованию относят в основном: насосы различного назначения, компрессоры, вентиляторы, дозаторы для сыпучих и жидких материалов, емкости (напорные и приемные), трубопроводы, транспортные механизмы (шнековые, ленточные элеваторные и др.), барабанные аппараты для гранулирования и сушки, выпарные аппараты, классификаторы дробленых материалов и гранулятов, дробилки и некоторые другие.

Кроме типовой аппаратуры, производства оснащаются специальным нетиповым оборудованием, адаптированным к конкретным процессам. Информация о типовом оборудовании, а также описание и характеристика нетиповых аппаратов даются в соответствующих разделах технологии удобрений.

2.2.1. Растворение минералов

При переработке природного сырья на удобрения одной из стадий технологического процесса, как правило, является физическое или химическое растворение исходных материалов с последующей переработкой получаемых растворов в целевые продукты. Частным случаем растворения является *выщелачивание* — селективное растворение целевого вещества из смеси.

В случае *физического* растворения процесс полностью обратим, т. е. возможна обратная кристаллизация растворившегося вещества из раствора. При *химическом* растворении растворитель или содержащийся в нем активный реагент химиче-

ски взаимодействуют с растворимым веществом, т. е. выделить растворившееся вещество из полученного раствора кристаллизацией невозможно вследствие образования новых химических соединений. Во всех случаях растворения жидкая фаза перемещается относительно твердой поверхности растворимого вещества. Даже в случае отсутствия внешнего перемешивания происходит естественная конвекция жидкости вследствие того, что концентрация растворимого вещества в жидкой фазе неодинакова у твердой поверхности и в объеме раствора. Независимо от характера движения жидкости у границы раздела фаз всегда существует жидкий диффузионный слой, через который в результате молекулярной и конвективной диффузии растворяющееся вещество проникает в массу раствора, а растворитель — к растворяющейся твердой поверхности. В случае химического растворения активный растворитель проникает через диффузионный слой к поверхности твердого вещества, а в обратном направлении диффундирует продукт реакции. Поэтому скорость растворения кристаллических тел в жидкостях определяется как скоростью взаимодействия реагентов — химической кинетикой, так и законами диффузионной кинетики.

Скорость физического растворения описывается уравнением:

$$-dM/d\tau = FK(X_0 - X),$$

где M — масса растворяющегося вещества; F — площадь поверхности растворимой фазы; K — коэффициент скорости растворения; X_0 — концентрация насыщенного раствора при данной температуре; X — текущая концентрация растворимого вещества в жидкой фазе.

Когда процессы растворения подчиняются диффузионной кинетике, температурный коэффициент их скорости практически совпадает с температурным коэффициентом диффузии: при возрастании температуры на 10 К скорость растворения обычно увеличивается в 1,5–2 раза. Повышение температуры способствует снижению вязкости раствора и, следовательно, уменьшению толщины диффузионного слоя и его сопротивления массопередаче — значение K возрастает. Помимо этого, при повышении температуры, как правило, возрастает растворимость большинства веществ и, следовательно, увеличивается движущая сила растворения $X_0 - X$, а поэтому и скорость растворения.

Для веществ, растворимость которых с повышением температуры уменьшается, нагревание может не только не ускорить, но даже замедлить или совсем приостановить этот процесс.

Интенсивность растворения, как и всякого гетерогенного процесса, зависит от площади контакта фаз F . Например, чем меньше растворяемые частицы, тем больше их удельная площадь поверхности и тем быстрее они растворяются. Мелкие кристаллы растворяются быстрее также и потому, что поверхностная энергия у вершин и ребер кристаллов больше, чем у развитых граней, поэтому затрата энергии на их растворение меньше. С наименьшей скоростью растворяются наиболее развитые грани.

Различной скоростью растворения отдельных элементов кристалла, в том числе разных его граней, объясняется и изменение его формы в процессе растворения — грани и ребра искривляются. Существенную роль при этом играют также

неравномерно распределенные в кристалле примеси, делающие его неоднородным. Это может приводить к отщеплению от кристалла мелких частиц.

Разные случаи химического растворения подчиняются различным кинетическим закономерностям. Если реакция идет только на поверхности твердого тела и в раствор диффундируют образовавшиеся продукты реакции — скорость растворения пропорциональна концентрации C активного растворителя в массе раствора, диффундирующего к реакционной поверхности:

$$-dM/d\tau = FK C.$$

Если реакция между растворяющимся веществом и раствором идет не только на межфазной поверхности, но и в растворе, то в кинетическом уравнении появляется внешнедиффузионный член, и оно принимает вид:

$$-dM/d\tau = F[K_1(X_0 - X) + K_2C],$$

где K , K_1 и K_2 — коэффициенты, зависящие от температуры, гидродинамических и других условий растворения.

Возможны случаи химического растворения и с более сложными кинетическими закономерностями, например, когда существенную роль играет внутренняя диффузия реагентов в порах зерна растворяемого минерала.

Весьма распространенным частным случаем химического растворения является кислотное разложение минералов. Здесь скорость растворения зависит от концентрации кислоты и пропорциональна активности действующего раствора, т. е. активности в нем ионов водорода. В тех случаях, когда в результате кислотного разложения минерала образуется растворимая соль, придающая раствору буферные свойства, и подавляющая своей диссоциацией диссоциацию кислоты, скорость растворения резко замедляется. Вследствие этого раствор, в котором еще имеется кислота, может оказаться непригодным для дальнейшего растворения минерала до тех пор, пока из этого раствора не будет удалена хотя бы некоторая часть содержащейся в ней соли.

Коэффициенты скорости растворения, входящие в уравнение кинетики, зависят от коэффициентов диффузии ионов и молекул в растворе, от энергий кристаллических решеток растворяемых минералов и от других физических и химических свойств системы. Существенным фактором, определяющим коэффициенты скорости растворения, является эффективная толщина диффузионного слоя у межфазной поверхности. Она зависит от гидродинамических условий и, следовательно, от способа растворения и используемой аппаратуры. Чем меньше вязкость растворителя и чем больше скорость его перемещения относительно растворяющейся поверхности, тем тоньше диффузионный слой, т. е. тем меньше внешнее диффузионное сопротивление и тем больше коэффициент скорости растворения.

Интенсивность растворения возрастает с ростом не абсолютной, а относительной скорости движения фаз, т. е. скорости обтекания твердой фазы жидкостью. Например, в резервуаре с мешалкой скорость растворения растет не пропорционально частоте ее вращения. Мелкие частицы при интенсивном перемешивании движутся со скоростью увлекающего их потока жидкости, и скорость их растворения может оказаться меньшей, чем при неинтенсивном перемешивании.

В реальных условиях приходится иметь дело с растворением полидисперсной, часто неоднородной массы, с неодинаковой формой зерен, к тому же изменяющейся в процессе растворения. Условия их обтекания растворителем различны, число частиц также изменяется по мере их растворения и т. д. Вследствие этого достаточно надежными являются пока лишь экспериментально полученные кинетические данные для конкретных систем в заданных условиях.

Увеличение скоростей обтекания может достигаться путем принудительного перемешивания реакционной суспензии, циркуляции растворов, создания поля низкочастотных и высокочастотных (ультразвуковых) пульсационных колебаний внутри обрабатываемой двухфазной системы.

Когда химическое растворение сопровождается образованием газовой фазы, отрывающиеся от твердой поверхности пузырьки газа способствуют конвективному перемешиванию в диффузионном слое, что ускоряет растворение. Однако при интенсивном газовыделении значительная часть твердой поверхности экранируется газом, что уменьшает скорость растворения — это характерно для начальной стадии процесса.

Во многих случаях химическое растворение твердой фазы сопровождается образованием новой кристаллизующейся твердой фазы, которое может идти в массе раствора или на поверхности зерен растворяющейся фазы. В последнем случае на зернах появляется кристаллическая корка продукта реакции, затрудняющая доступ активного растворителя к реакционной поверхности. При образовании плотной непроницаемой корки диффузия через нее растворителя к непрореагировавшей части зерна может совсем прекратиться задолго до израсходования реагирующих компонентов. Существенным является выбор таких условий растворения, при которых продукт реакции не осаждается на растворяемых зернах или покрывающая их корка формируется рыхлой, пористой, проницаемой для растворителя.

Особым случаем растворения является *выщелачивание* — экстракция жидким растворителем твердого компонента из системы, состоящей из двух или большего числа твердых фаз. Если обрабатываемая система содержит несколько растворимых компонентов, а в раствор требуется извлечь лишь один из них, выщелачивание ведут раствором, насыщенным всеми компонентами, кроме подлежащего извлечению.

В процессе выщелачивания происходит диффузия растворителя внутрь к зернам растворяемого вещества сквозь лабиринт пор и обратная диффузия растворенного вещества через заполняющий поры раствор. Процессы выщелачивания идут значительно медленнее, чем простое растворение тех же веществ. Они обычно лимитируются внутренней диффузией и мало зависят от скорости обтекания пористой частицы жидкостью. Скорость выщелачивания в основном зависит от структуры обрабатываемого материала — степени пористости, размера пор, массового соотношения между растворимой и нерастворимыми фазами. Чем больше доля растворимой фазы и крупнее поры, тем быстрее идет выщелачивание.

Процессы выщелачивания организуют обычно противоточным методом, при котором у выхода из выщелачивателя шлам встречается со свежим растворителем или слабым раствором. Это обеспечивает уменьшение потерь ценного вещества,

остающегося в жидкости, захватываемой шламом. При проточном выщелачивании и при периодическом процессе производят дополнительную промывку шлама.

2.2.2. Кристаллизация солей в водных системах

Кристаллизация служит средством выделения из растворов целевых продуктов или загрязняющих примесей, т. е. является методом разделения и очистки веществ.

Образование кристаллов происходит только из пересыщенных растворов. Насыщенные растворы находятся в стабильном или метастабильном динамическом равновесии с выделившейся из них твердой фазой, и общая масса последней остается при этом неизменной. Насыщенный раствор, оставшийся после выделения твердой фазы, называют *маточным раствором*.

Пересыщение раствора характеризуют его абсолютным значением, т. е. разностью $X' - X_0$ между концентрациями пересыщенного X' и насыщенного X_0 растворов, или относительным пересыщением $(X' - X_0)/X_0$, или степенью (коэффициентом) пересыщения X'/X_0 . Способы кристаллизации различаются приемами, с помощью которых достигается необходимое пересыщение растворов.

Вещества, растворимость которых существенно возрастает с повышением температуры, кристаллизуют при охлаждении их насыщенных растворов — это *поллитермическая* или *изогидрическая* кристаллизация, идущая при неизменном содержании воды в системе. При этом пересыщение зависит от скорости и степени *переохлаждения* раствора — разности температуры насыщенного и пересыщенного раствора. В редких случаях, если с ростом температуры растворимость соли уменьшается, кристаллизацию ее проводят при нагревании системы.

Вещества, мало изменяющие растворимость при изменении температуры, обычно кристаллизуют путем испарения воды при постоянной температуре — *изотермическая* кристаллизация. Удаление воды может производиться интенсивным способом при кипении раствора в выпарных аппаратах или же при медленном поверхностном испарении, например, в открытых бассейнах.

Кристаллизация соли происходит также при введении в концентрированный раствор веществ, уменьшающих ее растворимость. Таковыми являются вещества, содержащие одинаковый ион с данной солью или связывающие воду. Кристаллизацию такого типа называют *высаливанием*. Примерами высаливания являются: кристаллизация хлорида натрия из концентрированного рассола при добавлении к нему хлорида магния; кристаллизация сульфата натрия при добавлении к его раствору спирта или аммиака. Соли, образующие кристаллогидраты, связывают больше воды и поэтому высаливают сильнее, чем безводные. Некоторые же добавки могут приводить к *всаливанию* вещества, т. е. к увеличению его растворимости.

Весьма распространенным видом кристаллизации является *химическое осаждение* веществ из растворов с помощью реагентов. В этих случаях новая твердая фаза появляется также только при пересыщении ею раствора по мере протекания реакции.

Образование кристалла состоит из двух основных последовательных стадий:

- 1) возникновение в пересыщенном растворе центра кристаллизации — зародыша будущего кристалла — нуклеация;
- 2) рост кристалла на основе этого зародыша.

Пересыщенные растворы могут находиться в метастабильном состоянии, т. е. быть достаточно устойчивыми в течение длительного промежутка времени. Кристаллизация из них начинается лишь после индукционного (латентного) периода состояния пересыщения продолжительностью иногда до десятков часов и более. Существуют пересыщенные растворы, в которых самопроизвольно кристаллизация вообще не начинается. В других случаях кристаллизация начинается сразу при возникновении пересыщения. Индукционный период сокращается с ростом пересыщения. Концентрационная граница между метастабильным и лабильным состоянием раствора (предельное пересыщение) зависит от природы вещества, температуры, состава раствора и др. В результате флуктуаций, вызванных тепловым движением ионов и молекул, в пересыщенном растворе возникают и вновь распадаются субмикроскопические образования из растворенного вещества. Субмикрочастицы, достигающие размеров, превышающих некоторое критическое значение, становятся устойчивыми и начинают выполнять роль зародышей будущих кристаллов. Скорость возникновения устойчивых зародышей V , т. е. их число, образующееся в единицу времени в единице объема раствора описывается уравнениями:

$$V = K \cdot \exp(-A/RT) \text{ или } V = K \cdot \exp[-B/\ln_2(X/X_0)],$$

где K — коэффициент пропорциональности; A — работа образования зародышей; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; B — коэффициент, зависящий от параметров и свойств системы.

Из этих уравнений видно, что скорость появления зародышей тем больше, чем меньше работа их образования A или чем больше степень пересыщения X/X_0 . Образование новой твердой фазы связано с возникновением границы раздела фаз, обладающей избыточной энергией Гиббса. Избыточная энергия незначительно пересыщенного раствора часто недостаточна для формирования в нем устойчивых зародышей, и в этом случае зародыши могут возникать на уже существующих поверхностях — на имеющихся в растворе кристаллах, инородных пылинках, на стенках кристаллизатора и др. Вероятность, а следовательно, и скорость образования зародышей возрастают с повышением температуры, а также при возникновении механических и других возмущений внутри раствора (при перемешивании и наложении ультразвукового, электрического, магнитного полей).

Кристаллизацию можно значительно ускорить искусственным введением в раствор зародышей — малых частиц кристаллизующегося вещества, так называемой *затравки*. Кристаллы затравки не должны быть меньше определенных для данного вещества и температуры размеров, так как очень мелкие частицы, могут оказаться термодинамически неустойчивыми и будут растворяться, увеличивая пересыщение раствора. С другой стороны, для получения относительно крупных кристаллов число затравочных кристаллов не должно быть слишком большим.

Если кристаллизующаяся соль может существовать в виде нескольких кристаллогидратов или полиморфных модификаций, то в пересыщенном растворе вначале образуются зародыши и кристаллы метастабильной формы, имеющей большую растворимость. Затем происходит ее перекристаллизация с образованием стабильной менее растворимой фазы.

Рост кристалла происходит в результате диффузии ионов, молекул и их ассоциатов из раствора к поверхности растущего кристалла. Адсорбируясь на ней, они сохраняют часть своей энергии и поэтому способны перемещаться по поверхности. Сталкиваясь друг с другом, они превращаются в двухмерные зародыши, которые, присоединяясь к кристаллической решетке, создают новый слой на грани кристалла. Скорость этого перемещения называют нормальной скоростью роста грани (кристалла) V_1 . Она возрастает с пересыщением раствора:

$$V_1 = \frac{dl}{d\tau} = K_1 \cdot \exp[-B_1 / \ln^2(X/X_0)],$$

где l — линейный размер; K_1 и B_1 — коэффициенты, зависящие от температуры и свойств кристаллизующегося вещества и раствора.

Размер грани тем больше, чем меньше скорость ее роста. Так как скорость роста увеличивается с пересыщением для разных граней неодинаково, это влияет на облик (*габитус*) кристалла. Скорость роста отдельных граней изменяется по-разному и в зависимости от других условий. Поэтому одно и то же вещество, имеющее определенную кристаллическую решетку, может образовывать кристаллы разной формы, плоские или объемные, что существенно при последующем разделении образовавшихся суспензий. Особенно сильно влияют на габитус и размеры кристаллов примеси, адсорбирующиеся на активных участках растущих кристаллов.

Температурные градиенты у поверхности кристалла вследствие неизотермичности кристаллизации, адсорбция примесей и другие причины приводят к появлению дислокаций, дефектов поверхности грани, что снижает энергетический барьер, преодолеваемый частицей для включения ее в кристаллическую решетку. В результате скорость роста кристалла увеличивается. Еще больше эта скорость возрастает вследствие присоединения к растущей грани содержащихся в пересыщенном растворе агломератов или блоков зародышей. Это приводит к искажению формы кристаллов и образованию их сростков — друз. В вязких средах при недостаточном перемешивании наиболее доступны для диффундирующих из раствора зародышей и их блоков вершины и ребра кристалла, что приводит к преимущественному их росту. Вследствие этого кристаллы приобретают иглообразную или дендритную (древовидную) форму.

К продуктам, образующимся при массовой кристаллизации в промышленных условиях, предъявляются определенные требования. Они относятся к размерам, форме кристаллов и к их чистоте. Крупные кристаллы легче отфильтровываются, промываются, удерживают меньше влаги при отделении от жидкости, легче высушиваются. Мелкие кристаллы быстрее растворяются и обычно более чисты, чем крупные, так как последние часто содержат включения маточного раствора со всеми находящимися в нем примесями.

Размер получаемых кристаллов зависит от соотношения между скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов. Если скорость образования зародышей относительно велика, образуется множество мелких кристаллов. При малой ее скорости снятие пересыщения идет в основном за счет роста небольшого количества образовавшихся вначале зародышей, которые превращаются в крупные кристаллы. В заводских условиях стадии образования зародышей и роста кристаллов протекают не последовательно, а совмещаются, особенно при быстром пересыщении, когда новые зародыши продолжают возникать во время роста кристаллов из ранее образовавшихся зародышей. В результате этого кристаллические продукты состоят из частиц разного размера. С увеличением пересыщения образование зародышей ускоряется быстрее, чем рост кристаллов. Это приводит к уменьшению размеров кристаллов. Для получения крупнокристаллического продукта необходимо поддерживать небольшие степени пересыщения. Например, при политермической кристаллизации следует охлаждать раствор медленно, а при изотермической — медленно выпаривать воду.

При быстрой подаче реагентов в процессе химического осаждения веществ могут возникать очень большие пересыщения, что приводит к образованию мелких кристаллов, трудно отделяемых от маточного раствора. Если осаждение осуществляют непрерывным способом, дозируя реагенты в хорошо перемешиваемую суспензию, создаются более благоприятные условия для получения осадка нужного качества.

На размеры и габитус кристаллов сильно влияют температура, находящиеся в растворе примеси и условия перемешивания системы. Слишком интенсивное перемешивание может привести к уменьшению размеров кристаллов вследствие интенсификации образования зародышей по сравнению со скоростью снятия пересыщения раствора на уже имеющихся кристаллах. Появлению мелких кристаллов при излишне интенсивном перемешивании способствует также их механическое истирание и раскалывание.

Укрупнение зерен кристаллической массы часто достигается при использовании затравок, а также при удалении из зоны кристаллизации наиболее мелких кристаллов, обладающих относительно большой удельной поверхностью, которая воспринимает значительную часть кристаллизующегося вещества. Классификация осадка и удаление мелочи в процессе кристаллизации приводит к росту остающихся более крупных кристаллов.

Перекристаллизация соли в чистой воде, особенно повторенная несколько раз, часто служит эффективным способом ее очистки от примесей. От загрязнений, содержащихся в межкристальном маточном растворе, можно освободиться промывкой кристаллов. От примесей же, появившихся вследствие соосаждения (сокристаллизации) их вместе с основным веществом освободиться значительно труднее.

Соосаждение примесей происходит:

- 1) при наличии изоморфизма или изодиморфизма веществ, когда примеси входят в кристаллическую решетку, образуя смешанные кристаллы;
- 2) вследствие поверхностной адсорбции примесей осадком после его образования;

3) вследствие внутренней адсорбции (окклюзии), когда примеси не участвуют в построении решетки, а внедряются в нее, адсорбируясь на гранях кристаллов в процессе их роста, и создают в них пустоты, заполненные к тому же содержащим примеси маточным раствором.

Количество адсорбируемой примеси тем больше, чем больше поверхность кристаллического осадка. Кроме того, оно зависит от электрического заряда этой поверхности, на которой всегда будут адсорбироваться ионы с противоположным зарядом.

Распределение примеси между кристаллами и раствором в условиях термодинамического равновесия характеризуется равновесным коэффициентом распределения D_p , равным отношению концентрации примеси в кристаллах к концентрации ее в солевой массе маточного раствора. Для каждой пары веществ D_p является константой, зависящей от температуры, а в некоторых случаях и от рН раствора. *Практический коэффициент распределения D* зависит от условий кристаллизации и может отличаться от равновесного. При перекристаллизации происходит обеднение кристаллов примесью, если $D < 1$, и обогащение, если $D > 1$.

Чем больше разница в растворимостях, тем меньшее количество более растворимого компонента содержит осадок менее растворимого вещества. Если произведения растворимости различаются в 10^3-10^4 раз, то в равновесных условиях можно получить практически чистую твердую фазу даже при изоморфизме двух солей, находящихся в растворе. Можно уменьшить D , превращая изоморфный ион примеси в неизоморфный путем его окисления или восстановления либо вводя комплексообразователи.

Для получения чистых кристаллов растворы перед кристаллизацией можно очищать от примесей, осаждавая последние в виде нерастворимых соединений. Так, примеси ионов металлов часто осаждают в виде гидроксидов, повышая рН раствора добавлением щелочи. Раствор соли может быть очищен от иона металла, если рН осаждения его гидроксида меньше рН осаждения гидроксида металла, образующего очищаемую соль. В противном случае при повышении рН сначала будет осаждаться гидроксид солеобразующего металла, а загрязняющие ионы останутся в растворе.

При кристаллизации химическим осаждением, вследствие больших пересыщений и мгновенного образования твердой фазы, она часто выделяется сначала в нестабильной форме, неравновесной с раствором. При дальнейшем контакте с раствором происходит перекристаллизация — старение осадка — составы осадка и раствора постепенно изменяются и приходят в равновесие. В процессе старения могут происходить рекристаллизация с изменением размеров кристаллов (укрупнение за счет растворения наиболее мелких), с исчезновением их дефектов, а также изменение состава осадка в результате гидролиза, обмена ионами и других химических превращений.

2.2.3. Разделение солей, обогащение природного сырья

Природное минеральное сырье состоит из различных веществ, большинство из которых представлено солями различной сложности. Их разделение является основной процессом обогащения сырья, а также выделения целевых продуктов из солевых смесей. Обогащение добываемого из недр земли минерального сырья имеет целью

повышение содержания в нем полезных целевых компонентов и соответствующего снижения содержания балластных и вредных примесей. Обогащенное сырье по сравнению с исходным требует меньших материальных (реагенты, конструкционные материалы и др.) и энергетических затрат на его переработку в конечные продукты.

Способы обогащения разделяются на механические (измельчение, рассев материала по фракциям с отделением примесных компонентов); физические, основанные на различии физических свойств минералов (плотность, смачиваемость, электровосприимчивость); физико-химические, сопровождающиеся химическими превращениями (термообработка или обжиг, реагентная обработка кислотами и др.). Наиболее распространенными и эффективными являются физические и в меньшей мере физико-химические методы.

В *механических методах* применяют разнообразное измельчительное и классификационное оборудование.

Для крупного дробления применяют щековые и конусные дробилки. Размеры оборудования для крупного дробления зависят от максимальных размеров кусков, поступающих на дробление, размеров кусков материала после дробления, его физико-механических свойств и производительности дробилок. Основными рабочими органами *щековой дробилки* служат неподвижная щека, составляющая часть станины, и подвижная щека, совершающая колебательное движение. Нижний зазор между щеками, а следовательно, и размеры выходящего из дробилки материала регулируются. Щеки защищены от истирания рифлеными литыми плитами из износостойчивой марганцевой стали. Конечная крупность дробленого материала — 150 мм.

Среднее и мелкое дробление проводят валковыми и чаще молотковыми дробилками. *Молотковые дробилки* отличаются высокой производительностью и применяются для измельчения материалов умеренной твердости (фосфоритовые руды, известняк, каменный уголь и др.). Корпус дробилок футеруют плитами из износостойкой марганцевой стали. Молотки, свободно закрепленные с помощью пальцев на вращающемся диске, также изготавливают из марганцевой стали. Материал, подаваемый в дробилку, дробится не только вследствие ударов молотков, но также при ударах о плиты. В нижней части корпуса установлена колосниковая решетка, при прохождении через которую материал дополнительно истирается и раздавливается. Однороторная молотковая дробилка позволяет измельчать фосфоритную руду до крупности 50 мм.

Для тонкого измельчения используют мельницы различных конструкций. *Шаровая мельница* состоит из горизонтального цилиндрического корпуса, вращающегося в подшипниках, с укрепленными на внутренней поверхности износостойкими защитными плитами. Измельчение в мельницах производят сухим и мокрым способами. В мельницы загружают до 30 т шаров диаметром 30–100 мм. Необходимость загрузки шаров разного размера обусловлена тем, что крупные шары измельчают крупные куски материала, а средние и мелкие истирают мелкие зерна. При работе шары изнашиваются, уменьшаются их размеры и масса. Поэтому периодически в мельницу добавляют новые шары, чтобы оптимальное соотношение их размеров оставалось постоянным. Во избежание выгрузки вместе с измельченным материалом мелющих тел перед разгрузкой в мельнице устанавливают сепарационную решетку.

Грохочение (классификация или разделение на ситах) производят путем пропускания материала через перфорированные стальные листы (решета), проволочные сетки (сита) или колосники, выполненные из параллельных стержней.

Основные конструкции классификаторов (барabanного, качающегося и вибрационного грохотов) схематично представлены на рис. 41.

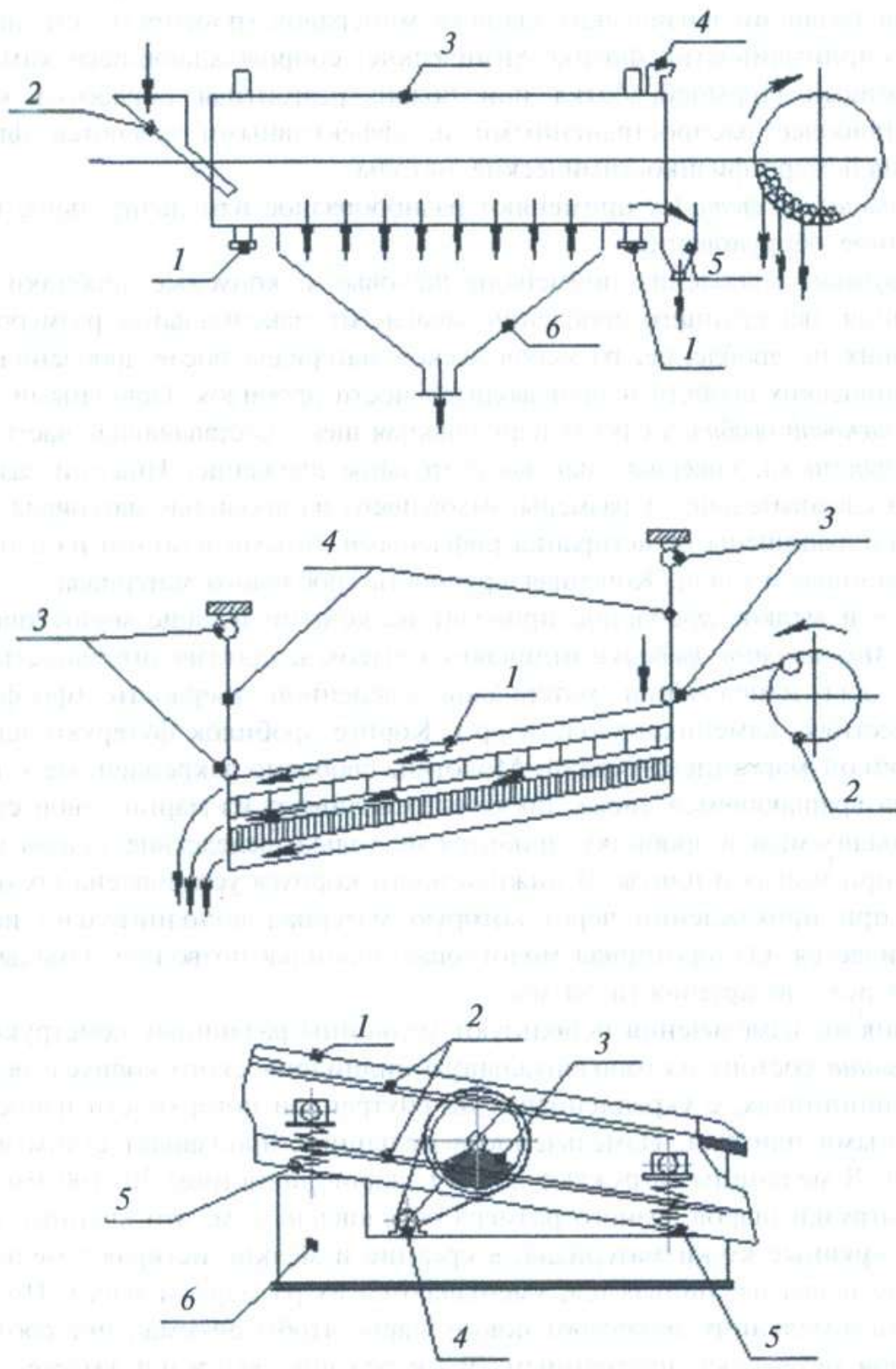


Рис. 41. Гранулометрические классификаторы (грохоты) твердых материалов

Барабанный грохот представляет собой наклонный барабан с перфорированной боковой поверхностью; он прост по конструкции, работает непрерывно, но малопроизводителен.

Качающийся грохот состоит из просеивающей поверхности, выполненной из плоского листа, которая совершает принудительные качательные движения через приводной эксцентрик. Обладает более высокой производительностью, но часто выходит из строя из-за больших динамических нагрузок.

Вибрационный грохот имеет просеивающую поверхность, укрепленную на пружинной подвеске и совершающую колебательные движения от приводного механизма с дисбалансом. Грохоты этого типа обеспечивают высокую производительность и эффективность отсева.

Флотация

Флотационное разделение природных минералов и искусственных солей весьма распространено в химико-технологических процессах. Его широко используют для обогащения природного сырья и для разделения суспензий, образующихся на различных стадиях переработки этого сырья на целевые продукты. Флотационные процессы основаны на различии поверхностных свойств веществ, главным образом их *смачиваемости* водой или водными растворами солей.

Пенную флотацию осуществляют, вводя пузырьки воздуха в водную суспензию тонкоизмельченных (меньше 0,3 мм, чаще 20÷100 мкм) разделяемых минералов, называемую флотационной суспензией. *Гидрофобные* (плохо смачиваемые водой) частицы прилипают к пузырькам и выносятся на поверхность перемешиваемой суспензии, где скапливается минерализованная пена. Ее отводят и разрушают, получая флотационный концентрат. *Гидрофильные* (хорошо смачиваемые водой) частицы остаются взвешенными в жидкости и постепенно осаждаются в донную фазу, образуя так называемые флотационные хвосты. Для флотации растворимых солей (например, при разделении NaCl и KCl в процессе переработки сильвинита) их суспензию готовят в насыщенном растворе этих же солей.

Флотацию осуществляют с помощью *флотационных реагентов* — различных органических и неорганических веществ, добавляемых в небольших количествах во флотационную суспензию с целью регулирования процесса смачивания частиц маточным раствором. Для создания устойчивой флотационной пены, удерживающей всплывающие минералы, применяют *пенообразователи*.

Для увеличения прилипаемости частиц минерала к воздушным пузырькам пены, т. е. для усиления гидрофобности частиц добавляют *собиратели (коллекторы)* — растворимые в воде поверхностноактивные вещества, образующие на частицах аттрактивный адсорбционный слой. Для регулирования действия коллектора используют *модификаторы*, или *регуляторы флотации*: *активаторы*, усиливающие взаимодействие коллектора с флотируемым минералом, и *депрессоры*, или *подавители*, подавляющие это действие. Применение этих реагентов позволяет улучшить флотируемость одного из минералов и понизить флотируемость других, что облегчает их разделение. С этой же целью применяют регуляторы среды, влияющие на состав и свойства жидкой фазы суспензии. С помощью не-

скольких последовательно используемых реагентов можно осуществлять *селективную флотацию*, т. е. последовательное выделение из смеси нескольких минералов.

В некоторых случаях используют более простую, но менее эффективную *пленочную флотацию*. При пленочной флотации тонкоизмельченный материал поступает на поверхность воды, при этом гидрофильные частицы тонут, а гидрофобные остаются на поверхности на время, достаточное для их отделения сливом поверхностного слоя.

Гравитационная сепарация

Гравитационное разделение солей и минералов основано на различии их *плотностей*.

При *гидросепарации* солей в суспензиях минералов частицы неодинаковой плотности с разной скоростью оседают под действием силы тяжести при отстаивании суспензий, а также с разной скоростью движутся под действием других сил, например центробежной. При обогащении этим методом полезных ископаемых разделение производят на подвижных (качающихся, вибрирующих и др.) концентрационных столах в потоке воды, сносящей частицы разной плотности с разной скоростью, или с помощью осадочных машин в пульсирующей струе воды. В технологии минеральных солей и удобрений часто используют гравитационное разделение частиц в гидроциклонах или с помощью тяжелых суспензий. В последнем случае на разделение направляют тонкоизмельченный материал с более полным раскрытием — индивидуализацией зерен минералов исходной смеси, что дает больший эффект разделения.

В *гидроциклоне* разделение происходит под действием центробежной силы. Он аналогичен по своему устройству и принципу действия циклону, применяемому для очистки газа от пыли. Гравитационное обогащение в статических сепараторах эффективно лишь при значительной разнице в плотностях разделяемых минералов. Поэтому в химической технологии получила распространение *гравитационная сепарация* минералов с помощью *тяжелых жидкостей*, чаще всего *тяжелых суспензий*, т. е. суспензий с большой плотностью. Разделяемую смесь вводят в суспензию, плотность которой больше плотности одного из минералов и меньше плотности другого. Частицы более легкого минерала всплывают, более тяжелого — тонут. Тяжелую суспензию готовят, добавляя к воде (или к насыщенному раствору солей при разделении растворимых веществ) тонкоизмельченный (с частицами мельче 0,1 мм) тяжелый минерал, например кварцевый песок, барит, ферросилиций или магнетит. Для разделения тяжелых минералов чаще используют ферросилиций, а для легких — магнетит. При этом происходит разделение смеси минералов на два потока — концентрат и хвосты, которые затем отделяются на грохотах или в других аппаратах от тяжелой суспензии, возвращаемой в сепаратор.

Подобно гидросепарации проводят *аэросепарацию*, в которой вместо воды используют воздух, и процесс проводят в аэроциклонах.

Иногда гравитационное обогащение совмещают с последующей флотацией (так называемое *флотогравитационное обогащение*). Оно основано на комбиниро-

вании разделения частиц в жидкой среде вследствие разности плотностей минералов и на способности частиц одного из них всплывать, когда их поверхность в результате обработки пульпы реагентами покрывается гидрофобной пленкой.

Применяют и другие методы разделения солей. Например, некоторые твердые соли можно разделять электростатическим методом (*электросепарация*). Он основан на способности находящихся в смеси частиц разных минералов приобретать в результате трения, особенно при нагревании, или при других видах обработки электростатические заряды разных знаков. Падая в поле высокого напряжения, частицы с разноименными зарядами отклоняются в разные стороны и собираются в отдельные приемники.

Следует отметить, что рассмотренные выше процессы эффективно протекают только в случае предварительного дробления исходного материала до состояния, когда его составные части (минералы, соли) находятся в виде отдельных частиц, которые в дальнейшем и разделяют путем либо флотационного, либо гравитационного обогащения. Когда же имеет место тонкое межкристаллитное прорастание составляющих минералов перерабатываемого материала более эффективной является *флотационно-химическая* переработка исходного материала, сочетающая комбинирование методов флотационного обогащения с избирательным химическим растворением отдельных примесных компонентов.

Другие методы разделения солей

Помимо рассмотренных выше методов разделения веществ выщелачиванием, изотермической и политермической кристаллизацией, осаждением реагентами, флотацией, гравитационной сепарацией в солевых технологиях применяют также способы с использованием ионитов и экстракции неводными растворителями.

Гетерогенный ионный обмен реализуется с использованием специальных ионообменных смол, называемых ионитами, которые позволяют извлекать из растворов отдельные ионы и заменять их другими. Таким путем можно выделять из растворов вредные примеси или полезные компоненты и осуществлять обменные реакции для синтеза разных солей, кислот и оснований.

Ионит состоит из функциональных групп с закрепленными на них неподвижными ионами (матрицы) и эквивалентного им количества ионов с противоположным зарядом (противоионов), которые подвижны и могут обмениваться на ионы из раствора с тем же зарядом.

Катионный обмен производят с помощью катионитов RH (где R — высокомолекулярный радикал), имеющих кислотные свойства и обменивающих ионы водорода на другие катионы в результате равновесной реакции типа



Далее возможен взаимный обмен катионами. Например, для осуществления реакции

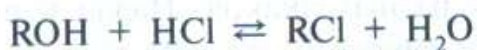


по схеме



Одна из этих двух реакций (получение KNO_3) — продуцирующая, а другая (получение RK) — регенерирующая катионит.

Для анионного обмена применяют *аниониты* ROH , имеющие основные свойства и обменивающие ионы гидроксида



и далее позволяющие осуществлять взаимный обмен анионами. Например, для рассмотренной выше реакции:



Кислотные или основные свойства ионитов легко восстанавливаются при их промывании соответственно слабыми кислотами или щелочами по реакциям типа:



По подобной схеме предложен, например, процесс перекристаллизации хлорида калия в фосфат калия из фосфата натрия.

Иониты применяют обычно в форме зерен, реже в порошкообразном виде. В воде они набухают. Легкая регенерируемость ионитов обуславливает сохранение ими активных свойств в течение длительного времени — они могут работать без смены несколько лет. Для этого они должны обладать не только высокой активностью (поглотительной способностью), но также механической прочностью, термической стойкостью и нерастворимостью в воде и в других средах, в которых они могут использоваться, т. е. достаточной химической стойкостью.

Помимо искусственных ионообменных смол, представляющих собой разнообразные высокомолекулярные органические соединения, в качестве ионообменников используют также некоторые природные и искусственные минералы (цеолит, глауконит и др.) и сульфированные угли. Эти вещества имеют, однако, меньшую поглотительную способность, чем смолы.

Ионообменные реакции обратимы и протекают в строго эквивалентных отношениях. Ионный обмен с участием ионита представляет собой гетерогенную реакцию двойного обмена. В отличие от обратимых реакций двойного обмена в гомогенной среде, идущих до наступления равновесия, ионообменные реакции на ионитах могут быть доведены до конца в результате смещения равновесия при осуществлении их в динамических условиях. Например, при взаимодействии H -катионита с раствором хлорида натрия в статических условиях устанавливается равновесие



в результате которого лишь небольшая доля ионов натрия будет поглощена из раствора. Но промышленные процессы ионного обмена осуществляются в дина-

мических условиях — при пропускании раствора через колонну со слоем зернового ионита. Продукт реакции (HCl) отводится с потоком жидкости, и реакция доходит до конца, т. е. ион натрия полностью извлекается из раствора в обмен на ион водорода. При этом сначала срабатываются первые по ходу жидкости слои катионита — в них ионы водорода полностью замещаются ионами натрия. Постепенно фронт и зона реакции перемещаются к концу слоя ионита и, наконец, наступает проскок поглощаемых из раствора ионов. Во избежание этого процесс должен быть приостановлен еще до исчерпания полной поглотительной способности ионита. Обычно общая степень использования поглотительной способности составляет 70–90 %. Динамическое смещение равновесия позволяет с такой же степенью регенерировать ионит и при обратной реакции.

С помощью ионитов можно осуществлять разнообразные процессы солевой технологии. Ионный обмен часто с успехом может заменить конверсионное обменное разложение солей.

Катиониты могут быть использованы для очистки экстракционной фосфорной кислоты от ионов кальция, магния и других, а также для получения из фосфорной кислоты чистых фосфатов без затраты оснований или щелочей для ее нейтрализации. Этот прием позволяет заменить в процессах производства моющих средств, пищевых и кормовых фосфатов дорогостоящую фосфорную кислоту, получаемую электротермическим методом.

Экстракция органическими растворителями служит одним из эффективных методов разделения компонентов в водных солевых системах. Этот метод позволяет, например, извлекать рассеянные и редкие элементы из растворов, полученных в результате азотнокислотного разложения природных руд — нитраты трехвалентных редкоземельных элементов хорошо экстрагируются трибутилфосфатом (его растворами в углеводородах, например, в керосине). Экстрагированная соль находится в органическом растворителе обычно в неионизированной форме. С помощью эфиров ортофосфорной кислоты осуществляют селективное извлечение из растворов солей с различными катионами.

Экстракция органическими растворителями дает возможность получать концентрированную фосфорную кислоту (до 80 % H_3PO_4 или 58 % P_2O_5) без выпаривания разбавленных растворов. Например, при разложении природных фосфорных руд соляной или азотной кислотой получается водный раствор фосфорной кислоты и хлорида или нитрата кальция. Из этого раствора H_3PO_4 извлекается полярным органическим растворителем, который затем отделяется от фосфорной кислоты дистилляцией или отстаиванием и возвращается в процесс.

С помощью полярных органических жидкостей — спиртов, кетонов, эфиров — можно смещать равновесие реакций обменного разложения, например между солями и кислотами. В водном растворе устанавливается равновесие



где В и Н — катионы (Н — водород), Х и Y — анионы.

В концентрированных системах избытки солей ВХ и ВY могут находиться в твердых фазах. Подобного рода реакции лежат в основе некоторых методов получения минеральных удобрений и других солей (кислотная переработка при-

родных минералов). При добавке к системе органического растворителя не смешивающегося с водой образуются две жидкие фазы — водная и неводная. Водная фаза будет представлять собой раствор солей ВХ и ВУ, а кислоты распределятся между обеими фазами.

Но так как коэффициенты распределения кислот НУ и НХ между фазами зачастую различны, то в неводную фазу будет переходить преимущественно одна из кислот (например, НХ), что сместит равновесие реакции в водной фазе в сторону образования соли ВУ, которую можно выкристаллизовать из водного раствора после отделения его от органического растворителя. Последний может быть регенерирован промывкой водой (для извлечения растворенной в нем кислоты) и возвращен в процесс. Таким способом можно, например, легко осуществить реакцию:



Если в оборотный насыщенный раствор K_2SO_4 вводить твердый KCl и H_2SO_4 и обрабатывать эту систему амиловым спиртом, то последний будет практически полностью извлекать HCl , а из водной фазы будет кристаллизоваться эквивалентное количество K_2SO_4 . Следовательно, можно конвертировать твердый KCl в твердый K_2SO_4 , не прибегая к выпариванию растворов. Отделенный растворитель регенерируется противоточной промывкой водой, при этом образуется 20 %-ная соляная кислота.

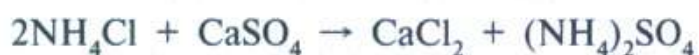
Если свойства органического растворителя и соотношение его количества и количества водной системы таковы, что образуется одна гомогенная жидкая фаза (например, водный раствор спирта), то в ней будут растворены обе кислоты НУ и НХ, а малорастворимые в данном растворителе соли ВХ и ВУ будут находиться в твердых фазах. Можно подобрать такие условия, когда в твердой фазе будет одна из солей, которая может быть получена простым разделением фаз. Регенерацию растворителя можно осуществить дистилляцией с одновременным извлечением образовавшейся кислоты.

По такой схеме можно получать, например, нитрат калия по реакции

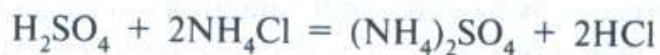


При внесении в изоамиловый спирт ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$), содержащий 10 % воды и азотную кислоту, мелкокристаллического хлорида калия последний быстро растворяется, а в твердую фазу выделяется нитрат калия. Для его получения достаточно отделить осадок от жидкости.

С помощью органических растворителей можно осуществлять такие реакции обменного разложения солей, которые в водной среде вообще неосуществимы. Например, можно получать сульфат аммония и хлорид кальция по реакции



В водной среде эта реакция идет в обратном направлении вследствие выделения в осадок малорастворимого сульфата кальция. В спиртовой среде последовательно идут реакции:



После отделения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ спиртовой раствор HCl возвращается в процесс.

Органические растворители можно применять для обезвоживания растворов с целью кристаллизации из них солей. Растворители полностью смешиваются с водой (например, метиловый, этиловый и другие спирты), при этом уменьшается растворимость соли, и она выделяется в осадок (высаливание). Из оставшегося раствора растворитель можно регенерировать дистилляцией.

Растворители, имеющие ограниченную взаимную растворимость с водой, также можно применять для обезвоживания раствора соли и ее кристаллизации. Они экстрагируют воду из солевого раствора, в результате чего соль кристаллизуется. Такие методы обезвоживания и кристаллизации солей могут конкурировать с выпариванием и другими методами. Выбрать наилучший вариант возможно лишь при учете растворимостей и равновесий в этих сложных системах. Во всех случаях растворители должны быть стабильными, малолетучими и обладать хорошей растворяющей способностью.

2.2.4. Термообработка

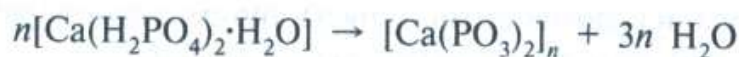
Процессы термообработки (обжига) материалов проводят на различных стадиях технологического процесса: либо на стадии подготовки сырья перед его обогащением, либо как самостоятельную технологическую операцию с целью осуществления тех или иных химических превращений в шихте для получения целевого продукта с заданными свойствами. Некоторые виды обжига получили специальные названия по характеру протекающих химических явлений. К ним относятся: *кальцинационный, окислительный, хлорирующий и восстановительный обжиг*, а также *спекание*.

Кальцинационным обжигом, или кальцинированием, называют процесс, целью которого является удаление из материала летучих компонентов, чаще всего диоксида углерода из карбонатов и одновременно свободной и конституционной воды, а также органических примесей.

Примерами могут служить обжиг известняка, осуществляемый на целом ряде химических предприятий:



или прокаливание однозамещенного ортофосфата кальция, превращающегося при этом через ряд промежуточных веществ в полимерный метафосфат:



Аналогичные процессы протекают также, например, при прокатке ортофосфатов натрия с трансформацией их в различные полимерные соединения в производстве моющих средств или пищевых фосфатов.

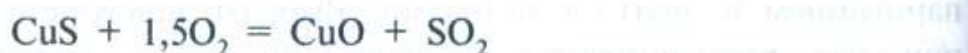
В некоторых процессах химической технологии используют *окислительный обжиг* сырья. В этом случае перевод вещества в необходимую форму достигается с помощью высокотемпературного окисления компонентов сырья путем прока-

ливания минералов при избытке воздуха. Примером такого процесса может служить прокалка фосфатной руды для превращения содержащихся в ней примесей соединений двухвалентного железа в оксиды трехвалентного железа, труднее растворяющиеся при дальнейшей кислотной обработке фосфатного концентрата. Это уменьшает загрязнение получаемых растворов ионами железа и позволяет получать более высококачественные удобрения.

При обжиге FeO окисляется кислородом, находящимся в топочном газе, и переходит в гематит Fe₂O₃ или в магнетит Fe₃O₄ по реакциям



Частным случаем окислительного обжига является *сульфатизирующий обжиг*, которому подвергают главным образом сульфидные руды с целью перевода сульфидов в растворимые сульфаты. При этом сначала образуется оксид металла, например:



Образовавшийся при обжиге сульфидов диоксид серы окисляется в триоксид и взаимодействует с оксидом металла с образованием сульфата:



Таким образом, продуктом окислительного обжига сульфида может быть смесь сульфата с оксидом. Соотношение между ними зависит от температуры и продолжительности обжига, концентраций O₂ и SO₂ в газовой фазе.

На заводах цветной металлургии образующийся при окислительном обжиге сульфидного сырья диоксид серы обычно окисляют на катализаторе в триоксид с последующей переработкой его в серную кислоту — основной полупродукт в производстве фосфорсодержащих удобрений.

Для перевода сульфидов металлов в растворимые соединения можно применять и *хлорирующий обжиг*. Наиболее дешевым хлорирующим агентом является хлорид натрия. Смесь сульфидной руды и NaCl подвергают действию воздуха при 550–600 °С. При этом образуется SO₂, который, взаимодействуя с солью в присутствии паров воды, дает Cl₂ и HCl. Эти газы, вступая в реакции с сульфидами и оксидами металлов, превращают их в хлориды.

В качестве других хлорирующих агентов также могут использоваться HCl, NH₄Cl, Cl₂. Выбор того или иного реагента определяется наличием конкретных производств на предприятии и имеет своей целью замыкание технологических потоков на действующем производстве и оптимизацию технико-экономических показателей.

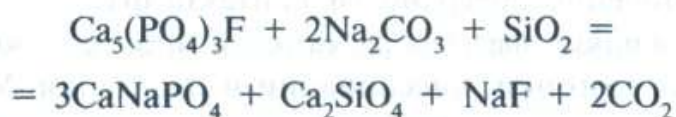
Примером *восстановительного обжига* может служить процесс извлечения элементарного фосфора из фосфоритной руды путем термообработки ее в смеси с углем и кремнеземом при температуре около 1500 °С:



Выделяющийся при этом в газовую фазу фосфор конденсируют, а затем перерабатывают в те или иные продукты, например, в фосфорную кислоту путем сжигания в воздушной среде и последующей абсорбции образовавшегося пентоксида фосфора водой.

Часто обжиг производят для спекания сырья с какими-либо добавками, например с содой, известняком и другими соединениями. В результате спекания могут образовываться как растворимые, так и нерастворимые вещества. Например, спеканием получают удобрения или кормовые продукты, называемые термофосфатами. При спекании природные фосфаты, содержащие фосфор в неусвояемой форме, превращаются в лимоннорастворимые фосфаты.

Так, при спекании апатита с содой при 1100–1250 °С (в присутствии кремнезема для связывания избыточного оксида кальция) идет реакция



Отвердевший после охлаждения плав измельчают и используют в качестве медленнодействующего удобрения.

Процессы термической обработки твердых материалов являются *гетерофазными*. Реакции могут протекать как непосредственно между твердыми фазами, так и между твердым веществом и газом или жидкостью, образующимися, например, вследствие диссоциации или плавления отдельных компонентов шихты.

При соприкосновении двух твердых веществ, способных химически взаимодействовать, в точках касания возникает мономолекулярный слой продукта реакции. Частицы, образующие кристаллические решетки, совершают колебательные движения, интенсивность которых возрастает с повышением температуры. Поэтому при нагревании порошков элементы кристаллических решеток вследствие возрастания амплитуды колебаний становятся способными преодолеть силы сцепления и совершить обмен местами. Начинается так называемая внутренняя термодиффузия. Температура, соответствующая этому моменту, является температурой начала реакции.

Спекание происходит вследствие смягчения поверхностных составных частей и восстановления нарушенных элементарных кристалликов, исчезновения и перемещения дефектов кристаллических решеток и их неориентированного сращивания при этом. Для многих неорганических солей абсолютная температура спекания приблизительно в 2 раза ниже абсолютной температуры плавления. Чем мельче кристаллический порошок, тем больше его удельная поверхность и тем сильнее он спекается при нагревании. Спекание может быть вызвано также полиморфными превращениями и выделением капиллярной и адсорбированной влаги.

Характер получаемых спеков зависит от химического состава исходных веществ и температуры обжига. При высокотемпературном обжиге, сопровождающемся образованием значительного количества расплава, после остывания получается прочный, малопористый спек, называемый *клинкером*.

Реакционная способность вещества повышается, если оно в процессе спекания испытывает полиморфное превращение или находится в состоянии его возникновения. Она также в значительной мере зависит от дефектов кристаллических решеток реагирующих веществ. Так, активные оксиды, полученные нагреванием их гидратов или карбонатов, реагируют быстрее, чем оксиды, полученные другими путями.

Прямая реакция между двумя твердыми веществами, идущая без образования промежуточных газообразных или жидких фаз, требует непосредственного сопри-

косновения частиц твердых тел. Между тем площадь поверхности непосредственного контакта между зернами порошкообразной шихты, состоящей из пористых материалов, частицы которых имеют неправильную форму, измеряется миллионными долями их полной площади поверхности. Кроме того, скорость диффузии в твердых фазах очень мала. Все эти факты обуславливают малую скорость реакций, идущих путем непосредственного взаимодействия твердых веществ.

Реакции, идущие между твердыми исходными веществами зачастую протекают с участием газообразных или жидких фаз, что ускоряет диффузию веществ и обеспечивает резкое увеличение поверхности контакта фаз.

Газообразные или жидкие фазы образуются в процессе обжига твердых материалов в результате их возгонки, диссоциации и плавления. Ускоряют, например, реакции образование эвтектик с образующимися соединениями или примесями, температуры плавления которых ниже температур плавления исходных веществ. Часто достаточно ничтожных количеств жидкой фазы для ускорения процесса, начавшегося по твердофазному механизму. При этом шихта не расплавляется, а лишь в небольшой мере спекается, оставаясь рассыпчатой, в виде гранул более крупных, чем частицы исходных материалов.

В некоторых случаях появление жидкой фазы может не ускорить, а, наоборот, затормозить процесс. Например, когда твердый компонент шихты реагирует с газовой фазой, инертная жидкая пленка на поверхности твердой частицы может затруднять доступ к ней газа и проникновение его внутрь пор.

В каждом отдельном случае скорость реакции зависит от ее механизма и определяется закономерностями изменения скорости лимитирующей стадии процесса. Они различны для кинетической области (т. е. в условиях, когда лимитирующей стадией процесса является собственно химическая реакция), для области возгонки (испарения), диффузионной и промежуточных областей. В конкретных технологических условиях процессы протекают по значительно более сложному механизму, что предопределяется многообразием состава перерабатываемых материалов, их полидисперсностью, текстурой и дефектами кристаллических решеток.

Если процесс лимитируется скоростью химической реакции, то уравнения скорости процесса, отражающие зависимость степени превращения исходного вещества в продукт α от времени τ имеют вид:

$$d\alpha/d\tau = K(1 - \alpha)^{1/3}, \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K'\tau,$$

где K и K' — коэффициенты, зависящие от свойств реагентов и параметров процесса.

Наиболее часто реакции в смесях порошкообразных веществ лимитируются скоростями диффузии реагентов. Если при этом один из реагентов диффундирует к реакционной поверхности через слой продукта реакции, нарастающий на твердых частицах второго реагента, то кинетика процесса описывается следующими уравнениями:

$$d\alpha/d\tau = K(1 - \alpha)^{1/3} / [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]; \quad 1 - 2/[3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}] = K'\tau.$$

Как видно, относительное значение движущей силы реакции взаимодействия в твердой шихте при ее обжиге (по сравнению с начальным моментом обжи-

га) в каждый данный момент определяется долей непрореагировавшего твердого компонента.

Основными способами, позволяющими ускорить процессы взаимодействия при обжиге материалов, являются: повышение температуры обжига; измельчение компонентов шихты; создание условий, при которых по крайней мере один из реагентов может находиться в жидком или газообразном состоянии; повышение концентрации реагирующих компонентов; перемешивание шихты; регулирование влажности шихты.

При повышении температуры обжига ускоряются и химические реакции, и диффузионные процессы. Однако в большинстве случаев верхний предел допускаемой температуры зависит от наличия в ней легкоплавких компонентов, обуславливающих ее спекаемость. С другой стороны создается опасность так называемого козлообразования (закупорки отдельных участков реакционной зоны печи спекшейся массой), а также замедления процесса и неполноты реакции вследствие изоляции плавами реагирующей поверхности и укрупнения кусков шихты.

Измельчение компонентов шихты также способствует ускорению обжига, ибо растет удельная поверхность материала и возрастает поверхностная энергия, благодаря возникновению при измельчении многочисленных поверхностных дефектов и трещин, облегчающих проникновение реагентов вглубь зерна. Чем мельче зерна, тем тоньше покрывающий их слой продукта реакции, тем легче диффундируют через него реагенты.

Однако чрезмерное измельчение, как и чрезмерное повышение температуры, в некоторых случаях может привести к сильному спеканию шихты. Помимо этого, при сильно измельченной шихте увеличиваются потери материалов в виде пыли, уносимой из печи уходящими газами, а также возрастает гидравлическое сопротивление шахтных печей. Таким образом, выбор степени измельчения обуславливается многими факторами — свойствами обжигаемого материала, температурой обжига, конструкцией печи, условиями перемешивания и перемещения шихты и др.

Создание условий, при которых, по крайней мере, один из реагентов может находиться в жидком или газообразном состоянии может резко интенсифицировать процесс, так как участие жидкостей и газов обуславливает многократный рост реакционной поверхности, увеличение скорости межфазной диффузии и протекание реакций при более низких температурах. Перевести один или несколько компонентов реакционной смеси в жидкую фазу можно при температурах ниже температур их плавления, вводя в шихту добавки — минерализаторы или плавни — вещества, образующие легкоплавкие (эвтектические) смеси с одним или несколькими компонентами шихты. Плавнем может служить как вещество, участвующее в реакции или появляющееся в результате реакции, так и инертное, не вступающее в химическое взаимодействие с компонентами шихты.

Во многих случаях достаточно, чтобы жидкая фаза лишь тончайшей пленкой покрывала зерна твердых материалов и находилась в их порах. При этом шихта остается легкоподвижной, сыпучей. Чрезмерное количество жидкой фазы может привести к слипанию зерен и козлообразованию. Эффективность действия плавня зависит от его вида, количества и температуры обжига. Примером такого процесса может служить производство элементного фосфора восстановлением его из фосфатного сырья в смесях эвтектического состава.

По мере протекания реакции, начиная с некоторого момента, когда реагирующий компонент, переводимый плавнем в жидкую фазу, в значительной мере израсходуется, плавень может постепенно кристаллизоваться внутри и на поверхности диффузионного слоя продукта реакции, покрывающего зерно твердого реагента. Это замедляет диффузию тем больше, чем больше плавня в смеси.

Повышение концентрации реагирующих компонентов. Обогащение исходных материалов шихты основными компонентами может существенно ускорить процессы обжига. При обжиге материалов, реагирующих с компонентами газовой фазы, особенно сильно ускоряет процесс при увеличении концентрации этих компонентов в газе, например кислорода при окислительном обжиге, водорода, паров воды, оксида углерода при восстановительном обжиге и других.

Перемешивание шихты также ускоряет обжиг, так как ведет к обновлению поверхности реагирующих частиц, к освобождению их от слоя продуктов реакции, благодаря чему облегчается соприкосновение непрореагировавших веществ. Перемешивание обеспечивается использованием вращающихся печей, печей с кипящим слоем обжигаемого материала и др.

Быстрое перемещение газа относительно поверхности реагирующих с ним твердых частиц или быстрое перемещение твердых частиц в атмосфере газа (например, при обжиге в распыленном состоянии) также ускоряет процесс, если он лимитируется внешней диффузией.

Влажность шихты имеет иногда большое значение. Выделяющийся при обжиге влажной шихты водяной пар может оказать влияние не только на скорость, но и на характер химических процессов. Присутствие влаги может иногда ускорить обжиг, но может привести и к распаду уже образовавшихся продуктов реакции, а также к спеканию материалов. Обжиг влажной шихты требует повышенного расхода топлива из-за дополнительной затраты теплоты на испарение влаги.

Высокотемпературная обработка твердых веществ требует больших энергетических затрат, особенно в эндотермических процессах. Для экономии энергии используют разные способы: совмещение эндотермических и экзотермических процессов, максимальное использование теплоты и химического потенциала материальных потоков, удаляющихся из реакционной зоны, что наилучшим образом достигается в современных энерготехнологических агрегатах.

2.2.5. Потребительские характеристики минеральных удобрений

К основным потребительским характеристикам минеральных удобрений принято относить: слеживаемость, сыпучесть, прочность и истираемость гранул, гранулометрический состав. Эти характеристики в определенной мере взаимосвязаны и зависят от химического состава продукта, таких свойств компонентов удобрений, как гигроскопичность, влагоемкость, параметров внешней среды — температуры, влажности и динамики их колебаний, а также метода гранулирования, способа и степени высушивания. Так, стабильность гранулометрического состава при транспортировке, хранении и внесении удобрений в почву зависит от прочности гранул, влажности, размера, формы и плотности упаковки кристаллов и гранул.

Слеживаемость минеральных удобрений и способы ее снижения

Слеживаемость солевых продуктов (слипание частиц и затвердевание их массы) главным образом связана с их способностью в определенных условиях поглощать влагу из воздуха — увлажняться, а в других, наоборот, отдавать ее — подсушиваться. Этот процесс принято характеризовать рядом показателей.

Влажностью вещества называют содержание в нем гигроскопической воды. Наибольшее количество воды, которое может свободно удерживаться веществом, называют его *максимальной* или *полной влагоемкостью*. Ее обычно выражают в массовых процентах по отношению к сухому веществу. Различают *сорбционную* и *капиллярную влагоемкость*, сумма их равна максимальной влагоемкости. Очевидно, что максимальная влагоемкость водорастворимых веществ равна бесконечности, так как при контакте с водой они образуют сначала насыщенные, а затем беспредельно разбавленные растворы.

Гигроскопичностью называют способность веществ поглощать влагу из воздуха. Существует несколько методов оценки гигроскопичности веществ.

С ростом относительной влажности воздуха растет и влажность вещества. Отношение давления водяного пара над содержащим влагу веществом к давлению насыщенного водяного пара при той же температуре (относительная влажность воздуха), при котором вещество не поглощает и не теряет воду, называется *гигроскопической точкой* вещества. Чем выше гигроскопическая точка, тем меньше гигроскопичность вещества. В водорастворимых солях влага содержится в виде насыщенных растворов. Поэтому для характеристики гигроскопичности влажных водорастворимых солей практически можно пользоваться гигроскопическими точками их насыщенных растворов. Вещества, гигроскопическая точка которых ниже 50 %, относят к очень сильно гигроскопичным, 50–60 % — к сильно гигроскопичным, 60–70 % — к гигроскопичным, 70–80 % — к слабо гигроскопичным, 80–85 % — к почти не гигроскопичным и выше 85 % — к практически не гигроскопичным.

Более полное представление о гигроскопичности водорастворимого вещества дает изотерма сорбции им влаги из воздуха (рис. 42). Участок кривой I соответствует адсорбции влаги из воздуха с относительной влажностью меньше гигроскопической точки на-

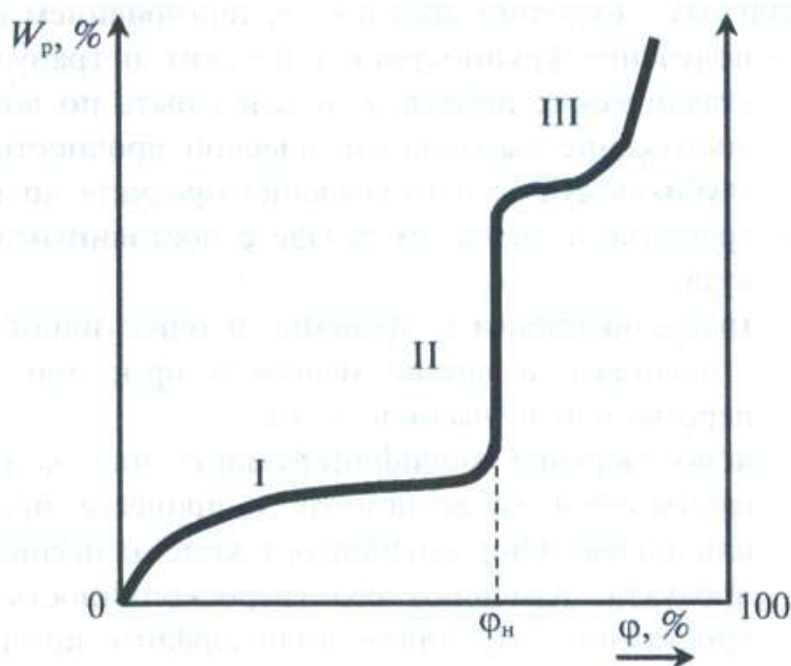


Рис. 42. Изотерма сорбции влаги водорастворимым веществом:

W_p — равновесная влажность вещества;
 φ — относительная влажность воздуха

сыщенного раствора φ_n ; вертикальный участок II отвечает образованию насыщенного раствора; на участке III идет абсорбция воды из воздуха раствором. Для характеристики гигроскопичности имеет значение растворимость вещества — чем она больше, тем больше вещества перейдет в раствор при данной его влажности.

Гигроскопическая точка и изотерма сорбции позволяют судить о равновесной влажности вещества и сделать заключение о том, будет ли оно увлажняться или подсыхать при контакте с воздухом той или иной относительной влажности. Но они не дают информации о его фактической влажности, зависящей от продолжительности контакта (τ) и скорости поглощения влаги, т. е. от кинетических характеристик. Такие характеристики могут быть получены с помощью кинетического уравнения

$$(dW/d\tau)_{t,\varphi} = K(W_p - W),$$

где W и W_p — влажность и равновесная влажность вещества; K — коэффициент скорости поглощения влаги.

Скорость поглощения влаги сухим веществом, т. е. в начальный момент времени, когда $\tau = 0$ и $W = 0$, называют коэффициентом гигроскопичности γ :

$$(dW/d\tau)_{t,\varphi} = KW_p = \gamma.$$

В отличие от гигроскопической точки φ_n насыщенного раствора вещества, являющейся термодинамической величиной, зависящей только от температуры, γ характерен лишь для того образца вещества, особенно гранулированного, по которому он экспериментально определен. Для другого образца этого же вещества γ может существенно отличаться, и зависит это от размера частиц и их структуры.

Устранение или уменьшение слеживаемости и сохранения сыпучести минеральных удобрений достигается применением следующих мер:

- получение крупнокристаллических и гранулированных продуктов; мелкокристаллические продукты должны быть по возможности монодисперсными;
- достижение высокой статической прочностью гранул;
- глубокая сушка и охлаждение продукта до температуры окружающей среды;
- хранение в закрытом складе с постоянными влажностью и температурой воздуха;
- транспортировка и хранение в герметичной влагонепроницаемой таре (полиэтиленовые и другие мешки и пр.); при хранении насыпью перемешивать пересыпкой невысокие кучи;
- использование модифицирующих или кондиционирующих препаратов осуществляется введением их в процессе производства удобрения в растворы или плавы. Они ингибируют кристаллизацию или растворение при хранении продукта, изменяют его гигроскопичность, форму и размер образующихся кристаллов, затрудняют полиморфные превращения. Для поверхностно наносимых добавок, опудриванием или опрыскиванием готовых продуктов, применяют нерастворимые в воде гидрофильные минеральные порошки, поглощающие поверхностную влагу и тем препятствующие образованию фазовых межгранульных контактов. Лучшими из них являются природные или искусственные силикаты и алюмосиликаты — диатомит, бентонит, каолин, нефе-

- лин, глина и др. Карбонатами (известняк, доломит) припудривают гранулированные минеральные удобрения для нейтрализации избыточной кислотности в поверхностном слое, что также снижает гигроскопичность и слеживаемость;
- покрытие частиц минеральных удобрений защитными гидрофобными пленками — жидкими парафинами, маслами, нефтяными продуктами и др., — предохраняющими гранулы от увлажнения или высыханий и препятствующими контакту кристаллов и их сцеплению;
- нанесение на гранулы или кристаллы поверхностно-активных веществ (ПАВ), предупреждающих их срашивание. Из катионоактивных ПАВ широко применяют алифатические амины $R-NH_2$, где R — гидрофобные углеводородные радикалы с числом атомов углерода $C_{12} \div C_{20}$. Анионоактивные и неионогенные ПАВ — сульфонаты, сульфонафтенаты, сульфоспирты, соли жирных кислот и др. — способствуют кристаллизации из смачивающего раствора мелких, не сцепляющихся друг с другом кристаллов, что предотвращает агломерацию зерен. Из перечисленных мер наибольшее распространение получило гранулирование, часто в сочетании в той или иной мере с другими методами.

Гранулирование минеральных удобрений

Основная часть минеральных удобрений выпускается в гранулированном виде. Гранулированные удобрения обладают лучшими физическими свойствами — они меньше слеживаются, лучше сохраняют сыпучесть, не пылят, легко рассеиваются на почву, с большей эффективностью используются растениями, так как медленнее вымываются почвенными водами и в меньшей мере деградируют вследствие меньшей поверхности контакта с компонентами почвы.

Гранулированные удобрения выпускают с размерами гранул 1–6 мм, чаще 1–4 мм. Нерастворимые в воде удобрения предпочтительно используются в виде порошков, а не гранул. В производстве смешанных удобрений предпочитают гранулировать их смеси, так как смешивание гранулированных удобрений в некоторых случаях из-за различия физических свойств может привести к их последующей *сегрегации*, то есть к расслоению при транспортировке или хранении разнородных материалов, а следовательно, неравномерности внесения их почву.

Гранулы могут иметь форму от разноразмерных комочков практически до униформных сферических. Сферические зерна прочнее и меньше истираются при пересыпании.

Грануляты получают из мелкокристаллических порошков, растворов, суспензий и жидких плагов. Процесс гранулирования порошков обычно состоит из формирования гранул путем структурирования увлажненного материала и его сушивания для придания прочности получаемому агломерату. Достаточно часто обе эти стадии совмещают в одном аппарате.

При перемешивании порошка во вращающемся, встряхивающем или другом устройстве в результате беспорядочного слипания частиц возникают комочки, которые при окатывании приобретают в той или иной мере сферическую форму. Основной причиной и средством агломерирования порошков и сохранения гранулами прочности является образование между частицами жидких или твердых

перемычек — мостиков, возникающих при смачивании твердых частиц жидкими компонентами суспензии либо при вторичной кристаллизации твердых материалов за счет взаимодействия между смешиваемыми компонентами или их кристаллизации при сушке.

Присутствие в порошкообразном материале некоторого количества жидкой фазы — гигроскопической влаги, межкристального маточного раствора или специально добавленных жидкостей, например, воды, солевых растворов, вязких связующих веществ — обеспечивает необходимую для агломерирования пластичность материала, т. е. способность изменять форму под воздействием внешних сил и сохранять ее после прекращения их действия. При малом количестве жидкости она образует за счет капиллярных сил отдельные мостики-перемычки между твердыми частицами в местах их контакта, при большем количестве жидкой фазы она может полностью заполнить поры. В обоих случаях действуют капиллярные силы сцепления, обеспечивающие структурирование гранул. При слишком большой влажности жидкость полностью обволакивает гранулу, которая сохраняется под влиянием поверхностного натяжения и представляет собой как бы каплю жидкости, плотно заполненную твердыми частицами. В этом случае получается липкий комкующийся гранулят.

Часто при технологической необходимости гранулирование порошковидного удобрения совмещают с обработкой его водным, жидким или газообразным аммиаком, концентрированными растворами солей или их плавами, серной или фосфорной кислотам и др. При этом процесс сопровождается кристаллизацией продуктов реакций, которые цементируют мелкие частицы смешиваемых компонентов с образованием гранул. Протекающие при этом экзотермические реакции способствуют удалению из образующихся гранул влаги и образованию кристаллических мостиков за счет вторичной кристаллизации солевых продуктов.

Концентрированные растворы и суспензии, получаемые в процессах производства удобрений, гранулируют, смешивая их с ретуром (возратом), т. е. с возвращаемой в процесс сухой мелкой фракцией (< 1 мм) готового продукта, для снижения их влажности и превращения в нелипкие массы, которые при движении через гранулятор окатываются в гранулы.

Кратность ретура, т. е. отношение его количества к количеству выпускаемого гранулированного продукта, в многоретурных схемах достигает 10–12, а в малоретурных — 0,5–1,5. Безретурных схем практически не существует, так как всегда приходится возвращать в процесс часть продукта, некондиционную по размерам частиц.

Для гранулирования применяют тарельчатые (дисковые), шнековые и барабанные грануляторы с последующим высушиванием влажных гранул в барабанных сушилках, а при использовании плавов — с отверждением холодным воздухом в объемных грануляционных башнях, барабанных холодильниках или в аппаратах КС.

Наиболее современным из аппаратов этого типа является аппарат БГС (барабанный гранулятор-сушилка) и его модификация — аппарат БГСХ, дополненный перед выходом холодильной секцией (Х). В этих аппаратах (рис. 43) происходит формирование гранул и их высушивание. В них пульпа распыляется в завесу пересыпающихся при вращении аппарата в потоке топочных газов гранул непосредственно внутри самого барабана. Аппарат БГС работает в основном с внутренним ретуром,

который обеспечивается сконструированным в барабане обратным шнеком. Внешний же ретур составляет относительно небольшую долю. Это сокращает расход теплоты на его повторное нагревание и материальные расходы на транспорт ретура.

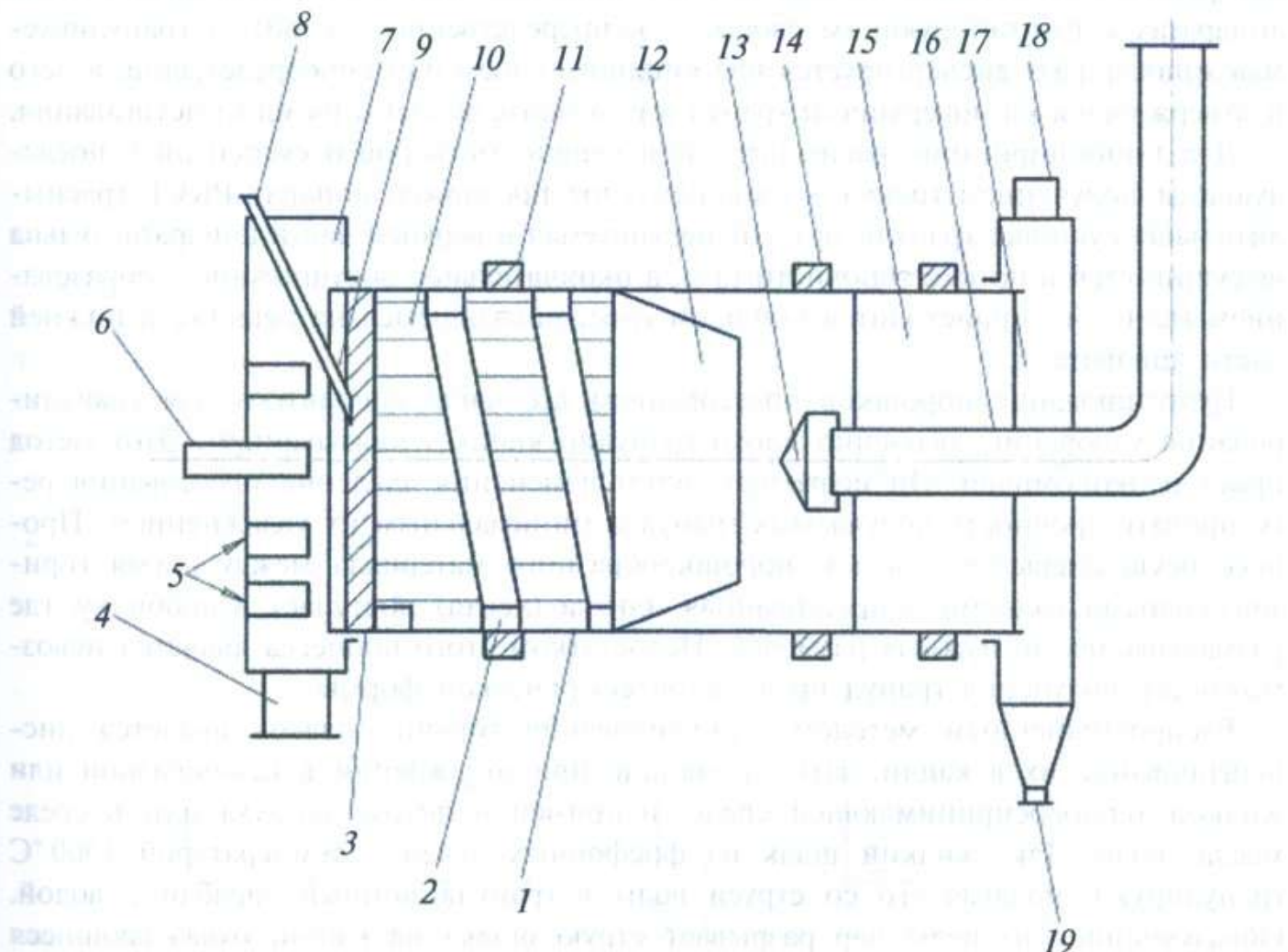


Рис. 43. Аппарат БГС (БГСХ):

1 — корпус барабана; 2 — обратный шнек; 3 — лопастная насадка; 4 — ввод сушильного агента; 5 — направляющие сушильный агент лопатки; 6 — форсунки для распыливания пульпы; 7 — загрузочная камера; 8 — течка ретура; 9 — опорное кольцо; 10 — полочная насадка зоны сушки; 11 — бандаж; 12 — конус-классификатор; 13 — отбойник пыли; 14 — венцовая шестерня; 15 — секторная насадка зоны охлаждения; 16 — труба для отвода отработанных сушильного и охлаждающего агентов; 17 — выгрузочная камера; 18 — ввод охлаждающего агента; 19 — патрубок для выгрузки гранул

В аппарате БГСХ помимо гранулирования и сушки осуществляется и охлаждение продукта воздухом. В них происходит также и предварительная классификация гранул — после высушивания мелкая фракция возвращается с помощью внутреннего шнека в зону гранулирования, а крупная поступает в находящуюся в конце барабана зону охлаждения. Несмотря на компактность совмещенных операций, ввиду технологических сложностей совмещения аппарат БГСХ распространения не получил, и операцию охлаждения продуктов после БГС проводят в отдельных воздушных холодильниках.

Для получения гранулятов из растворов и суспензий с одновременной их сушкой в потоке газа-теплоносителя можно использовать и аппараты КС. В них же можно гранулировать плавы в потоке холодного воздуха. Газ или воздух подаются под решетку, на которой поддерживается кипящий слой гранул (в безрешеточных аппаратах с фонтанирующим слоем — непосредственно в слой), а гранулируемая жидкая фаза диспергируется над кипящим слоем или непосредственно в него и отверждается на поверхности гранул в результате застывания или высушивания.

Для комбинирования распылительной сушки растворов и суспензий с последующим получением гранул в кипящем слое предложен аппарат РКСГ (распылительная сушилка-гранулятор). Диспергируемая в верхней части аппарата пульпа высушивается в потоке топочного газа, а окончательное досушивание с образованием гранулята происходит в кипящем слое, находящемся на решетке в нижней части аппарата.

Гранулирование порошков прессованием все чаще используют для гранулирования удобрений, особенно плохо гранулирующихся окатыванием. Этот метод прост и экономичен. Он позволяет путем изменения давления прессования регулировать прочность получаемых гранул с минимальным их увлажнением. Процесс осуществляется сжатием порошкообразного материала между двумя горизонтальными валками. Спрессованная плитка (лента) поступает в дробилку, где размалывается до нужных размеров. Недостатком этого процесса является невозможность получения гранул правильной сферической формы.

Распространенным методом гранулирования горячих плавов является диспергирование их в капли, затвердевающие при охлаждении в газообразной или жидкой тепловоспринимающей среде, например в потоке воздуха или в среде масла, воды. Так, жидкий шлак из фосфорных печей с температурой 1500 °С гранулируют, подавая его со струей воды в грануляционный барабан с водой. Образующийся из воды пар разрывает струю шлака на капли, охлаждающиеся и затвердевающие в зерна.

Для получения гранул из плавов минеральных удобрений — нитрата аммония, карбамида, нитроаммофоса и других широко используют *прилирование* — разбрызгивание плавов в башнях с восходящим потоком воздуха. Диспергирование осуществляют с помощью центробежных, статических и вибрационных *разбрызгивателей-грануляторов (диспергаторов)*, монтируемых под потолком башни. Центробежные грануляторы выполняют в форме вращающейся конической оболочки (корзины) из перфорированной тонкой стали (диаметр отверстий 0,7–1,8 мм). Выбрасываемые из отверстий струи плава разрываются на капли, которые рассеиваются по всему сечению башни и падают вниз.

Статические грануляторы представляют собой дырчатые трубы или емкости с горизонтальными дырчатыми днищами. *Вибрационные грануляторы* — это емкости с перфорированной боковой поверхностью или днищем, снабженные колеблющейся мембраной с электродинамическим приводом или резонансной пластиной с акустическим импульсом. На струи плава накладываются колебательные импульсы, что приводит к образованию капель практически одинакового размера при значительной плотности орошения. Это позволяет применять башни меньшего диаметра, чем при использовании центробежных грануляторов.

Высота башни рассчитывается исходя того, чтобы гранулы за время падения в башне успевали охладиться до полного их затвердевания. Рабочая высота башен (высота падения капле-гранул) иногда достигает 70 м. На современных предприятиях воздух подают в башню через расположенный в нижней ее части кипящий слой гранул, в котором происходит их охлаждение.

Продукт, выходящий из грануляционных аппаратов, имеет полидисперсный состав — от пылеобразных частиц до довольно крупных агломератов, хотя рассчитывают и настраивают их технологический режим работы на получение гранул стандартного (1–4 мм) размера. В связи с этим материал после гранулирования, сушки и охлаждения подвергают гранулометрической классификации. Блок классификации (рис. 44) включает вибрационные классификаторы (сита), дробилки для измельчения крупной, >4 мм, фракции и транспортные средства (транспортеры, элеваторы) для циркуляции материала в цикле «рассев — дробление — рассев» и подачи ретура (<1 мм) на гранулирование суспензий или растворение перед гранулированием.

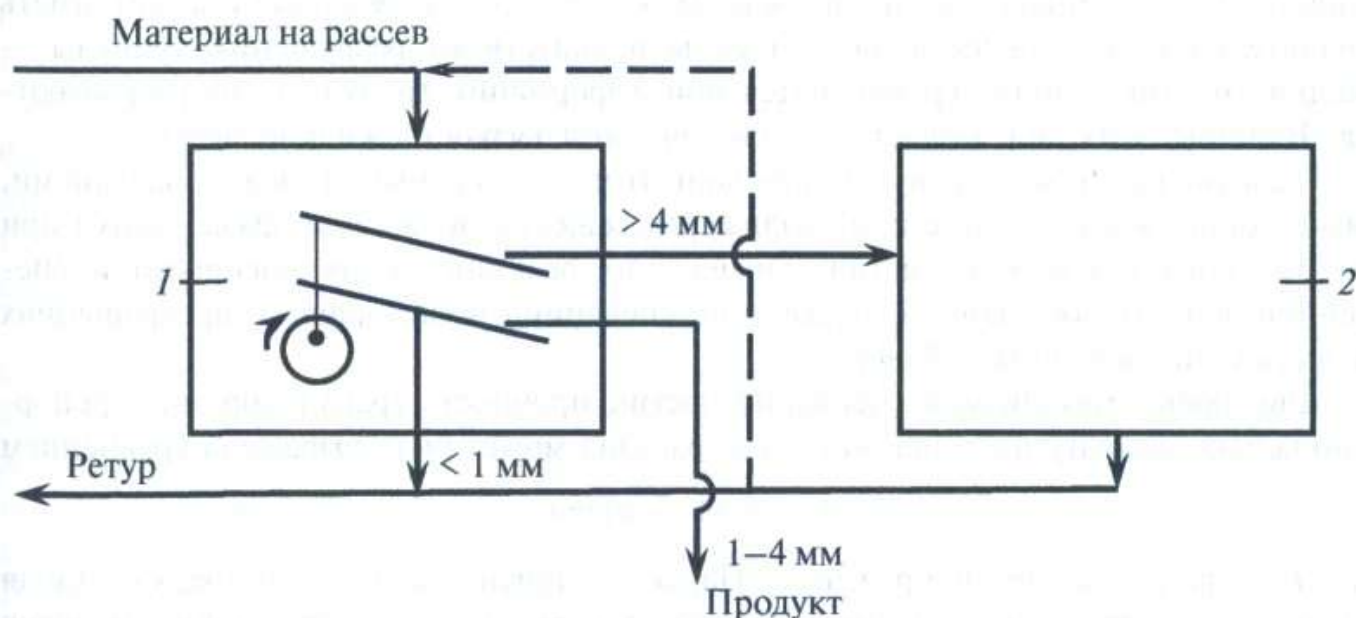


Рис. 44. Схема узла классификации-дробления твердых материалов:
1 — классификатор гранул (виброгрохот); 2 — дробилка

Производной от рассмотренных выше характеристик удобрений является их *сыпучесть* — способность свободно вытекать под действием гравитационных сил. При хранении и транспортировке больших масс минеральных удобрений нижние слои сдавливаются под тяжестью верхних, число контактов между частицами увеличивается, вследствие пластической деформации материал уплотняется и теряет сыпучесть. Этому способствует полидисперсность материала, особенно присутствие в нем кристаллической пыли, заполняющей промежутки между более крупными зернами. Другой причиной потери сыпучести является агломерация в результате слипания частиц влажного удобрения — их *слеживание*, т. е. превращения в уплотненные слежалые массы. Потеря сыпучести в зимнее время может быть вызвана смерзанием влажных частиц, в том числе негигроскопичных и водонерастворимых. Различают понятия *сыпучести* и *рассыпчатости*

минеральных удобрений. О сыпучести судят по слежалости, измеряемой разрушающим усилием, приходящимся на единицу площади образца (МПа) или по количеству удобрения, просыпающегося через единицу площади горизонтального отверстия — в кг/см²·с. Рассыпчатость характеризует относительное содержание комков (процент скомковавшегося материала в его общей массе).

Важнейшими характеристиками гранулированного материала являются *статистическая* P_c и *динамическая* P_d прочность гранул. Они часто являются определяющими при хранении и транспортировке удобрений, поскольку от них зависит степень разрушения гранул продукта и потеря им товарных качеств.

Статистическая прочность определяется усилием, которое вызывает разрушение гранул при их раздавливании между двумя параллельными плоскостями. *Динамическая прочность* и *истираемость* гранул характеризуется степенью их разрушения (в процентах) при воздействии ударных нагрузок и сил трения.

Прочность образовавшейся гранулы обеспечивается силами *адгезии* (сцеплением жидкости с твердой поверхностью) и *когезии* (взаимным притяжением молекул жидкости и в меньшей степени твердых компонентов). Жидкость может иметь значительную подвижность, но эти силы препятствуют разрушению гранулы — жидкие мостики лишь перемещаются при деформации гранул, но не разрываются. Влияние этих сил возрастает с увеличением вязкости жидкой фазы.

Главную прочность гранулам придают твердые перемычки между частицами, образующиеся в результате кристаллизации вещества из жидкой фазы гранул при их высушивании или вследствие химических реакций между порошком и внесенной в него добавкой, а также при спекании, полиморфных превращениях и высушивании клеящих добавок.

Для любых механизмов сцепления частиц прочность гранул обратно пропорциональна квадрату их линейного размера. Она может быть выражена уравнением

$$P = K(1 - a)/\pi d^2,$$

где P — разрушающее напряжение, Па; a — степень пористости гранулы (доля пустот); d — средний линейный размер твердых частиц, образующих гранулу; K — коэффициент, зависящий от природы и величины сил сцепления и от числа точек приложения этих сил.

Недостаточная прочность гранул приводит к их повышенному истиранию и разрушению при механических воздействиях с образованием тонких кристаллических фракций, что провоцирует увеличение слеживаемости и пылимости продуктов.

Определение прочности методически непростая задача из-за разнообразия химического и фазового состава солевых продуктов, а также применения разрушающих образцы методик определения P_c с погрешностью до 30 % отн. Однако в настоящее время появились и стали доступными более точные и чувствительные приборы для определения прочности твердых тел, а также современные неразрушающие методы исследования структуры, такие как рентгеновская микротомография и сканирующая электронная микроскопия, что позволяет более подробно и достоверно исследовать физико-механические свойства гранулированных минеральных удобрений.

3. ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

3.1. ОДИНАРНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

3.1.1. Азотные удобрения

Азот содержится в азотных удобрениях в виде аммиака и аммиакатов, ионов аммония NH_4^+ , нитат-ионов NO_3^- , аминогруппы NH_2^- (замещающей гидроксидную группу OH^- в кислотах и солях), а также в виде сочетаний этих форм (например, аммонийно-нитратные, аммонийно-амидные удобрения). В качестве твердых азотсодержащих удобрений используют карбамид, нитрат, сульфат и фосфаты аммония, нитраты кальция и натрия, а кроме того, получаемые на основе этих солей и других компонентов смешанные и сложные удобрения. Производят и применяют также жидкие азотные удобрения — жидкий и водный аммиак, водные растворы солей, растворы солей в аммиачном растворе.

Промышленность выпускает широкий ассортимент азотных удобрений, резко отличающихся по содержанию азота: жидкий аммиак — 82–82,3 %, карбамид — 46–46,3 %, аммиачная селитра — 34–34,6 %, сульфат аммония — 20,8–21 %, жидкие азотные удобрения и ряд других продуктов, выпускаемых в более ограниченных количествах. Среди перечисленных основными азотными удобрениями, выпускаемыми промышленностью, являются аммиачная селитра и карбамид. Производство последнего развивается более высокими темпами, чем производство аммиачной селитры.

Производство сульфата аммония определяются в основном масштабами развития коксохимической промышленности и производства капролактама, где сульфат аммония является сопутствующим продуктом основного производства.

Основная масса азотных удобрений выпускается в гранулированном виде.

3.1.1.1. Нитрат аммония

Нитрат аммония (аммонийная или аммиачная селитра) — одно из наиболее эффективных азотных удобрений. Селитра марки А, предназначенная для применения в сельском хозяйстве и в промышленности, должна содержать не менее 98 % NH_4NO_3 и не более 0,3 % влаги.

Установлен следующий гранулометрический состав: для марки А гранул 1–3 мм не менее 93 %; для марки Б гранул 1–4 мм не менее 95 % (в том числе для высшего сорта гранул 2–3 мм не менее 50 %); для всех сортов гранул < 1 мм не больше 4 %. Рассыпчатость для селитры обеих марок — не менее 100 %.

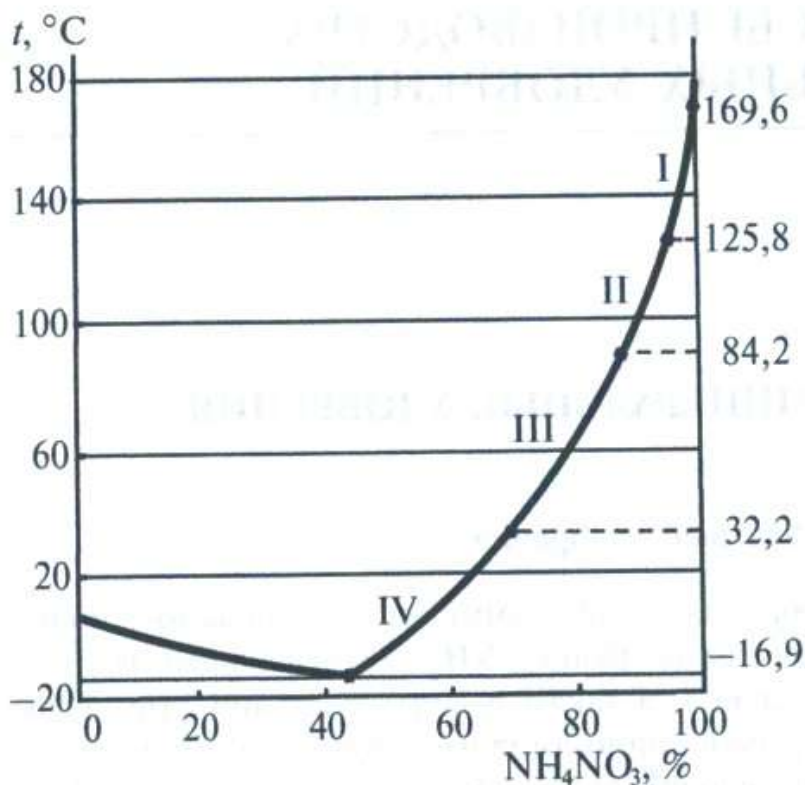


Рис. 45. Растворимость нитрата аммония в воде

лов. Температурные границы и скорость взаимопревращений модификаций зависят от влажности селитры и от наличия в ней примесей. Взаимное превращение кристаллических модификаций оказывает влияние на физические свойства получаемого удобрения. Наиболее существенное влияние оказывает наличие модификации III, отличающейся по объему кристаллической решетки от модификаций II и IV почти в 2 раза. Поэтому для получения прочных гранул расплав нитрата аммония в производственных условиях необходимо быстро охлаждать в интервале температур 84,2–32,2°C для предотвращения образования модификации III. Более комфортные условия охлаждения достигаются введением в процесс небольших количеств кальциевого фосфата (в пересчете на P_2O_5 0,5–1,2%), сульфата аммония (0,3–0,7%), или нитрата магния, замедляющих скорость фазовых переходов.

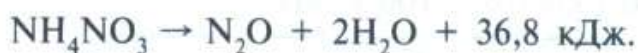
Таблица 2

Кристаллографические характеристики модификаций нитрата аммония

Модификации	Область существования, °C	Вид симметрии	Параметры кристаллической решетки, Å			Объем кристаллической решетки, (Å) ³
			a	b	c	
I	169,6–125,2	Кубическая	4,4	4,4	4,4	85,2
II	125,2–84,2	Тетрагональная	5,75	5,75	4,95	163,7
III	84,2–32,3	Ромбическая, моноклинная	7,06	7,66	5,8	313,7
IV	32,3–(-16,9)	Ромбическая, бипирамидальная	5,75	5,4	4,96	155,4
V	(-16)–(-50)	Тетрагональная	8,03	8,03	9,83	633,8

Гигроскопичность нитрата аммония весьма высокая, и скорость поглощения им влаги из воздуха, как правило, увеличивается при добавке растворимых неорганических солей сульфата, фосфата аммония, нитрата магния. Например, добавка 1,2 % нитрата магния понижает гигроскопическую точку NH_4NO_3 от 62,7 до 57,3 %, скорость поглощения влаги при этом увеличивается. Из-за большой растворимости в воде, гигроскопичности и полиморфных превращений нитрат аммония сильно слеживается, что затрудняет его хранение и применение.

Нитрат аммония — продукт термочувствительный. При 220–270 °С идет его интенсивное разложение по реакции:



При быстром нагревании до 400–500 °С происходит окислительно-восстановительное разложение со взрывом по реакции



Это его свойство используют для производства аммонийно-селитренных взрывчатых веществ — аммонитов, аммоналов и др. Взрывы чистой аммиачной селитры могут быть вызваны термическим разложением соли в замкнутом пространстве. При этом газообразные продукты разложения (NO_2) служат катализаторами дальнейшего разложения, приводящего к взрыву. Для предотвращения самопроизвольного разложения аммиачной селитры к ней добавляют стабилизаторы — вещества, связывающие образующуюся при разложении азотную кислоту и NO_2 или выделяющие при взаимодействии с NH_4NO_3 аммиак, который нейтрализует азотную кислоту и восстанавливает оксиды азота до элементарного азота. Стабилизаторами являются карбамид (0,05–0,1 % от массы селитры), карбонаты кальция и магния и др.

Физико-химические основы производства

Получение нитрата аммония основано на нейтрализации аммиаком раствора азотной кислоты:



В процессе нейтрализации происходит частичная упарка раствора за счет тепла протекающей реакции. Количество теплоты, выделяющейся в процессе нейтрализации, зависит от концентрации исходной азотной кислоты: чем меньше концентрация кислоты, тем меньше выделяется теплоты. При соответствующей организации производственного процесса за счет теплоты реакции можно выпарить основную массу воды, вводимой с азотной кислотой, и получить высококонцентрированный раствор и даже плав нитрата аммония.

Анализ процесса по диаграмме системы $\text{HNO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$

Графический анализ процесса получения аммиачной селитры состоит в определении состава нейтрализованных комплексов, получающихся при нейтрализа-

ции и поступающих на выпаривание, а также соотношения твердых и жидких фаз и количества испаряемой воды по этапам процесса.

На рис. 46 приведена диаграмма с фрагментами изотерм растворимости NH_4NO_3 в системе $\text{HNO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при температурах 100, 130 и 160 °С. Точка T на диаграмме характеризует состав безводного нитрата. Прямая TW представляет собой линию растворения NH_4NO_3 в воде или упаривания его растворов. Области между водным углом W и изотермами растворимости — области ненасыщенных растворов, а между изотермами и линией BC — области кристаллизации NH_4NO_3 .

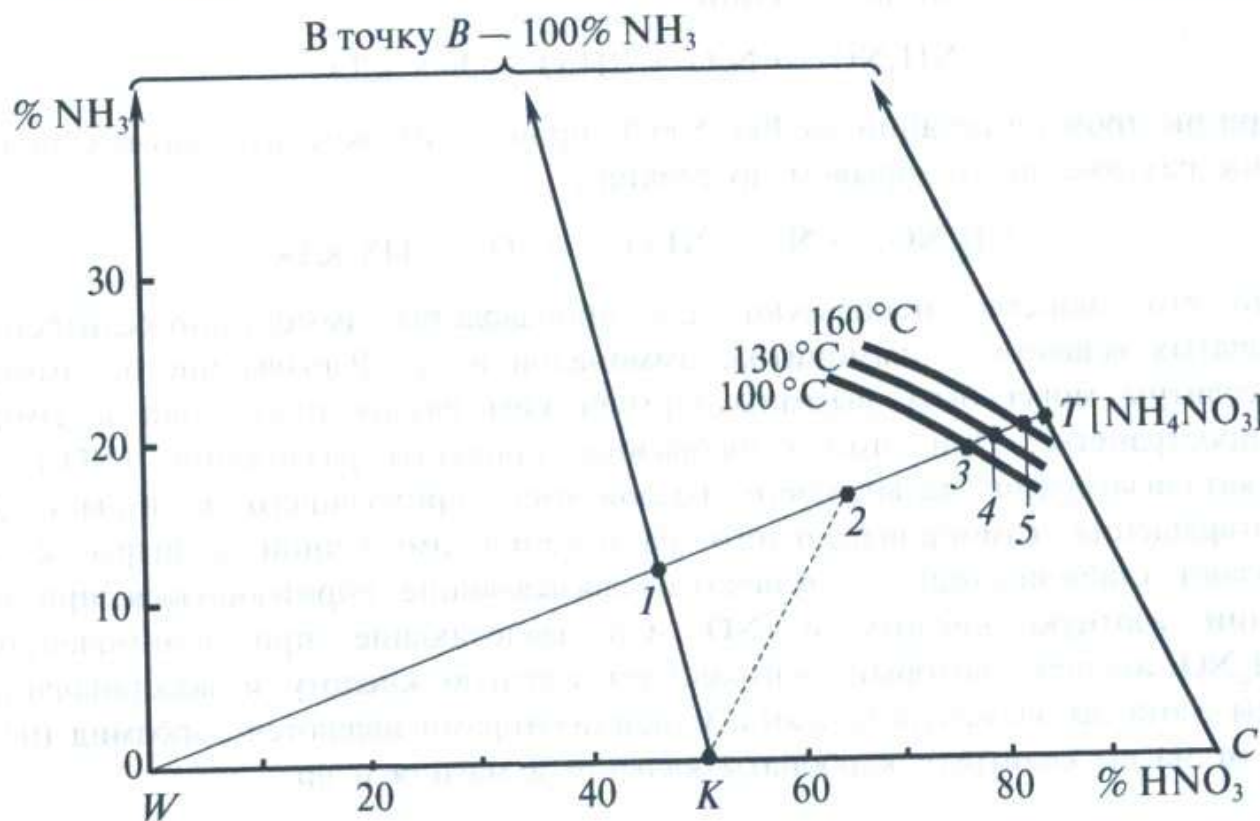


Рис. 46. Анализ получения аммиачной селитры на диаграмме системы $\text{NH}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Исходными данными для анализа в качестве примера являются: концентрации азотной кислоты — 50 % (т. K на диаграмме) и аммиака — 100 % (т. B); соотношение исходных реагентов — стехиометрическое; степень поглощения аммиака кислотой — 100 %; степень упаривания воды при нейтрализации — 30 % от общей массы системы (может быть и больше и зависит от типа нейтрализатора).

В соответствии с реакцией нейтрализация идет по соединительной прямой BK и состав нейтрализованного комплекса на диаграмме изображается т. I , лежащей в пересечении линии нейтрализации NB с линией WT . Кислота нейтрализуется на отрезке $K\rightarrow I$. В то же время из комплекса I испаряется вода и его состав перемещается в т. 2 , для которой количество испаренной воды соответствует отрезку $I\rightarrow 2$, а упаренного раствора, содержащего ~80 % NH_4NO_3 , — отрезку $W\text{—}I$. В действительности, так как оба процесса идут одновременно, общий процесс изображается соединяющим отрезком $K\rightarrow 2$. На выходе из нейтрализатора раствор (2) является ненасыщенным, и для получения из него твердого продукта необходимо дальнейшее удаление воды, что осуществляется упариванием по лучу WT в одну или несколько

стадий. Упаривание при $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\rightarrow 3$) в т. 3 приводит к насыщению раствора при удалении количества воды, соответствующего отрезку $2-3$. Последующее упаривание следует вести при $160\text{ }^\circ\text{C}$ по отрезку $3\rightarrow 5$, в итоге в т. 5 получается плава аммиачной селитры с содержанием воды $(5T):(TW)\cdot 100\approx 2,3\%$. Дальнейшее удаление влаги до ее стандартного значения происходит при гранулировании плава. На основе проведенного анализа можно представить следующую блок-схему процесса (рис. 47).



Рис. 47. Блок-схема процесса получения аммиачной селитры

Производство аммиачной селитры

В старых способах теплота реакции не использовалась, а отводилась в водяном холодильнике, через который раствор нитрата аммония проходил, циркулируя между нейтрализатором и абсорбером аммиака. Затем появились способы, в которых раствор из нейтрализатора подавали в вакуум-испарители, где он, оказываясь перегретым, вскипал и упаривался.

В дальнейшем перешли на процессы с нейтрализацией 47–50 %-й азотной кислоты в реакционном аппарате ИТН (использование теплоты нейтрализации) и получали растворы, содержащие 62–83 % NH_4NO_3 . Для получения плава эти растворы концентрируются в три ступени в вакуум-выпарных аппаратах, используя в качестве теплоносителя соковый пар из аппаратов ИТН и свежий пар. Гранулирование плава, содержащего до 98,7 % NH_4NO_3 , осуществляли в потоке воздуха в футерованных кислотоупорным кирпичом железобетонных башнях с диаметром 12 и 16 м и высотой 30–35 м.

Этот же принцип положен в основу современных способов, в которых нейтрализация производится при $150-170\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением 0,35–0,6 МПа, а самоиспарение раствора — при меньшем или при атмосферном давлении. При этом соковый пар используют для дальнейшей выпарки раствора до 95–99 % NH_4NO_3 в вакуум-выпарных аппаратах. Все эти способы исключают кипение раствора в зоне реакции. В распространенном в настоящее время способе производства нитрата аммония отвод теплоты реакции осуществляют в самом нейтрализаторе, где одновременно с нейтрализацией происходит кипение и упаривание раствора до концентрации 92–96 %.

Когда стали выпускать 58–60 %-ную азотную кислоту, началось внедрение в промышленность новых крупнотоннажных агрегатов аммиачной селитры производительностью 1360 т/сут, которая постепенно увеличилась до 1575 т/сут. Это агрегаты АС-67, АС-72 и модернизированный — АС-72М, созданные на новом техническом уровне. Использование в них наиболее совершенных конструкций аппаратов, по-

строенных из стойких материалов, более рациональных приемов и режимов производства с применением систем автоматического регулирования позволяет получать продукт высшего качества. Удельные капитальные вложения при строительстве таких крупных установок меньше, производительность труда на них выше, себестоимость продукта ниже. В то же время для обеспечения этого требуется высокая надежность бесперебойной работы, так как (в отличие от цехов, оснащенных несколькими маломощными агрегатами, в том числе резервными) остановка агрегата большой мощности приводит к резкому увеличению производственных затрат.

Агрегаты АС-67, АС-72 и АС-72М различаются компоновкой оборудования, конструктивными особенностями аппаратов и деталями технологических режимов. Для агрегата АС-67 предусмотрено использование сульфатной добавки (в виде вводимой в раствор серной кислоты, переходящей в процессе нейтрализации в сульфат аммония), для АС-72 — сульфатно-фосфатной добавки, для АС-72М — магниальной (нитрата магния; ее использование не требует обработки гранул селитры диспергатором НФ, которая предусматривалась для продукта, получаемого в агрегатах АС-67 и АС-72).

На рис. 48 представлена схема современного агрегата АС-72М.

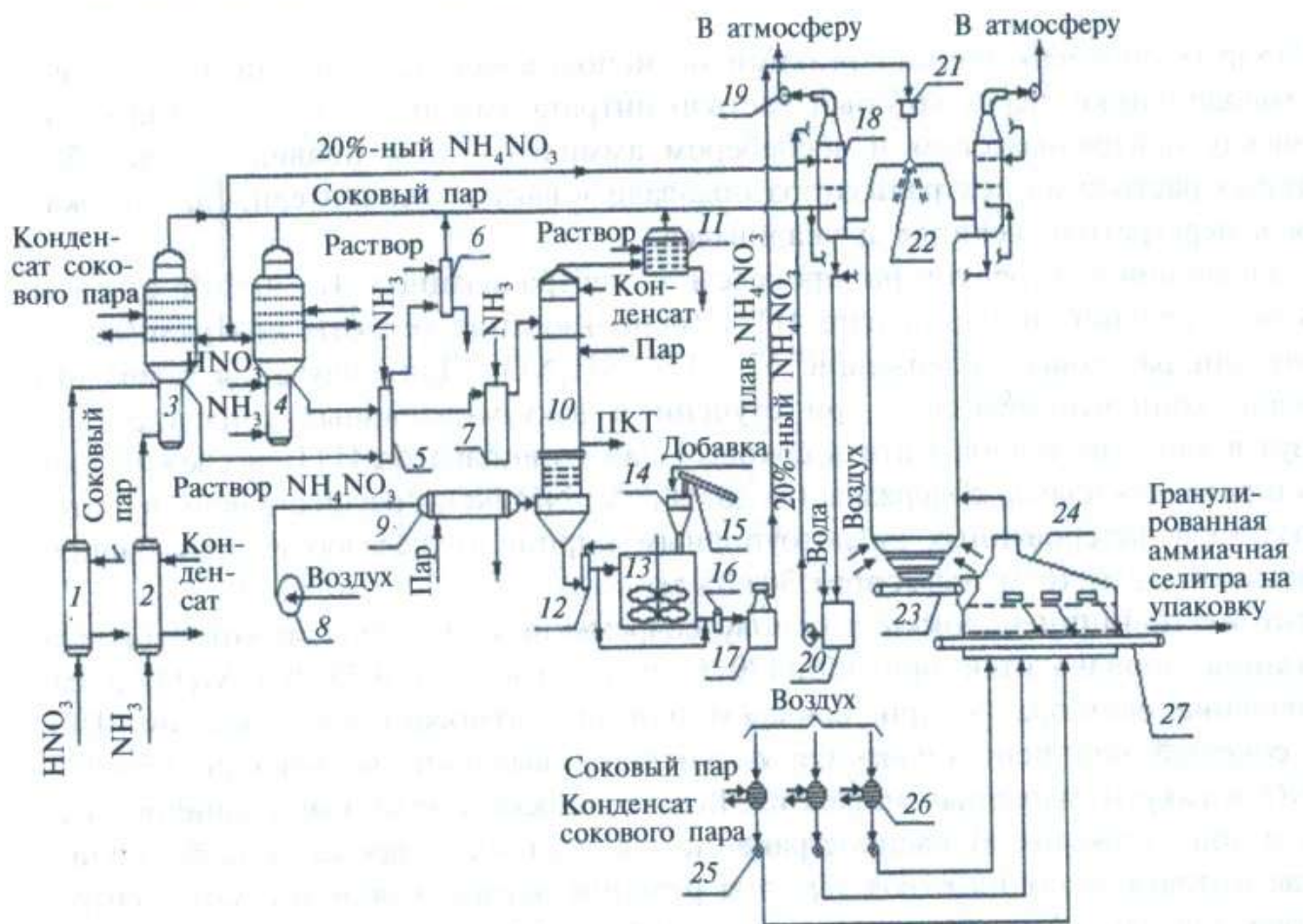


Рис. 48. Технологическая схема производства модифицированной АС (АС-72М): 1, 2, 9, 26 — теплообменники; 3, 4 — ИТН; 5, 7, 12 — донейтрализаторы; 10 — выварной аппарат; 6, 11, 18 — скрубберы; 13 — емкость для введения добавка; 14 — дозатор; 15 — питатель шнековый; 16 — фильтр для плава; 17, 21 — емкости для плава; 20 — емкость для раствора АС; 22 — грануляторы; 23 — транспортер ленточный; 24 — аппарат КС; 25 — вентиляторы

В два параллельно работающих аппарата ИТН поступают газообразный аммиак из подогревателя, где он нагревается до 120–160 °С, и 58–60 %-ная азотная кислота из подогревателя с температурой 80–90 °С. В них поддерживается давление, близкое к атмосферному. Сюда же вводят кондиционирующую добавку — серную и фосфорную кислоты. Для уменьшения потерь связанного азота с соковым паром (в виде NH_3 , HNO_3 , NH_4NO_3 , NO_2) реакцию ведут в слабокислой среде, так как при избытке азотной кислоты давление пара HNO_3 над раствором нитрата аммония меньше, чем давление аммиака при его избытке в растворе. Температура этого раствора 150–170 °С, а содержание в нем NH_4NO_3 на выходе — 89–92 %. Раствор нитрата аммония, выходящий из аппаратов ИТН, нейтрализуется аммиаком в донейтрализаторах и с концентрацией 0,1–0,5 г/л избыточного аммиака поступает на доупаривание в комбинированный выпарной аппарат. Отсюда образующийся плав через гидрозатвор-донейтрализатор, фильтр и напорный бак подается в грануляционную башню через виброакустический или монодисперсный грануляторы. Из нижней конусной части башни гранулы поступают для доохлаждения в трехсекционный аппарат КС с автономной подачей воздуха в каждую секцию. Отработанный воздух из секций аппарата при температуре 45–60 °С, содержащий пыль аммиачной селитры, направляют в грануляционную башню, где он смешивается с атмосферным воздухом, идет противотоком гранулируемому плаву и затем поступает на промывку в скруббер, где отмывается от пыли NH_4NO_3 и аммиака циркулирующим 20 %-ным раствором нитрата аммония, а затем вентиляторами выбрасывается в атмосферу.

Агрегаты АС-72М аналогичны агрегатам АС-72. Отличие заключается в применении в качестве стабилизатора магниезиальной добавки, что исключает потребление серной и фосфорной кислот, а также необходимость обработки гранул ПАВ.

Основное оборудование. На рис. 49 показан схематичный разрез аппарата ИТН-72. Он изготовлен из сталей ОЗХ18Н11, 12ХН10Т и состоит из двух цилиндрических частей — нижней реакционной (\varnothing 1,6 м) и верхней сепарационной (\varnothing 3,8 м). Общая высота аппарата ~10 м. Внутри корпуса реакционной части находится реакционный стакан 2 (\varnothing 1,2 м, $H = 4,3$ м), внизу которого имеются отверстия.

В низ реакционной зоны через титановые барботеры поступают аммиак и азотная кислота. Скорость аммиака в отверстиях барботера 30–50 м/с (6650 отверстий \varnothing 3 мм). Скорость истечения азотной кислоты из 2160 отверстий \varnothing 1,5 мм — 2–3 м/с. При испарении части воды возникает подъемная сила, и парожидкостная эмульсия выбрасывается из верха реакционного стакана через погруженный в раствор завихритель, способствующий разделению парожидкостной смеси. По цилиндрической щели между реакционным стаканом и корпусом аппарата отделенный от паровой фазы раствор движется вниз, продолжая упариваться в процессе циркуляции за счет теплоты, передаваемой через стенку стакана, и возвращается в него через нижние отверстия. Кратковременность пребывания реагентов в реакционной зоне (0,5–1 с) обеспечивает минимальные потери азота за счет термического разложения азотной кислоты и нитрата аммония.

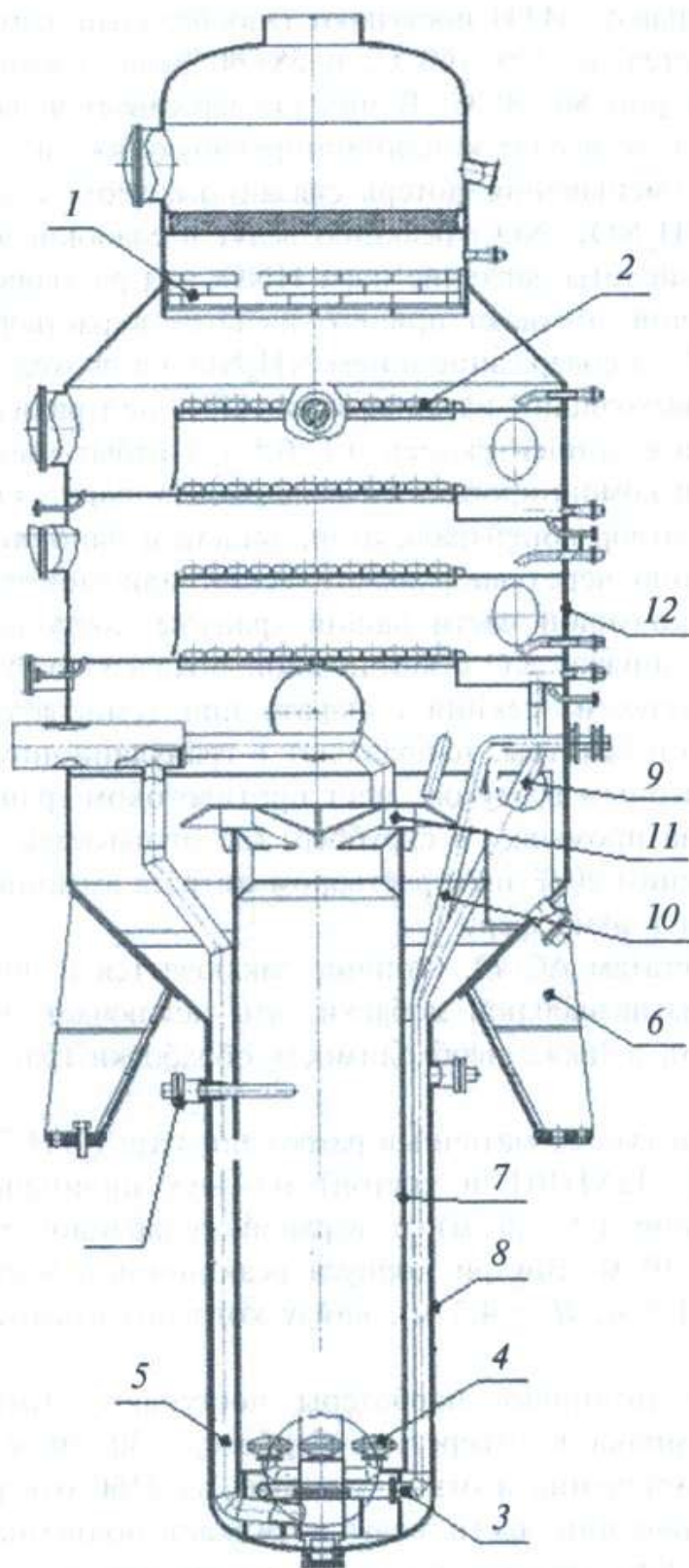


Рис. 49. Аппарат ИТН:

- 1 — брызгоотбойник; 2 — колпачковая тарелка; 3 — распределитель кислоты (барботер); 4 — распределитель аммиака (барботер); 5 — труба прихода аммиака; 6 — опора; 7 — реакционный стакан; 8 — нижняя обечайка; 9, 10 — труба прихода азотной кислоты; 11 — направляющее устройство (диффузор); 12 — верхняя обечайка; 13 — термопара

Верхняя часть аппарата служит сепаратором, в котором соковый пар, поднимаясь со скоростью 0,6 м/с, промывается на четырех барботажных колпачковых тарелках. На двух нижних тарелках пар отмывается от аммиака 20–25 %-ным раствором NH_4NO_3 , подкисленным азотной кислотой, а на двух верхних — конденсатом сокового пара улавливаются пары HNO_3 и брызги раствора NH_4NO_3 . Для окончательного освобождения от брызг служит отбойник. Промывные растворы возвращаются в аппарат ИТН.

Плав NH_4NO_3 получается из образующегося в аппаратах ИТН концентрированного раствора (~90 %) при доупаривании его в выпарном аппарате, изготовленном из стали 08X22H6T. Источниками теплоты являются пар с давлением 1,3–1,5 МПа, подаваемый в межтрубное пространство, и горячий (180 °С) воздух, движущийся внутри трубок противотоком стекающему раствору. Из концентрационной части вытекает плав, содержащий 99,7 % NH_4NO_3 , с температурой 175–185 °С. Предельная температура плава, допускаемая в доупарочном аппарате, равна 190 °С.

Грануляция плава осуществляется методом приллирования с помощью акустического гранулятора (диспергатора плава), расположенного в верхней части грануляционной башни. Струя плава, поступающего через внутреннее сопло грану-

лятора на пластину, генерирует ее колебания, передающиеся перфорированному днищу. Плав диспергируется, и образующиеся гранулы затвердевают в процессе падения в грануляционной башне. Плав селитры с влажностью 0,2 % начинает кристаллизоваться при $\sim 167^\circ\text{C}$.

В нижней части грануляционной башни находится аппарат кипящего слоя, в котором происходит окончательное охлаждение гранул продукта воздухом. Аммиачная селитра, подаваемая в аппарат КС ленточным транспортером, поступает на грохот, вмонтированный в аппарат КС. Крупные куски селитры возвращают на растворение в производственный цикл. Гранулы, прошедшие грохот, поступают в первую секцию аппарата, в кипящем слое они движутся также в горизонтальном направлении к выходу со скоростью до 0,1 м/с, определяемой необходимым временем охлаждения. Каждая секция аппарата имеет индивидуальные точки для выгрузки селитры, поэтому она может охлаждаться в одной двух или в трех секциях. Три секции аппарата работают в летнее время при повышенной температуре воздуха.

Имеются сведения, что некоторые зарубежные фирмы гранулируют продукт в аппаратах КС, обеспечивающих, с одной стороны, более высокую прочность и пониженную слеживаемость гранул, с другой стороны, в этом варианте гранулирования возрастают минимум в 1,5 раза капитальные, энерго- и эксплуатационные затраты.

Для борьбы со слеживаемостью аммиачной селитры используют разные средства:

- выпуск продукта в гранулированном виде с минимальным (не более 0,2 %) содержанием влаги и быстрым охлаждением гранул, чтобы образовалась модификация IV, стабильная при температуре ниже $32,3^\circ\text{C}$;
- применение кондиционирующих добавок, вводимых в раствор нитрата аммония до его кристаллизации. В качестве кондиционирующей добавки используют нитрат магния, получаемый растворением магнезита в азотной кислоте; нитраты кальция и магния, получаемые разложением доломита азотной кислотой; сульфат аммония или эквивалентное количество серной кислоты; смесь фосфорной и серной кислот (или их аммонийных солей); смесь диаммонийфосфата и сульфата аммония. В результате замедляется взаимный переход кристаллических модификаций нитрата аммония, что увеличивает прочность гранул;
- обработка гранул готового продукта поверхностно-активными веществами, способными образовывать гидрофобные пленки. Для этой цели применяют 40 %-ный раствор диспергатора НФ, получаемого конденсацией сульфокислот нафталина с водным раствором формальдегида, а также жирные кислоты и их амины;
- опудривание гранул тонкоизмельченными малогигроскопичными веществами — диатомитом, талькомагнезитом, вермикулитом, мелом, каолином и т. д.;
- эффективным средством для предотвращения увлажнения и уменьшения слеживаемости нитрата аммония является упаковка соли в плотную, хорошо герметизированную тару, например, в полиэтиленовые или ламинированные бумажные мешки.

Аммиачную селитру, предназначенную для технических целей, выпускают не только в гранулированном виде, но и в форме чешуек безупрочным методом, включающим подогрев реагентов перед нейтрализацией, последующее разделение образующейся парожидкостной эмульсии, отделение плава (97,5–98,5 % NH_4NO_3) и его кристаллизацию на поверхности охлаждаемого изнутри водой барабана. При вращении на его наружной поверхности застывает слой плава толщиной 1–1,2 мм. Закристаллизовавшийся плав срезается с поверхности барабана ножом, при этом образуются чешуйки. Кристаллическую селитру получают на некоторых производствах также в шнековых кристаллизаторах.

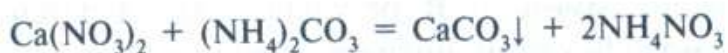
Для производства водоустойчивой аммиачной селитры в плав (96–97 % NH_4NO_3) добавляют раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (600–800 г на 1 т) и кристаллизуют частично (до образования кашицеобразной массы) на вальцах. Докристаллизация осуществляется в шнековом кристаллизаторе при опрыскивании массы гидрофобизирующей смесью жирных кислот (C_{17} – C_{20}) с парафином. При этом на поверхности кристаллов образуется гидрофобная пленка железных солей жирных кислот. Далее кристаллическая масса охлаждается воздухом до 50 °С в барабанной сушилке.

Пористую гранулированную селитру (ее применяют в производстве простейших взрывчатых веществ) получают сушкой гранул с повышенным содержанием влаги при добавке в плав порообразующих легколетучих веществ.

Получение нитрата аммония из нитрата кальция

При производстве минеральных удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья из азотнофосфорнокислых растворов кристаллизуют четырехводный нитрат кальция, который либо может быть выпущен в виде самостоятельного продукта, либо конвертирован аммиаком и углекислым газом в аммиачную селитру.

Конверсия нитрата кальция в карбонат кальция и нитрат аммония может осуществляться газовым, жидкостным или газожидкостным способами:



Газовая конверсия осуществляется газообразными NH_3 и CO_2 , а жидкостная — предварительно приготовленным в отдельном оборудовании раствором карбоната аммония. Часто эти процессы совмещают: основную часть нитрата кальция конвертируют газообразными реагентами, окончательную доводку конверсии осуществляют раствором карбоната аммония. Это позволяет оптимизировать водный баланс процесса при одновременном получении кристаллов карбоната кальция с хорошими фильтрующими свойствами.

Концентрационный и температурный режим процесса конверсии определяется равновесием приведенных выше реакций. Полнота их протекания, в первую очередь, определяется растворимостью CaCO_3 в системе CaCO_3 – NH_4NO_3 – H_2O . Растворимость карбоната кальция в растворах нитрата аммония выше чем в воде и повышается с ростом температуры выше 60 °С, что объясняется, по-видимому, протеканием обратной реакции разложения

карбоната кальция с образованием нитрата кальция и газообразных NH_3 и CO_2 и соответственно к снижению степени конверсии нитрата кальция.

В производственных условиях конверсию ведут при температуре $55\text{--}65^\circ\text{C}$ и pH реакционной массы $7,2\text{--}7,8$. Это обеспечивает образование кристаллов CaCO_3 с хорошими фильтрующими свойствами, легко отмываемых на вакуум-фильтрах водой от маточного раствора.

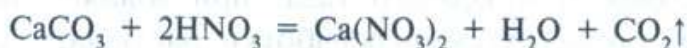
Осадок мела, содержащий $15\text{--}20\%$ влаги, сушат и используют для технологических нужд или для известкования кислых почв.

Раствор аммиачной селитры концентрации $55\text{--}60\%$ подкисляют азотной кислотой до pH $5,5\text{--}6,5$ и направляют в отделение выпарки. Часть раствора возвращается в производство сложных удобрений для регулирования соотношения $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ в готовом продукте, избыток с концентрацией $90\text{--}92\%$ NH_4NO_3 направляют в цех аммиачной селитры.

Удобрения на основе нитрата аммония

Аммиачная селитра является физиологически кислым удобрением. Поэтому использование аммиачной селитры для удобрения особенно кислых почв, которые весьма распространены, требует их известкования. Наиболее удобно вместо этого применять комбинацию нитрата аммония с известняком, называемую *известково-аммиачной селитрой*. За границей ее используют довольно широко, особенно в странах Западной Европы. Этот продукт выпускают в виде гранул с различными массовыми соотношениями $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3$ от $80:20$ до $53:47$. Наилучшие физические свойства имеет известково-аммиачная селитра с соотношением 60% NH_4NO_3 и 40% CaCO_3 и содержащая $20,5\%$ N. Однако предпочитают производить более концентрированный продукт ($26\text{--}28\%$ N). В отличие от чистой селитры, гранулированная известково-аммиачная селитра менее гигроскопична и при содержании до 32% N невзрывоопасна. Но из-за взрывоопасности пыли, образующейся при истирании гранул продукта, за предельно допустимое содержание в нем азота принимают 29% .

При смешении известняка с плавом нитрата аммония теряется $0,3\text{--}0,8\%$ азота в виде аммиака. Это происходит вследствие частичного разложения NH_4NO_3 на NH_3 и HNO_3 и взаимодействия образующейся азотной кислоты с карбонатом кальция:



Появляющаяся в продукте примесь нитрата кальция ($0,4\text{--}1,2\%$) несколько повышает его гигроскопичность.

Сплавлением с солями, с которыми нитрат аммония не вступает в химические реакции, например с сульфатом аммония, могут быть получены менее гигроскопичные удобрения с лучшими физическими свойствами.

Сплав нитрата и сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (сульфат-нитрат аммония) выпускают в небольших количествах за рубежом. Чем выше в нем содержание сульфата аммония, тем меньше его гигроскопичность, слеживаемость и взрывоопасность. В сельском хозяйстве используется продукт, содержащий $65\text{--}67\%$ сульфата и $33\text{--}35\%$ нитрата аммония. Получение такого продукта может быть организовано, в частности, на базе сульфата

аммония, получаемого конверсией фосфогипса аммиаком и углекислым газом. Это одновременно позволяет улучшить экологические условия на предприятиях, выпускающих фосфорные удобрения.

В несколько больших масштабах производят комплексное удобрение — калийно-аммиачную селитру, получаемую сплавлением NH_4NO_3 и KCl . В процессе сплавления частично протекает реакция



Благодаря образованию KNO_3 калийно-аммиачная селитра имеет лучшие физические свойства, чем чистый нитрат аммония.

Эти продукты выпускают в чешуйчатом или гранулированном виде.

3.1.1.2. Сульфат аммония

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — бесцветные кристаллы ромбической формы. По сравнению с другими азотными удобрениями сульфат аммония наименее гигроскопичен. Так, его гигроскопическая точка при 20°C равна 81 %, у карбамида — 80 %, а у аммиачной селитры — 66,9 %. Содержание азота в химически чистой соли 21,2 %, а в кристаллическом продукте, выпускаемом в качестве удобрения, — 20,8–21 %, значительно уступающим таким концентрированным удобрениям, как аммиачная селитра и карбамид. Сульфат аммония хорошо растворим в воде, в пределах $0\text{--}120^\circ\text{C}$ его растворимость меняется мало. Так, при 30°C она равна 43,75 %, а при 100°C — 50,8 % масс.

При нагревании выше 100°C $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, постепенно теряя аммиак, переходит в кислую соль NH_4HSO_4 и при 513°C полностью разлагается на NH_3 , H_2SO_4 , SO_2 и H_2O . Он является физиологически кислым удобрением из-за накопления в почве при его систематическом использовании ионов SO_4^{2-} . Применение сульфата аммония наиболее эффективно на почвах, насыщенных основаниями (черноземы, сероземы, каштановые почвы), и на известковых подзолистых почвах. Из-за малой гигроскопичности он применяется в районах с теплым и влажным климатом.

В промышленности сульфат аммония может быть получен нейтрализацией серной кислоты аммиаком коксового газа, при взаимодействии гипса с карбонатом аммония, а также путем переработки растворов, содержащих сульфат аммония и получаемых в качестве побочного продукта при производстве капролактама.

Получение сульфата аммония из аммиака коковского газа

Реакция нейтрализации раствора серной кислоты аммиаком протекает с выделением тепла за счет которого происходит частичное испарение воды:



На рис. 50 приведена диаграмма изотермы при $50^\circ C$ системы $H_2SO_4-NH_3-H_2O$, где нанесены линии насыщения солями средней $T [(NH_4)_2SO_4] - aE$ и кислой $N [4(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4] - Eb$, т. E — состав раствора, насыщенного этими двумя солями. Выше линии aEb обозначены соответствующие области кристаллизации солей, а на линии BC — точки составов солей.

Исходные данные, взятые в качестве примера для графического анализа: концентрации серной кислоты — 40% и аммиака — 25% (аммиачная вода, для примера), избыток серной кислоты — 8% от стехиометрического, степень упаривания воды в нейтрализаторе — 10%, степень поглощения аммиака — 100%.

В соответствии с исходными данными и реакцией нейтрализации составы реакционных смесей находятся на соединительной прямой B_1K . Точка стехиометрической смеси определяется пересечением линий исходных веществ B_1K и конечных — WT — точка 1. При принятом избытке кислоты она передвинется в положение т. 2, для которой избыток кислоты (8%) соответствует отрезку $1-2$. Испарение воды за счет тепла реакции в нейтрализаторе обуславливает передвижение т. 2 по лучу упаривания WT в положение т. 3, при этом количество удаленной воды пропорционально отрезку $2-3$. Таким образом, суммарный процесс фактически идет по составляющей линии $K \rightarrow 3$. Комплекс состав т. 3 (~30% $(NH_4)_2SO_4$) представляет собой ненасыщенный раствор и должен подвергнуться дальнейшему принудительному упариванию, которое ведут по отрезку $3 \rightarrow 5$ луча WN . В процессе удаления воды в т. 4 при $50^\circ C$ раствор становится насыщенным солью T , которая далее будет кристаллизоваться на пути упаривания $4 \rightarrow 5$ при изменении состава раствора по $4 \rightarrow E$. В т. 5 комплекс состоит из твердой фазы T и раствора, насыщенного двумя солями, E , поэтому его дальнейшее упаривание будет сопровождаться их совместной кристаллизацией (T и нежелательной L). В связи с этим процесс упаривания останавливают в т. 5, суспензию разделяют: твердую соль T после промывки и сушки выводят как готовый продукт, а маточный раствор E возвращают в нейтрализатор на смешение с новой порцией реагентов в стехиометрическом соотношении (т. 1), так как вся избыточ-

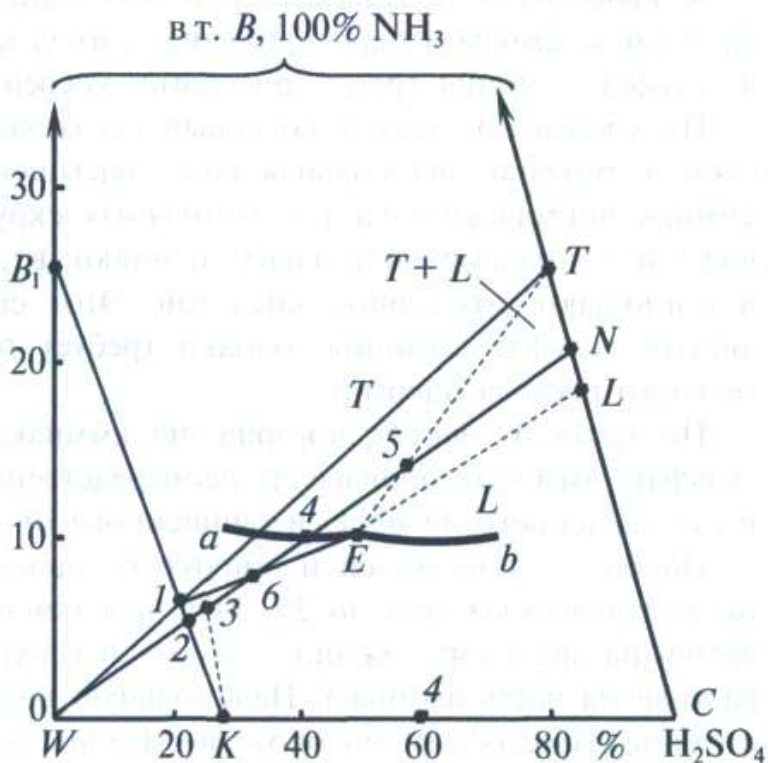


Рис. 50. Анализ процесса получения сульфата аммония на диаграмме системы $NH_3-H_2SO_4-H_2O$

ная кислота находится в маточном растворе без учета его потерь. Смешение идет по соединительной прямой $I-E$, состав точки смеси лежит на пересечении прямых $I-E$ и WN (т. б). Количества смешиваемых компонентов I и E пропорциональны соответствующим отрезкам $b-E$ и $I-b$. Таким образом, цикл замыкается и непрерывный процесс осуществляется по сторонам треугольника $b-5-E$ и в общем виде может быть представлен следующей блок-схемой (рис. 51).



Рис. 51. Блок-схема процесса получения сульфата аммония

Производство сульфата аммония

Нейтрализация серной кислоты синтетическим аммиаком не экономична, поскольку последний целесообразнее использовать для выработки аммиачной селитры или карбамида. Поэтому основное количество сульфата аммония получают улавливанием серной кислотой аммиака из коксового газа.

Коксовый газ, получаемый при коксовании углей, содержит $7-10 \text{ г/м}^3$ аммиака, а также смолы и пары ароматических углеводородов. Его можно переработать в сульфат аммония тремя способами: косвенным, прямым и полупрямым.

По *косвенному способу* коксовый газ охлаждают, при этом из него конденсируются смола и надсмольная вода, насыщенная аммиаком. Оставшийся в газе аммиак поглощают водой в аммиачных скрубберах. Из полученной аммиачной воды и из надсмольной воды отгоняют в дистилляционных колоннах аммиак и поглощают его серной кислотой. Этот способ позволяет получать наиболее чистый сульфат аммония, однако требует громоздкого оборудования и значительного расхода энергии.

По *прямому способу* поглощение аммиака серной кислотой с образованием сульфата аммония производят непосредственно из коксового газа, предварительно охлажденного до 68°C и очищенного от смолы в электрофильтрах.

Наиболее экономичен и широко распространен *полупрямой способ*. Коксовый газ сначала охлаждают до $25-30^\circ\text{C}$ для конденсации смолы. Конденсат расслаивается на два слоя: нижний — смолу и верхний — надсмольную воду, в которой растворена часть аммиака. Надсмольную воду обрабатывают в дистилляционной колонне известковым молоком, и выделившийся аммиак поглощают серной кислотой вместе с аммиаком, оставшимся в доочищенном в электрофильтрах от смолы коксовом газе.

Поглощение аммиака из коксового газа можно производить в сатураторах барботажного типа (сатураторный способ) или в скрубберах (бессатураторный

способ). В сатураторном способе поглощение аммиака из коксового газа и кристаллизация сульфата аммония совмещены в одном аппарате — сатураторе. Это ограничивает возможность выбора технологического режима, который был бы оптимальным одновременно для обоих процессов, т. е. обеспечивающего наиболее полное поглощение аммиака и образование крупнокристаллического сульфата аммония, легко отделяемого и отмываемого от маточного раствора. В бессатураторных способах, используемых на некоторых заводах, эти процессы ведут раздельно — поглощение аммиака в скрубберах, а кристаллизацию сульфата аммония — в кристаллизаторах.

Таким образом, общим для всех способов являются нейтрализация серной кислоты аммиаком, упаривание раствора, кристаллизация и отделение продукционного сульфата аммония.

Сатураторный способ. После удаления смолы содержание аммиака в коксовом газе составляет 5–9 г/м³, или 0,65–1,1 об.%. Для его нейтрализации применяют 78 %-ную серную кислоту. При использовании более концентрированной кислоты в сатураторе образуются мелкие кристаллы, и повышается растворимость сульфата аммония в растворе.

Тепла при нейтрализации серной кислоты аммиаком для удаления воды из раствора недостаточно, поэтому в сатуратор подводят дополнительное тепло с коксовым газом, который предварительно нагревают до 60–80 °С.

На рис. 52 приведена схема сатураторного процесса производства сульфата аммония. К коксовому газу, нагретому водяным паром в подогревателе до 60–80 °С, подмешивают пароаммиачную смесь, полученную при переработке

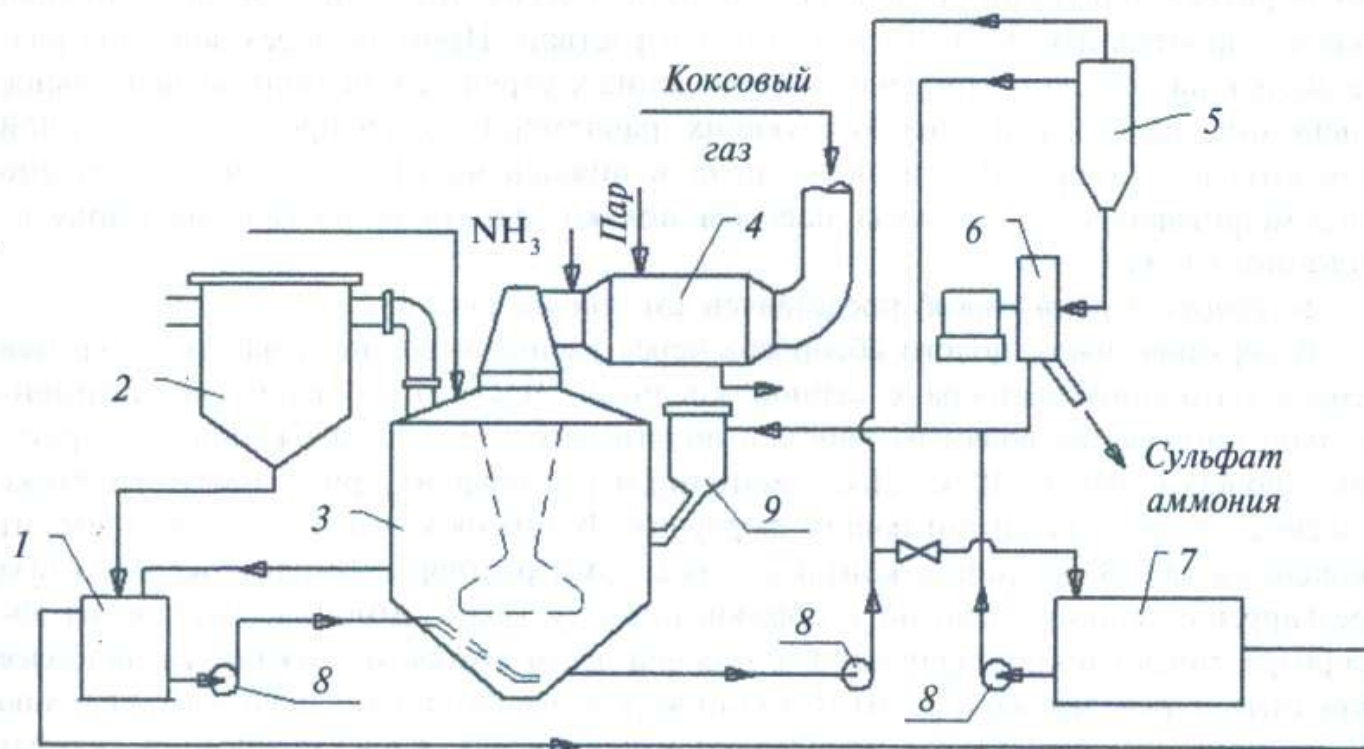


Рис. 52. Схема сатураторного процесса:

1 — циркуляционный бак; 2 — ловушка; 3 — сатуратор; 4 — подогреватель; 5 — кристаллоприемник; 6 — центрифуга; 7 — сборник; 8 — насосы; 9 — приемный сосуд

надсмольной воды, и смесь поступает в сатуратор. В него непрерывно подают 78 %-ную H_2SO_4 и оборотный маточный раствор. Коксовый газ барботирует через слой раствора, и кислота абсорбирует аммиак. Содержание свободной серной кислоты после нейтрализации в сатураторе составляет 6–8 %, а содержание связанного аммиака в растворе 140–170 г/л. Для получения крупных кристаллов в сатураторе поддерживают температуру не выше 50 °С. Чтобы обеспечить равномерную концентрацию серной кислоты в растворе сатуратора предусмотрена непрерывная циркуляция части раствора через циркуляционный бак. После сатуратора коксовый газ проходит ловушку 2, где отделяются брызги раствора, и идет на охлаждение.

Суспензию из нижней части сатуратора подают в кристаллоприемник, в котором происходит разделение основной части маточного раствора и кристаллов сульфата аммония. Маточный раствор переливается из него самотеком и возвращается в сатуратор, а сгущенная пульпа поступает в центрифугу непрерывного действия, где кристаллы сульфата аммония окончательно отделяются от маточного раствора и промываются горячей водой от захваченного маточного раствора. Маточный раствор из центрифуги и промывные воды возвращают в сатуратор. Продукт, выходящий из центрифуги, содержит 2–3 % влаги, поэтому его сушат в сушилке КС горячим воздухом до содержания влаги не более 0,2–0,3 %, охлаждают и выпускают в мелкокристаллическом виде. Для выпуска крупнозернистого продукта его гранулируют прессованием на вальцах.

Сатуратор представляет собой стальной цилиндрический аппарат диаметром 6,25 м и общей высотой 9,47 м с коническим днищем, футерованный кислотоупорными плитками. В центре его расположена труба, имеющая в нижней части барботажный зонт, погруженный в раствор. Проходя через зонт, газ разделяется на ряд тангенциально направленных струй, создающих вращательное движение раствора и способствующих равномерному распределению серной кислоты в растворе. Для этой же цели в нижней части сатуратора размещено перемешивающее сопло, куда насосом подают маточный раствор из циркуляционного бака.

Бессатураторный способ представлен схемой на рис. 53.

В верхнюю часть полого абсорбера через распыливающие форсунки подается смесь маточного раствора с серной кислотой. Часть этого раствора предварительно нагревается водяным паром в подогревателе для поддержания температуры процесса около 110 °С. Часть маточного раствора из кристаллизатора также подается к ряду распыливающих форсунок. В нижнюю часть абсорбера входит коксовый газ. В результате контакта с брызгами раствора аммиак коксового газа реагирует с серной кислотой с образованием сульфата аммония. Раствор из абсорбера стекает в кристаллизатор, в нижней части которого осаждаются наиболее крупные и тяжелые кристаллы. Из конической части кристаллизатора суспензию через приемник кристаллов направляют в центрифугу. Кристаллический сульфат аммония сушат и упаковывают в тару. Маточный раствор из приемника кристаллов и центрифуги возвращается в сборник маточного раствора для смешения серной кислотой. Для получения крупных кристаллов сульфата аммония в раствор добавляют сульфат железа.

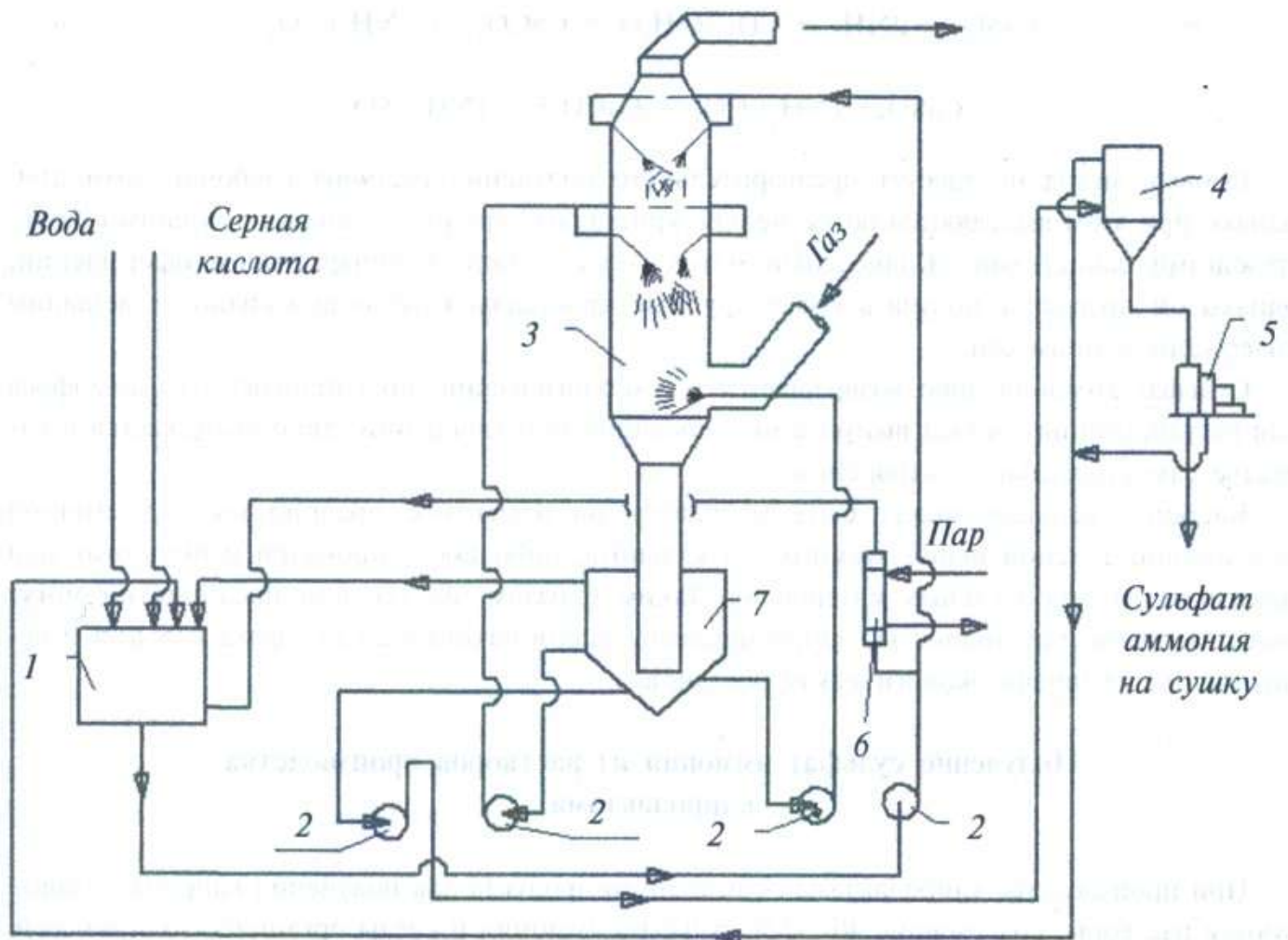


Рис. 53. Схема бессатураторного процесса:

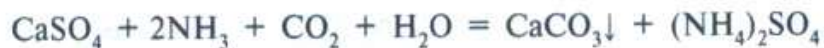
1 — сборник маточного раствора; 2 — насосы; 3 — абсорбер; 4 — кристаллоприемник; 5 — центрифуга; 6 — подогреватель циркулирующего раствора; 7 — кристаллизатор

Преимуществами бессатураторного процесса по сравнению с сатураторным являются меньшее гидравлическое сопротивление прохождению коксового газа в абсорбере по сравнению с сатуратором, что несколько снижает расход электроэнергии на перекачку газа, а также получение более крупных кристаллов сульфата аммония.

Получение сульфата аммония из гипса

В производстве ЭФК сернокислотным разложением фосфатного сырья в отвалах накопились миллионы тонн фосфогипса — отбросного сульфата кальция, только незначительная часть которого утилизируется. На ряде туковых предприятий шламонакопители фосфогипса переполнены и представляют серьезную экологическую опасность. Вместе с тем этот фосфогипс может быть переработан на сульфат аммония и карбонат кальция путем газовой или жидкостной конверсии по аналогии с конверсией нитрата кальция.

Конверсия сульфата кальция в карбонат кальция и сульфат аммония может осуществляться газовым или жидкостным способами по реакциям:



Газовый метод не требует предварительного получения раствора карбоната аммония, однако при этом выделяются более мелкие кристаллы карбоната кальция с худшими фильтрующими свойствами. Жидкостный метод более сложен в аппаратном оформлении, однако он позволяет получать более крупные кристаллы карбоната кальция с меньшим содержанием примесей.

Сульфат аммония либо возвращается в технологический цикл производства аммофоса для регулирования состава выпускаемых предприятием удобрений, либо выпускается в качестве самостоятельного удобрения.

Карбонат кальция может быть направлен на цементное предприятие с частичной или полной заменой используемого там кальцита, либо после прокалки использован для производства строительных материалов. Таким образом, на туковом предприятии могут быть частично или полностью ликвидированы шламонакопители сульфата кальция и существенно улучшена экологическая обстановка.

Получение сульфат аммония из растворов производства капролактама

При производстве капролактама — исходного продукта для получения капрона — образуются растворы, содержащие 40–42 % сульфата аммония и следы органических примесей. Для получения сульфата аммония наиболее часто применяют метод вакуум-кристаллизации. Исходный раствор смешивается с циркулирующим маточным раствором, подогревается в две ступени до 105 °С, после чего он упаривается сначала в испарителе при 115 °С, затем в вакуум-кристаллизаторе при давлении 35 кПа и температуре 65–75 °С. Разделение суспензии происходит отстаиванием в кристаллоприемнике, затем сгущенная суспензия поступает на центрифугу. Влажные кристаллы высушиваются до влажности ~0,3 %, а затем транспортером передаются на склад или в вагоны. Все маточные и промывные растворы возвращаются в цикл.

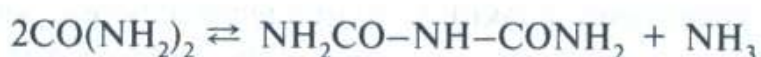
3.1.1.3. Карбамид

Карбамид (мочевина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — белое кристаллическое вещество, содержащее 46,6 % азота; температура плавления равна 132,7 °С. Карбамид хорошо растворим в воде с поглощением тепла и в жидком аммиаке. Так, растворимость его в воде при 20 °С равна 51,83 %, а при 95 °С — 87 %.

Гигроскопичность карбамида существенно ниже гигроскопичности аммиачной селитры. Так, при 10 °С его гигроскопическая точка равна 81,8 %, а при 30 °С — 72,5 %.

Карбамид выпускают в гранулированном или кристаллическом виде. Гранулированный карбамид, содержащий 0,2–0,3 % влаги, практически не слеживается. Кристаллический карбамид выпускается для промышленных нужд.

При нагревании водных растворов карбамида выше 100 °С протекает обратимая реакция разложения карбамида с образованием биурета и выделением аммиака:



Карбамид выпускают двух марок: марки А — для промышленности и животноводства, содержащей, %: азота — 46,2, биурета, не > 0,9, влаги не > 0,3, и марки Б — для сельского хозяйства в качестве удобрения, для которой эти значения составляют соответственно: 46,0, 0,9 и 0,2.

Для карбамида марки А гранулометрический состав не нормируется, для марки Б содержание гранул размером от 1 до 4 мм должно быть не менее 94 %, а содержание гранул размером менее 1 мм — не более 5 %. Предельное содержание биурета оговорено в связи с его токсическим действием на растения.

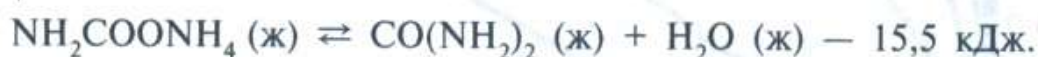
Карбамид является высококонцентрированным азотным удобрением. Бактериями почвы он вначале превращается в карбонат аммония, а затем нитрифицируется, поэтому карбамид — физиологически кислое удобрение. Для таких культур, как картофель, кукуруза, кормовая свекла и особенно рис, карбамид более эффективен, чем аммиачная селитра. Он применяется в животноводстве: его добавляют в корм скота, что повышает на 25–30 % содержание в нем дефицитных белков. Карбамид применяется также как источник связанного азота при производстве жидких комплексных удобрений и аммиакатов, для производства карбамидоформальдегидных удобрений, а также для получения пластмасс, клеев, лаков и покрытий. Он широко используется в фармацевтической промышленности.

Физико-химические основы производства

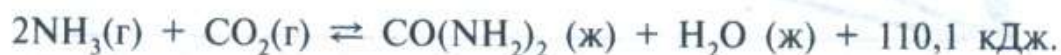
Сырьем для производства карбамида являются аммиак и диоксид углерода. Синтез карбамида протекает в две стадии: вначале образуется карбамат аммония:



Во второй стадии в результате отщепления воды образуется карбамид:



Суммарная реакция синтеза карбамида, таким образом, имеет вид:



Обе реакции обратимы. Равновесные концентрации и скорости процессов определяются температурой, давлением, соотношением NH_3 и CO_2 и количеством H_2O в смеси.

Реакция образования карбамата аммония при атмосферном давлении и обычной температуре идет довольно медленно. Ускорить этот процесс путем только повышения температуры не представляется возможным, так как карбамат аммония — термически нестойкое соединение и легко разлагается по обратной реакции на NH_3 и CO_2 . Поэтому и в силу принципа Ле Шателье реакцию об-

разования карбамата аммония необходимо вести при повышенных температуре и давлении. Так, при давлении 18–20 МПа и температуре 160–170 °С эта реакция идет с достаточно большой скоростью и практически нацело.

Как следует из уравнений реакций, в процессе синтеза карбамида имеются жидкая и газовая фазы, последняя состоит в основном из NH_3 , CO_2 и H_2O . Образование карбамида из карбамата аммония протекает достаточно интенсивно в жидкой фазе, поэтому в колонне синтеза необходимо создать условия для существования жидкой фазы. Минимальная температура возможного существования этих двух компонентов в жидкой фазе (эвтектическая точка) равна 98 °С.

Реакция образования карбамида из карбамата аммония идет с поглощением тепла, поэтому при повышении температуры процесса возрастает равновесный выход карбамида, максимальная степень превращения в карбамид достигается при 220 °С.

Избыток NH_3 сверх стехиометрического содержания повышает равновесную степень превращения карбамата в карбамид, так как аммиак — исходный компонент реакции, а также связывает реакционную воду, удаляя ее из сферы реакции, при этом избыток CO_2 не оказывает существенного влияния. Избыток аммиака в процессе оптимизируют с учетом затрат на его рециркуляцию при последующей переработке плава.

Если синтез карбамида вести при температуре около 190 °С или выше, продолжительность процесса составляет несколько менее 1 ч. При более низких температурах для достижения высокого выхода карбамида процесс должен идти в течение нескольких часов (рис. 54).

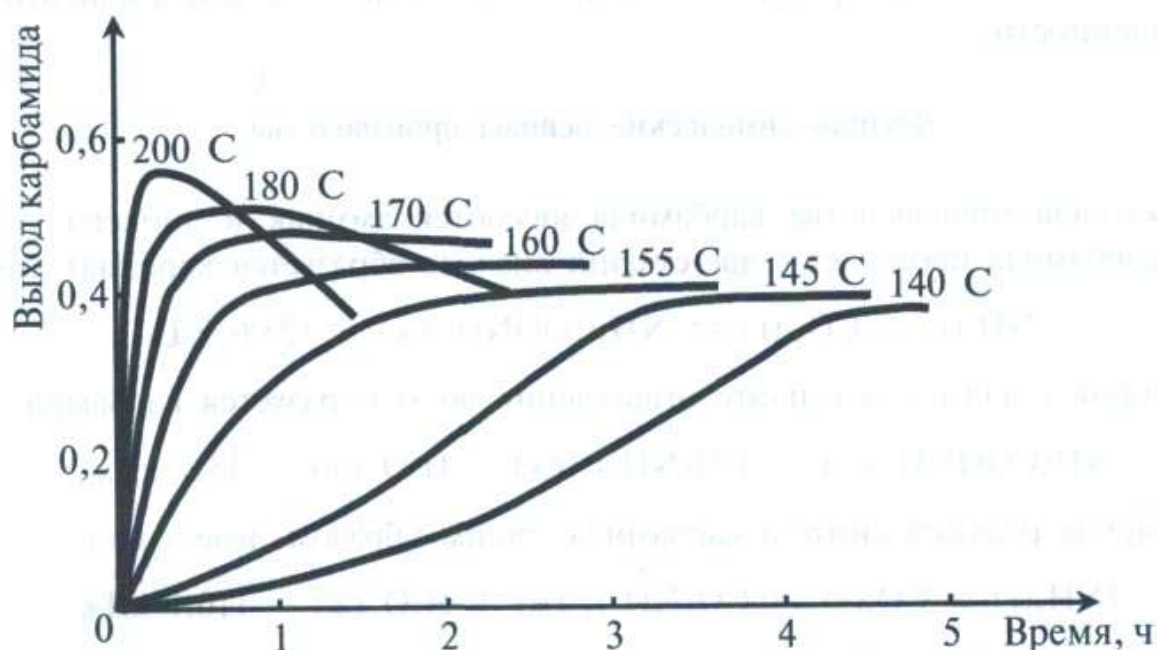


Рис. 54. Изменение выхода карбамида из карбамата в зависимости от температуры

Однако при повышении температуры усиливается коррозия аппаратуры и резко возрастает равновесное давление. Это усложняет оборудование и повышает расход энергии на сжатие CO_2 и NH_3 . В связи с этим промышленный процесс обычно ведут при 190 °С и 19,5 МПа. Существуют также системы, работающие при более высоких и низких давлениях.

Так как карбамид образуется из карбамата преимущественно в жидкой фазе, существенную роль играет степень заполнения аппарата расплавом.

Образующаяся при разложении карбамата вода в первый период увеличивает степень конверсии, так как появляется жидкая фаза, затем замедляет процесс вследствие сдвига равновесия в обратную сторону.

На практике мольное отношение $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ на входе в колонну синтеза поддерживают в пределах (3,8–4,5):1:(0,5–0,8), что обеспечивает выход карбамида около 62 %. Непрореагировавшие NH_3 и CO_2 отгоняют из жидкой фазы дистилляцией и возвращают в технологический цикл.

Производство карбамида

В карбамид превращается лишь часть поступающих NH_3 и CO_2 , поэтому в технологических схемах предусмотрено выделение их непрореагировавшей части из продукционных смесей и возвращение в процесс либо переработка на другом производстве. Если NH_3 и CO_2 , не связанные в карбамид, полностью возвращаются в процесс, такая технологическая схема называется замкнутой. Если эти компоненты выводятся и перерабатываются в аммиачную селитру или другие соли, эта схема называется открытой. Существуют также промежуточные схемы, называемые полузамкнутыми.

По *открытой* схеме карбамид получали на ранней стадии развития его производства. Поскольку синтез карбамида ведется в большом избытке аммиака, причем лишь 30–35 % его перерабатывается в карбамид, то количество аммиака, не связанного в карбамид, очень велико и при его переработке в аммиачную селитру на каждую 1 т карбамида получали бы 5–7 т аммиачной селитры. При этом выработка гранулированной аммиачной селитры из ее 60 %-ных растворов связана с большим расходом энергии на упаривание и поэтому неэкономична. В этом варианте в атмосферу выбрасывается также CO_2 , не связанный в карбамид. В связи с этим получили признание и широко применялись замкнутые схемы с полным возвратом в процесс непрореагировавших NH_3 и CO_2 .

Плав после колонны синтеза содержит карбамид, карбамат аммония, аммиак и реакционную воду. Чтобы выделить из плава карбамид и полностью вернуть в процесс непрореагировавшие NH_3 и CO_2 , плав дросселируют (снижают давление). При этом карбамат аммония разлагается на NH_3 и CO_2 , которые переходят в газовую фазу, а в жидкой фазе остается водный раствор карбамида. Полное выделение NH_3 и CO_2 достигается при 140 °С и снижении давления до атмосферного. Газовая смесь аммиака с диоксидом углерода может быть возвращена в колонну синтеза карбамида после сжатия в компрессоре до давления синтеза. Однако эта задача связана с серьезными техническими трудностями, так как сжатие газов следует вести при высоких температурах, чтобы избежать образования карбамата аммония в компрессоре и забивки машин и трубопроводов твердыми частицами. Этот способ возврата газов в цикл синтеза из-за технических трудностей пока не применяется.

В настоящее время в промышленности широко применяются различные варианты замкнутых схем с полным возвратом в процесс непрореагировавших

NH_3 и CO_2 , так называемые схемы с полным жидкостным рециклом. Схема агрегата с полным жидкостным рециклом приведена на рис. 55.

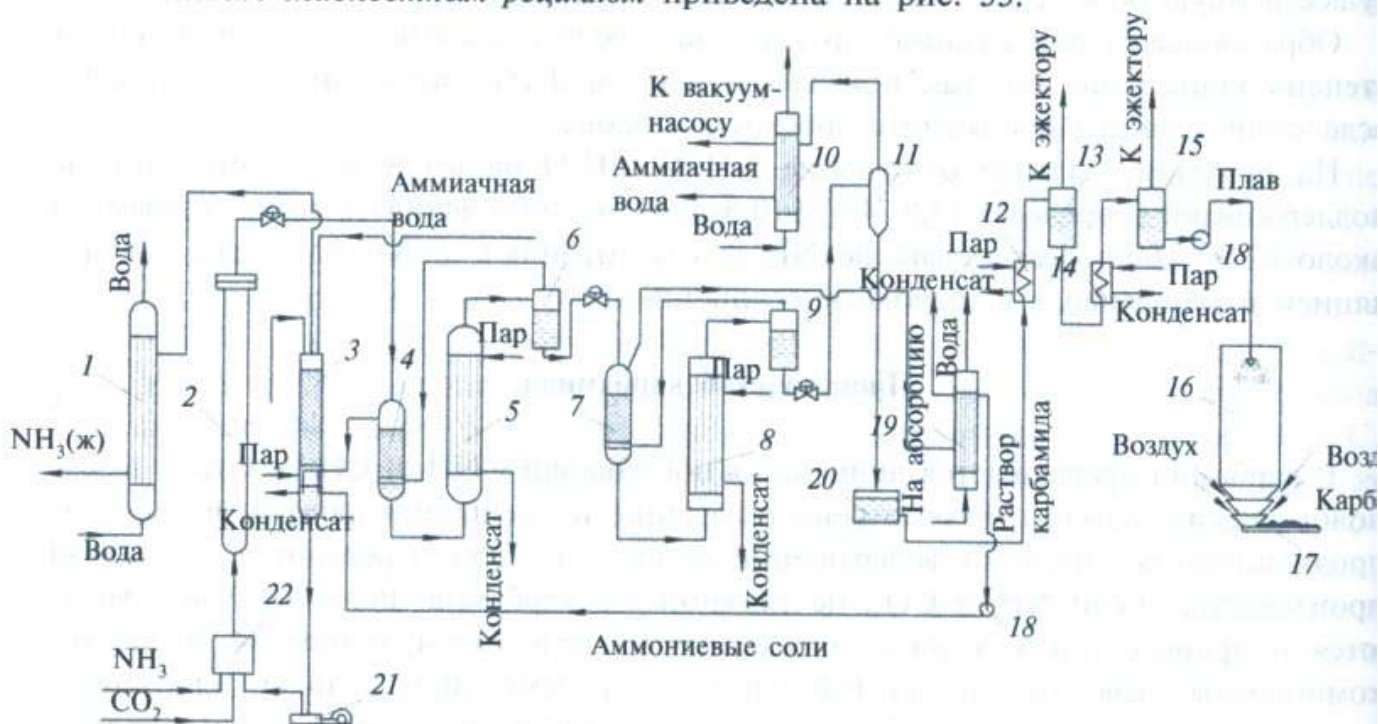


Рис. 55. Схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом: 1, 10, 19 — конденсаторы; 2 — колонна синтеза; 3 — промывная колонна; 4, 7 — ректификационные колонны 1-й и 2-й ступеней; 5, 8 — подогреватели 1-й и 2-й ступеней; 6, 9, 13, 15 — сепараторы; 11 — вакуум-испаритель; 12, 14 — выпарные аппараты; 16 — грануляционная башня; 17 — транспортер; 18, 21 — насосы; 20 — сборник; 22 — смеситель

Диоксид углерода, не содержащий сернистых соединений и механических примесей, сжимают в несколько ступеней с промежуточным охлаждением газа до давления 19,6 МПа. Лишь после последней ступени сжатый CO_2 не охлаждается, так как для синтеза карбамида необходима температура диоксида углерода около 100°C . Перед первой ступенью сжатия к CO_2 добавляют кислород (0,5 % от объема CO_2), в присутствии которого образуется пассивирующая пленка на стенках оборудования и уменьшается его коррозия.

Жидкий аммиак под давлением 1,2–1,5 МПа проходит холодильник, в котором охлаждается испаряющимся аммиаком до $15\text{--}20^\circ\text{C}$, и плунжерным насосом подается под давлением 19,6 МПа в подогреватель. Здесь аммиак нагревается до $90\text{--}95^\circ\text{C}$ и поступает в смеситель, куда вводят также сжатый CO_2 и рециркулируемый раствор углеаммонийных солей из промывной колонны системы дистилляции. Мольное отношение в образующейся смеси $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 4,5:1:0,5$.

В смесителе образуется карбамат аммония, и реакционная смесь с температурой 175°C затем поступает в колонну синтеза, где при давлении 19,6 МПа, температуре около 190°C и в течение 30–40 мин заканчивается образование карбамата аммония и идет превращение его в карбамид. Степень превращения CO_2 в карбамид составляет 62–65 %. Плав, выходящий сверху колонны синтеза дросселируется и поступает в ректификационную колонну первой ступени. При дросселировании

часть избыточного аммиака выделяется из плава в газовую фазу, поэтому температура смеси на входе в ректификационную колонну первой ступени снижается до 120 °С. В этой колонне плава стекает по насадке сверху вниз противотоком газу, выходящему из сепаратора первой ступени при температуре около 160 °С. Затем в подогревателе первой ступени плава нагревается водяным паром до 160 °С, где почти полностью завершаются процессы разложения карбамата аммония и отгонки избыточного аммиака. В сепараторе происходит разделение газовой и жидкой фаз, причем газы возвращаются в ректификационную колонну и далее поступают в нижнюю часть промывной колонны, где трубчатым паровым подогревателем, погруженным в слой жидкости, поддерживается температура 95 °С.

На насадке и в верхней барботажной части колонны при 45 °С из газовой фазы поглощается CO_2 с образованием водного раствора углеаммонийных солей, а из колонны сверху выходит газообразный NH_3 и сжижается в конденсаторе, охлаждаемом водой, после чего возвращается в процесс; несконденсировавшиеся газы, содержащие также аммиак, поступают в систему абсорбции (на схеме не показана). Водный раствор углеаммонийных солей, выходящий из нижней части промывной колонны, плунжерным насосом высокого давления через смеситель направляют в колонну синтеза карбамида.

Раствор карбамида после сепаратора первой ступени имеет следующий состав, %: карбамид — 60–62; вода — 28–30; карбамат аммония — 4–5, избыточный аммиак — 6–7. Для окончательного разложения карбамата аммония и отгонки NH_3 и CO_2 раствор дросселируют до 0,3 МПа, а затем он проходит последовательно ректификационную колонну второй ступени, подогреватель и сепаратор. В подогревателе он нагревается водяным паром до 145 °С. Из нижней части сепаратора выходит 70–71 %-ный водный раствор карбамида, а из верхней его части — парогазовая смесь, содержащая NH_3 , CO_2 и H_2O . Эти газы поступают в нижнюю часть ректификационной колонны второй ступени. Из верхней части колонны выходит газовая смесь, которая конденсируется в конденсаторе второй ступени с образованием водного раствора углеаммонийных солей, который также возвращается в колонну синтеза карбамида. Несконденсировавшиеся газы, содержащие NH_3 и CO_2 также поступают на абсорбцию (на схеме не показана), где они очищаются от вредных веществ перед выбросом в атмосферу.

Раствор карбамида из сепаратора второй ступени поступает в вакуум-испаритель, где при давлении 40 кПа концентрируется до 74 % и подается на упаривание в выпарных аппаратах первой и второй ступени и соответственно при температуре 120–125 °С и давлении 30–40 кПа и 130–140 °С и давлении около 3–5 кПа. Полученный плава карбамида концентрацией 99,7–99,8 % поступает в грануляционную башню, распыляется в ней. Образующиеся мелкие частицы при падении вниз охлаждаются в полном объеме башни потоком воздуха, идущим снизу вверх, и превращаются в гранулы.

Охлажденный карбамид при температуре 60–70 °С подается последовательно на рассев, обеспыливание, дополнительное охлаждение и в виде гранул размером 1–4 мм — на упаковку или на склад.

В последние годы начал широко применяться процесс *стриппинга*, который заключается в том, что разложение карбамата аммония в плаве после колонны син-

теза ведут при давлении, близком к давлению на стадии синтеза, продувкой плава сжатым диоксидом углерода или сжатым газообразным аммиаком. В этих условиях карбамат аммония диссоциирует, так как при продувке плава диоксидом углерода резко снижается парциальное давление аммиака и нарушается равновесие процесса.

Этот процесс отличается использованием тепла образования карбамата и более низкими расходами энергии. В азотной промышленности стриппинг-процесс применяется в агрегатах большой единичной мощности — 1000 и 1500 т/сут карбамида. На рис. 56 приведена упрощенная технологическая схема агрегата мощностью 1000 т/сут (330 тыс. т/год), работающая по стриппинг-процессу CO_2 фирмы *Stamicarbon*. В настоящее время эта фирма предлагает разработки мега-установок мощностью до 5000 т/сут карбамида.

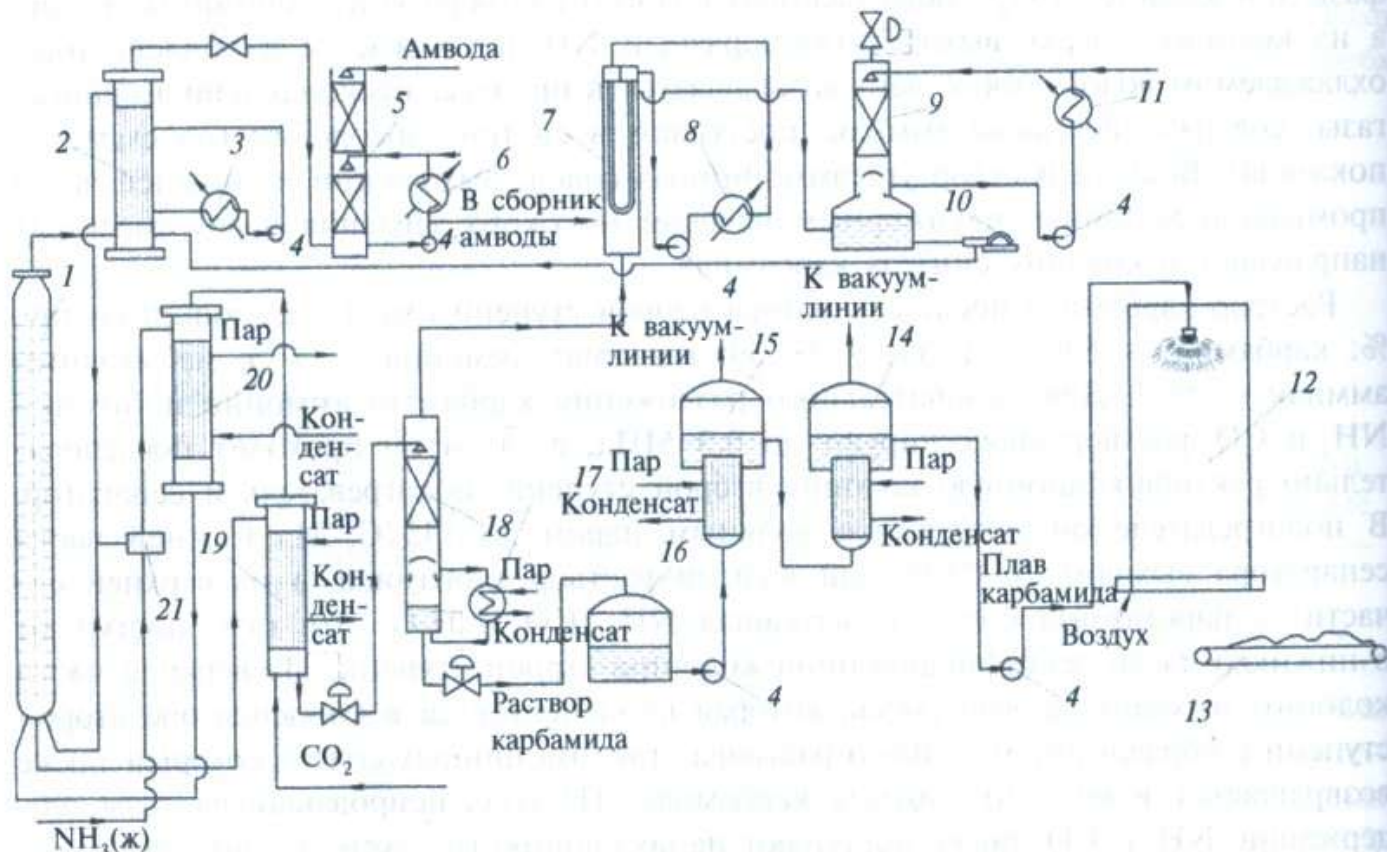


Рис. 56. Технологическая схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом и применением процесса стриппинга:

- 1 — колонна синтеза; 2 — скруббер высокого давления; 3, 6, 8, 11 — холодильники; 4, 10 — насосы; 5 — абсорбер низкого давления; 7 — конденсатор низкого давления; 9 — скруббер; 12 — грануляционная башня; 13 — конвейер; 14, 15 — выпарные аппараты; 16 — сборник; 17 — подогреватель; 18 — ректификационная колонна; 19 — стриппер; 20 — конденсатор высокого давления; 21 — инжектор

Водный раствор карбамата аммония и углеаммонийных солей, газообразные CO_2 и NH_3 из конденсатора высокого давления поступают под давлением 14–14,5 МПа в нижнюю часть колонны синтеза карбамида, где при 180–185 °С в течение часа заканчивается образование карбамата и протекает синтез карбамида. Степень конверсии CO_2 в карбамид составляет 57%. Жидкая реакционная смесь

(плав) поступает в стриппер и стекает по трубкам вниз. Противотоком плаву подают сжатый в компрессоре до давления 14–14,5 МПа диоксид углерода, к которому для образования пассивирующей пленки и уменьшения коррозии оборудования добавлен воздух в количестве, обеспечивающем в смеси концентрацию 0,5–0,8 % объемн. кислорода.

В результате снижения парциального давления аммиака начинается разложение карбамата с одновременным поглощением тепла. Температура в стриппере, равная 160 °С, поддерживается за счет обогрева межтрубного пространства водяным паром. Газы, выходящие из верхней части аппарата, вместе со свежим CO_2 поступают в конденсатор высокого давления, сюда же поступает жидкий аммиак и раствор углеаммонийных солей, подаваемые инжектором. В конденсаторе образуется карбамат; выделяемое тепло используется для испарения конденсата и получения пара давлением 0,3 МПа.

Из верхней части колонны синтеза непрерывно выходят непрореагировавшие газы, поступающие в скруббер высокого давления, в котором большая их часть конденсируется, образуя водный раствор карбамата и углеаммонийных солей. Выделяющееся тепло отводят в холодильнике. Полученный в скруббере раствор подают инжектором в колонну синтеза. Несконденсировавшиеся газы дросселируются и поступают на окончательное улавливание в абсорбер низкого давления.

Водный раствор карбамида, содержащий также 4–5 % масс. карбамата, дросселируется до давления 0,3 МПа; при этом часть карбамата разлагается. Газожидкостная смесь поступает в верх ректификационной колонны; жидкая фаза стекает по насадке вниз противотоком газопаровой смеси, поднимающейся снизу вверх. Тепло, необходимое для полного разложения карбамата, передается раствору в подогревателе, обогреваемом водяным паром. В колонне поддерживается температура 130–140 °С, из ее верхней части выходят NH_3 , CO_2 и водяные пары. В конденсаторе низкого давления, охлаждаемом водой, водяные пары сжижаются, в них почти полностью растворяются аммиак и диоксид углерода. Полное поглощение аммиака завершается в скруббере, орошаемом аммиачной водой, и в системе кислой абсорбции (на схеме не показанна). Полученный раствор углеаммонийных солей возвращают в скруббер для последующей переработки в карбамид.

Из нижней части ректификационной колонны при 130–135 °С выходит 70 %-ный водный раствор карбамида. После снижения давления до атмосферного, раствор подают в выпарные аппараты первой и второй ступени, где он упаривается до плава концентрации 99,8 %, который подают далее в грануляционную башню. Перед распылением к плаву добавляют карбамидоформальдегидную смолу (5 кг/т), что позволяет получить несслеживающийся гранулированный карбамид. Для охлаждения и кристаллизации гранул карбамида в нижнюю часть башни поступает воздух, идущий противотоком частицам карбамида. Воздух, уходящий из башни, промывается в верхней ее части от пыли циркулирующим раствором карбамида.

В целях защиты окружающей среды в схеме предусмотрены глубокая очистка отходящих газов от диоксида углерода и особенно от аммиака, а также очистка воздуха, выходящего из грануляционной башни, от пыли. Предусмотрена также очистка сточных вод до санитарных норм перед их сбросом.

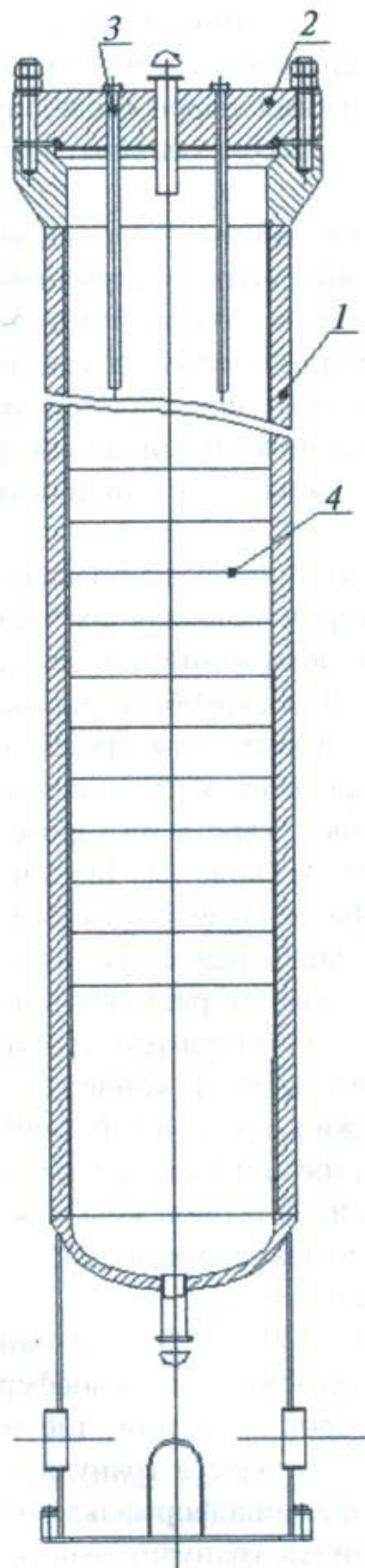


Рис. 57. Колонна синтеза карбамида:
 1 — корпус аппарата; 2 — опора цилиндрическая; 3 — ситчатая тарелка; 4 — крышка аппарата; 5 — шпилька; 6 — термопара

Охлажденные гранулы карбамида системой конвейеров подают в бункеры-накопители станции отгрузки и загружают насыпью в железнодорожные вагоны или направляют на склад. Карбамид, хранящийся на складе, перед отправкой потребителю подают на классификаторы для отсева гранулометрически некондиционного карбамида (размером < 1 мм и > 4 мм), который растворяется и в виде 50 %-ного раствора возвращается на упаривание и грануляцию.

Другой вариант стриппинг-процесса, предложенный компанией *Snamprogetti*, предполагает использование в качестве стриппинг-агента аммиака, способствующего разложению в стриппере непрореагировавшего карбамата.

Основное оборудование. В производстве карбамида используют колонны синтеза двух типов. Фугированная колонна (рис. 57) объемом 31 м^3 , диаметром 1,5 м и высотой 24 м изготавливается из углеродистой низколегированной стали; внутренние ее поверхности защищены от коррозии листовой сталью ОХ17Н16МЗТ. Применяется такая колонна в производстве с полным жидкостным рециклом на агрегатах мощностью 250 т/сут.

На установках меньшей мощности до 150 т/сут с частичным рециклом применяются колонны синтеза с внутренними защитными стаканами из стали марки Х17Н13МЗТ или ОХ17Н16МЗТ.

Существует два основных способа получения гранул — приллирование и грануляция. Способ приллирования заключается в охлаждении капель плава карбамида, находящихся в свободном падении, и их кристаллизации во встречном потоке охлаждающего воздуха. Способ грануляции сводится к распылению и последующему многократному наслаиванию плава карбамида на «затравочные» (твердые) частицы продукта с образованием сферических гранул и последующему охлаждению последних. Для получения гранул азотных удобрений, в том числе и карбамида, в мировой практике наиболее распространен способ приллирования.

В конце XX века на рынке карбамида появился продукт, полученный способом гранулирования в «кипящем» слое и отличающийся по своим свойствам от приллированного. В настоящее время технологию гранулирования карбамида в «кипящем» слое предлагают фирма *Stamicarbon*, и ряд других. Основным преимуществом гранулированного карбамида является более

высокая прочность гранул и, соответственно, меньшая слеживаемость при транспортировке. Однако капитальные затраты на строительство установки гранулирования продукта в среднем в 1,5–1,8 раз выше, чем приллирования. Кроме того, установка гранулирования карбамида характеризуется также большей занимаемой площадью, наличием большого количества ретур (до 50 % от выработки), сравнительно высокими энерго- и эксплуатационными затратами. Тем не менее, на сегодняшний день темпы роста мощностей гранулированного продукта превышают темпы роста приллированного.

3.1.1.4. Другие азотные удобрения

Другими азотными удобрениями, которые в разное время применялись и могут применяться в сельском хозяйстве, но в силу ряда объективных причин в настоящее время не производятся, являются нитраты натрия и кальция, хлорид и карбонаты аммония, цианамид кальция.

Нитраты натрия и кальция физиологически щелочные, бедные водорастворимые удобрения, содержащие 16,5 и 15,5 % N соответственно. Получаются они нейтрализацией азотной кислоты или оксидов азота ($\text{NO} + \text{N}_2\text{O}$) при промывке отбросных газов ее производства содой или карбонатом кальция. Использование более активных NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ удорожает процесс. Применять азотную кислоту неэкономично, а нейтрализация оксидов азота дает нитрат-нитритную смесь переработка которой в нитраты весьма сложна и сопряжена с использованием азотной кислоты и вторичным образованием NO . Нитрат кальция получают так же как побочный продукт азотнокислотной переработки фосфатного сырья на сложные удобрения. Его главным недостатком является сильная гигроскопичность, однако в Норвегии, например, он выпускается с применением добавок, снижающих гигроскопичность.

Хлорид аммония получается несколькими способами: взаимодействием NH_3 и HCl ; выделением его из фильтровой жидкости содового производства; обменным раложением хлоридов с солями аммония. Недостатком хлорида аммония, помимо низкого содержания азота (до 24 %), является негативно влияющий на ряд сельскохозяйственных культур хлор.

Углекислые соли аммония — безбалластные высокоэффективные удобрения. Наибольший интерес представляет получение углеаммонийных солей (карбоната и гидрокарбоната) при очистке азотно-водородной смеси на установках синтеза аммиака. Однако карбонаты аммония термически малостойкие и разлагаются на воздухе с выделением аммиака.

Цианамид кальция потерял свое значение как удобрение из-за невысокого содержания азота — до 23 % и высокой стоимости производства. Кроме того, он ядовит и может разрушать семена.

3.1.1.5. Жидкие азотные удобрения

К жидким азотным удобрениям относятся синтетический жидкий аммиак, водный аммиак (аммиачная вода) и аммиачные растворы различных азотсодержащих солей (аммиакаты).

Жидкие удобрения так же усваиваются растениями, и дают такой же прирост урожая, как и твердые удобрения, но производство их проще и себестоимость в пересчете на 1 т азота ниже, чем себестоимость твердых удобрений. Применение жидких удобрений позволяет полностью механизировать работы по их погрузке, выгрузке и внесению в почву. При производстве аммиаков эти цехи строят на меньшую мощность, чем для производства твердых удобрений. Однако производства жидких удобрений должны иметь хранилище большой емкости, так как эти удобрения вносятся в почву в течение относительно короткого времени, для них необходимы раздаточные станции в районах потребления, а также создание парка железнодорожных и автомобильных цистерн для перевозки и машин для внесения удобрений в почву. Во избежание потерь аммиака жидкие удобрения вносятся в почву на глубину 10–15 см.

Аммиак водный, аммиакаты

Для сельского хозяйства выпускается водный 22–25 %-ный аммиак (аммиачная вода). Аммиачная вода — прозрачная жидкость, возможен желтоватый оттенок. Температура замерзания 25 %-ного раствора — 50 °С, а 22 %-ного — 33 °С. Плотность 25 %-ной аммиачной воды при 20 °С составляет 907 кг/м³.

Схема производства аммиачной воды из газообразного аммиака в упрощенном виде приведена на рис. 58.

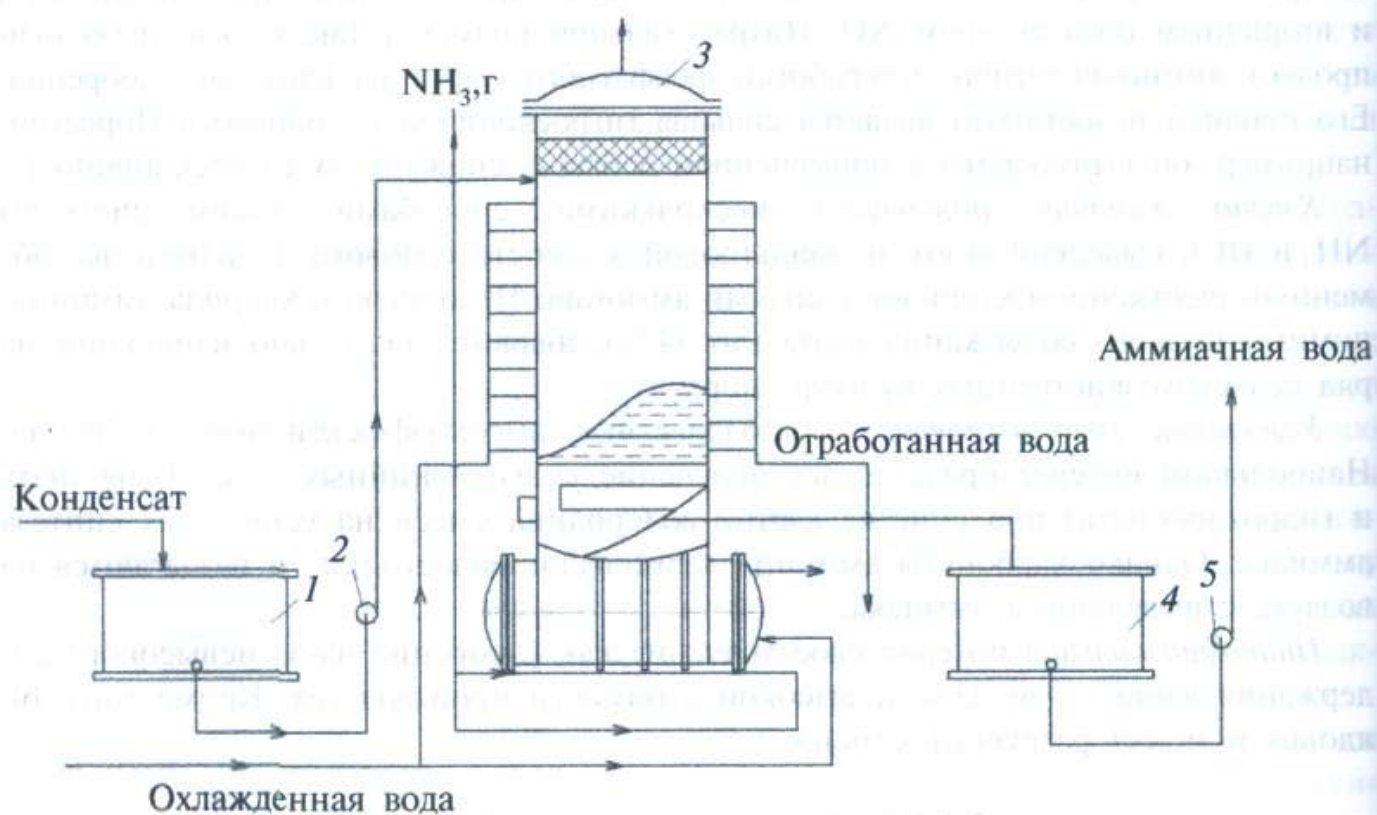


Рис. 58. Схема производства водного аммиака:
1, 4 — технологические емкости; 2, 5 — насосы;
3 — абсорбционная колонна

Растворение газообразного аммиака в воде сопровождается выделением значительного количества тепла ($2,07 \text{ МДж/кг NH}_3$), поэтому колонна помимо большой поверхности абсорбции снабжена также теплоотводящими поверхностями. Верхняя часть колонны — цилиндрический аппарат, в котором расположено 10 колпачковых тарелок. Между колпачками в слое жидкости размещены теплоотводящие змеевики общей поверхностью, внутри которых циркулирует охлаждающая вода. Для улавливания из отходящего газа брызг аммиачной воды в верхней части колонны расположен слой колец Рашига. Для поглощения аммиака применяется паровой конденсат или химически очищенная вода, что при возрастании рН раствора исключает возможность забивки колонны осадками солей. Паровой конденсат подают насосом на верхнюю тарелку и, стекая с тарелки на тарелку, он поглощает аммиак. Тепло абсорбции отводится охлаждающей водой. Пройдя нижнюю тарелку, аммиачная вода, содержащая 10–15 % масс. NH_3 , по обводной трубе поступает в нижнюю часть колонны — горизонтальный кожухотрубчатый теплообменник. Здесь аммиачная вода смешивается с более концентрированным раствором, куда подается также газообразный аммиак под давлением 0,2 МПа. Он барботирует через слой аммиачной воды, полностью заполняющий межтрубное пространство теплообменника. Тепло растворения аммиака отводится водой, проходящей по трубкам теплообменника. Штуцер для отвода готовой аммиачной воды расположен несколько выше кожухотрубчатого теплообменника, что обеспечивает полное заполнение нижней части абсорбционной колонны. Полученная аммиачная вода через промежуточную емкость откачивается в хранилище, а затем в железнодорожных или автомобильных цистернах отправляется потребителям.

Аммиакаты — комплексы на основе аммиака, аммиачной селитры и карбамида, иногда с добавлением других нитратов. При производстве аммиакатов подбирают такие композиции, чтобы соблюдались следующие условия:

- 1) температура начала кристаллизации аммиаката должна быть достаточно низкой, чтобы избежать выпадения солей из раствора в холодный период времени;
- 2) аммиакат должен быть достаточно концентрированным по азоту;
- 3) желательно, чтобы давление паров аммиака над раствором было минимальным.

Жидкие аммиакаты — светлые, иногда с желтоватой окраской жидкости. Аммиакат на основе аммиачной селитры имеет состав, выражающийся формулой $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а аммиакат на основе аммиачной селитры и карбамида — $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot k\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

С помощью диаграммы растворимости в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ можно спрогнозировать составы жидких удобрений заданных концентрации и температуры кристаллизации при смешении растворов карбамида и аммиачной селитры. Выбор того или иного состава предопределяется сезонностью выпуска продукта и наличием исходных компонентов для его получения.

Аммиакат на основе аммиачной и кальциевой селитры коррозионно менее активен, чем аммиакат на основе только аммиачной селитры. Обычно содержание азота в жидких удобрениях не превышает 28 %.

Схема производства аммиакатов изображена на рис. 59.



Рис. 59. Схема производства аммиакатов:
 1 — транспортер; 2 — реактор; 3, 6 — насосы; 4 — холодильник;
 5 — хранилище аммиакатов

В реактор поступает требуемое количество воды, а затем через нижний штуцер в распределитель подается газообразный аммиак, который, барботируя через слой воды, насыщает ее до концентрации 10–15 % NH_3 . Тепло растворения отводится путем циркуляции аммиачной воды через холодильник 4, охлаждаемый обратной водой. Аммиак, не поглощенный водой, идет далее на улавливание. Затем в реактор при непрерывной циркуляции аммиачного раствора начинают подавать либо раствор соответствующей соли, либо твердую соль. Полученный аммиакат насосом перекачивают в хранилище 5, а из него в цистерны для отправки потребителю. Оборудование для производства аммиакатов изготавливают из нержавеющей стали, алюминия или пластмасс.

3.1.2. Калийные удобрения

По производству и применению калийных удобрений Россия наряду с Канадой занимает ведущее место в мире. Доля России в общем объеме их производства в мире составляет около 30 %.

Главным продуктом калийной промышленности является *хлорид калия*, около 95 % которого используют как удобрение, а остальные 5 % перерабатывают в другие соединения калия (KOH , KClO_3 , K_2CO_3 , KNO_3 , KCN и др.).

В качестве хлорсодержащих калийных удобрений можно использовать: размолотые природные водорастворимые минералы — *сильвинит* $\text{KCl} + 3\text{NaCl}$ и *каинит* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; концентрированные продукты заводской переработки природных руд — *хлорид калия*, *смешанные калийные соли*, получаемые смешением природных минералов с концентрированными солями; отход магниевого производства — «*электролит*».

Бесхлорными удобрениями являются: *сульфат калия*, *калмагнезия* (двойная соль сульфатов калия и магния с примесями KCl и NaCl) и *калийно-магниевый*

концентрат, получаемый флотационным обогащением каинито-лангбейнитовой руды ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O + K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$).

В ассортименте поставляемых сельскому хозяйству страны калийных удобрений существенно снижается доля низкоконцентрированных смешанных солей, ликвидирован выпуск сильвинита.

Высокий удельный вес хлорида калия в объеме применяемых туков обусловлен высокой концентрацией в нем K_2O и наибольшим распространением хлоридного (сильвинит, карналлит) калийного сырья. Кроме того, хлорид калия весьма эффективен как удобрение и хороший компонент для сложных и смешанных удобрительных композиций. Но в настоящее время поставки KCl уже превышают потребность в ущерб другим формам, таким, например, как бесхлорные и смешанные калийные соли.

Качество производимого хлорида калия регламентировано ГОСТ и ТУ, которыми предусмотрен выпуск мелкокристаллического продукта для технических целей марок К (получаемого отдельной кристаллизацией из растворов) и Ф (флотационным обогащением калийных руд), а также гранулированного или крупнокристаллического продукта для сельского хозяйства. Чтобы хлорид калия, поставляемый сельскому хозяйству, не слеживался, допускается обработка его аминами или другими кондиционирующими добавками. Перевозка хлорида калия осуществляется преимущественно навалом в саморазгружающихся или крытых железнодорожных вагонах, а при необходимости перегрузки в пути — в мешках или контейнерах.

Поставляемый сельскому хозяйству хлорид калия 1-го и 2-го сортов содержит соответственно, %: KCl — 95 и 91, влаги — не более 1, остальное — примеси $NaCl$, нерастворимый остаток (н.о.). Гранулометрический состав включает фракцию 1–4 мм не менее 90 %, фракции > 4 и < 1 мм не более 5 % каждой.

Бесхлорные калийные и калийно-магниевые удобрения выпускают в виде мелкозернистого и гранулированного продукта. Удобрительный K_2SO_4 должен содержать 46 % K_2O , не более 3 % Cl и 5 % H_2O . Для технической соли эти показатели несколько иные: так содержание K_2O выше (48–50 %) за счет снижения содержания примесей. *Сульфат калия* применяют почти исключительно для удобрительных целей, используя вместо хлорида калия при выращивании хлорофобных культур, качество которых снижается под воздействием хлорид-ионов (виноград, табак, цитрусовые и т. д.). По сравнению с KCl он обладает и лучшими физическими свойствами — не гигроскопичен и не слеживается.

В качестве калийных удобрений используют более 95 % добываемых из недр и вырабатываемых заводскими методами калийных солей.

3.1.2.1. Калийное сырье

Сырьем для получения солей калия служат осадочные природные минералы, содержащие хлорид или сульфат калия, и природные рассолы. Содержание K_2O в природных калийных рудах колеблется от 8 до 20 %. Наряду с другими солями, *хлорид калия* содержится в воде океанов, морей и соленых озер. В морской и океанской воде содержание KCl составляет лишь 0,02–0,07 %, однако, учитывая объем воды, мировой океан обладает неисчерпаемыми запасами калийных солей — до 10^{14} т K_2O .

Наиболее распространенные калийные минералы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика наиболее распространенных калийных минералов

Минерал	Состав основного вещества	Содержание K_2O , %
Калийные минералы		
Сильвин	KCl	63
Сильвинит	$KCl+3NaCl$	22–25
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	17
Каинит	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	19
Шенит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	23
Лангбейнит	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	23
Полигалит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	16
Алунит	$(K, Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	23
Нефелиновый концентрат	$(K, Na)_2OAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$	6–7
Основные минералы-примеси		
Галит	$NaCl$	—
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—
Ангидрит	$CaSO_4$	—
Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$	—

Хлорид калия получают главным образом из сильвинита — механической смеси (агломерата) сильвина и галита; реже используют карналлит. Сульфат калия получают из лангбейнита, каинита, шенита и других минералов. Полигалит, алунит, нефелин и другие содержащие калий нерастворимые или трудно растворимые в воде минералы непосредственно в качестве калийного сырья пока не используются. Однако при переработке этих минералов (алунита, нефелина) на глинозем (Al_2O_3) соли калия (K_2SO_4 , K_2CO_3) получают в качестве побочных продуктов. Из карналлитовых руд извлекают магний, а отход производства — электролит — применяют как калийно-магниевое удобрение.

Месторождения калийных солей в странах постсоветского пространства находятся в районе Урала (Верхнекамское и Верхнепечерское), в Беларуси (Старобинское, Копаткевичское и Петриковское), Западной Украине (Предкарпатское), Средней Азии (Гаурдакское, Карлюкское, Жилианское, Тюбе-Гатанское) и других районах. В 1980 году в Сибири открыто новое крупнейшее в мире Непское месторождение высококачественных калийных солей: сильвинита и карналлита. Разведанные запасы месторождений составляют около 27 млрд т K_2O , из которых более 80 % разрабатываемых запасов приходится на долю крупнейшего Верхнекамского месторождения. Оно представлено сильвинитовыми и в меньшей мере карналлитовыми рудами. Происхождение месторождения связано с испарением бассейнов древнего Пермского моря. Мощность солевого пласта достигает 1000 м, причем пласты карналлита и сильвинита расположены на небольшой глубине (90–220 м). Добываемый сильвинит содержит в среднем 25,5 % KCl , 68,3 % $NaCl$ и 2,3 % не-

растворимых веществ. Средний состав карналлитовой руды: 20,8 % KCl , 24,6 % $MgCl_2$ и около 26,0 % $NaCl$. На базе этого месторождения, открытого в 1925 году в г. Соликамске, в 1933 году введен в действие калийный комбинат. Позднее был построен еще более крупный Березниковский калийный комбинат.

Разведанные запасы калийных солей *Старобинского* месторождения составляют 3,5–4,5 млрд т K_2O , а общие перспективные оцениваются более чем в 10 млрд т. Калийные руды здесь также представлены сильвинитами с примесями карналлита, но имеют более сложное геологическое строение и глубокое залегание. Содержание KCl в руде, поступающей на переработку, — 22–29 %, нерастворимых глинистых веществ — 4–12 %. Большая глубина залегания сильвинитовых пластов, их малая мощность и высокое содержание нерастворимых веществ в руде осложняют и удорожают ее добычу и переработку.

Предкарпатское месторождение калийных солей содержит калийные соли сульфатно-хлоридного типа. Руды этого месторождения имеют сложный солевой состав. Главные районы залегания калийных руд — Калушский, Стебниковский, Голынский и Домбровский, где находятся сульфатно-хлоридные руды, состоящие из каинитовой и лангбейнито-каинитовой пород, и хлоридные руды, преимущественно сильвинитовые. Состав каинито-лангбейнитовых руд Предкарпатья, %: K_2O — 8–12, MgO — 7–10, н.о. (SiO_2) — 5–20.

Перспективны сильвиниты юго-западных отрогов Гиссарского хребта Средней Азии; в Тюбе-Гатанском, Гаурдакском и Карлюкском месторождениях имеется около 4 млрд т калийных солей, содержащих 21–37 % KCl . Карлюкское месторождение характеризуется удобными условиями залегания руд (глубина от 173 до 1000 м) в сочетании с наличием транспортных средств и источников водоснабжения.

Крупные месторождения *полигалита* находятся в Волго-Эмбинском и Жиланском районах (близ г. Актюбинска), значительный запас *карналлитовых* руд — в Верхнепечерском, Верхнекамском и Прикаспийском месторождениях.

Нефелиновые руды, комплексно перерабатываемые на глинозем, цемент, соду и поташ, залегают в крупнейшем *Хибинском месторождении* апатитонепфелиновых руд на Кольском полуострове, при обогащении которых получают нефелиновый концентрат. Аналогичное производство организовано и на базе других месторождений нефелина, например в г. Ачинске. Для получения сульфата калия как побочного продукта при производстве глинозема используют *алуниты Загликского месторождения* в Закавказье (г. Гянджа).

Небольшим дополнительным источником калийных солей являются отходы некоторых цементных и фосфорных заводов. Источником калия служит также зола растительного происхождения — древесная, торфяная, подсолнечника, некоторых морских водорослей. Кроме того, калий содержится в отходах предприятий цветной металлургии.

В качестве перспективных могут рассматриваться сибирские месторождения калийных руд, содержащих сынныриты — минералы, представленные двойными силикатами калия и алюминия — $KAlSi_3O_8$ и $KAlSiO_4$. По имеющимся данным сынныритовые руды хорошо обогащаются, и при последующей серноокислотной переработке из них могут быть получены сульфаты калия и алюминия и отход нерастворимого остатка, в основном SiO_2 .

3.1.2.2. Получение хлорида калия галургическим способом из сильвинита

Физико-химические основы процесса

Производство хлорида калия из сильвинитовой руды галургическим способом — растворением и отдельной кристаллизацией — основано на том, что растворимость хлорида калия с повышением температуры растет существенно быстрее, чем растворимость хлорида натрия.

Следовательно, если охлаждать горячей насыщенный солями сильвинита раствор, из него первым будет кристаллизоваться KCl , так как с понижением температуры его растворимость падает в большей степени, чем $NaCl$. Хлорид натрия, растворимость которого мало зависит от температуры, до некоторой поры останется в растворе.

В производственных условиях в осадок наряду с KCl выпадает также небольшое количество $NaCl$, загрязняющее продукт. Для предотвращения загрязнения KCl хлоридом натрия в начале кристаллизации или перед ней к щелоку добавляют некоторое количество воды для удержания $NaCl$ в растворе.

Если сильвинит загрязнен карналлитом, то при рециркуляции щелока в нем постепенно накапливается $MgCl_2$. В присутствии $MgCl_2$ растворимость $NaCl$ уменьшается, причем она становится более подверженной влиянию температуры. Поэтому при загрязнении щелока $MgCl_2$ сверх определенного предела в продукт начинают переходить ощутимые количества $NaCl$, а затем и $MgCl_2$. В результате содержание KCl в удобрении понижается. Поэтому по мере накопления $MgCl_2$ щелок приходится выводить из процесса. Для обновления щелока его выпаривают в две стадии. После первой ступени выпаривания отделяют $NaCl$ пищевой кондиции, после второй ступени получают сильвинитовую суспензию ($NaCl + KCl$), которую после сгущения возвращают в технологический цикл, а осветленный раствор $MgCl_2$ выводят из процесса.

Анализ процесса переработки сильвинита по диаграмме системы $KCl-NaCl-H_2O$

На рис. 60 приведена диаграмма равновесной растворимости системы $KCl-NaCl-H_2O$ для 25 и 100 °С.

Между водным углом W и изотермами диаграммы находятся области ненасыщенных растворов, а между изотермами и линией твердых фаз BC — области кристаллизации индивидуальных солей B и C и совместной кристаллизации $B+C$. Т. S соответствует составу сильвинита — 25 % KCl и 75 % $NaCl$.

Запуск процесса начинается с растворения сильвинита в воде при 100 °С по лучу WS из т. S до т. I . При этом образуется насыщенный эвтонический раствор состава E_1 , а твердая фаза меняется по отрезку $S \rightarrow C$, так как в раствор переходит больше KCl . В т. I в соответствии с лучом кристаллизации E_1C комплекс состоит из твердого C ($NaCl$) и раствора E_1 , т. е. в этой точке весь KCl перешел в раствор, и дальнейшее растворение следует прекратить. Фазы комплекса I разделяют, хлорид натрия — отход, а маточный раствор E_1 охлаждают до температуры 25 °С, при которой комплекс E_1 оказывается в области кристаллизации KCl (BE_2b). Кристаллизация идет по лучу $B-2$ и в итоге комплекс E_1 состоит из твердого B (KCl)

и раствора состава 2, который разделяют на продукционный КСl и маточный раствор 2, возвращаемый в цикл на растворение сильвинита. Выход КСl можно несколько увеличить, если раствор E_1 перед охлаждением несколько упарить по отрезку $E_2 \rightarrow 4$ луча $W-4$. Упаренный раствор 4 при охлаждении до 25°C распадается на твердый B и раствор E_2 . В этом случае количество твердой фазы (отрезок $4-E_2$) будет больше, чем без упаривания (отрезок E_1-2).

В установившемся цикле без промежуточного упаривания маточный раствор 2 нагревают до 100°C , он становится ненасыщенным, и в нем растворяется новая порция сильвинита по прямой $2-S$ с получением комплекса состава т. 3. Таким образом, цикл замыкается и в непрерывном режиме осуществляется в треугольнике $2-3-E_1$. В варианте с промывкой продукционного КСl водой водный баланс процесса поддерживается упариванием рециркулируемого обратного раствора — смеси маточного раствора и промывных вод. На основании проведенного графического анализа блок-схема процесса представляется следующим образом (рис. 61):

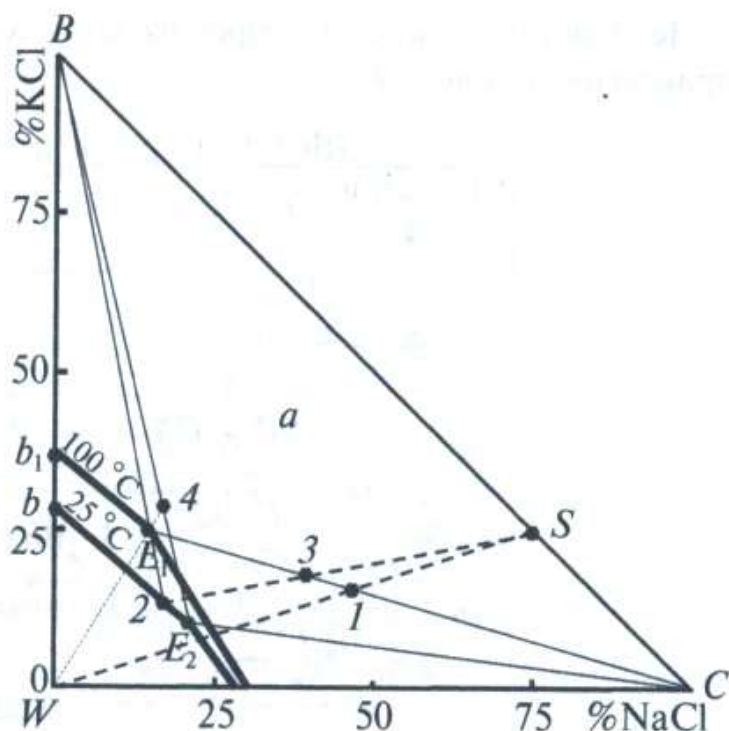


Рис. 60. Анализ процесса получения КСl из сильвинита на диаграмме системы КСl-NaCl-H₂O



Рис. 61. Блок-схема процесса получения КСl

Галургическое производство КСl

Галургический процесс (растворение и отдельная кристаллизация солей) включает основные операции в соответствии с рис. 62, а также промывку, удаление или утилизацию отходов.

Эта принципиальная схема лежит в основе всех производств хлорида калия по методу растворения и кристаллизации. Некоторые изменения в технологических схемах и режимах процесса вызваны главным образом различиями в составе сырья и конструкции применяемых аппаратов.

Технологическая схема производства хлорида калия галургическим методом приведена на рис. 62.

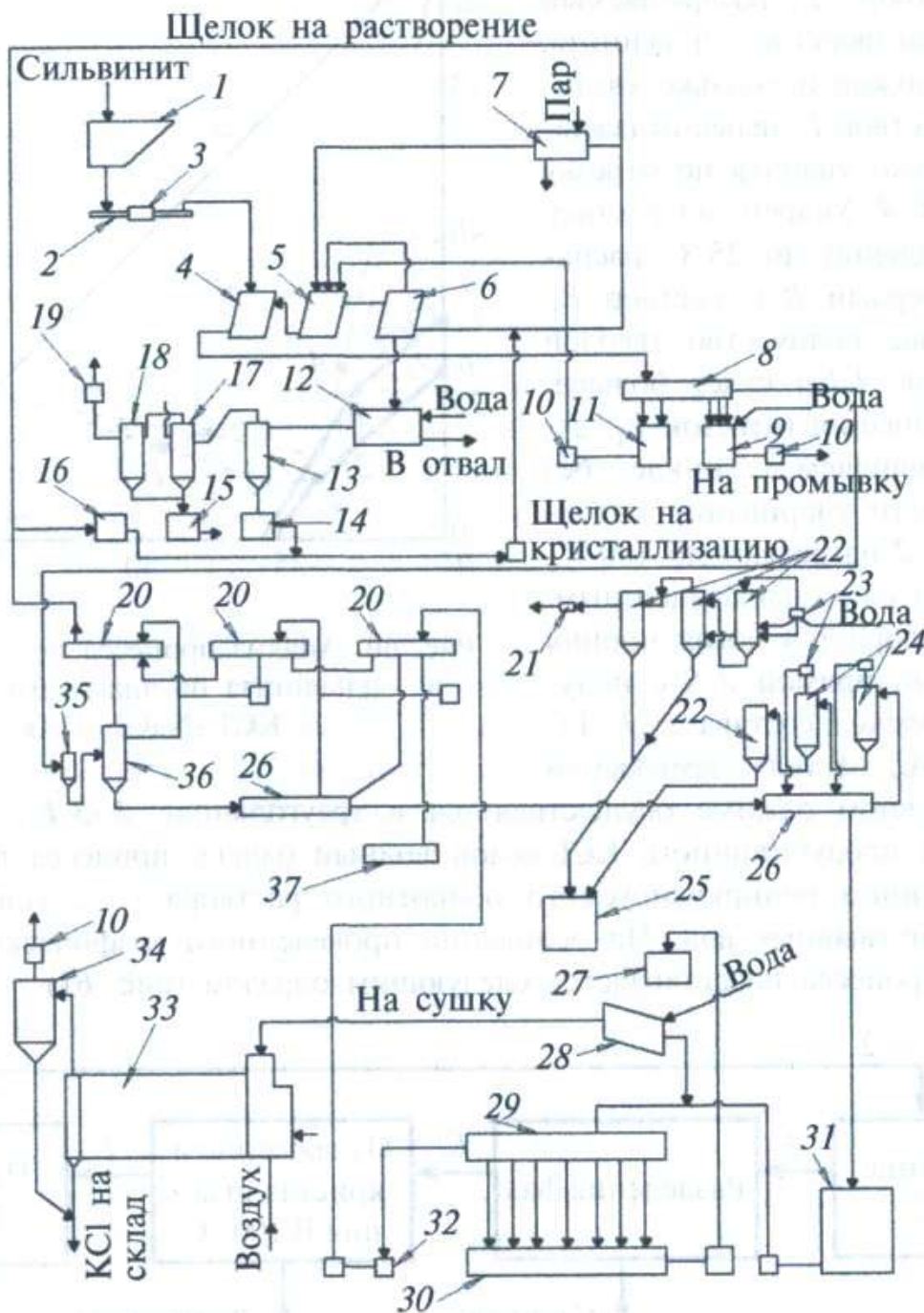


Рис. 62. Схема производства хлорида калия галургическим методом:
 1 — бункер с питателем; 2 — ленточный транспортер; 3 — автоматические весы; 4, 5 — шнековые растворители; 6 — шнековая мешалка; 7 — трубчатый подогреватель; 8 — отстойник-сгуститель; 9 — мешалка для глинистого шлама; 10 — центробежные насосы; 11 — сборник солевого шлама; 12 — планфильтр; 13 — вакуум-котел; 14, 16 — баки для промывной воды; 15 — барометрический бак; 17 — барометрический конденсатор смешения; 18 — брызгоуловитель; 19, 21 — вакуум-насосы; 20 — поверхностные конденсаторы; 22 — дополнительные конденсаторы; 23 — пароструйные эжекторы; 24 — конденсаторы смешения; 25, 37 — барометрические баки; 26 — горизонтальные вакуум-кристаллизаторы; 27, 30 — мешалки; 28 — центрифуга; 29 — сгуститель; 31, 32, 35 — баки; 33 — барабанная сушилка; 34 — циклон; 36 — вертикальный вакуум-кристаллизатор (I ступень)

Перед выщелачиванием исходную руду дробят до крупности 1–4 мм и направляют на выщелачивание горячим (105–115 °С) оборотным раствором — щелоком в двух шнековых растворителях. Они не имеют нагревательных устройств, поэтому потери теплоты компенсируются подачей в аппараты острого пара. В первом растворителе раствор и руда перемещаются по принципу прямотока, а во втором — противотоком. В первом растворителе противоток не применяется, чтобы исключить образование мелких кристаллов NaCl, высаливаемых из раствора, после растворения в нем KCl. Твердая фаза (отвал), выходящая из второго растворителя, для повышения степени извлечения KCl и для рекуперации теплоты дополнительно обрабатывают щелоком при температуре около 70 °С в шнековой мешалке. Отвал промывают горячей водой на непрерывно действующем горизонтальном вакуум-фильтре (планфильтре). Промытый отвал содержит 5–6 % воды и до 2,5 % KCl.

Насыщенный горячий (97–107 °С) щелок, полученный в отделении растворения, содержит растворенные KCl и NaCl и взвешенные солевые и глинистые примеси. Для осветления щелок направляют в шестиконусный отстойник-сгуститель. В первых двух конусах происходит выделение преимущественно более тяжелого солевого шлама, который возвращают во второй растворитель, в остальных конусах осаждаются глинистые частицы. Глинистый шлам периодически выводят в емкость с мешалкой, где его обрабатывают горячей водой (Ж:Т = 4:1) и передают на противоточную промывку. Промытый глинистый шлам выводят в отвал, а промывные воды возвращают на растворение в шнековую мешалку. Для увеличения скорости осаждения глинистого шлама применяют коагулянты (щелочной раствор крахмала, водные растворы тилозы или более эффективного полиакриламида). В последнее время разработан и применяется новый высокоэффективный коагулянт — сополимер акриламида с акриловой кислотой.

На современных калийных предприятиях кристаллизацию KCl из осветленного насыщенного раствора производят в многокорпусных вакуум-кристаллизационных установках (ВКУ). Для получения крупных кристаллов KCl скорость охлаждения раствора должна быть как можно меньше. Это достигается установкой большого числа выпарных корпусов. Широкое распространение получили 14-ступенчатые ВКУ, в которых скорость охлаждения составляет около 2 °С/мин, перепад температур в каждой ступени не превышает 4–5 °С. Это позволяет получать кристаллы KCl размерами не менее 0,15 мм. Для укрупнения кристаллов KCl в качестве регуляторов вводят соли свинца, пектин, первичные алифатические амины и другие добавки.

В первом вакуум-кристаллизаторе разрежение составляет 59–64 кПа, а в последнем — 98–100 кПа и создается пароструйными эжекторами, отсасывающими из кристаллизаторов паровоздушную смесь. Соковый пар от первых десяти ступеней ВКУ конденсируется в поверхностных конденсаторах при теплообмене с маточными щелоками, нагреваемыми до 65–75 °С. Дополнительно щелок перед подачей на растворение сильвинита подогревают до 113–115 °С в трубчатом подогревателе за счет пара с давлением 200–300 кПа.

Соковый пар из последующих пяти ступеней ВКУ конденсируется в конденсаторах смешения, орошаемых водой и снабженных эжекторами. Конденсат из

конденсаторов смешения и дополнительных конденсаторов используют для промывки отвала из растворителей и глинистого шлама.

Пульпа кристаллов из последнего вакуум-кристаллизатора по барометрической трубе непрерывно выводится в вакуум-сборник, откуда перекачивается на сгущение в шестиконусный отстойник. Осветленный маточный раствор возвращают в цикл растворения. Сгущенную пульпу хлорида калия из сгустителя подают для разделения на центрифуги.

Кристаллы KCl далее сушат в прямоточных барабанных сушилках до содержания влаги 0,5–1,0 %. Температура топочных газов на входе в сушилку 800–900 °С, на выходе 140–160 °С. Использование взамен барабанных сушилок аппаратов КС позволяет повысить удельный влагосъем в 3–4 раза, но требует усиления системы пылеулавливания из-за интенсивного пылевыноса при сушке полидисперсных кристаллов продукта.

Хлорид калия при хранении и транспортировке слеживается, что вызывает значительные потери и затрудняет рассеивание при внесении в почву. Слеживаемость является результатом сцепления отдельных частиц при кристаллизации KCl из пленки насыщенного раствора, обволакивающей кристаллы. Образование пленки связано с гигроскопичностью продукта, а также с недостаточной степенью высушивания. Поэтому один из путей уменьшения слеживаемости — глубокая сушка до содержания влаги не выше 0,2 %. Последующее увлажнение при хранении, неизбежное при повышении относительной влажности воздуха, значительно снижает эффективность этого приема.

Размеры кристаллов хлорида калия также определяют степень слеживаемости. Частицы размером 0,75 мм практически уже не слеживаются. Особенно уменьшает слеживаемость удаление из продукта наиболее мелких частиц (обеспыливание). Чтобы снизить слеживаемость KCl, в пульпу перед центрифугированием добавляют кондиционирующую добавку — 1 %-ный водный раствор гидрохлоридов первичных жирных аминов $C_{16} \div C_{20}$ в количестве до 200 г/т готового продукта.

Радикальный путь предотвращения слеживания хлорида калия — его гранулирование. Метод структурирования мелкокристаллического KCl окатыванием с последующей сушкой в данном случае неприменим, так как гранулы образуются непрочные. Гранулирование KCl осуществляют прессованием на валковых прессах гладких или рифленых. Соль сжимается между двумя валками под давлением 250–300 МПа и превращается в плиту (ленту). Обычно на пресс подается выгружаемый из сушилок горячий хлорид калия (с влажностью 0,2–0,5 %). Это обеспечивает наибольшую прочность спрессованного материала. Полоса (лента) из пресса поступает в дробилку, затем в виброгрохоты, где материал разделяется на три фракции. Фракция 4–1 мм является товарным продуктом, более крупная (после дополнительного дробления) и более мелкая возвращаются на прессование.

Галургический метод производства KCl из сильвинита более энергозатратен, чем рассматриваемый ниже флотационный, однако дает возможность осуществлять комплексную переработку полезных компонентов руды с попутным получением технической и пищевой поваренной соли, раствора хлорида магния и брома (содержание последнего в сильвините достигает 0,03 %).

Основное оборудование. В производстве хлорида калия галургическим способом применяют типовое химическое оборудование, основными аппаратами при этом служат растворители, осветлители и вакуум-кристаллизаторы.

Для выщелачивания измельченного сильвинита можно использовать вращающиеся барабаны, трубы с турбулентными потоками, шнековые растворители. В отечественной калийной промышленности применяют горизонтальные шнековые растворители (рис. 63), представляющие собой стальное корыто из нескольких секций (царг), покрытых крышкой. Внутри него находится на горизонтальном валу спиралевидная шнековая мешалка, вращающаяся с частотой 7–8 об/мин. Помимо перемешивания суспензии мешалка перемещает ее от входа к выходу. Для лучшего контакта выщелачивающего раствора с рудой в корыте поставлены перегородки, не достигающие до дна. Для подогрева раствора в растворитель через дюзы вводят острый пар. Галитовые отвалы из растворителя удаляют наклонным элеватором, смонтированным на торце аппарата. Дырчатые ковши элеватора постоянно промывают водой.

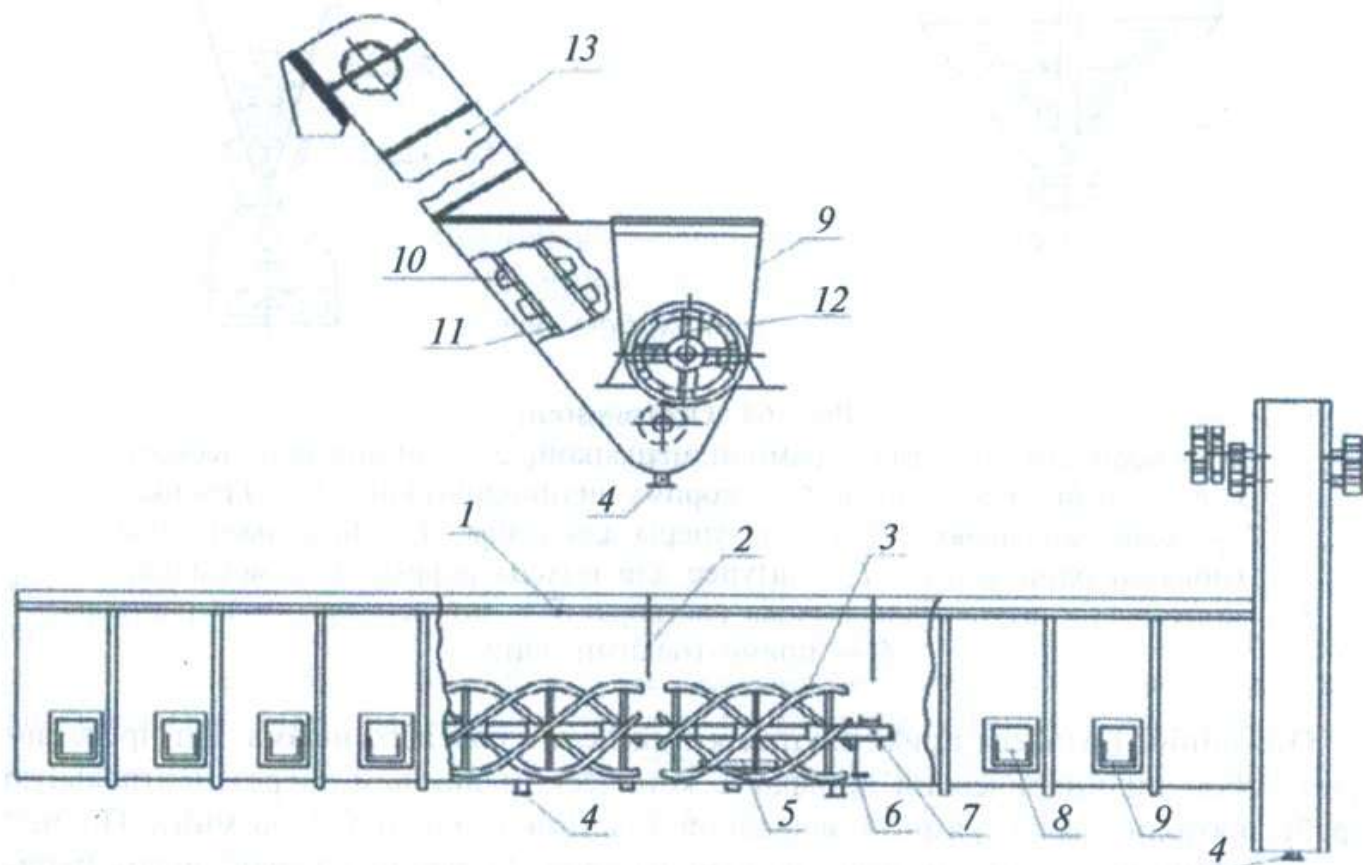


Рис. 63. Шнековый растворитель:

- 1 — корыто; 2 — перегородка; 3 — спирали шнека; 4 — патрубки; 5 — лопасти-скребки; 6 — дюза; 7 — вал; 8 — лапы; 9 — ролики; 10 — ковш; 11 — цепи; 12 — крестовина; 13 — наклонный элеватор

Шнековый растворитель имеет размеры, м: длина — 22–24, ширина — 3,26, высота — 3,43, диаметр шнека — 2,5.

Для осаждения солевого и глинистого шлама из горячего щелока используют сгустители различных конструкций. Наибольшее распространение получили *отстойники Брандеса*, *многоконусные* (рис. 64) и *механические — типа Дорра*. Во всех этих аппаратах для перемешивания пульпы и предохранения стенок от прилипания шлама используют рамные мешалки. Они оборудованы также приспособлениями для периодического спуска сгущенного шлама.

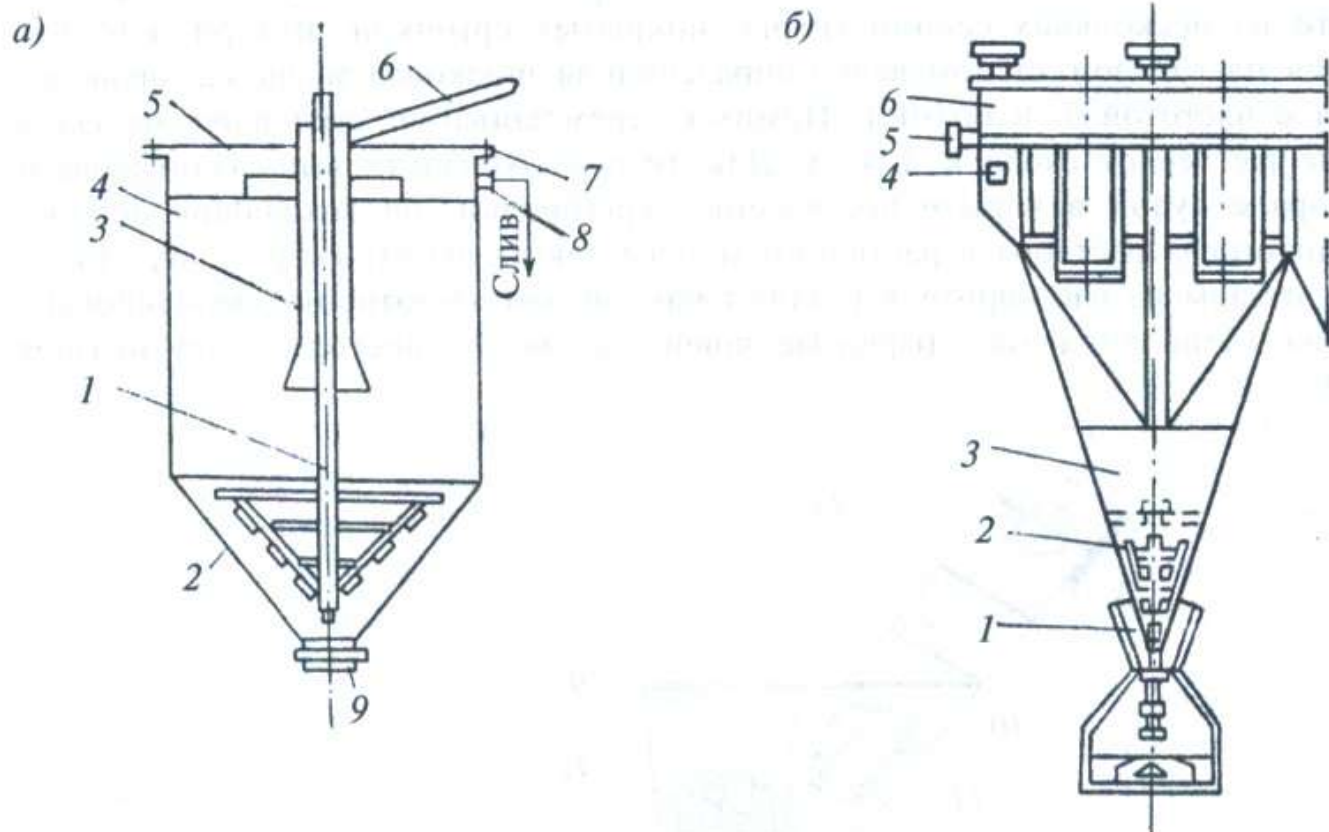


Рис. 64. Отстойники:

- a* — Брандеса: 1 — вал с рамной мешалкой; 2 — днище коническое; 3, 6 — трубы для щелока; 4 — корпус цилиндрический; 5 — крышка; 7 — желоб кольцевой; 8, 9 — штуцеры для слива; *б* — шестиконусный: (показан один конус): 1 — штуцер для выхода шлама; 2 — мешалка; 3 — конус; 4 — штуцер для выхода раствора; 5 — штуцер для входа раствора; 6 — прямоугольный ящик

Отстойник Брандеса применяют для выделения солевого шлама. Он представляет собой цилиндрический аппарат с коническим днищем. Через центральную трубу проходит вал с рамной мешалкой (частота вращения 7 об/мин). По ней же в отстойник поступает насыщенный раствор. Осевший солевой шлам периодически спускают через нижний штуцер в бак и возвращают в шнековый растворитель. Осветленный раствор по кольцевому желобу выводят из отстойника и направляют на дальнейшую обработку.

Многосекционные отстойники-сгустители состоят последовательно из двух секций для осаждения солевого шлама и шести секций для отделения глинистого шлама.

На современных калийных предприятиях кристаллизацию KCl производят в *многоступенчатых вакуум-кристаллизационных установках (ВКУ)* с рекупера-

цией теплоты сокового пара, отдаваемой циркулирующему маточному раствору. Благодаря этому утилизируется 40–70 % теплоты, затраченной на нагревание оборотных щелоков. Частичный или полный возврат конденсата сокового пара в раствор, близкий по составу к эвтоническому, позволяет избежать загрязнения продукта хлоридом натрия в процессе упарки.

Использование многоступенчатых ВКУ дает возможность осуществлять за счет самоиспарения постепенное охлаждение щелока от 93–98 до 25–35 °С при небольших перепадах температур и соответственно при небольших пересыщениях в каждой ступени и получать более крупные кристаллы хлорида калия. При укрупнении кристаллов, наряду с улучшением товарных качеств продукта, повышается производительность центрифуг и сушилок вследствие снижения влажности осадка. ВКУ могут включать аппараты вертикального и горизонтального (с большим зеркалом испарения) типов.

На крупных калийных предприятиях в некоторых странах работают *вакуум-кристаллизаторы с регулируемым ростом кристаллов*. Это аппараты со взвешенным слоем или циркулирующей суспензией. В аппаратах с регулируемой кристаллизацией можно получить кристаллы с размерами зерен до 2–3 мм. Однако для образования взвешенного слоя кристаллов необходимо поддерживать сравнительно небольшую (1,5–2 см/с) линейную скорость раствора, что требует установки кристаллизаторов весьма большого диаметра и приводит к значительному увеличению объема установки по сравнению с обычными вакуум-кристаллизаторами.

Для сушки продукта применяют вращающиеся прямоточные *барабанные сушилки*, работающие с температурой теплоносителя 800–900 °С от сжигания в основном природного газа. Более эффективны *сушилки кипящего слоя*, но у них несколько выше пылеунос.

Защита оборудования от коррозионного и эрозионного износа осуществляется применением различных химически стойких материалов. Днища шнековых растворителей покрывают стальными листами, заменяя их по мере износа. Стенки аппаратов и мешалки покрывают диабазовой замазкой, нанося ее на сетку. Аппараты для обработки холодных растворов гуммируют листовой резиной, футеруют диабазовыми или керамическими плитками. Корпуса сгустителей и стенки сборников для горячих растворов футеруют диабазовыми или антегмитовыми плитками (спрессованными из порошка графита, пропитанного фенолоформальдегидной смолой). Переточные желоба, лотки, кожухи для термоизоляции изготавливают из пластмасс или защищают обмазками на основе асбовинила (асбест с этиленовым лаком). Металлические трубопроводы защищают фарфоровыми вкладышами на специальных цементах или гуммируют.

3.1.2.3. Переработка карналлитовых руд

Галургическим способом можно перерабатывать на KCl и карналлитовые руды. Процессы переработки *карналлитовых руд* основаны на большей растворимости $MgCl_2$ по сравнению с KCl, что можно видеть на диаграмме растворимости системы $KCl-MgCl_2-H_2O$ при 25 и 100 °С (рис. 65). Карналлит

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ стабилен при температурах до $167,5^\circ\text{C}$. В воде он растворяется инконгруэнтно — в раствор переходит преимущественно MgCl_2 , а KCl остается в твердой фазе. На этом основаны способы полного и неполного растворения карналлита, рассмотренные ниже на диаграмме растворимости (рис. 65).

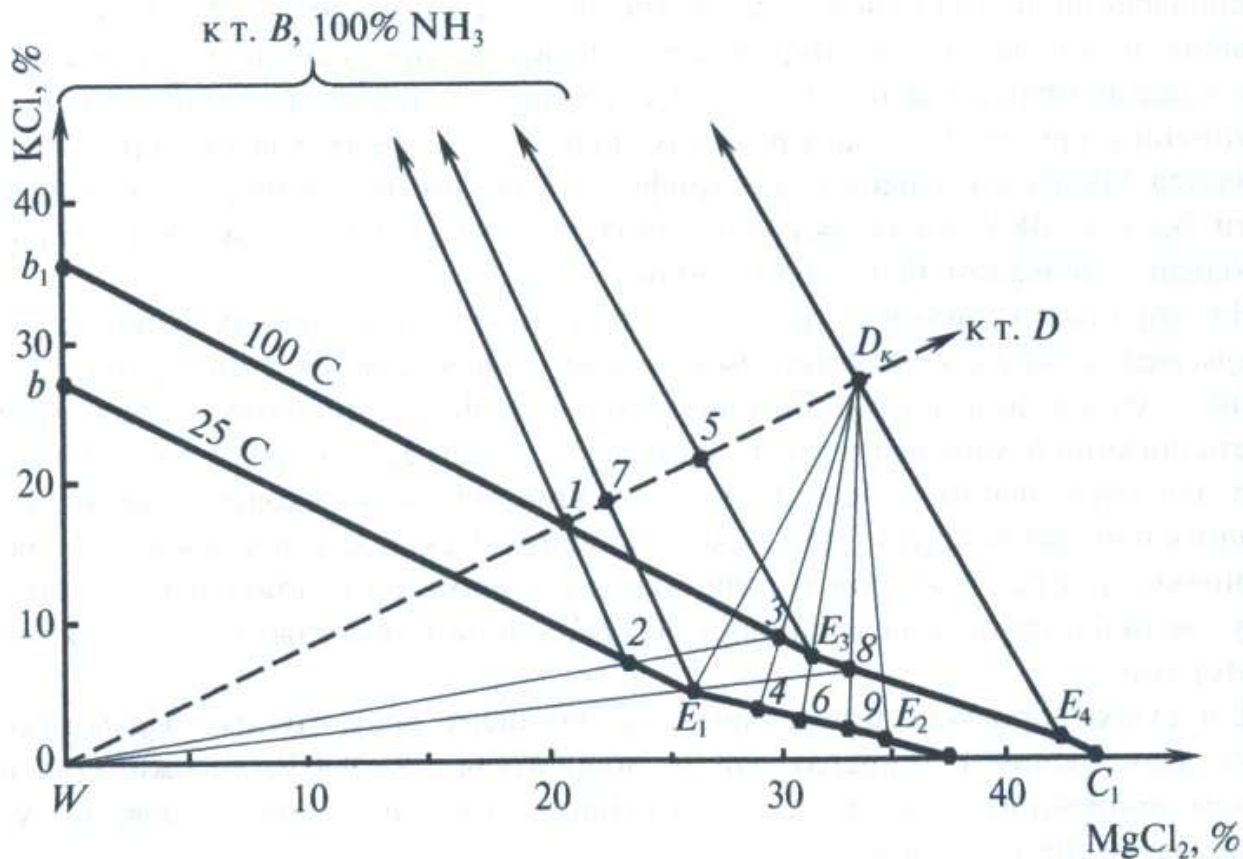


Рис. 65. Анализ процессов получения KCl из карналлита на диаграмме системы $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$

Способ *полного горячего растворения* состоит в растворении карналлита D_k смесью воды и обратного раствора (для упрощения примера принята вода, W) при 100°C по линии D_kW . Полное растворение произойдет на участке $D_k \rightarrow 1$ по достижении т. 1, в которой комплекс представляет собой насыщенный хлоридом калия раствор. После его охлаждения до 25°C т. 1 оказывается в поле bE_1B кристаллизации KCl и по лучу кристаллизации $B-2$ состоит из твердого B и насыщенного раствора 2. Фазы разделяют, KCl промывают, сушат и выпускают готовым продуктом, а раствор 2 для дополнительного извлечения KCl нагревают и упаривают при 100°C по отрезку $2 \rightarrow 3$ до получения насыщенного раствора 3. Затем его охлаждают до 25°C , и он попадает в поле $E_1D_kE_2$ кристаллизации карналлита. Полученную суспензию 3 разделяют по лучу кристаллизации D_k-4 на твердый D_k (искусственный карналлит), возвращаемый в голову процесса на растворение, и раствор состава 4 с остаточным содержанием $\sim 3\%$ KCl и 28% MgCl_2 , который перерабатывают на Mg и его соединения (блок-схема на рис. 66).



Рис. 66. Блок-схема получения КСl из карналлита методом полного горячего растворения

Способ *неполного горячего растворения* предусматривает, как и в первом варианте, растворение при $100\text{ }^\circ\text{C}$, но только до т. 5 ($D_k \rightarrow 5$) в которой D_k полностью инконгруэнтно разлагается на твердый B и раствор E_3 . В этом случае при температуре растворения достигается максимальный выход кристаллов КСl. Комплекс 5 находится в поле кристаллизации $b_1 E_3 B$ и по лучу кристаллизации E_3-B может быть разделен на производственный КСl и маточный раствор E_3 . Далее поступают аналогично первому варианту: раствор E_3 охлаждают, разделяют на D_k , возвращаемый в цикл, и отход — раствор состава т. 6 (блок-схема на рис. 67).

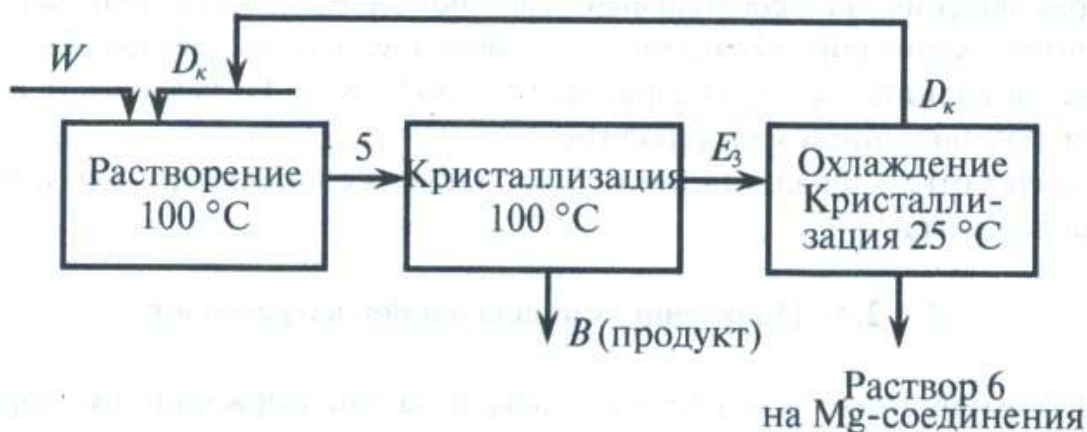


Рис. 67. Блок-схема получения КСl из карналлита методом неполного горячего растворения

Существует вариант *неполного холодного растворения*, в соответствии с которым растворение ведут при $25\text{ }^\circ\text{C}$, как и во втором варианте, до полного распада D_k в данном случае на твердый B и раствор E_1 , т. е. по отрезку $D_k \rightarrow 7$ до образования суспензии кристаллов состава т. 7. После ее разделения на фазы и выведения производственного B (КСl) оставшийся маточный раствор E_1 упаривают при $100\text{ }^\circ\text{C}$ по отрезку $E_1 \rightarrow 8$ до состояния насыщенного раствора — т. 8. Этот раствор, как и в предшествующих вариантах, охлаждают, и полученную суспензию разделяют

по лучу кристаллизации D_k-9 на твердый D_k , возвращаемый в цикл, и отход — раствор состава т. 9 (блок-схема на рис. 68).



Рис. 68. Блок-схема получения KCl из карналлита методом неполного холодного растворения

Природный карналлит загрязнен примесями сильвина, галита, ангидрита. При его переработке методами растворения и кристаллизации щелоки насыщены NaCl, который выделяется вместе с KCl, загрязняя продукт. При кристаллизации KCl из горячего раствора, насыщенного им и NaCl, продукт будет тем чище, чем меньше в растворе $MgCl_2$.

Выделение хлорида калия из карналлита сложнее и дороже, чем из сильвинита. Оно освоено в промышленности Германии. В нашей стране хлорид калия из карналлитовых руд не получают, а перерабатывают их способом неполного (шламового) растворения на необходимый для производства металлического магния искусственный карналлит. Отходом в производстве магния электролизом карналлита является калийная соль, содержащая 75–80 % KCl. Ее выпускают в качестве удобрения под названием «электролит».

При переработке карналлита применяют такую же аппаратуру, как и при переработке сильвинита.

3.1.2.4. Получение хлорида калия из рассолов

При неблагоприятных для шахтной добычи калийсодержащих руд горногеологических условиях (глубины более 1000 м) их переработку можно вести методом подземного выщелачивания с использованием оборудования и технологии, применяемых в нефтяной промышленности. Подземное растворение можно осуществлять селективно (растворяя преимущественно KCl, однако это резко снижает эффективность использования запасов пласта) или полностью. Вначале в рудном пласте готовят камеру выщелачивания. Для этого слой соли вскрывают на полную глубину при помощи скважины, опускают в нее трубы для подачи горячей воды и отвода щелоков и закачивают в пласт «инертный материал» — нефть или сжатый воздух (для предотвращения растворения кровли камеры). После образования достаточно большой (диаметр 100–120 м) камеры (для этого требуется в течение 350–500 сут отводить или перерабатывать растворы с низкой концентрацией солей — 40–170 г/л) инертный материал частично откачивают,

и вода начинает интенсивно растворять потолок камеры. Более тяжелый рассол собирается на дне камеры, откуда его отводят на переработку. Метод подземного выщелачивания калийных руд, наряду с определенными достоинствами, обладает такими недостатками, как низкая степень использования полезных ресурсов пласта (25–30%), большие затраты теплоты на переработку щелоков; он пока не получил широкого распространения в производственной практике. Выделение KCl из растворов подземного выщелачивания осуществляют или бассейнным способом (с получением искусственного сильвинита и его заводской флотацией), или упаркой и последующей вакуум-кристаллизацией.

3.1.2.5. Получение хлорида калия физическими методами

Физические методы основаны на различии некоторых физических свойств минералов, составляющих природные руды. К этим методам относятся *флотационный, гравитационный, термический и электростатический*. Из них промышленный интерес представляет гравитационное обогащение, отличающееся простой технологией и высокой производительностью применяемых аппаратов. Гравитационный метод эффективно сочетается с флотационным. *Флотационный* метод занимает особое место как по особенностям определяющих его процессов, так и по эффективности и широте применения в промышленности.

Методы механического обогащения отличаются относительной простотой аппаратурного оформления и экономической эффективностью. Наиболее важным моментом для механических методов разделения солей является раскрытие минералов, иначе говоря — индивидуализация частиц разделяемых минералов. Это достигается определенной степенью измельчения исходной руды.

Флотационная переработка сильвинитовых руд

Метод *пенной флотации* — один из основных в производстве хлорида калия из сильвинитовых руд. Он широко применяется в калийной промышленности и заключается в разделении KCl и NaCl, содержащихся в руде, с предварительным удалением глинистого шлама. Технологические схемы зависят от содержания нерастворимого остатка в исходных сильвинитовых рудах, а также от степени их измельчения.

Поскольку разделяемые минералы калийных руд водорастворимы, то флотацию проводят в среде насыщенного KCl и NaCl солевого раствора.

Для избирательного изменения смачиваемости отдельных минералов калийной руды применяют *флотационные реагенты*.

При флотации калийных солей наиболее эффективны катионные собиратели — первичные алифатические амины, получаемые из аммиака и продуктов нефтепереработки (парафинов — алканов). Применяют обычно их соли, более растворимые в воде (ацетаты и хлориды), например ацетат октадециламина, гидрохлорид амина и др.

Флотационные реагенты адсорбируются на поверхности сильвина, повышая ее гидрофобность. В результате сильвин увлекается пузырьками воздуха в пенный продукт. На кристаллах галита амины адсорбируются непрочной и в значительно мень-

шем количестве, чем на сильвине, и их поверхность остается гидрофильной. Такие кристаллы не прилипают к пузырькам воздуха и тонут, образуя галитовые хвосты.

На эффективность флотации оказывает влияние температура процесса. Оптимальная температура зависит от состава применяемого собирателя. Повышение температуры сверх оптимальной резко увеличивает адсорбцию собирателя на галите, что нарушает селективность флотации. Максимальная скорость флотации сильвина при использовании октадециламина достигается при 35 °С. Для обеспечения эффективного разделения минералов рН среды поддерживают в интервале 5–6.

Флотацию сильвина можно осуществлять без введения специальных пенообразователей, поскольку растворы, насыщенные KCl и NaCl, обладают способностью легко вспениваться при барботаже воздуха, особенно после введения собирателей. Однако дополнительное введение, например, соснового масла или спиртов диоксанового, пиранового ряда и других способствует повышению дисперсности пузырьков воздуха и устойчивости пены, а также гидрофобизации поверхности флотируемых частиц минерала.

Технологические схемы флотации сильвинитовых руд отличаются методом обработки глинистых шламов: обогащение с предварительной флотацией глинистых шламов и обогащение с депрессией глинистых шламов.

Флотационное обогащение сильвинитовых руд включает следующие основные операции:

- дробление и измельчение исходной руды до размеров частиц, обеспечивающих образование механической смеси частиц, входящих в состав руды минералов;
- предварительное удаление глинистого шлама из руды или его подавление (депрессия) в процессе основной флотации;
- основная флотация с выделением KCl в пенный продукт и последующей перечисткой полученного концентрата;
- перечистка глинистого шлама с целью снижения потерь KCl;
- обезвоживание хвостов, шлама и концентрата методом сгущения и фильтрования, переработка влажного концентрата в готовый продукт (сушка и для мелких фракций — гранулирование), возврат в цикл оборотного раствора.

Для руд, содержащих небольшие количества шлама (до 3 %), используют схему обогащения сильвинитов с предварительным выделением глинистых примесей с помощью флотации — основной и перечистой (рис. 69).

Руду измельчают в стержневой мельнице мокрого помола, работающей в замкнутом цикле с дуговыми ситами, классифицируя частицы по классу 0,75 мм. Суспензия из мелких зерен и насыщенного раствора хлоридов натрия и калия поступает на шламовую флотацию во флотационную машину. В качестве собирателя глинистых шламов используют реагент ФР-2 (продукт окисления уайт-спирита) с добавлением керосина и 0,25 %-ного раствора полиакриламида для снижения расхода реагентов за счет коагуляции частиц шламов. Продолжительность шламовой флотации ~10 мин.

Пенный продукт направляют во флотационную машину, где без дополнительной подачи реагентов происходит его перечистка. После перечистки пенный продукт направляют в сгуститель. Осветленный раствор возвращают в цикл флотации, а сгущенные шламы после противоточной промывки (на схеме не показано) идут в отвал. Извлечение шламов из сильвинитовой руды составляет 80–90 %.

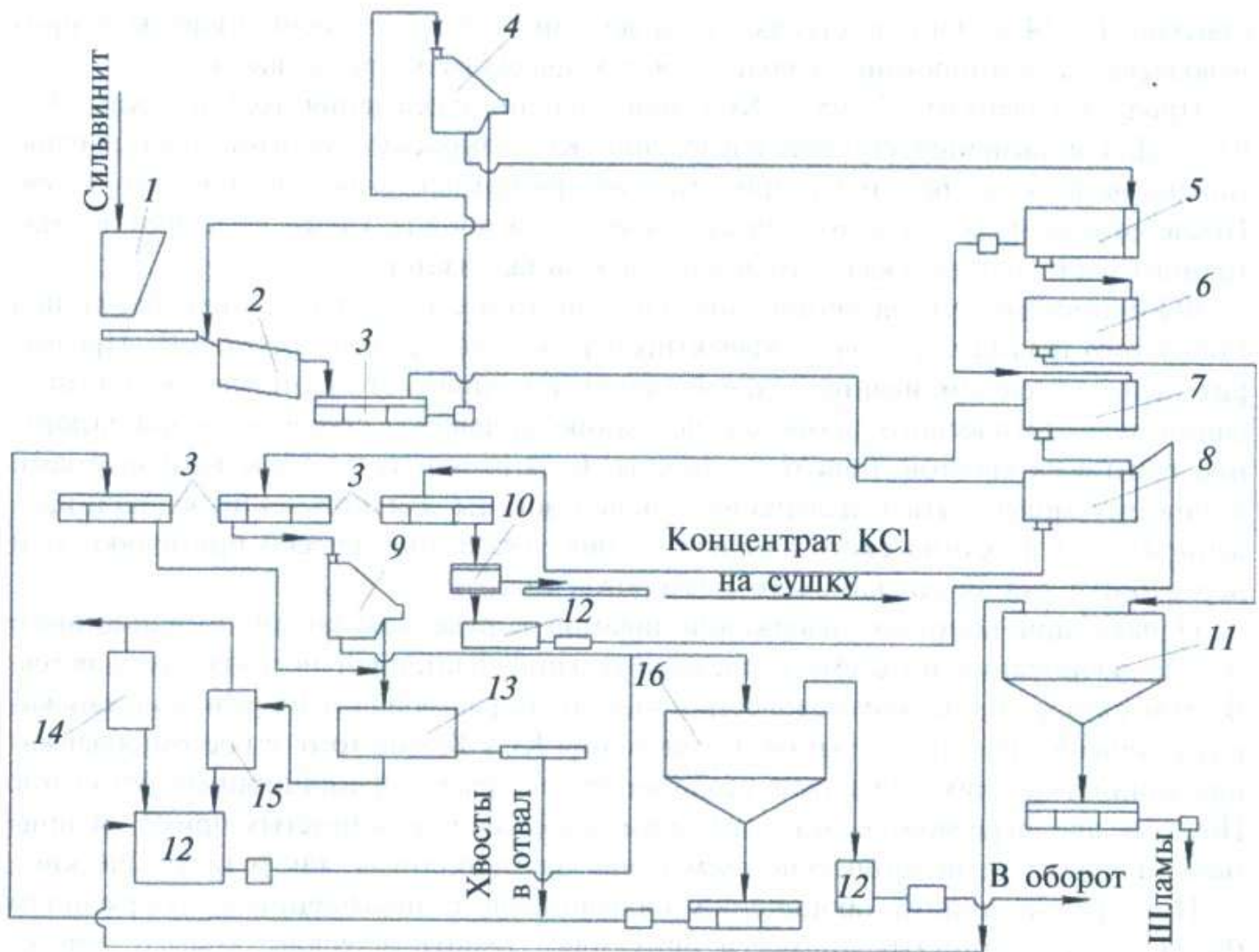


Рис. 69. Схема флотационного способа производства хлорида калия с предварительной флотацией глинистого шлама:

1 — бункер; 2 — стержневая мельница; 3 — смеситель; 4 — дуговые сита с радиусом кривизны 1,65 м; 5–8 — флотационные машины; 9 — дуговые сита с радиусом кривизны 0,55 м; 10 — центрифуга; 11, 16 — сгустители; 12 — сборник оборотного раствора; 13 — вакуум-фильтр для галитовых хвостов; 14 — ресивер; 15 — вакуум-сборник

Камерный донный продукт (зерна сильвина и галита) направляют на основную флотацию сильвина. В качестве собирателя здесь используют подогретый до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 %-ный водный раствор хлоргидрата амина. Продолжительность основной флотации — 5 мин.

Пенный продукт основной флотации перечищают во флотационной машине и обезвоживают на центрифуге (до влажности около 5%). Влажный концентрат хлорида калия сушат (на схеме не показано) и направляют на склад. Остаточное содержание аминов кондиционирует продукт, и поэтому хлорид калия, полученный флотационным методом, не слеживается.

Галитовые хвосты флотации разделяют на дуговом сите на две фракции. Надситовой продукт («песок» с размером зерен более 0,2 мм) фильтруют на барабанном вакуум-фильтре, а подситовый продукт («слив», с зернами менее 0,2 мм) предварительно сгущают в сгустителе до $\text{Ж:Т} \approx 1$ фильтруют и промывают теплой водой ($30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$) на вакуум-фильтре. Влажность хвостов после фильтрования со-

ставляет 11–14 %. Они поступают в отвал или могут быть использованы в производстве кальцинированной соды или технического хлорида натрия.

Продукт содержит 93–95 % KCl при степени извлечения KCl из руды 90–92 %. Для повышения степени извлечения KCl отбросную галитовую суспензию можно нагреть до 60–70 °С, при этом содержащийся в ней KCl растворяется. После отделения хвостов их удаляют в отвал, а хлорид калия выделяют из маточного раствора, охлаждая его в вакуум-кристаллизаторах.

Флотационный метод обогащения сильвинитов с предварительной флотацией глинистого шлама достаточно эффективен и обладает рядом достоинств. Предварительное обесшламливание солевой суспензии упрощает все последующие операции технологического процесса: флотацию сильвина, сгущение и фильтрование галитовых хвостов. Галитовые хвосты не загрязняются глинистыми шламами и поэтому могут быть в дальнейшем использованы для получения кальцинированной соды и технического хлорида натрия. Указанный способ применяют при переработке руд Верхнекамского месторождения.

Однако при высоком содержании шламов в руде показатели флотационного метода обогащения по схеме с предварительной флотацией шламов ухудшаются. В этом случае возрастают количество оборотных растворов и их вязкость, снижаются степени промывки шламов и извлечения KCl. Кроме того, с ростом содержания глинистых примесей в руде резко возрастает расход флотационных реагентов. Поэтому при переработке руд с высоким содержанием глинистых примесей применяют другие технологические схемы, как флотационные, так и галургические.

При флотационном обогащении сильвинитов с повышенным содержанием (более 2,5 %) глинистых примесей применяют технологические схемы с депрессией шламов или с предварительным механическим обесшламливанием. По схеме с депрессией глинистых шламов перерабатывают, например, сильвинитовые руды Старобинского месторождения, содержащие 4–6 % нерастворимого остатка.

Руду измельчают в стержневой мельнице с классификацией измельченных зерен по классу 0,75 мм на дуговом сите. В пульпу с измельченной рудой вводят депрессор (карбоксиметилцеллюлозу — тилозу) и направляют на основную флотацию, которую ведут с использованием собирателя (гидрохлорида амина) и вспенивателя (соснового масла). Пенный продукт подвергают двум перечисткам, сгущают и фильтруют на вакуум-филт্রে. Депрессированный тонкодисперсный глинистый шлам попадает в галитовые хвосты, что затрудняет их обработку и увеличивает потери KCl.

Готовый продукт после сушки содержит 93 % KCl, 1 % влаги и 0,8 % н. о., при степени извлечения KCl из руды 85–90 %.

Схема с предварительной депрессией глинистых шламов проще, чем с предварительной шламовой флотацией. Но она имеет ряд существенных недостатков: загрязнение галитовых хвостов шламами, большой расход депрессора. При содержании в руде более 6 % нерастворимых примесей перед флотацией проводят механическое ее обесшламливание загрязненных глиной сильвинитов на стадиях их измельчения и классификации.

Поскольку тонкое измельчение руды связано со значительными энергетическими затратами, разработана схема флотации крупнозернистого сильвинита.

Использование схемы *крупнозернистой флотации* позволяет, наряду с повышением удельной производительности основного оборудования (особенно на стадии измельчения руды) и снижением энергозатрат на рудоподготовку, получать несслеживающийся крупнокристаллический продукт с размером частиц 1–3 мм. Возможность флотационного разделения при грубом измельчении руды определяется размером отдельных кристаллов сильвина и галита и степенью их взаимного прорастания в руде. Опытным путем установлено, что при относительно крупном дроблении сильвинита (2–5 мм) сростки руды в основном распадаются на отдельные минералы.

Процесс крупнозернистой флотации состоит из трех циклов: подготовка руды к обогащению, крупнозернистая флотация (класс от 3 до 0,8 мм) и мелкозернистая флотация (0,8 мм и менее). При флотации крупнозернистых калийных руд Верхнекамского месторождения можно получить концентрат с содержанием 93 % KCl при степени извлечения KCl до 92 %.

Выбор рациональной технологической схемы флотационного обогащения калийных руд позволяет обеспечить высокую эффективность производства хлорида калия и получить продукт с хорошими физико-химическими свойствами.

Основное оборудование. Основным аппаратом для флотационного обогащения калийной руды является *флотационная машина*. По способу аэрации суспензии флотационные машины делятся на механические, пневматические и комбинированные. В *механических* флотационных машинах аэрация пульпы осуществляется перемешиванием ее с воздухом мешалками (импеллерами) разных конструкций: лопастными, стержневыми и т. п.; в *пневматических* — вдуванием в пульпу воздуха (патрубочные — аэролифтные, с высокой камерой в виде трубы — колонные, с подачей питания на пенный слой — пенной сепарации и т. п.); в *пневмомеханических* (комбинированных) — сочетаются оба указанных выше способа аэрации (пневмомеханические машины, с кипящим слоем). На обогатительных фабриках раньше применялись преимущественно машины механического типа. В последние годы широкое распространение получают пневмомеханические флотационные машины.

Стандартная («Механобр-7ВМ») флотационная машина механического типа для мелкозернистой флотации (рис. 70) состоит из нескольких (до 20) металлических камер, соединенных друг с дру-

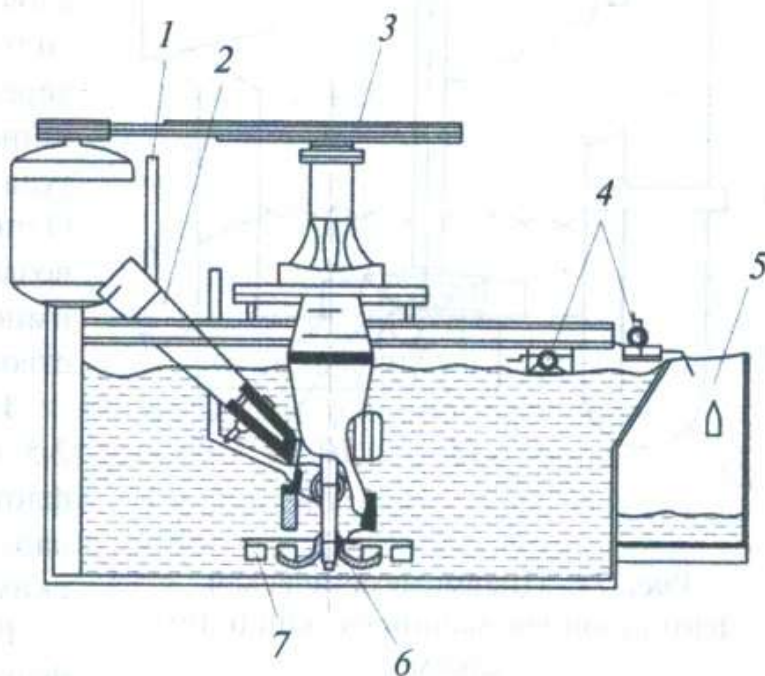


Рис. 70. Флотационная машина «Механобр-7ВМ» (поперечный разрез):

- 1 — всасывающая труба; 2 — шибер;
- 3 — привод импеллера; 4 — пеногоны;
- 5 — желоб; 6 — импеллер; 7 — статор

гом. Пульпа поступает в камеры по трубе, через которую под воздействием вращающегося импеллера засасывается также воздух благодаря интенсивному механическому перемешиванию. Мелкие пузырьки воздуха вместе с пульпой выбрасываются в камеру, где к ним прилипают гидрофобные частицы сильвина, и всплывают на поверхность, образуя слой минерализованной пены, которая лопастями пеногонов стребается в общий желоб. Оставшиеся в пульпе гидрофильные частицы руды (галитовые хвосты) последовательно проходят все камеры и выводятся через нижнее сливное отверстие на дальнейшую переработку.

Размеры камеры: длина и ширина 2,2 м, высота 1,2 м, рабочий объем 6 м³. Производительность камеры 3,7 м³/мин пульпы.

Для крупнозернистой флотации разработаны пневматические и механические с кипящим слоем флотационные машины.

Флотационная машина с кипящим слоем КС (рис. 71) состоит из 6–12 камер. С увеличением объема камер их число может быть меньшим.

Суспензия подается на наклонную решетку, имеющую живое сечение 25–30 %. Поток суспензии равномерно распределяется по всей ширине камеры и поступает в зону повышенной аэрации, создаваемую работой аэролифта. Часть сильвина флотируется в пенный продукт. Несфлотированные частицы скользят по наклонной беспровальной решетке, периодически взвешиваясь восходящими аэрированными потоками пульпы, обеспечивающими дополнительную флотацию сильвина. Часть несфлотированного материала поступает на горизонтальную решетку, на

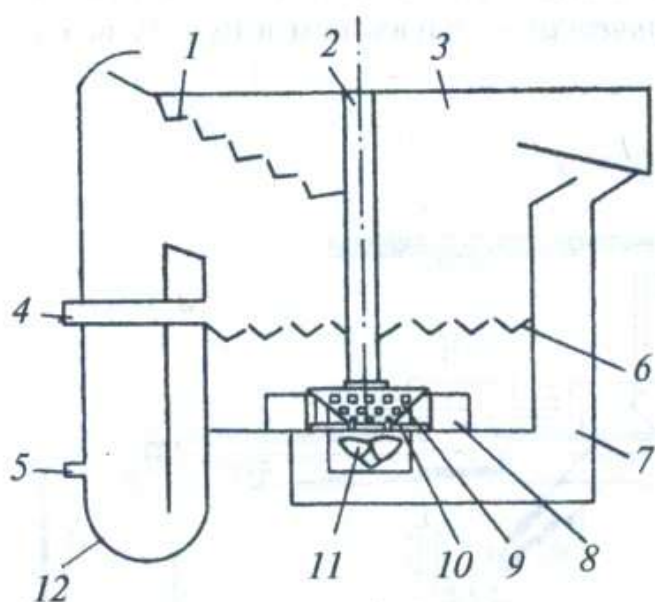


Рис. 71. Пневмомеханическая флотационная машина с кипящим слоем:

1 — наклонная решетка; 2 — полый вал; 3 — камера; 4, 5 — штуцеры; 6 — горизонтальная решетка; 7 — патрубок; 8 — лопасти статора; 9 — диспергирующее устройство; 10 — статор; 11 — импеллер; 12 — аэролифт

которой под действием аэрированных потоков, подаваемых импеллером, создается кипящий слой. Из кипящего слоя флотируются оставшиеся частицы сильвина. Хвосты флотации выводятся через патрубок. Во флотационной машине кипящего слоя имеются два контура циркуляции и аэрирования пульпы. Один создается работой аэролифта под воздействием сжатого воздуха, другой — импеллером и диспергирующим устройством.

Такие машины с объемом камеры 2,5 м³ используют для крупнозернистой флотации сильвина в объединении «Беларуськалий» с хорошими технологическими показателями.

В основном и контрольном процессах флотации крупнозернистого сильвина применяют и флотаторы пенной сепарации ФПС-16. Сущность пенной флотации заключается в подаче обработанной реагентами пульпы сверху на пенный слой. Гидрофобные частицы минерала

задерживаются пеной, а гидрофильные — увлекаются жидкостью, поступающей с пульпой сверху и с воздушными пузырьками снизу.

Преимущества пенной сепарации перед флотацией из объема заключаются в продолжительном контакте зерен с пузырьками воздуха и улучшении условий флотации. Недостатками конструкции машины являются трудность стабилизации уровня пенного слоя, быстрый износ резиновых аэраторов.

Другие физические методы

Гравитационное обогащение применяется при переработке сильвинитовых руд гидросепарацией, основанной на различии плотностей минералов, входящих в состав калийной породы. Например, плотность сильвина и галита составляет соответственно 1,98 и 2,14 т/м³. Поэтому скорость осаждения в водной среде более легкого сильвина ниже, чем более тяжелых галита и глины, плотность которой — 2,65–2,88 т/м³.

Процесс гидросепарации проводят с применением проточного многосекционного сепаратора статического действия (для зерен < 170 и > 3 мм) либо в поле центробежных сил с использованием более интенсивных современных гидроциклонов (для зерен < 10 и > 0,5 мм). Для лучшего разделения измельченной разделяемой руды ее смешивают с тяжелой жидкостью (суспензией) — тонкодисперсной суспензией тяжелого минерала магнетита (размеры частиц 0,15 мм). Плотность магнетита больше плотности сильвина и меньше плотности галита. Кроме магнетита, для приготовления тяжелых жидкостей применяют пирит, ферросилиций, барит и другие недорогие материалы. При этом важное значение имеет гранулометрический состав утяжелителя: увеличение крупности ухудшает процесс разделения руды.

Для гидросепарации смесь измельченной руды и тяжелой суспензии под давлением подают в гидроциклон. В поле действия центробежных сил более тяжелый галит (хвосты) отбрасывается к стенкам аппарата и, двигаясь по спирали, опускается по стенкам аппарата в нижнюю коническую часть циклона, откуда выгружается. Более легкий сильвин концентрируется возле центральной части циклона и отводится из него с потоком жидкости через верхний штуцер. Концентрат сильвина и хвосты отделяют от тяжелой суспензии на дуговых (вогнутых) ситах. Надситовой продукт промывают насыщенными солевыми растворами на вибрационных грохотах и отфильтровывают на фильтрах. Маточный раствор обесшламливают в отстойниках, дважды очищают на магнитных сепараторах и используют для приготовления исходной суспензии. Таким методом можно получить концентрат, содержащий 75–86 % KCl и хвосты, в которых содержание KCl не превышает 3,0 %.

Состав и выход концентрата зависит от степени раскрытия сильвина после дробления руды. Гравитационный метод применим к калийным рудам, отличающимся крупной вкрапленностью и малым количеством сростков различных минералов.

Несмотря на простоту технологии, высокую производительность оборудования и низкую стоимость переработки сырья, широкого самостоятельного распростра-

нения гравитационный метод не нашел вследствие больших потерь хлорида калия с хвостами. Этот метод более надежен и эффективен в сочетании с флотационным обогащением гравитационных продуктов.

Термическое обогащение основано на возможности селективного (избирательного) термического разложения одного из минералов сильвинитовой породы. При нагревании ее крупных кусков до 300–400 °С кристаллы галита, выделяя газы и пар, самопроизвольно измельчаются до размеров менее 5 мм, а кристаллы сильвина сохраняются в основном без изменений. Причина механической деформации и преобладающего термического разрушения галита в сильвинитах связана с тем, что при нагревании из галита выделяется намного больше влаги и в 2–3 раза больше газов, чем из сильвина. Это создает предпосылки для сухого обогащения калийной руды классификационным рассевом (грохочением) после ее прокаливания. Основная часть KCl будет находиться в крупной фракции, мелкая фракция будет представлена галитом с примесью KCl.

Разрушение галита происходит при нагревании до 400 °С. Процесс идет с большой скоростью и заканчивается в течение нескольких минут. Прослойки нерастворимых минералов при этом попадают в крупные классы, а тонковкрапленный нерастворимый остаток — во все классы.

Селективное дробление галита при нагревании кускового сильвинита — перспективный способ. Оно может послужить основой сухого термического метода обогащения калийных руд, особенно в сочетании с электростатическим методом.

Сущность *электростатического* метода обогащения заключается в разделении в электрическом поле разноименно заряженных частиц. Электризация минеральных частиц происходит в результате некоторых процессов, например при контактом трении частиц друг о друга или о поверхность какого-либо материала (алюминия и др.), нагреве разнородных частиц. Различные величины и знаки возникающих при этом поверхностных зарядов частиц обусловлены такими их свойствами, как электрическая проводимость, электрическая проницаемость и др. При этом действует правило, согласно которому вещества с большой диэлектрической постоянной (NaCl ~ 6,0) заряжаются положительно, а с малой (KCl ~ 4,8) — отрицательно.

При электростатическом обогащении калийных руд применяют реагентную обработку поверхности минералов, изменяющую их поверхностную электропроводимость, и последующее разделение их в электрическом поле. В качестве реагентов используют органические кислоты (фталевую, бензойную) и их ангидриды. Применяют также термическую обработку (нагрев до 400 и охлаждение до 100 °С) и контактную электризацию материалов с последующим разделением положительно заряженного сильвина и отрицательно заряженного галита в электростатическом сепараторе с напряженностью поля 2–5 кВ/см.

Электростатическую сепарацию ведут в две стадии. На первой — получают сильвинитовый концентрат и промежуточный продукт, возвращаемый на разделение, на второй — сильвинитовый концентрат и галитовые хвосты. На основе руды Старобинского месторождения (класс —1 мм, содержание KCl 40 %) электростатическим методом по схеме с перемывкой концентрата и галитовых

отходов получены продукты, содержащие 80–85 % и 90 % KCl при степени извлечения соответственно около 86 и 77 %. Применение для обесшламливания руды вместо гидроциклонов и гидросепараторов электрических сепараторов более эффективно. Так, при обесшламливании руды Старобинского месторождения (29,5 % KCl и 8 % н.о.) крупностью — 3 мм в глинистый продукт извлекается до 77 % н.о. при потерях KCl со шламами не более 9 %.

Метод электростатической сепарации имеет ряд преимуществ. Они заключаются в простоте технологической схемы, невысоких капитальных затратах, малой энергоемкости. При электростатическом обогащении, кроме сепаратора, простой конструкции используют в основном лишь конвейеры, грохоты и печи. При небольшом количестве оборудования имеется возможность высокой степени автоматизации процесса. Его выгодно сочетать с методом флотации для обогащения мелких фракций руды.

3.1.2.6. Бесхлорные калийные удобрения

Одной из основных и наиболее эффективных форм бесхлорных калийных удобрений является *сульфат калия*, что предопределяется высоким содержанием в нем полезного компонента (48–50 % K_2O), а также наличием иона SO_4^{2-} , обеспечивающего питание растений серой. Использование сульфата калия особенно полезно в связи с сокращением выпуска сульфатсодержащих азотных и фосфорных удобрений, вытесняемых более концентрированными бессульфатными формами.

Выпускают также в небольших количествах *бесхлорные калийно-магниевые удобрения*, включая уже упоминавшиеся содержащие их сырые соли — лангбейнитовые и полигалитовые руды, а также каинито-лангбейнитовые.

Потребность сельского хозяйства в бесхлорных формах калийных удобрений составляет около 1400 тыс. т (в пересчете на продукт с содержанием 41,6 % K_2O) и удовлетворяется далеко не полностью. Сохраняется устойчивый дефицит бесхлорных калийных удобрений и на мировом рынке.

Известные способы получения сульфата калия можно разделить на две группы: — способы, основанные на переработке полиминеральных сульфатно-калийных руд галургическими, флотационными или комбинированными методами; — способы, основанные на конверсии хлорида калия с помощью серной кислоты или сульфатных солей натрия, магния, аммония, кальция и др.

Кроме того, сульфат калия может быть получен как побочный продукт при переработке алунитов.

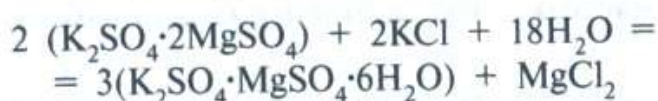
Сульфатно-калийные удобрения получают и при флотационном обогащении лангбейнитовых и каинито-лангбейнитовых руд.

Разработаны технологические схемы получения сульфата калия из полиминеральных калийных руд *Предкарпатья*, полигалитовых руд *Жиланского* и алунитов *Загликского месторождений*. Как правило, применяемые технологические схемы переработки руд сульфатного типа имеют комплексный характер. Входящие в их состав производственные циклы определяются составом исходной руды и заданными объемами производства продуктов и их номенклатурой.

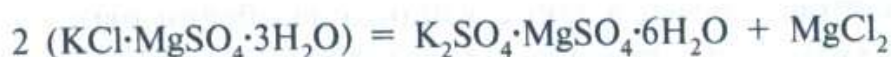
Крупнейшее в мире (запасы свыше 2,5 млрд т) Предкарпатское месторождение калийных руд хлоридно-сульфатного типа является в настоящее время основной сырьевой базой для получения бесхлорных калийных удобрений. Сложность химического и минералогического составов и неоднородность залегания минералов в различных участках месторождения, наличие значительных количеств глинистых примесей вносят серьезные трудности в переработку этого вида сырья и усложняет технологические схемы производства.

Полиминеральные каинито-лангбейнитовые руды Предкарпатья содержат основные калийные минералы — каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ и лангбейнит $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Их переработка заключается в разделении компонентов растворов выщелачивания руды с получением сульфата калия K_2SO_4 или калимагнезии, главной составной частью которой является шенит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. При этом образуется ряд побочных солевых продуктов. Соотношение между выходом сульфата калия и калимагнезии определяется составом исходной руды и заданным объемом производства сульфата натрия и бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Доля калимагнезии в выпуске готовой продукции растет при уменьшении выхода Na_2SO_4 и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

В процессе переработки руды происходит конверсия лангбейнита с образованием шенита (калимагнезии) по уравнению:



При выщелачивании каинита также образуются шенит и хлорид магния:



Если в растворимой части руды кроме каинита содержится и сильвин, то сульфат калия образуется и в результате реакции:



Хлорид магния, накапливающийся в системе, выводят из цикла с маточными щелоками и используют для производства металлического магния, дефолиантов и других продуктов.

Шенит, полученный при растворении руды и конверсии лангбейнита, после обезвоживания можно выпускать в качестве удобрения — калимагнезии (~31% K_2O). Она может быть также переработана в сульфат калия путем обменного разложения и инконгруэнтного растворения в воде по соответствующим реакциям:

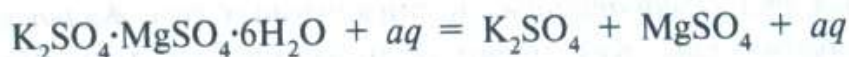
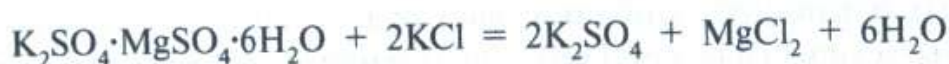


Диаграмма состояния системы Na^+ , K^+ , $Mg^{2+} || SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O позволяет определить соотношение реагентов для попадания точек составов их смесей в область кристаллизации сульфата кальция с целью выделения его в твердую фазу.

Технологическая схема переработки каинито-лангбейнитовых руд Предкарпатья (рис. 72) состоит из следующих основных стадий: I) переработки руды на основные продукты — сульфат калия и калимагнезию; II) флотации и переработки лангбейнитового остатка; III) извлечения калийных солей из шенитового щелока.



Рис. 72. Принципиальная схема комплексной переработки полиминеральных руд

I стадия. Исходная руда измельчается до крупности 5 мм и поступает на растворение при 105–110 °С оборотным щелоком — смесью маточного раствора и промывных вод.

При растворении руды в щелок переходят легкорастворимые калийные минеральные составляющие: сильвин, шенит, каинит и карналлит. Нерастворяющиеся минералы — полигалит, лангбейнит, галит — из последнего растворителя выводятся на планфильтр. Глинистые шламы в основном (80 %) в виде тонкодисперсной взвеси выносятся из растворителей со щелоком.

Насыщенный щелок из растворителя осветляют в отстойнике, сгущенный глинистый шлам отмывают от солей калия и сбрасывают в шламохранилище. Осветленный насыщенный щелок поступает в 9-ступенчатую вакуум-кристаллизационную установку, где охлаждается от 65 до 20 °С. Кристаллизация при 20 °С происходит в шести поверхностных кристаллизаторах, охлаждаемых водой и аммиаком (последний аппарат). При охлаждении щелока происходит кристал-

лизация шенита, отделяемого далее в сгустителе-солеотделителе. Слив из солеотделителя частично возвращается на растворение руды, а частично (большая часть) направляется на регенерацию калийных солей (III стадия производства). Сгущенная шенитовая суспензия фильтруется на барабанных вакуум-фильтрах. Полученный продукт сушат и выпускают как калимагнезию или двухстадийным разложением шенита получают сульфат калия.

В последнем случае шенит разлагают в реакторе водой и разбавленным сульфатным щелоком, при этом получают сульфат калия и концентрированный сульфатный щелок. Кристаллы сульфата калия отделяют от разбавленного сульфатного щелока в сгустителях-солеотделителях, фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах и высушивают в сушилках кипящего слоя. Пенный продукт после двух перечисток сгущают до соотношения Ж:Т = 1,4–1,6, фильтруют и направляют в трехсекционный растворитель, где при температуре 75–90 °С флотационный концентрат растворяется водным раствором сульфата магния (эпсомитовый щелок).

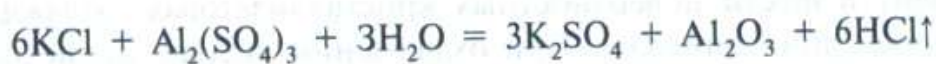
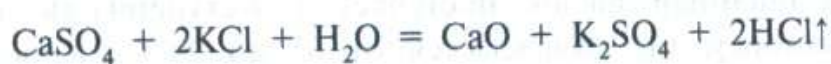
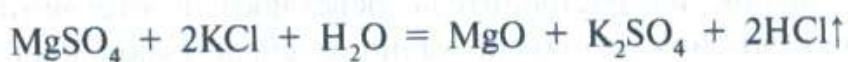
Нерастворенный полигалитовый остаток после сгущения и фильтрования высушивают и выпускают в виде готового продукта — калийно-магниевое удобрение, содержащего 10–13 % K₂O. Пенный лангбейнитовый щелок после отделения в осветлителе глинистых шламов поступает в I стадию производства на кристаллизацию шенита (в сульфатный цикл).

III стадия. Чтобы регенерировать калийные соли и извлечь хлорид магния, накапливающийся в маточном растворе, все избыточные маточные растворы подвергают четырехстадийному выпариванию и последовательно выделяют поваренную соль и калийно-магниевые соли.

Конверсионные способы получения сульфата калия

Конверсионные способы основаны на обменных реакциях между хлоридом калия и сульфатными солями или серной кислотой. По условиям проведения конверсионные способы можно разделить на термические («сухие») и жидкофазные, протекающие в водных растворах. К термическим относятся способы конверсии с сульфатными солями при участии водяного пара (гидротермические) и углерода (восстановительные), к жидкофазным — конверсия растворами сульфатных солей и серной кислотой.

Термическая конверсия протекает при нагревании солевых смесей до 800–900 °С в присутствии кислорода воздуха и особенно водяного пара, который ускоряет конверсию солей. При нагревании каинита или смеси хлорида калия с сульфатом магния, либо сульфатом кальция или алунита протекают следующие реакции:



Для связывания выделяющихся активных оксидов металлов и ускорения реакции в исходную смесь добавляют трепел (SiO_2). Из полученных спеков сульфат калия выщелачивается водой, а из полученных растворов после их упаривания и кристаллизации получают производственный K_2SO_4 .

Гидротермический метод получения сульфата калия энергозатратен и может оказаться экономичным только при условии использования на месте производства получаемой соляной кислоты; количество ее, образующееся на 1 т K_2O , составляет 6,8 т (27 % HCl).

Жидкофазная конверсия осуществляется при взаимодействии сульфатов Mg , Ca , Na и др. с хлоридом калия по обратимым реакциям типа



Графический анализ процесса конверсии между KCl и эпсомитом ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) проводится по диаграмме системы K^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , (H_2O) , изотерма (25°C) которой представлена на рис. 73.

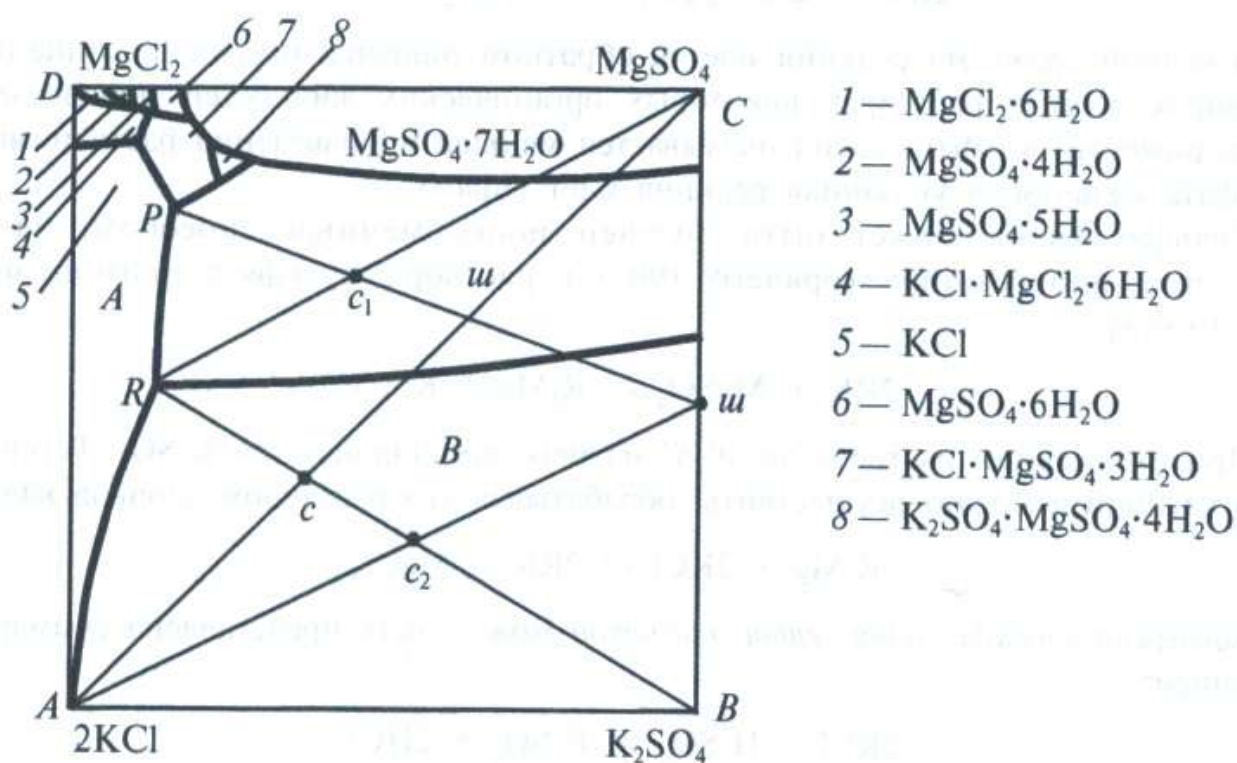


Рис. 73. Анализ процесса получения сульфата калия из хлорида калия и эпсомита на диаграмме системы K^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , (H_2O)

Процесс начинается смешением KCl и MgSO_4 по линии AC с получением системы состава т. c в поле кристаллизации K_2SO_4 , где обеспечивается максимальный выход кристаллов соли — ее масса пропорциональна отрезку cR на луче кристаллизации RB . Далее маточный раствор R после отделения кристаллов возвращают в цикл, и процесс ведут в две стадии с кристаллизацией на первом этапе шенита после смешения R и новой порции C . Для получения максимального выхода шенита точка c_1 состава исходной смеси должна лежать на луче кристаллизации $шP$, идущем из полюса шенита $ш$ в точку P , положе-

ние которой соответствует составу маточного раствора, насыщенного шенитом, сильвином и каинитом. Раствор *P* — шенитовый щелок — выводят из цикла, а шенит обрабатывают хлоридом калия в водной среде с образованием сульфата калия и маточного раствора *R*, насыщенного хлоридом калия, сульфатом калия и шенитом. Для максимального выхода сульфата калия в этом случае комплекс должен находиться на линии смешения *A-ш* в точке c_2 . Раствор *R* полностью используют в первой стадии конверсии, и процесс, таким образом, замыкается.

Подобным образом организуется процесс с использованием вместо эпсомита, например, дешевого мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, добываемого из природных вод (рапа озера Кучук, Карабогазгола и др.).

С помощью органического экстрагента (например, концентрированного водного раствора моноэтаноламина) можно конвертировать смесь твердых хлорида калия и гипса в твердый сульфат калия:



В водной среде эта реакция идет в обратном направлении, но в концентрированных водных растворах некоторых органических жидкостей произведение растворимости сульфата калия оказывается меньше произведения растворимости сульфата кальция, и указанная реакция идет вправо.

Сульфат калия может быть получен ионообменным способом, например, при пропускании горячего (90°C) раствора сульфата магния через К-катионит:



При охлаждении раствора до 10°C из него кристаллизуется K_2SO_4 . Регенерацию катионита можно осуществить, обрабатывая его раствором хлорида калия:



Конверсия хлорида калия серной кислотой может быть представлена суммарной реакцией:



Предложена двухстадийная схема производства сульфата калия с применением печей вращающегося типа. На первой стадии серная кислота образует с частью продукционного сульфата калия трикалийгидросульфат — сухую и рассыпчатую соль, что предотвращает замазывание внутренней поверхности печей. На второй стадии соль смешивают со стехиометрическим количеством хлорида калия и прокаливают. В результате прокалики получают готовый продукт — сульфат калия, часть его отправляют на склад, а другую возвращают на первую стадию производства. Готовый продукт содержит 47–52 % K_2O .

Процесс может проходить и в жидкой фазе при $100\text{--}110^\circ\text{C}$ в одну стадию с кристаллизацией сульфата калия из продукционного раствора и возвратом маточного раствора в реактор конверсии. Помимо проблемы утилизации HCl в жидкофазном процессе остро встают вопросы коррозии аппаратуры.

Конверсионные методы получения сульфата калия могут являться перспективными, особенно при использовании дешевого и доступного сульфатного сырья некондиционных сульфатных отходов других производств и рациональном решении проблемных технологических и экологических вопросов.

3.1.3. Фосфорные удобрения

Фосфор впервые был получен в свободном состоянии в Германии более трехсот лет назад в виде светящегося в темноте вещества, как установили позже — белого фосфора. В первой половине XIX века было установлено, что соединения фосфора необходимы для нормального развития растений, и был получен усвояемый растениями фосфат кальция, названный суперфосфатом. Академик А. Е. Ферсман называл фосфор «элементом жизни и мысли», и это связано с тем, что фосфор, как и азот, обнаружен буквально во всех органах зеленых растений: в стеблях, корнях, листьях, но больше всего его в плодах и семенах. Растения накапливают фосфор, снабжают им животных и, в конечном счете, человека. В организме животных он сосредоточен главным образом в скелете, мышцах и нервной ткани. Тело человека содержит в среднем около 1,5 кг фосфора. Из этого количества 1,4 кг приходится на кости (фосфат кальция), около 130 г на мышцы и 12 г — на нервы и мозг в виде фосфорорганических веществ.

На долю фосфора приходится около 0,08 % массы земной коры. По распространенности он занимает 13-е место среди всех элементов. Фосфор — один из 20 элементов, наиболее распространенных в солнечной и других близкорасположенных звездных системах. В природе он находится исключительно в связанном виде. Чаще всего это малорастворимые соли ортофосфорной кислоты; катионом в большинстве случаев служит ион кальция.

Фосфор часто называют многоликим элементом. Имея в разных условиях степень окисления от -3 до $+5$, он ведет себя по-разному, проявляя то окислительные, то восстановительные свойства. Основные модификации элементного фосфора: белый, красный и черный.

Самая известная аллотропическая модификация фосфора — белый фосфор; каждая его молекула состоит из четырех атомов, построенных в форме тетраэдра. Он ядовит, почти не растворяется в воде, легко окисляется даже на воздухе, поэтому хранят его под водой.

При нагревании без доступа воздуха выше $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ белый фосфор превращается в красный. Это уже полимер, но не очень упорядоченной структуры. Реакционная способность его значительно меньше, он не светится в темноте, не ядовит, имеет большую, чем белый фосфор, плотность. В условиях больших давлений (~ 120 МПа при температуре выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуются еще более высокомолекулярные модификации фосфора — фиолетовый, коричневый и черный, но, в отличие от белого и красного фосфора, они практического применения не имеют. Главные потребители элементного фосфора — производство спичек, металлургия, химические производства, синтез фосфорорганических препаратов, используемых как лекарства и средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

В жидком и парообразном состоянии до 800 °С молекулы белого фосфора четырехатомны (P₄), выше этой температуры происходит их распад на двухатомные (P₂), а выше 2000 °С — на атомы. При нормальных условиях наиболее стабильны полимерные молекулы, образованные из связанных между собой тетраэдров P₄.

При окислении (сжигании) фосфора образуется *пентаоксид фосфора* (*фосфорный ангидрид*) P₂O₅. В парах он полимеризован, молекулы имеют формулу P₄O₁₀. Реакция окисления фосфора многоступенчатая, поэтому, помимо P₄O₁₀, в продуктах окисления в небольших количествах могут присутствовать промежуточные соединения: тетраоксид P₄O₈ или (PO₂), триоксид P₄O₆ (P₂O₃), а также субоксиды P₄O₄(PO), P₄O₂(P₂O), P₄O. В обычных условиях пентаоксид фосфора — белое кристаллическое вещество; он чрезвычайно гигроскопичен и поэтому является одним из наиболее интенсивных осушителей газов. Низшим оксидам фосфора отвечают следующие кислоты: *фосфорноватистая* (*фосфиновая*) H₃PO₂, *фосфористая* (*фосфоновая*) H₃PO₃, *фосфорноватая* H₄P₂O₆. При гидратации пентаоксида фосфора образуются последовательно *метафосфорная* кислота HPO₃, *ортофосфорная* — H₃PO₄ (72,4 % P₂O₅) и далее *конденсированные* фосфорные кислоты. При концентрации выше 62,5 % ортофосфорная кислота образует кристаллогидрат H₃PO₄·0,5H₂O. Наибольшее значение в технике имеет ортофосфорная кислота, которую обычно называют *фосфорной*. В чистом виде — это бесцветные гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 42,35 °С, превращаясь в сиропообразную жидкость, которая легко переохлаждается и приобретает стеклообразное состояние. Фосфорную кислоту производят в виде водных растворов разных концентраций.

Ортофосфорная кислота в водных растворах диссоциирует в три степени:



Трехосновная H₃PO₄ в разбавленных растворах диссоциирована слабо, особенно по 2-й и 3-й ступеням. Константы ее диссоциации при 25 °С по ступеням: K₁ = 7·10⁻³, K₂ = 8·10⁻⁸, K₃ = 4,8·10⁻¹³. В соответствии со своей основностью ортофосфорная кислота образует три ряда солей: *монометаллфосфаты* (с анионом H₂PO₄⁻), *диметаллфосфаты* (с анионом HPO₄²⁻) и *триметаллфосфаты* (с анионом PO₄³⁻). Такие соли в равной мере можно называть соответственно: гидро-, дигидро- и ортофосфаты металлов. Наибольшей растворимостью в воде обладают одно-, а наименьшей — трехзамещенные соли.

В концентрированных растворах фосфорной кислоты кислотность сильно возрастает вследствие диссоциации образующегося димера: H₆P₂O₈ ⇌ H⁺ + H₅P₂O₈⁻. Так, pH растворов с концентрацией 30 и 55 % P₂O₅ при 25 °С составляет соответственно -0,25 и -1,1. Давление пара над фосфорной кислотой (в кПа) резко снижается с ростом ее концентрации: при 25 °С и концентрациях P₂O₅ (%масс.) 21,8, 45,7 и 71,7 оно равно в кПа 2,86, 1,53 и 0,003.

Над растворами фосфорной кислоты в газовой фазе находится только водяной пар, газообразный димер P₄O₁₀ заметно появляется только выше 200 °С. Фосфорная кислота сильно гигроскопична, особенно в концентрированном виде. Ее наличие в свободном виде в фосфорных удобрениях повышает их гигроскопичность и склонность к слеживанию.

При возрастании в системе $P_2O_5-H_2O$ доли P_2O_5 образуются *конденсированные полимерные фосфорные кислоты* в виде полианионных агрегатов со связями связей $P-O-P$ между тетраэдрами PO_4^{3-} . Эти кислоты подразделяются на *полифосфорные* с общей формулой $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, имеющие линейное строение, и на *циклические метафосфорные* с общей формулой $(HPO_3)_n$. К полифосфорным кислотам относятся *пирофосфорная (дифосфорная) $H_4P_2O_7$* , *триполифосфорная $H_5P_3O_{10}$* и другие, содержащие до 12 атомов фосфора в цепи. К метафосфорным кислотам относятся *триметафосфорная $H_3P_3O_9$* , *тетраметафосфорная $H_4P_4O_{12}$* и др. В метафосфорных кислотах отношение $H_2O:P_2O_5 = 1$, они содержат 88,7 % P_2O_5 . При термической дегидратации ортофосфорной кислоты или при ее взаимодействии с P_2O_5 образуется смесь конденсированных кислот, называемая обычно *полифосфорной кислотой*. Она содержит орто-, пиро-, триполи-, тетраполи-, тетраметафосфорную и другие кислоты, соотношение между которыми зависит от общей концентрации P_2O_5 .

В зависимости от содержания P_2O_5 полифосфорную кислоту практически называют *суперфосфорной* (72,4–76 % P_2O_5), а также иногда *астрофосфорной* (79–89 % P_2O_5) и *ультрафосфорной* (83–98 % P_2O_5).

Полифосфорные кислоты сильно гигроскопичны, имеют различную консистенцию — от вязких сиропообразных жидкостей до стекол, разбивающихся при ударе или растрескивающихся при контакте с водой. Для перекачки насосами по трубам полифосфорную кислоту нагревают до 80–90 °С. Конденсированные кислоты менее активно действуют на металлы и сплавы, чем растворы ортофосфорной кислоты, которую хранят в футерованных диабазовой плиткой или гуммированных емкостях; для хранения и транспортировки полифосфорной кислоты можно использовать резервуары и цистерны из нержавеющей стали. Основным достоинством суперфосфорной кислоты являются высокое содержание P_2O_5 и способность к образованию растворимых комплексных соединений. Поэтому на ее основе можно получать высококонцентрированные жидкие и твердые удобрения, а также кормовые средства. Полифосфорные кислоты образуют соответствующие *полимерные или конденсированные фосфаты*, повторяющие структуры кислот.

Производимые промышленностью фосфорсодержащие продукты имеют весьма широкий спектр — от элементного фосфора до разнообразных фосфатных солей, главным образом, минеральных фосфорсодержащих удобрений. Практически все добываемые фосфорные руды перерабатывают в минеральные удобрения.

Желтый фосфор технического качества производится термическим восстановлением из природных фосфатов и содержит 99,9 % основного вещества и 0,1 % нерастворимого остатка. Его используют преимущественно для получения *термической фосфорной кислоты — ТФК*. Около 5 % производимого желтого фосфора перерабатывают в сульфиды и хлориды, необходимые для органического синтеза; в нитриды, фосфины, гидриды и в красный фосфор, потребляемый спичечной промышленностью.

Фосфорную кислоту, основное количество которой производят путем кислотной переработки природных фосфатов (*экстракционная фосфорная кислота — ЭФК*), расходуют на получение фосфорнокислых солей, являющихся удобрениями —

фосфатов кальция, аммония, калия, а также солевых продуктов, потребляемых пищевой, животноводческой, керамической, стекольной, текстильной и другими отраслями промышленности. Фосфатные соли натрия — ди- и тринатрийфосфаты, мета- и полифосфаты — применяют для синтеза моющих средств, умягчения воды, борьбы с накипеобразованием, в пищевой промышленности. Фосфаты цинка, смесь фосфатов марганца и железа (мажеф) используют для защиты стальных изделий от коррозии (фосфатирование).

Основные однокомпонентные фосфорные удобрения — *простой и двойной суперфосфаты*; их главной составной частью является *одноводный монокальцийфосфат*, а также *дикальцийфосфат* — формы, в разной степени растворимые в почвенных растворах, следовательно, доступные для усвоения растениями.

В качестве удобрений, наряду с водорастворимыми, применяют и водонерастворимые фосфаты — *фосфоритную муку* (размолотые природные руды), *фосфатные металлургические шлаки*, *плавленные магнезиальные фосфаты*, *термофосфаты* и *обесфторенные фосфаты*.

В меньших масштабах, чем удобрения, выпускают *кормовые фосфаты кальция* — монокальцийфосфат, дикальцийфосфат (*преципитат*), трикальцийфосфат, используемые в качестве минеральной добавки в корма сельскохозяйственных животных. Кормовые продукты не должны содержать свыше установленных норм вредные примеси — соединения фтора, мышьяка, тяжелых металлов.

3.1.3.1. Фосфатное сырье: виды, методы подготовки и переработки

Сырьем для производства соединений фосфора являются природные фосфатные руды — *апатитовые* (вулканического, магматического происхождения) и *фосфориты* (осадочного происхождения). Запасы фосфатных руд в мире представлены преимущественно фосфоритами, доля апатитовых руд не превышает 5 % выявленных резервов. Фосфор входит в состав 187 различных природных минералов, но лишь незначительная их часть образует месторождения достаточной мощности, пригодные для промышленной разработки в удобрения.

Мировая промышленность по производству фосфатного сырья, используемого главным образом для получения фосфорсодержащих удобрений, является одной из важнейших технически оснащенных на современном уровне отраслей тяжелой индустрии. Доля производства фосфатного сырья в горнорудной промышленности сопоставима с другими отраслями производства твердых полезных ископаемых, таких как черная и цветная металлургия, угольная и стройматериалов.

Выявленные мировые запасы фосфатных руд учтены по 76 странам и оцениваются в 70 587 млн т P_2O_5 , в том числе 65 328 млн т фосфоритовых и 5 259 млн т апатитовых руд. В десяти странах (США, Марокко, Китай, Россия, Мексика, Казахстан, Перу, ЮАР, Западная Сахара и Тунис) сконцентрировано 61 015 млн т P_2O_5 , что составляет 87 % общемировых запасов. Наиболее крупные ресурсы сосредоточены, млрд т P_2O_5 : в США — 16,8; Марокко — 16,3; Китае — 9,5; России — 4,8; Мексике и Казахстане — по 4,3. Первые четыре страны являются и наиболее крупными производителями фосфатного сырья (более 10 млн т/год),

на долю которых приходится 67,7 % всего мирового производства. Значительные залежи фосфатных пород выявлены на дне морей и океанов, главным образом на шельфах. Они оценены в 7,3 млрд т P_2O_5 .

Мировые мощности фосфатной промышленности составляют 168–195 млн т фосфатного сырья, что эквивалентно 53–61 млн т P_2O_5 . Предполагается, что к 2050 г. ежегодное производство и потребление фосфатного сырья составят около 70 млн т P_2O_5 (220 млн т фоссырья). Исходя из этого прогноза, можно считать, что достоверных разведанных запасов фосфатных руд будет достаточно для удовлетворения прогрессивно увеличивающегося их потребления в течение 100–150 лет. Общие известные запасы фосфатных руд обеспечат расширяющееся производство минеральных удобрений и других фосфорсодержащих химических продуктов на 300–400 лет.

Наиболее высококачественное и экологически чистое фосфатное сырье поступает на мировой рынок из России — кольский апатитовый концентрат. В последние годы из производимых в ОАО «Апатит» и ОАО «Ковдорский ГОК» около 14 млн т апатитового концентрата экспортируется. Внутророссийский объем переработки апатитового концентрата составляет 7–8 млн т, причем свыше 80 % произведенных из него фосфорных удобрений поступает на экспорт, по объему которого Россия на настоящее время занимает четвертое место после Марокко, Китая и Иордании.

Интенсивная эксплуатация месторождений фосфатного сырья естественно приводит к их истощению. Так, за столетний период эксплуатации Центрально-Флоридские месторождения в США оказались практически выработанными. В Марокко уже полностью исчерпаны запасы наиболее богатых и технологически благоприятных светлых фосфатных песков, и в настоящее время осваиваются черные фосфориты с высоким содержанием органических веществ. Значительно истощены месторождения Хибин в России. Около 80 % балансовых запасов апатитов этого месторождения доступны лишь для подземной разработки, тогда как свыше 60 % руды добывается открытым способом, а запасы в карьерах вскоре будут отработаны, что вынуждает предприятия по производству удобрений искать альтернативные источники фосфатного сырья.

Особую остроту проблеме развития производства фосфорных удобрений придает устойчивое снижение качества добываемого фосфатного сырья, т. е. снижение в нем содержания P_2O_5 и возрастание доли нежелательных примесей. По данным Мирового фосфатного института соотношение высококачественных (ВК) и низкокачественных (НК) сортов сырьевой фосфатной продукции снизилось с 1:8 до 1:20.

При неуклонном истощении запасов высококачественных руд наблюдается тенденция вовлечения в промышленную переработку во всевозрастающих масштабах более бедных фосфоритовых (15–20 % P_2O_5) и очень бедных апатитовых (4–8 % P_2O_5) руд. В связи с этим решающим технико-экономическим фактором становится успешное осуществление процессов обогащения бедных фосфатных, особенно фосфатно-карбонатных руд, запасы которых составляют две трети мировых запасов. В табл. 4 представлена характеристика основных месторождений фосфатных руд России и соседних стран.

**Характеристика основных месторождений
фосфатных руд**

Месторождение	Тип фосфатных руд	Запасы, млн т P_2O_5 , балансовые/общие	Содержание P_2O_5 в руде, %
Хибинское	Апатито-нефелиновые	402/780	16–18
Ковдорское, Вос- точно-Саяское, Ошурковское	Апатито-магнетитовые, -форстеритовые, -кальцитовые и др.	120/184	1–14
Вятско-Камское	Желваковые фосфориты	302/325	10–17
Егорьевское	»	38/65	11–14
Полпинское	»	11/14	6–8
Кингисеппское	Ракушечные фосфориты	10/20	6–7
Тоолсе (Эстония)	»	29/50	9–11
Каратауское (Казахстан)	Пластовые микрозенистые фосфориты	380/740	16–30
Актюбинское (Казахстан)	Желваковые фосфориты	103/500	5–14

Снижение содержания фосфора в добываемых рудах, рост объемов отходов и стоимости их захоронения, необходимость разработки месторождений, расположенных в труднодоступных, инфраструктурно неразвитых регионах и залегающих на значительных глубинах, неизбежно приведут к росту издержек производства и цены фосфатного сырья. Поэтому другой важной технической и экономической задачей является разработка и промышленная реализация технологических процессов производства фосфорсодержащих удобрений из низкосортного фосфатного сырья.

Таким образом, добывать фосфатное сырье и его перерабатывать становится все сложнее и дороже. По оценкам *US Geological Survey* мировые запасы фосфорсодержащих руд, затраты на добычу которых не превышают 36 дол./т, составляют примерно 12 млрд т и при сохранении текущего годового объема добычи будут исчерпаны через 85 лет. А мировые запасы фосфорсодержащих руд, затраты на добычу которых не превышают 90 дол./т, составляют примерно 37 млрд т и при сохранении текущего годового объема добычи будут исчерпаны через 260 лет.

На предприятиях России в настоящее время преимущественно перерабатывается отечественное фосфатное сырье — апатитовые концентраты магматического происхождения Хибинского и Ковдорского месторождений с содержанием P_2O_5 около 39 и 37 % соответственно. На ряде предприятий используются также фосфориты Каратау (Казахстан) с содержанием P_2O_5 25–30 % и другое импортное фосфатное сырье — сирийские и тоголезские фосфориты осадочного про-

исхождения с содержанием P_2O_5 30–36 % и апатит (ЮАР) с содержанием P_2O_5 около 36 %.

Характеристика основных видов фосфатного сырья

Основным полезным соединением *апатитовых* руд является кальциевая соль ортофосфорной кислоты — *трикальцийфосфат* $Ca_3(PO_4)_2$, входящий в состав минералов апатитовой группы с общей формулой $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$, где X может быть F, Cl или OH^- .

Наиболее распространен в природе *фторапатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ или $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (сокращенно $Ca_5(PO_4)_3F$), меньше — *гидроксидапатит*, и еще реже *хлорапатит*, в которых ион F^- замещен соответственно на ионы OH^- и Cl^- . Часть кальция в кристаллической решетке апатита обычно в небольшой степени изоморфно замещена на Sr, Ba, Mg, Mn, Fe, а также трехвалентные редкоземельные элементы (РЗЭ) в сочетании со щелочными металлами по схеме $2Ca^{2+} \rightleftharpoons (Ce^{3+} + Na^+)$. Поэтому в природном фторапатите содержание P_2O_5 несколько ниже теоретического. Если в химически чистом фторапатите содержится 42,22 % P_2O_5 , 55,59 % CaO и 3,77 % F, то природный минерал содержит в среднем 40,7 % P_2O_5 и 2,8–3,4 % F.

Кроме фторапатита в состав апатитовых руд входят и другие минералы, в том числе нефосфатные. Из них преобладает глинистый минерал *нефелин* $3Na_2O \cdot K_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$. В значительно меньших количествах в них присутствуют *эгирин* Na_2 , $Fe(SiO_3)_2$, *титаномагнетит* $Fe_3O_4 \cdot FeTiO_3 \cdot TiO_2$, *ильменит* $FeTiO_3$, *сфен* $CaTiSiO_5$, *полевые шпаты*, *слюда* и др. Все они, как и апатит, являются минералами магматического происхождения, имеют по происхождению крупнокристаллическую структуру, отличаются достаточно хорошей индивидуализацией зерен, прочностью, отсутствием полидисперсности и микропористости.

Крупнейшее в мире месторождение апатита в виде апатитонефелиновых руд находится в России, в Хибинской горной формации на Кольском полуострове. На базе этого месторождения построен горнохимический комбинат, ныне это АО «Апатит». Добыча руды здесь ведется открытым и подземным способами. Рудные тела имеют линзообразную или пластообразную форму, их мощность (толщина слоя) достигает 200 м. Химический состав эксплуатируемых руд, %: P_2O_5 16,5–18,5; Al_2O_3 12–14; SiO_2 23–23,5; CaO 25–26; ($Fe_2O_3 + FeO$) 5–5,5; TiO_2 1,5–1,8; (Na, K) $_2O$ до 8,5; SrO 1,2; F 1,1–1,2, РЗЭ 0,9. Размер зерен апатита в руде — от 0,1 до 12 мм (игольчатых до 20 мм в длину и более). Физико-химические и флотационные свойства компонентов руды существенно различаются, что позволяет при флотационном обогащении получать высококачественный концентрат с высокой степенью извлечения целевого продукта (92–93 %). Содержание P_2O_5 в уникальном по мировым оценкам концентрате до недавнего времени составляло 39,4 %. В последние годы в связи с ухудшением качества исходных руд оно понизилось до 39,2 и даже 39,0 %.

Запасы Хибинского месторождения составляли около 30 % балансовых запасов страны (в пересчете на P_2O_5), остальное приходилось на фосфоритовое

сырье, в том числе Казахстана, Эстонии и некоторых других ныне независимых стран бывшего СССР. Однако удельный вес хибинского апатитового концентрата в общем объеме поставок фосфатного сырья в стране будет снижаться из-за неизбежной истощаемости месторождения и за счет вовлечения в химическую переработку сырья других месторождений.

Промышленное значение имеет также *Ковдорское месторождение* апатит-магнетитовых руд (Мурманская область). Здесь работает Ковдорский горно-обогадительный комплекс. После извлечения из руд магнитной сепарацией железного концентрата остаются «хвосты», содержащие 11,5–12 % P_2O_5 , из которых дальнейшим флотационным обогащением получают апатитовый концентрат. Весьма разнородный состав примесных минералов, трудности отделения магниевых соединений, главным образом силиката магния — форстерита (Mg_2SiO_4), приводят к тому, что апатитовый концентрат Ковдорского месторождения имеет нестабильный состав (34–36 % P_2O_5 и до 5 % MgO). Это затрудняет получение из него экстракционной фосфорной кислоты и удобрений, поэтому предпочитают перерабатывать его термическим способом на кормовой трикальцийфосфат (обесфторенный фосфат).

В России залежи апатитовых руд имеются также в Иркутской (Белозиминское месторождение), Кемеровской (Белкинское) и других областях, в Бурятии (Ошурковское), республике Саха (Селиградское). Новый массив апатитоносных пород на юге Якутии открыт в бассейне реки Хани-зоне Байкало-Амурской магистрали. *Ошурковское месторождение*, которое простирается от Байкала до Тихого океана и насчитывает огромные запасы фосфатного сырья (более 1 млрд т), является одним из перспективных источников снабжения промышленности фосфатным сырьем, в том числе важных для экономики восточных районов страны. Ошурковские руды, хотя и содержат всего около 4,5 % P_2O_5 , хорошо обогащаются с получением концентрата, содержащего 35 % P_2O_5 , который по данным исследований может быть переработан на экстракционную фосфорную кислоту и фосфорсодержащие удобрения.

За рубежом апатитовые месторождения имеются в ЮАР, Вьетнаме и некоторых других странах.

Месторождения *фосфоритов* обязаны своим происхождением многовековым отложениям из морской фауны фосфатов кальция и тектоническим изменениям земной поверхности с оттоком морской воды от мест залегания. Для фосфоритов характерно наличие карбонатзамещенных апатитовых разновидностей: карбонат-apatит $Ca_{10}P_5CO_{23}(OH)_3$, франколит (штаффелит) $Ca_{10}P_{5,2}C_{0,8}O_{23,2}F_{1,8}OH$, курскит $Ca_{10}P_{4,8}C_{1,2}O_{22,8}F_2(OH)_{1,2}$, а также фторкарбонат-apatит $Ca_{10}P_5CO_{23}(F,OH)_3$. Помимо фосфатных минералов они содержат зерна кварца SiO_2 , кальцит $CaCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, глауконит — силикат типа $(Me_2O + MeO) \cdot Me_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ (где Me_2O — K_2O , Na_2O ; MeO — MgO , CaO , FeO ; Me_2O_3 — Fe_2O_3 , Al_2O_3), лимонит $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$, индивидуальные силикаты, а также органические включения и пр. Фосфат кальция входит в фосфориты обычно в форме очень мелких зерен фторапатита или фторкарбонатапатита, находящихся зачастую в тесном взаимном прорастании с карбонатными, силикатными и глинистыми примесными минералами, поэтому

обогащение фосфоритов затруднено и значительно менее эффективно по сравнению с апатитовыми рудами.

Фосфориты залегают в земной коре в виде сплошных пластов (пластовые месторождения) и в виде отдельных камней-желваков (желваковые месторождения) серого, бурого и почти черного цветов, встречающихся россыпью или сцементированных глиной, известняком, силикатными минералами и т. п. Встречаются также залежи ракушечных фосфоритов, называемых оболочками (оболочка — морское животное, раковина которого содержит 35–36 % P_2O_5). Пластовые фосфориты содержат 18–36 % P_2O_5 и 2–3 % R_2O_3 (сумма Fe_2O_3 и Al_2O_3), желваковые фосфориты отличаются худшим качеством — 12–29 % P_2O_5 и 5–15 % R_2O_3 . Для повышения качества руд производят их обогащение по фосфору.

На постсоветском пространстве более 50 % в фосфатных ресурсах составляют фосфориты. Насчитывается более двухсот месторождений фосфоритов с общими выявленными запасами свыше 16 млрд т. В настоящее время основные эксплуатируемые месторождения фосфоритов находятся в Казахстане: пластовое Каратауское (самое крупное в мире включает 45 месторождений, но основные запасы сосредоточены на пяти из них — Чулактау, Джанатас, Аксай, Кокдзон и Коксу), желваковые Чилисайское и Актюбинское; в Прибалтийском бассейне в основном месторождения ракушечных фосфоритов Эстонии (Маарду, Тоолсе и др.); в Узбекистане (Кызылкумские и др.).

В России наиболее важными являются месторождения желваковых фосфоритов Русской платформы (Егорьевское в Московской области, Вятско-Камское, Полпинское в Брянской области и др.) и ракушечных (Кингисеппское в Ленинградской области). Из них только последние после обогащения могут подвергаться химической переработке в процессе получения двойного суперфосфата. Остальные из перечисленных из-за сложности удаления вредных примесей — соединений железа и алюминия — на стадии обогащения используются пока лишь для производства удобрильной фосфоритной муки.

Наиболее значительные фосфоритные месторождения за рубежом находятся, как уже указывалось, в США и на севере Африки, в поясе Атласских гор. В основном там добывают в той или иной мере карбонизированные достаточно богатые (25–35 % P_2O_5) фосфориты, подвергающиеся перед переработкой лишь декарбонизации аэро- или гидросепарацией (вентилированием или промывкой). Флоридский, марокканский и алжирский фосфориты содержат также до 0,018 % U_3O_8 , пригодного для извлечения в урановый концентрат.

Говоря о фосфатном сырье, нельзя не упомянуть о гуано — продукте отходов жизнедеятельности, образующемся в пещерах обитания летучих животных и птиц в Перу, на тихоокеанских островах Науру и Кристимас. Скопления этих отходов за длительный период естественного компостирования образовали многометровые слои фосфорсодержащих образований с содержанием до 38 % P_2O_5 . Гуано вывозилось в основном в страны тихоокеанского региона — Японию, Австралию, США и др., однако сегодня серьезного перспективного промышленного значения не имеет.

Характеристика основного фосфатного сырья и составы перерабатываемых концентратов приведены в табл. 5.

Составы природных фосфатных руд и концентратов обогащения, масс.%

Вид сырья, месторождение	Запасы, млн т	Среднее содержание, %							
		P ₂ O ₅		CaO	MgO	R ₂ O ₃	CO ₂	F	Нерастворимый остаток
		в руде	в концентрате						
Апатиты									
Хибинский	780	14,0–19,0	39,2	54,5	до 0,2	до 2,0	—	3,0	до 1,5
Ошурковский	200	3,0–5,0	35,0	51,0	0,7	2,5	3,0	1,2	2,5
Ковдорский	200	7,0	36,0	52,0	до 5,0	до 2,5	до 3,5	до 1,0	до 2,7
Фосфориты									
Вятско-Камский	325	10,0–18,0	28,0	44,5	—	до 4,5	6,2	до 3,2	до 6,5
Егорьевский	65	7,0–15,0	28,5	43,2	—	5,5	5,0	2,9	5,0
Кингисеппский	20	6,0–7,5	27,5	41,2	до 3,5	1,3	6,5	2,5	до 12,0
Полпинский	14	6,0–8,0	—	—	—	—	—	—	—
Прочие месторождения	1100	—	—	—	—	—	—	—	—
Зарубежные месторождения									
Америка	15 000	30,0–36,0	—	48–53	до 0,6	до 2,5	до 2,5	4,0	до 6,0
Марокко	16 000	32,0–35,0	—	51–53	до 0,5	до 1,0	до 4,5	3,8	до 6,0
Казахстан*	1200	—	24,9	39,2	до 2,0	до 2,0	5,2	2,7	до 19,0

* В рудах Каратауского и Актюбинского месторождений содержание P₂O₅ находится в пределах 6,0–28,0 %

Таким образом, фосфатное сырье на территории России и граничащих с ней стран при значительном разнообразии состава и запасов распределено очень неравномерно. Наиболее благоприятно распределено сырье, пригодное для производства фосфоритной муки (желваковые и ракушечные фосфориты). Потребляющие ее центральные районы, где распространены кислые подзолистые почвы, с избытком обеспечены фосфатным сырьем и могут снабжать им другие районы.

Многочисленные месторождения в европейской части представлены относительно низкокачественными фосфоритами. Поэтому хибинский и ковдорский апатитовые концентраты перевозят на большинство заводов по производству фосфорной кислоты, и фосфорсодержащих удобрений, а также обесфторенных кормовых фосфатов, что требует, однако, значительных транспортных расходов. Казахстан и страны Средней Азии вполне обеспечиваются местным сырьем — фосфоритами Каратау и Центральных Кызылкумов (Узбекистан).

Увеличение ресурсов фосфатного сырья обеспечивается по двум направлениям. Первое — расширение, доразведка флангов эксплуатируемых месторождений, более глубоких горизонтов и вовлечение в переработку более бедных руд, чем используемые в настоящее время. Второе — поиск, разведка и освоение новых месторождений, в первую очередь в районах Сибири и Дальнего Востока. Для достаточного обеспечения фосфатным сырьем в перспективе потребуется последовательное вовлечение в эксплуатацию практически всех известных в настоящее время месторождений, в том числе и тех, на которых только начинают разрабатывать поисково-разведочные работы.

3.1.3.2. Методы переработки фосфатного сырья в фосфорные удобрения, требования к сырью

Переработка фосфатного сырья на удобрительные продукты имеет в своей основе перевод нерастворимой апатитовой формы фосфора в соединения, растворимые в воде и слабокислых почвенных растворах. Выбор метода переработки природных фосфатов зависит от химического и минералогического состава сырья. Современные методы переработки могут быть разделены на три группы:

- механические: измельчение фосфоритов с получением фосфоритной муки, которую используют в качестве удобрений. К этой группе относится и измельчительная механоактивация, воздействующая на кристаллическую решетку фосфатного минерала, снижая энергию активации его растворения;
- химические: разложение природных фосфатов минеральными кислотами, чаще всего серной, фосфорной и азотной или их смесями, редко — соляной. Этими методами получают простой и двойной суперфосфаты, фосфорную кислоту и на ее основе фосфорные и сложные удобрения;
- термические: трансформация фосфатов при высоких температурах (1200–1800 °С) с получением различных продуктов. Электротермической возгонкой получают элементный фосфор, перерабатываемый затем в фосфорную кислоту и различные соли; обработкой фосфатов при высокой температуре водяным паром, фосфорной кислотой и другими реагентами — обесфторенный фосфат, плавные магниевые и термощелочные фосфаты, сюда следует отнести и металлургические шлаки.

В основе выбора метода должно быть знание особенностей поведения компонентов данного вида фосфатного сырья в условиях переработки. В зависимости от применяемого метода и требований к составу и качеству продуктов сформулированы *технические требования* к фосфатному сырью. Эти требования находятся в соответствующих ГОСТ (государственных стандартах) и ТУ (технических усло-

виях) и обуславливаются технологической возможностью и экономической целесообразностью переработки его в фосфорсодержащие удобрения тем или иным способом и относятся, главным образом, к химическому составу сырья, а также к его гранулометрической характеристике.

Содержание P_2O_5 . Для фосфоритов, применяемых в производстве фосфоритной муки, содержание P_2O_5 является единственным химическим показателем, характеризующим их качество, если они вообще пригодны для непосредственного использования в качестве удобрений.

В фосфатном сырье, используемом для производства простого суперфосфата, минимальное содержание P_2O_5 зависит от допускаемого нижнего предела содержания P_2O_5 в готовом продукте, которое составляет 19 % (20 ± 1 %). Такой продукт может получаться только при использовании хибинского апатитового концентрата, содержащего 39,4 % P_2O_5 , при снижении этого значения падает и содержание фосфора в суперфосфате. Минимальное содержание $P_2O_{5\text{усв}}$ (усвояемая форма) в аммонизированном простом суперфосфате, получаемом из каратауских фосфоритов, составляет 14 % (15 ± 1 %) при влажности не более 3 %. Для получения такого удобрения исходная фосфоритная мука должна содержать не менее 28 % P_2O_5 .

При разложении фосфатного сырья серной, азотной или соляной кислотами с целью экстракции фосфорной кислоты, используемой для производства концентрированных фосфорных и комплексных фосфорсодержащих удобрений и технических фосфатов, технологически допускается более низкое содержание P_2O_5 в сырье, чем при его переработке в простой суперфосфат, хотя, разумеется, чем выше содержание P_2O_5 в природном фосфатном сырье, тем экономичнее производство. Минимальное содержание P_2O_5 в фосфатном сырье, применяемом для производства экстракционной фосфорной кислоты, зависит от содержания в фосфатах вредных примесей (см. ниже). Так, эти значения содержания P_2O_5 для фосфоритов установлены, %: кингисеппский — 28; каратауский — 24,5; чилисайский — 24. При азотнокислотной переработке природных фосфатов допускается содержание в них 22–24 % P_2O_5 .

Для производства обезфторенных термофосфатов из ковдорского апатитового концентрата содержание P_2O_5 должно быть 36–39 %, а фосфоритов Каратау — не менее 26,7 %. Для производства элементарного фосфора по установленным нормам содержание P_2O_5 в перерабатываемой руде должно быть не ниже 21 %.

Содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 . В состав кислоторастворимых минералов, содержащихся в природных фосфатах, входят полуторные оксиды железа и алюминия, являющиеся нежелательными примесями при кислотной переработке фосфатов. Из кислоторастворимых минералов, содержащих оксиды железа, в фосфоритах наиболее часто присутствуют глауконит и лимонит. Встречающиеся в фосфоритах пирит, а также эгирин и титаномагнетит, сопутствующие апатиту, в кислотах практически не растворяются. Оксиды алюминия содержатся в глинистых минералах и некоторых других примесях фосфоритов, а также в нефелине, сопутствующем апатиту.

При взаимодействии с фосфорной кислотой образуются фосфаты железа, способные давать длительно стабильные пересыщенные растворы, из которых с течением времени выпадают фосфаты железа, преимущественно в виде

$\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и средней соли $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фосфаты железа, хотя и являются цитратнорастворимыми, плохо усваиваются растениями. Таким образом, повышенное содержание в фосфатах оксидов железа, растворимых в серной кислоте, увеличивает расход последней, понижает содержание водорастворимого P_2O_5 в суперфосфате (ретроградация фосфора по Fe_2O_3) и увеличивает его адгезионные свойства. В производстве экстракционной фосфорной кислоты сернокислотным разложением фосфатов повышенное содержание оксидов железа сопряжено также с потерей части P_2O_5 в виде нерастворимых фосфатов железа с осадком сульфата кальция, ухудшением процесса фильтрации экстракционной пульпы и снижением качества получаемых удобрений.

Оксид алюминия ведет себя в основном аналогично оксидам железа, с образованием фосфатов алюминия. Однако фосфаты алюминия более растворимы, чем фосфаты железа, и выпадение их в осадок наступает при несколько меньшей кислотности суперфосфата. Поэтому оксиды алюминия менее способствуют ретроградации фосфора, чем оксиды железа и менее вредны при поступлении с удобрениями в почву.

Содержание полуторных оксидов в фосфоритах, применяемых в производствах суперфосфата и фосфорной кислоты, лимитируется не абсолютным их содержанием, а отношением к содержанию P_2O_5 . Практикой сернокислотной переработки фосфоритов важнейших месторождений России и соседних стран, в которых соотношении содержаний (%) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2/1$, установлено, что предел отношения суммы их содержаний, обозначаемых как R_2O_3 , к содержанию P_2O_5 (%): $(\text{R}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 100$ не должно быть > 12 .

Содержание полуторных оксидов в фосфатах, используемых для азотнокислотной и солянокислотной переработки, имеет меньшее значение вследствие более низкой их растворимости в этих кислотах. Для производства термических фосфатов содержание полуторных оксидов не имеет существенного значения.

Содержание карбонатов. Эти примеси присутствуют в природных фосфатах большей частью в виде карбонатов кальция и магния. Карбонаты увеличивают расход серной кислот, идущей на разложение фосфатного сырья, и понижают концентрацию P_2O_5 в удобрениях из-за образования сульфатов кальция и магния. Кроме этого, в жидких реакционных пульпах выделяющийся при разложении карбонатов диоксид углерода вызывает интенсивное пенообразование, которое приводит не только к уменьшению рабочего объема реакторов, но и к нарушению работы насосов, а следовательно, и хода всего технологического процесса. На практике установлено, что сырье с содержанием свыше 8% CO_2 практически не может быть использовано для получения экстракционной фосфорной кислоты без применения специальных приемов, направленных на подавление образования пены.

Содержание магния. Магний содержится в природных фосфатах (фосфоритах) главным образом в виде доломита $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ и магнезита $\text{Mg}(\text{CO}_3)$. Высоким содержанием доломита отличаются каратауские фосфориты. Помимо карбонатов магний содержится и в некоторых силикатах (форстерит Mg_2SiO_4 и др.), сопутствующих фосфатному веществу и разлагаемых минеральными кислотами.

В производстве простого суперфосфата ион магния переходит в раствор, нейтрализует разлагающую кислоту и замедляет течение реакции разложения

фосфата. При этом значительно увеличивается непроизводительный расход кислоты, а хорошо растворимый мономагнийфосфат ухудшает физические свойства суперфосфата (повышаются гигроскопичность и слеживаемость). Поэтому наиболее рационально использовать фосфатное сырье, в котором отношение $(\%MgO/\%P_2O_5) \cdot 100 \leq 7-8$.

В сернокислотном процессе получения экстракционной фосфорной кислоты магний переходит в нее, частично нейтрализует и снижает ее активность. Кроме того, при повышенном содержании магния получаемая фосфорная кислота становится весьма вязкой, что затрудняет ее упаривание с целью повышения концентрации P_2O_5 и извлечения фтора. В связи с этим отношение $(\%MgO/\%P_2O_5) \cdot 100$ в фосфатном сырье, используемом для получения упаренной кислоты, не должно быть более 5–6.

При разложении фосфатов азотной или соляной кислотой примеси магния не имеют существенного значения. В производстве термических фосфатов примеси магния не оказывают отрицательного действия, а при производстве магниевых плавяных фосфатов они даже полезны.

Содержание диоксида кремния. Нерастворимый остаток фосфатного сырья содержит в основном диоксид кремния и труднорастворимые силикаты. Диоксид кремния входит также в состав некоторых кислоторастворимых минералов (нефелин, глауконит и др.).

При химической переработке природных фосфатов кристаллический диоксид кремния способствует абразивному износу аппаратуры: мешалок, насосов, трубопроводов, а переходя в состав удобрений, он понижает в них концентрацию P_2O_5 . При азотнокислотном разложении фосфатного сырья присутствие в нем растворимых в азотной кислоте силикатов увеличивает расход азотной кислоты и ухудшает условия фильтрования пульпы, что приводит к увеличению потерь P_2O_5 с осадком при промывке.

Гранулометрический состав. Как правило, природные фосфаты в процессе их подготовки к переработке подвергаются тонкому измельчению (на горно-химических предприятиях, реже осуществляется домол на заводах фосфорсодержащих удобрений), и поэтому размеры частиц исходного сырья, как правило, не лимитируются техническими требованиями.

Добытое фосфатное сырье проходит ряд подготовительных операций, чтобы удовлетворять техническим требованиям для последующей переработки в удобрения. Типы операций, их набор и последовательность непосредственно связаны с составом и свойствами полиминерального сырья. В общем случае этапами подготовки фосфатного сырья являются:

- дробление исходной добытой в виде больших кусков руды: крупное до размера кусков < 150 мм, среднее — до крупности 50–60 мм, тонкое — в зависимости от последующего назначения молотого сырья, но, как правило, < 1 мм;
- обогащение измельченной руды: гравитационное (аэро- и гидросепарация); флотация (пенная, редко в тяжелых суспензиях, еще реже пленочная); магнитная сепарация;
- сушка влажных материалов.

3.1.3.3. Механические методы

Механические методы — измельчение, механоактивация — при воздействии на фосфатные минералы не вызывают изменения их химической формулы, но существенно увеличивают поверхность контакта частиц руды с почвенными растворами, в результате скорость растворения фосфатов в них возрастает. Продуктом использования механических методов является фосфоритная мука.

Фосфоритная мука

Фосфоритная мука — тонко измельченный природный фосфорит, являющийся водонерастворимым удобрением с содержанием от 20 до 29 % P_2O_5 , таким же как в измельчаемом сырье. Агрехимическая эффективность и реакционная способность фосфоритной муки зависят от использованного для ее производства фосфатного сырья, степени его измельчения и кислотной характеристики почв. Кислотность почвы обусловлена наличием в ней органических гуминовых кислот, именно на кислых почвах наиболее эффективна фосфоритная мука. Растворимость фосфатных минералов в почвенных растворах хотя и весьма медленная, обусловлена наличием многих дефектов в их кристаллических решетках вследствие изоморфных замещений основных элементов апатита примесными, снижающих энергию активации разрушения кристаллической решетки при растворении.

Апатитовые руды и фосфориты Каратау даже при очень тонком измельчении практически не растворяются почвенными растворами, и фосфор из них не переходит в усваиваемую растениями форму. Это обусловлено большой прочностью кристаллической решетки апатита и пластового фосфорита, а также их малой внутренней удельной поверхностью. Чтобы разрушить связи в апатитовой кристаллической структуре и перевести фосфор в растворимую форму, требуется воздействие на них более сильных кислот.

Фосфоритная мука выпускается в виде тонкодисперсного порошка серого, желтоватого или бурого цвета разных оттенков, повторяя цвет исходного фосфорита. Она не гигроскопична, не слеживается, но рассеивается механическими сеялками недостаточно хорошо. Ее предельная влажность 3,7 %, при более высоком значении фосфоритная мука теряет свою сыпучесть. Таким образом, фосфоритная мука обладает вполне удовлетворительными физическими свойствами, но при перевозке и хранении ее следует защищать от увлажнения.

Внесенная в почву, она действует в течение нескольких лет, создавая благоприятный фон для усвоения других удобрений, нейтрализуя излишнюю кислотность почвы.

Агрехимическая эффективность фосфоритной муки повышается при увеличении общей удельной поверхности, которая складывается из суммы внешней и внутренней удельной поверхности ее частиц. Внешняя поверхность частиц определяется степенью измельчения фосфоритной руды, увеличиваясь с ростом тонины помола, потому что чем мельче частицы, тем их больше и тем больше суммарная площадь их поверхности. Внутренняя поверхность — это поверхность пор, которые имеются в объеме частиц. Пористость определяется минералогическим составом фосфатного

сырья и условиями его подготовки. Так, в процессе декарбонизирующего обжига пористость частиц увеличивается за счет разложения карбонатов и выделения диоксида углерода из внутренних слоев обжигаемых частиц. Из природных фосфатов наибольшей пористостью обладают желваковые фосфориты, что и позволяет получать при их измельчении фосфоритную муку с более развитой удельной поверхностью и, следовательно, более интенсивно взаимодействующую с почвенными растворами.

Фосфоритную муку выпускают трех сортов согласно регламентируемым требованиям: первый сорт содержит 29 ± 1 , второй — 23 ± 1 и третий — 19 ± 1 % P_2O_5 . Ее перевозят в специальных железнодорожных вагонах и автоцистернах, конструкция которых позволяет для их загрузки и выгрузки использовать пневматические устройства.

Для производства фосфоритной муки пригодны желваковые фосфориты Егорьевского, Вятско-Камского и Полпинского месторождений, в которых значительная часть соединений фосфора находится в цитратно- и лимоннорастворимой формах и ракушечниковые фосфориты Кингисеппского месторождения.

При получении удобрильной муки из фосфоритной руды осуществляют ряд последовательных механических операций: крупное дробление, сушка, мелкое дробление, тонкое измельчение с классификацией частиц муки по размерам. На ряде производств применяют обесшламливающую флотацию и термообработку.

На рис. 74 приведена схема производства фосфоритной муки.

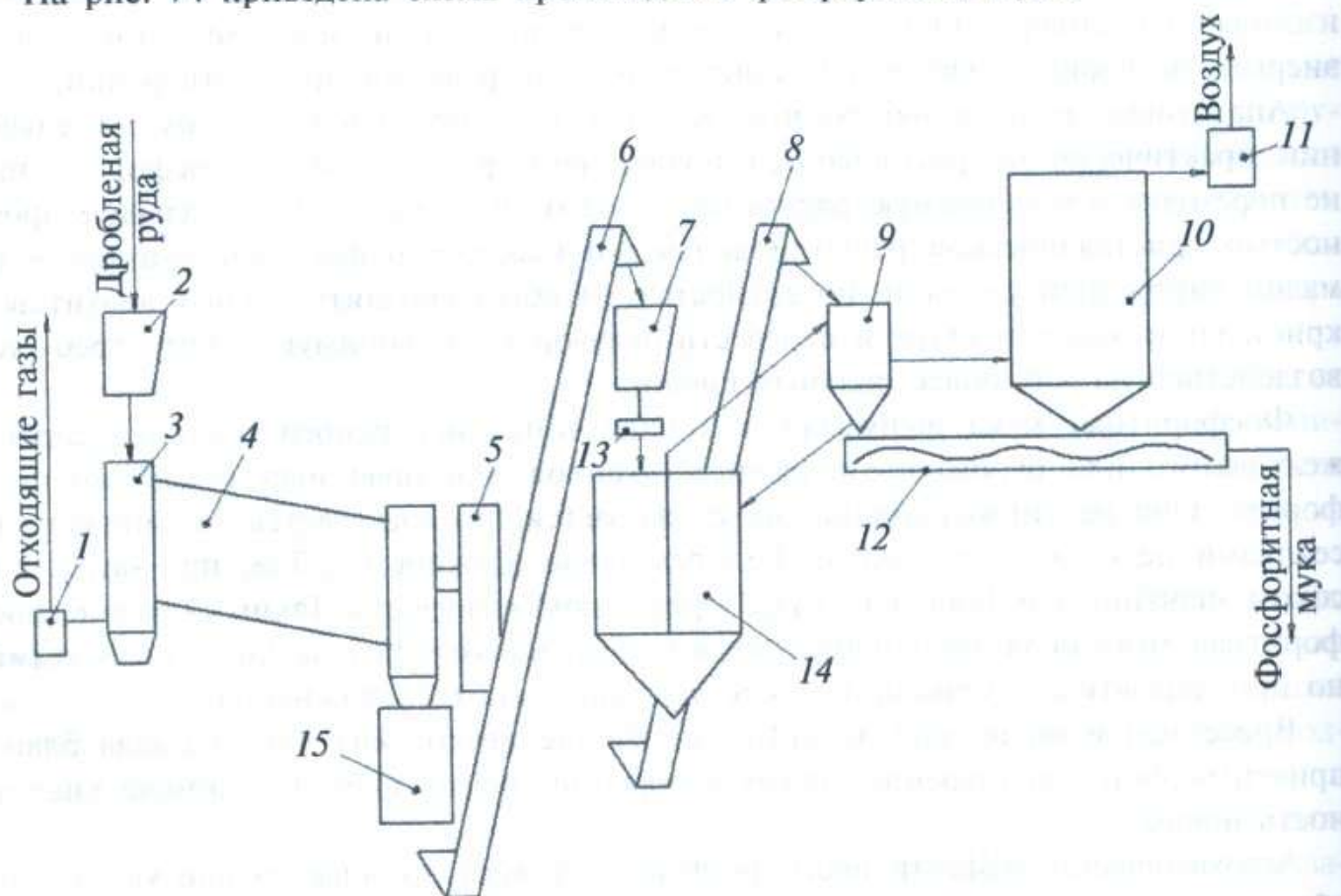


Рис. 74. Технологическая схема получения фосфоритной муки:

1, 11 — вентиляторы; 2, 7 — бункеры; 3 — загрузочная камера; 4 — сушильный барабан; 5 — топка; 6, 8 — элеваторы; 9 — воздушный сепаратор; 10 — рукавный фильтр; 12 — шнек; 13 — питатель; 14 — двухкамерная шаровая мельница; 15 — молотковая дробилка

Добытая руда подается в приемные бункеры корпуса крупного дробления. Она содержит куски разного размера и поэтому перед бункерами и под ними устанавливают инерционные колосниковые грохоты, на которых из руды отделяются куски крупностью менее 150 мм. Надрешетный продукт грохотов поступает в щековые дробилки. Дробленая руда объединяется с подрешетным продуктом грохотов и передается в корпус среднего дробления, где молотковыми дробилками доводится до крупности кусков 50–60 мм.

В дальнейшем в зависимости от принятого способа производства руда поступает либо на сушку, если муку получают без флотационного обогащения, либо в мельничное отделение, где измельчается до флотационной крупности.

По первому способу (рис. 74) дробленая руда высушивается в противоточных барабанных сушилках до влажности 1,5 % и измельчается далее в молотковой дробилке до крупности кусков 10–15 мм и направляется в шаровую мельницу, которая работает в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. После отделения тонкоизмельченной муки крупные частицы из сепаратора возвращаются в мельницу на размол, готовая мука шнеком передается в силосные хранилища. Запыленный воздух очищают от пыли в рукавных фильтрах и центробежных пылевых циклонах, после чего вентилятором выбрасывают в атмосферу.

Производство фосфоритной муки, включающее флотационное обогащение руды, осуществляют в три стадии (рис. 75): основная флотация измельченной руды с получением промежуточного концентрата и отделением основной массы пустой породы — хвостов; две перечистные флотации концентрата с применением анионных, а затем катионных собирателей. Обогащенная фракция первой перечистки возвращается на основную флотацию, а обогащенная подвергается вторичной перечистке с получением концентрата и хвостов этой операции, направляемых на третью стадию — катионную флотацию и перечистку. Концентраты после перечисток и сгущения фильтруют, высушивают до остаточной влажности 1 % и направляют в силосные хранилища, откуда продукт, предназначенный для сельского хозяйства, поступает на домол до нормативной для фосфоритной муки крупности. Полученную флотационным обогащением фосфоритную муку можно использовать в качестве прямого медленнодействующего удобрения или для химической переработки на суперфосфат.

В отдельных случаях (при получении концентратов, пригодных для химической переработки) применяют метод термического обогащения фосфоритных руд. При обжиге фосфоритов во вращающихся трубчатых печах или печах с кипящим слоем происходит разложение карбонатов с выделением CO_2 , а также выгорание органических веществ. После обжига руду промывают водой для извлечения из нее продуктов диссоциации карбонатов — оксидов кальция и магния.

Разработаны методы химического обогащения фосфатных руд, основанные на их обработке слабокислыми растворами, сернистым газом и другими реагентами. При небольшой кислотности жидкой фазы суспензий (рН 2–4,5) скорость разложения карбонатов кальция и магния значительно больше, чем фосфатов, и можно подобрать условия, при которых потери фосфатных компонентов окажутся незначительными. Процессы химического обогащения должны комбинироваться с механическими методами обогащения фосфорита и с его дальнейшей

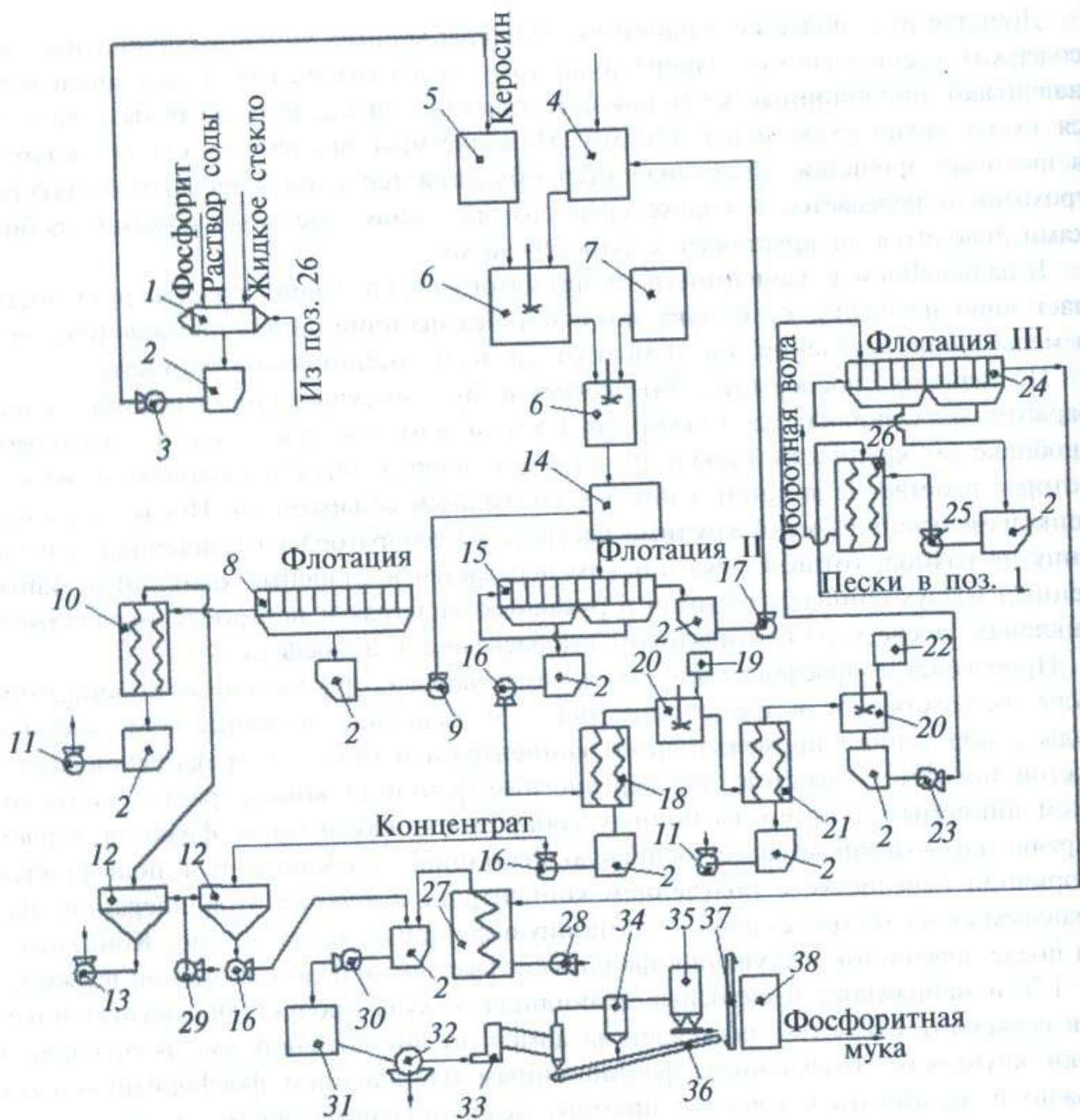
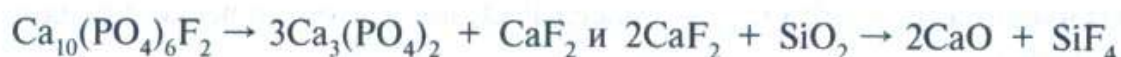


Рис. 75. Схема производства фосфоритной муки флотационным обогащением:
 1 — шаровая мельница мокрого помола; 2 — сборник; 3 — насос для слива из мельниц в делитель суспензии; 4 — делитель суспензии для слива мельниц; 5, 7 — баки для реагентов (керосина и СТМ); 6 — контактный чан; 8, 15 — флотационные машины для основной, I и II перечистных флотаций; 9 — насос для чернового концентрата; 10, 18 — двухспиральные классификатор для хвостов основной флотации и для концентрата второй перечистки; 11 — насос для песков в хвостохранилище; 12 — сгуститель; 13 — насос для сгущенной суспензии в хвостохранилище; 14 — делитель суспензии для чернового концентрата; 16, 17, 23, 28, 29, 30 — насосы; 19 — бак для серной кислоты; 20 — контактный бак для песковой фракции; 21, 26, 27 — классификатор; 22 — бак для катионного реагента; 24 — флотационная машина для катионной флотации; 25 — насос для концентрата катионной флотации; 31 — делитель суспензии; 32 — вакуум-фильтр; 33 — сушильный барабан; 34 — циклон; 35 — электрофильтр; 36 — ленточный транспортер; 37 — элеватор; 38 — силосный склад для фосфоритной муки

переработкой в удобрения — это даст возможность улучшить качество продукции, утилизировать извлекаемые в цикле обогащения полезные компоненты (например, соединения магния) и избежать сброса кислых отходов.

К механическим методам относится *механоактивация*, осуществляемая тонкодисперсным интенсивным измельчением природных фосфатов и приводящая по данным некоторых исследователей к повышению их растворимости в растворах, идентичных почвенным. Считается, что повышение химической активности при механоактивации связано с подведением избыточной свободной энергии, которая идет на нарушение кристаллической структуры фосфатного минерала и накопление дефектов в ее решетке. Это приводит к химическим превращениям и фазовым переходам в подвергающимся измельчению минералах. В общем случае такие превращения отражаются реакциями:



Механоактивация руды, проводимая в воде и водных растворах некоторых солей и слабых кислот, несколько повышает эффект увеличения растворимости фосфатов. Полагают, что жидкая фаза оказывает расклинивающее действие при деформации кристаллической решетки и препятствует протеканию нежелательных обратных релаксационных процессов. В этих случаях процесс называют механохимической активацией, в частности, обнаружено протекание в некоторой степени реакции:



и предполагается дальнейшее последовательное образование три-, ди- и пирформ фосфатов кальция. В то же время отмечается протекание обратных процессов при определенных условиях (температура, pH и др.) вплоть до реформации фторапатита. Релаксационные процессы вполне вероятны, так как нарушенная при механическом воздействии кристаллическая решетка после его снятия стремится вернуться в равновесное исходное состояние. Препятствовать этому могут реагенты и условия, стабильно закрепляющие достигнутые при механоактивации эффекты. Производство и применение удобрительных фосфатов сопряжено с длительными периодами их складирования, перевозки, нахождения в почве, поэтому релаксационные обратные процессы могут сводить на нет эффекты механоактивации. Вероятнее всего механоактивацию следует рассматривать также как ультразвук, магнитное поле, теплоту в качестве факторов, интенсифицирующих в определенной мере химические реагентные методы разложения фосфатных минералов. До настоящего времени процессы механоактивации в промышленной практике не применяются.

3.1.3.4. Кислотные методы

При взаимодействии (разложении) природных фосфатов кальция с кислотами в зависимости от соотношения реагентов (нормы кислоты) образуются дикальцийфосфат CaHPO_4 , монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ или ортофосфорная кислота. Водорастворимый монокальцийфосфат является основным компонентом суперфосфатов — простого и двойного.

Кислотное разложение фосфатного сырья характеризуется рядом показателей, среди которых особое значение имеют: *норма кислоты* на разложение в единицах массы 100 %-ной кислоты на одну или сто единиц массы фосфатного сырья и *коэффициент (степень) разложения* фосфатной части в %.

Стехиометрическая (теоретическая) норма кислоты (N_T) рассчитывается по соответствующим реакциям связывания кислотой всех катионов, содержание которых в сырье определяется химическим анализом. Например: $\text{MeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. N_T является суммой частных норм по отдельным катионам. Зачастую же пользуются практической нормой ($N_{\text{пр}}$), определяемой в % от N_T и рассчитываемой по результатам экспериментальных данных для максимального коэффициента разложения (K_p) фосфатного компонента сырья. В общем виде: $K_p, \% = (m\text{P}_2\text{O}_{5\text{разл}}/m\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}}) \cdot 100$, где $m\text{P}_2\text{O}_{5\text{разл}}$ — масса P_2O_5 , перешедшая в раствор (разложенная), а $m\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}}$ — масса P_2O_5 во взятой навеске исходного фосфатного сырья.

Простой суперфосфат

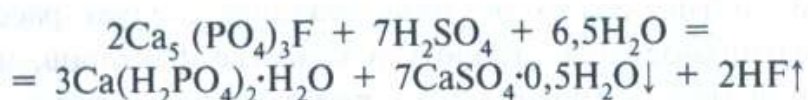
Простой суперфосфат (суперфосфат) — продукт воздействия на природные фосфаты серной кислоты, в результате чего часть ионов кальция связывается в малорастворимый сульфат с одновременным образованием монокальцийфосфата — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

В зависимости от аппаратурно-технологического оформления способы производства можно разделить на периодические, полунепрерывные и непрерывные, но сущность физико-химических процессов, лежащих в их основе, идентична.

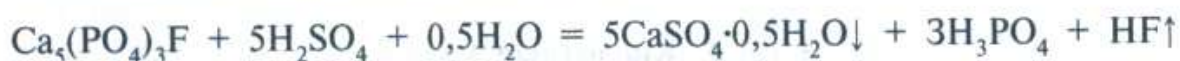
Физико-химические основы получения суперфосфата

При взаимодействии с серной кислотой, взятой в соответствующей норме, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ превращается в растворимый в воде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и частично в свободную фосфорную кислоту и труднорастворимый дикальцийфосфат CaHPO_4 .

Суммарная стехиометрическая реакция разложения фторапатита серной кислотой:



Разложение протекает в две последовательные стадии. В первой стадии процесса 70 % апатита реагирует с серной кислотой по реакции:

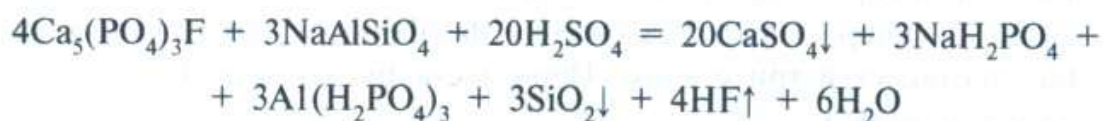


Так как растворимость сульфата кальция в фосфорной кислоте мала, то он сразу начинает кристаллизоваться, образуя объемную структуру из микрокристаллов, захватывающую большое количество жидкой фазы, вызывая тем самым затвердевание (схватывание) реакционной пульпы — суперфосфатной массы.

Одновременно с этим происходит перекристаллизация сульфата кальция из первично выделяющегося полугидрата в ангидрит:

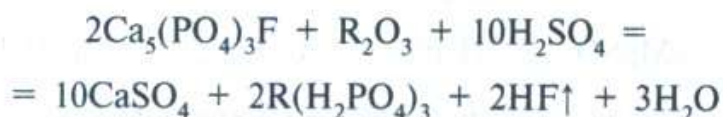


Разложение фторапатита сопровождается побочными реакциями серной кислоты с нефосфатными минералами. Нефелин разлагается с образованием геля кремниевой кислоты и фосфатов натрия (калия) и алюминия по суммарному уравнению:



Выделяющийся гель кремниевой кислоты способствует схватыванию суперфосфата (в суперфосфате из апатитового концентрата содержится 0,8–1,2 % SiO_2).

Глауконит и другие алюмосиликаты и глины, имеющиеся в фосфатах, разлагаются серной кислотой по реакциям, аналогичным реакциям для нефелина. Минералы, содержащие оксиды железа и алюминия, реагируют с H_2SO_4 по суммарной реакции



Далее дигидрофосфаты переходят в труднорастворимые средние фосфаты — RPO_4 .

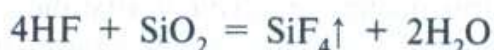
Карбонаты, имеющиеся в фосфоритах, легко разлагаются серной кислотой:



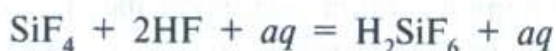
После полного израсходования серной кислоты начинается вторая стадия разложения, в которой оставшиеся 30 % апатита разлагаются уже более слабой фосфорной кислотой с образованием монокальцийфосфата:



Монокальцийфосфат, в отличие от сульфата кальция, хорошо растворим и поэтому не сразу выпадает в осадок, а только после насыщения им жидкой фазы по мере протекания реакции разложения фосфатного вещества. Низкая активность фосфорной кислоты и медленная кристаллизация твердых фаз обуславливают гораздо меньшую скорость протекания реакции второй стадии по сравнению с реакциями первой стадии процесса. Фторид водорода частично переходит в газовую фазу, а частично в растворе вступает в реакцию с кремниевой кислотой, образуя переходящий в газовую фазу тетрафторид кремния

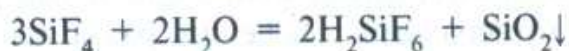


Выделяющиеся HF и SiF_4 (40–45 % всего фтора) улавливаются в абсорберах водой с образованием гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 — побочного продукта производства суперфосфата. При эквивалентном соотношении газов



При избытке SiF_4 и особенно при его охлаждении даже в газовой фазе происходит также реакция с образованием нестойкой кремневой кислоты,

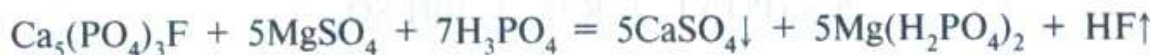
которая распадается на H_2O и аморфный гелеобразный SiO_2 , осаждающийся в газоходах:



Присутствие в фосфоритных рудах доломита, кальцита и силиката магния обуславливает некоторые особенности кислотной переработки этого вида фосфатного сырья в суперфосфат. Разложение фосфоритов, содержащих магниевые соединения, протекает в три стадии. Первая стадия заканчивается образованием раствора H_3PO_4 и MgSO_4 :



Во второй стадии образуется хорошо растворимый мономагнийфосфат:



В третьей стадии разложение завершается реакцией между оставшимися фтор-апатитом и фосфорной кислотой. Мономагнийфосфат, обладающий более высокой растворимостью, чем монокальцийфосфат, заметно подавляет диссоциацию фосфорной кислоты и замедляет процесс разложения. Поэтому для переработки пригодны лишь предварительно обогащенные фосфориты, в которых соотношение содержаний $(\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5)100$ не превышает 6–7%. Присутствие гигроскопичного мономагнийфосфата ухудшает также физические свойства суперфосфата, получаемого из магнийсодержащих фосфоритов.

Анализ процесса по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

Так как конечной целью процесса является наиболее полное разложение фосфатного вещества сырья, то анализ процесса осуществляется по двум стадиям в соответствии с приведенными выше реакциями. В реакции первой стадии все участвующие реагенты описываются системой $\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, а в реакции второй стадии — системой $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. Несмотря на наличие в фосфатном сырье и других компонентов (соединений полуторных оксидов, фтора, стронция и других менее значительных), использование указанных систем обусловлено тем, что практически весь образовавшийся сульфат кальция (и стронция) находится в твердой фазе и уже не принимает участия в химических реакциях. Соединения фтора частично улетучиваются, а частично образуют малорастворимые фториды, кремнефториды, фторкомплексы алюминия и пр. Поэтому без большой погрешности вторую стадию процесса получения суперфосфата можно рассматривать как растворение гидроксидапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ в фосфорной кислоте с постепенной нейтрализацией первого иона водорода фосфорной кислоты.

Для графического анализа на рис. 76 построены совмещенные по оси $W-\text{P}_2\text{O}_5$ изотермы систем $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ для 100°C и $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ для 100°C и 40°C .

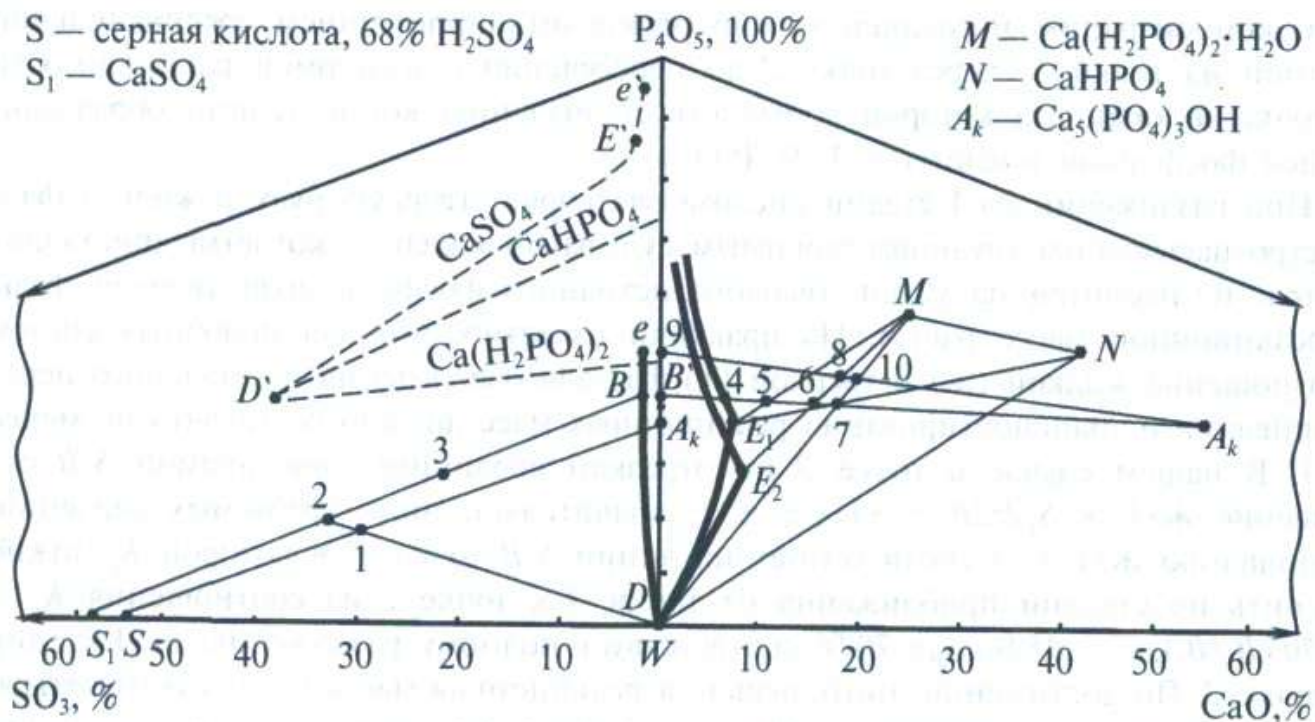


Рис. 76. Анализ процесса получения простого суперфосфата на совмещенной диаграмме систем $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

Левая часть диаграммы представляет водную (eW) и безводную ($e'E'D'$) проекции изотермы $\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ для 100°C системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Поля кристаллизации фосфатов кальция: CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на водной проекции в треугольнике $\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ находятся между осью содержаний P_2O_5 и изотермой eEW , величина их пренебрежительно мала, т. е. эти фосфаты кальция могут существовать лишь при значениях концентраций SO_3 в системе ниже 1 %.

В правом треугольнике $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ изображены водные проекции двух изотерм для 40°C (E_2) и 100°C (E_1).

Ниже с необходимыми пояснениями приводится схема графического анализа процесса получения простого суперфосфата из апатитового концентрата и основные соотношения для расчетов материальных потоков.

Исходными данными для анализа являются: указанные выше температуры; концентрация серной кислоты — 69 % H_2SO_4 (56 % SO_3); норма кислоты — стехиометрическая; K_p для первой стадии процесса — 100 %, степень упаривания реакционной массы на I стадии — 8 %.

На первой стадии (левый треугольник, рис. 76) серная кислота S в соответствии с заданной нормой смешивается с апатитовым концентратом A_k в соответствии с соединительной прямой SA_k ; состав смеси на I стадии разложения изображается $\phi\text{тс} 1$. В процессе разложения на этой стадии пульпа упаривается за счет выделяющегося тепла реакции на 8 % своей первоначальной массы, следовательно, после удаления воды $\phi\text{тс} 1$ переходит по лучу испарения воды SW в точку 2, при этом длина отрезка $2-1$ составляет 8 % от длины отрезка $2-W$. В этом случае, принимая во внимание, что в конце I стадии процесса система состоит из кристаллов безводного сульфата кальция ($\phi\text{тс} S_1$) и жидкой фазы, представленной раствором фосфорной кислотой, насыщенной сульфатом каль-

ция, концентрацию последней можно определить проведением соединительной прямой из точки S_1 через точку 2 до пересечения с изотермой растворимости в точке B , ордината которой соответствует значению концентрации образовавшейся фосфорной кислоты $\sim 43\% \text{ P}_2\text{O}_5$.

При разложении на I стадии кислота растворяет твердую руду, а жидкая фаза быстро насыщается труднорастворимым сульфатом кальция, который кристаллизуется, и, несмотря на убыль твердого исходного фосфата, доля твердой фазы в реакционной массе растет. Из практики известно, что для подобных систем соотношение жидкой (Ж) и твердой (Т) фаз для обеспечения нормального перемешивания и транспортирования реакционных масс должно составлять не менее 2–3. В нашем случае в точке 2 по отрезкам соединительной прямой S_1B отношение $Ж/Т = S_12/2B = \sim 1/1,5$, т. е. значительно ниже требуемых значений. Отношению $Ж/Т = 2$ соответствует на линии S_1B точка 3, в которой K_p можно оценить по степени приближения от точки 3 к точке 2 из соотношения $K_p = 70 \cdot (B_3/B_2) = \sim 45\%$, где 70% соответствует полному разложению на I стадии в точке 2. По достижении этого значения реакционная масса будет схватываться, и далее, несмотря на низкий коэффициент разложения, процесс следует вести без перемешивания, что понижает его интенсивность. На практике до схватывания массы процесс с перемешиванием длится всего 5–7 минут, поэтому I стадия будет заканчиваться уже в аппарате без перемешивания (суперфосфатной камере).

Разложение на II стадии пойдет из B' (на оси $W\text{-P}_2\text{O}_5$) в сторону A_k по соединительной прямой прямой $B'A_k$ в треугольнике системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, так как SO_3 к этому моменту оказывается полностью связанным в виде практически нерастворимого осадка CaSO_4 . Точка 7 на линии $B'A_k$ является предельной теоретической точкой всего процесса для стехиометрической нормы кислоты, т. е. когда конечная система будет представлена только монокальцийфосфатом и водой (MW), и общий K_p достигнет 100%. Однако практически максимально достижимая степень разложения сырья при 100 °С соответствует точке 5, лежащей на прямой ME_1 разграничивающей на соответствующей изотерме поле кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (aE_1M) и поле совместной кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 , заключенное между прямыми ME_1 и TE_1 . По достижении точки 5 из жидкой фазы начинает кристаллизоваться CaHPO_4 , покрывая зерна разлагаемого фосфата плотной мелкокристаллической коркой, резко тормозящей диффузионные процессы, и разложение практически останавливается. К этому моменту общий K_p может быть рассчитан как сумма коэффициентов по стадиям I и II следующим образом: $K_p = K_{pI} + K_{pII} = 70\% + 30(B'5/B'7)\% = 70\% + 13,5\% = 83,5\%$, где 30% — максимальный теоретический K_p на II стадии, степень приближения к которому характеризует движение $фмс$ системы при разложении от B к точке 7.

Достоверность этих данных подтверждается тем, что в производственных условиях в аппарате без перемешивания (суперфосфатной камере) при температурах 100–110 °С степень разложения в подкамерном продукте достигает таких же величин — 82–85%. Для этой операции требуется уже 60–90 мин. Теоретически K_p в готовом суперфосфате может достигать 100%; для этого, однако, необходимо иметь определенные условия. Практически же, чтобы разложение продолжалось

надо, чтобы процесс после точки 5 продолжался в области кристаллизации монокальцийфосфата. Для этого можно использовать три приема.

Первый прием состоит в упаривании системы 5 по продолжению луча $W5$, но испарение воды приводит к удалению диффузионной жидкой среды, необходимой для протекания реакции и требует серьезных энергетических затрат. Второй прием — увеличение нормы кислоты (движение точки 5 по линии $B'A_k$ влево) связан с необходимостью иметь дополнительный расход кислоты и нейтрализовать ее избыток в готовом суперфосфате. Третий прием заключается в понижении температуры, при котором, например, при 40°C предельная линия ME_1 переходит в положение ME_2 , расширяя поле кристаллизации соли M и приближаясь к линии теоретического окончания процесса WM . Следовательно, снизив температуру и избежав тем самым кристаллизации CaHPO_4 , можно активизировать процесс разложения. При охлаждении создаются условия для растворения уже образовавшихся корок CaHPO_4 фосфорной кислотой с образованием монокальцийфосфата. Все это способствует относительному ускорению процесса дозревания суперфосфата. В этом технологически более простом случае может быть достигнут $K_p = 70 + 30(B'6/B'7) \cdot 95\%$. На практике в готовом суперфосфате он составляет 94–96%, это также хорошо согласуется с результатом теоретического анализа. Главным недостатком третьего приема, применяемого тем не менее в промышленности, выступает большая его длительность из-за низкой скорости процесса при пониженной температуре, а также технологические сложности его проведения, поэтому осуществляется эта операция на технологическом складе и может длиться 2–3 недели.

Практически при подсыхании суперфосфата в камере и на складе из него удаляется еще некоторое количество воды (~10–12%). Тогда конечная точка процесса 7 переместится по лучу упаривания WM в точку 10, а точка практического завершения разложения окажется в положении точки 8, увеличив несколько K_p .

Таким образом, на основании графического анализа может быть составлена следующая блок-схема (рис. 77) технологического процесса получения суперфосфата.



Рис. 77. Блок-схема получения простого суперфосфата

Механизм процессов при получении суперфосфата

Ход и показатели процесса получения суперфосфата в сильной степени определяются температурой, нормой и концентрацией используемой в процессе серной кислоты. Скорость разложения фосфата зависит от концентрации серной кисло-

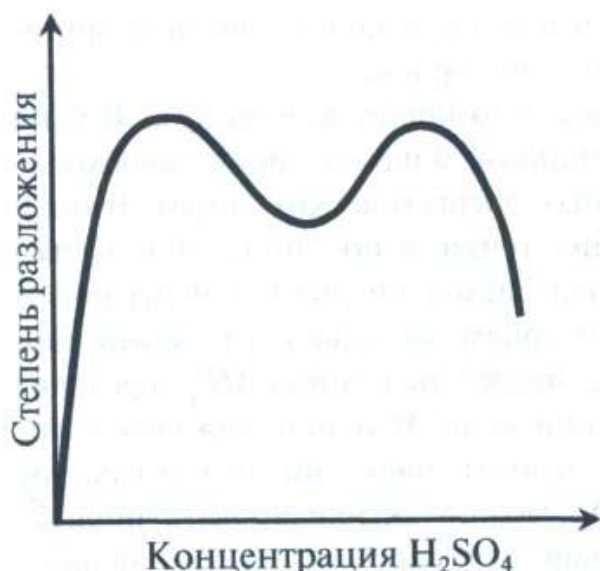


Рис. 78. Изохрона зависимости степени разложения фосфата от концентрации серной кислоты

чается несхватывающаяся пульпа. При получении суперфосфата из апатита концентрацию серной кислоты в зависимости от способа смешения поддерживают в диапазоне 60–69 %. В этих условиях выделяются наиболее крупные кристаллы сульфата кальция (10–15 мкм). Они образуют пористую достаточно проницаемую корку на зернах фосфата, в меньшей степени затрудняющую диффузию к ним кислоты, поэтому реакция идет быстро, и получается сухой рассыпчатый продукт.

Оптимальные концентрация, температура и норма серной кислоты устанавливаются для каждого вида фосфатного сырья опытным путем. В частности, при выработке суперфосфата из апатитового концентрата непрерывным способом применяют серную кислоту концентрации 68 % с температурой 50–60 °С (летом на 5 °С ниже).

Разложение фосфата серной кислотой протекает быстро, тем более, что вначале растворяются мелкие частицы фосфата, а активность раствора (концентрация ионов водорода) достаточно велика. Во второй стадии фосфат разлагается фосфорной кислотой, и по мере увеличения степени ее нейтрализации активность раствора и скорость процесса уменьшаются. Когда жидкая фаза становится насыщенной монокальцийфосфатом, что совпадает с окончанием «созревания» суперфосфатной массы в камере, скорость разложения еще больше падает, тем более что во второй фазе процесса разлагаются наиболее крупные зерна фосфата, на поверхности которых могут быть шламовые покровы из кристаллов сульфата кальция.

Фактором ускорения вызревания суперфосфата из апатитового концентрата при понижении температуры до 40–45 °С является охлаждение внешнего слоя жидкости, обволакивающей частицы неразложившегося фосфата, из насыщенного раствора кристаллизуется монокальцийфосфат и увеличивается движущая сила процесса (температурный и концентрационный градиенты), в результате реакция ускоряется. Кроме того, в результате кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ты, состава и степени пересыщения жидкой фазы суперфосфата продуктами реакции, главным образом, сульфатом кальция и монокальцийфосфатом. На рис. 78 показан общий вид изохроны зависимости степени разложения фосфата от концентрации исходной серной кислоты, которая имеет два максимума с промежуточным минимумом. Положение максимумов зависит от состава разлагаемого сырья, температуры, времени и др.

Скорость и достигаемая степень разложения фосфата кислотой низкой концентрации (левый максимум) высоки; но применение такой кислоты технологически и экономически недопустимо, так как с ней вводится слишком большое количество воды и вместо твердого продукта полу-

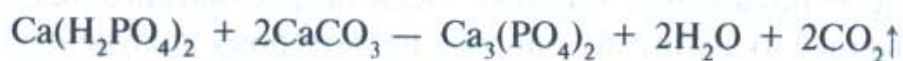
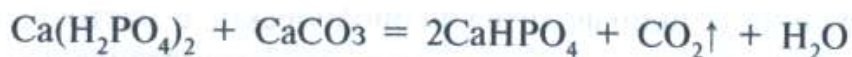
степень нейтрализации жидкой фазы уменьшается, активность ее увеличивается, одновременно происходит передвижение жидкой фазы (микроремешивание).

Присутствие в вызревшем суперфосфате до 5,5 % P_2O_5 в виде свободной фосфорной кислоты повышает его солевой индекс, увеличивает гигроскопичность продукта, вызывает разрушение бумажной тары, коррозию и замазывание туковых сеялок. При внесении такого суперфосфата в почву вместе с семенами их всхожесть уменьшается, угнетаются и сами растения из-за роста осмотического давления внутри клеток семени или корня и, как следствие, выноса воды из растения. Для улучшения качества суперфосфат нейтрализуют известняком или мелом, а также фосфоритной мукой, доломитом, обесфторенными фосфатами и др. Наиболее целесообразны фосфорсодержащие нейтрализующие добавки, введение которых несколько обогащает продукт: при внесении костяной или фосфоритной муки снижение количества свободного P_2O_5 на 1 % эквивалентно приросту количества усвояемого P_2O_5 в среднем на 0,4 %.

При нейтрализации свободной H_3PO_4 добавками, содержащими кальций, образуется монокальцийфосфат:



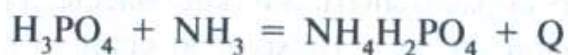
Нельзя допускать избытка нейтрализующих добавок. Из-за сильного снижения общей кислотности при нейтрализации суперфосфата возможно последовательное образование малорастворимого в воде дикальций- и даже неусвояемого трикальцийфосфата:



Такая ретроградация усвояемого P_2O_5 возможна при плохом перемешивании суперфосфата с нейтрализующими добавками, когда в отдельных местах будет создаваться избыток нейтрализующего реагента.

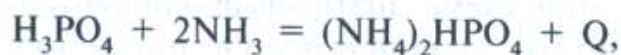
Магнийсодержащие нейтрализующие добавки ($MgCO_3$) в меньшей мере улучшают физические свойства суперфосфата, так как образующийся при взаимодействии со свободной фосфорной кислотой $Mg(H_2PO_4)_2$ гигроскопичен.

Кроме твердых добавок, для нейтрализации суперфосфата используют аммиак, при этом протекает следующая реакция:

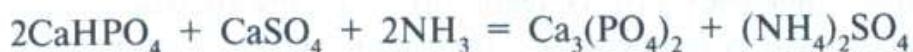


Вследствие выделения теплоты нейтрализации температура продукта может повыситься примерно до 80 °С, благодаря чему влажность суперфосфата уменьшается без снижения содержания P_2O_5 в суперфосфате.

При более глубокой аммонизации образуется усвояемый диаммонийфосфат:



но при его взаимодействии с сульфатом кальция, а также при значительном избытке NH_3 происходит ретроградация P_2O_5 (переход в менее растворимые формы):



Особенно эффективна аммонизация суперфосфата при получении его из фосфоритов Каратау и другого магнизального сырья, однако из-за ретроградации содержание азота в продукте не допускают выше 2%. Аммонизацию суперфосфата осуществляют во вращающемся барабане — аммонизаторе, вводя в него непрерывно увлажненный суперфосфат и под его слой газообразный аммиак прямотоком. Степень поглощения аммиака — 97–99%.

С нейтрализацией свободной кислотности твердыми добавками обычно совмещают гранулирование суперфосфата.

Производство простого суперфосфата

Как следует из приведенного выше графического анализа полного цикла процесса и из практики работы производств, способы получения суперфосфата, исходя из физического состояния реакционной массы, можно подразделить на проводимые в загустевающей и незагустевающей пульпах в периодических, полунепрерывных и непрерывных условиях.

Периодический способ, по которому и приготовление суперфосфатной пульпы, и получение камерного продукта, и его дообработка при складировании (перед гранулированием) производится периодически, в настоящее время в промышленности не используется, поэтому здесь не рассматривается.

Полунепрерывный (камерный) способ, по которому получение пульпы в реакторе с перемешиванием и затвердевшего (схватившегося) продукта в суперфосфатной камере без перемешивания производятся непрерывно, а дообработка камерного продукта при складском хранении — периодически (с последующим гранулированием или аммонизацией), является практически единственным применяемым промышленным способом.

Полностью непрерывный, так называемый поточный способ производства с получением гранулированного продукта без промежуточной складской дообработки, разработанный в НИУИФ не нашел практического использования. Связано это с необходимостью обрабатывать жидкие массы, которые можно получать либо сильно разбавив водой систему (исходную серную кислоту), либо увеличив ее норму на разложение. В первом варианте резко возрастают энергетические затраты на упаривание избыточной воды, а во втором требуется большой расход нейтрализующих добавок и, кроме этого, снижается содержание P_2O_5 в продукте.

Схема производства порошковидного суперфосфата камерным способом показана на рис. 79. По этой схеме апатитовый концентрат из склада силосного типа системой транспортных механических и пневматических средств подают в вертикальный трех- или четырехкамерный смеситель непрерывного действия с мешалками, установленный на неподвижной крышке суперфосфатной камеры. Одновременно в смеситель подают разбавленную серную кислоту. Из смесителя

суспензия перетекает в суперфосфатную камеру, где по мере ее вращения схватывается и подходит к фрезеру готовой (вызревшей) к выгрузке. За один оборот фреза срезает слой суперфосфата толщиной 5–25 мм в центральную трубу и на транспортер, передающий продукт на технологический склад.

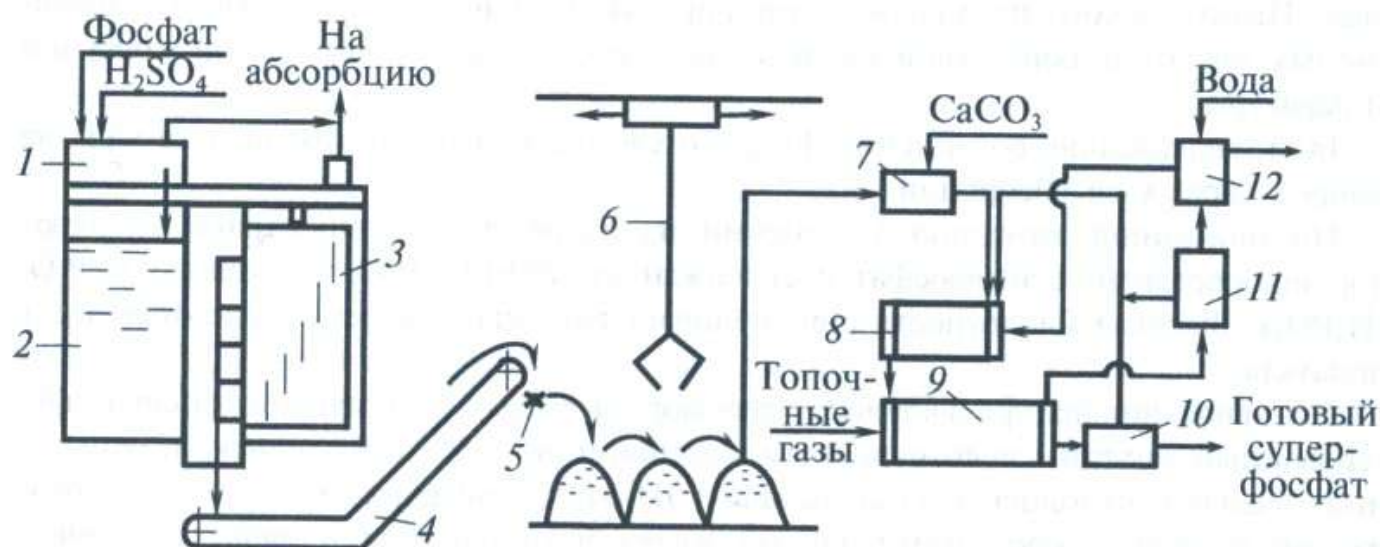


Рис. 79. Камерная схема производства простого суперфосфата:

1 — смеситель-реактор; 2 — суперфосфатная камера; 3 — фрезер выгрузки; 4 — ленточный транспортер; 5 — ротационный разбрасыватель; 6 — грейферный кран; 7 — валковая дробилка; 8 — барабанный гранулятор; 9 — сушильный барабан; 10 — блок классификации — дробления; 11 — пылеулавливатель; 12 — абсорбер

Производительность стандартной (в России) камеры, имеющей диаметр кожуха 7,1 м и высоту 2,9 м, при высоте слоя суперфосфатной массы 1,5–2 м составляет 40–50 т суперфосфата в час.

После камеры суперфосфат разбрасывается на технологическом складе быстро вращающимся барабаном с продольными лопастями, разбиваясь при этом на мелкие частицы, которые, падая в кучу, охлаждаются окружающим воздухом от 70–90 до 30–60 °С.

На складе суперфосфат вылеживается в течение 2–3-х недель при периодическом перелопачивании грейферными кранами последовательно из кучи на кучу. Это способствует поддержанию нужной температуры и более быстрому дозреванию суперфосфата. Происходящее при этом испарение влаги также способствует некоторому охлаждению и доразложению. При нахождении на складе в течение 10 суток коэффициент разложения возрастает на ~ 6 %, а 20 суток — на ~ 10 %. В связи с большими габаритами склада, намного превышающими габариты производственного цеха (операционного отделения), одной из важных задач производителей суперфосфата является изыскание средств сокращения сроков дозревания суперфосфата на складах.

Возможно производить обогащенный суперфосфат, заменяя часть серной кислоты фосфорной. Например, при замене 10–16 % серной кислоты экстракционной фосфорной (30–32 % P_2O_5) получается продукт, содержащий 23,5 % усвояемой P_2O_5 . Очевидно, однако, что фосфорную кислоту выгоднее использовать для производства концентрированных удобрений и перевозить их в районы потребления.

Делались попытки интенсифицировать камерное производство простого суперфосфата на действующих заводах, например, добавкой в смеситель небольшого количества азотной или соляной кислот, в присутствии которых разложение фосфата в камере ускоряется, а срок вылеживания продукта на складе сокращается. Практического применения эти приемы не нашли из-за летучести добавляемых кислот и образующихся оксидов азота, а также повышенной коррозии аппаратуры.

Газы, содержащие соединения фтора, отсасываются от смесителя и камеры на выброс через узел абсорбции.

По описанной камерной технологии из апатитового концентрата получают порошкообразный суперфосфат с содержанием $20 \pm 1\%$ P_2O_5 и около 5% P_2O_5 (H_3PO_4). Высокая кислотность обуславливает гигроскопичность и слеживаемость продукта.

Основная аппаратура включает: *реактор-смеситель* — стальной аппарат, футерованный внутри кислотоупорным кирпичом и диабазовой плиткой, лопастные мешалки выполнены из спецстали (ЭИ-943); *суперфосфатную камеру*, которая представляет собой вертикальный железобетонный цилиндрический корпус в стальном кожухе с внутренней футеровкой из диабазовых плиток. Камера вращается на роликовых опорах, делая 0,5–1 об/ч. К крышке подвешены фрезерная «карусель» с противоположным камере вращением (8–10 об/мин) в зоне выгрузки камерного продукта и неподвижная вертикальная перегородка, отделяющая эту зону от зоны загрузки пульпы. Реакционное оборудование может быть исполнено, как показывает зарубежная практика, в других конструктивных вариантах, выполняя те же технологические функции.

Промышленность выпускает суперфосфат главным образом в гранулированном виде. Гранулированный высушенный суперфосфат, в отличие от порошкообразного, не комкуется и не слеживается, обладает пониженным содержанием $P_2O_{5\text{своб.}}$ и влажностью; его можно вносить в почву с помощью рядовых сеялок вместе с семенами, что приводит к более равномерному его распределению и лучшему использованию. Вследствие медленного растворения гранул в почвенных растворах меньшая часть водорастворимого P_2O_5 реагирует с находящимися в почве полуторными оксидами, превращаясь в труднорастворимые фосфаты, и, как следствие, количество P_2O_5 , используемого растениями, увеличивается.

Обычно суперфосфат, направляемый на грануляцию, смешивается и измельчается совместно с нейтрализующими его кислотность молотым известняком, мелом и др. в валковой дробилке. Затем их смесь и ретур — возврат мелкой фракции после рассева гранулированного суперфосфата — поступают в барабанный гранулятор, в котором происходит закатка увлажненного порошкообразного материала в гранулы. Воду, необходимую для увлажнения материала до влажности 16%, подают внутрь гранулятора через разбрызгивающие форсунки.

Суперфосфат — продукт термочувствительный, его температура в процессе сушки не должна превышать 95°C во избежание перехода растворимого монокальцийфосфата в нерастворимые пиро- и метафосфаты кальция. Поэтому при сушке суперфосфат и топочные газы движутся прямококом, т. е. горячий газ соприкасается с наиболее влажным продуктом, что уменьшает опасность перегрева.

Температура топочных газов на входе в сушилку примерно 600 °С, а на выходе из нее — 100–120 °С.

Высушенный продукт на грохоте рассеивается на фракции. Частицы размером > 4 мм поступают в дробилку и после измельчения возвращаются на рассев. Фракция с размером частиц 2–4 мм представляет собой готовый продукт, а мелкая фракция (< 2 мм, 20–30 % от общего количества) возвращается как ретур на грануляцию. Готовый продукт загружается насыпью в вагоны или затаривается в мешки и отправляется потребителю.

В аппаратуре для производства гранулированного суперфосфата можно получать и смешанные гранулированные удобрения. В этом случае в гранулятор, кроме суперфосфата, подают соответствующие дополнительные компоненты.

Можно осуществлять процесс грануляции суперфосфата без его увлажнения и сушки, с помощью наклонных чаш или дисков, планетарных смесителей и т. п. В одном из способов вызревший суперфосфат в течение 2 мин пластифицируют в двухвальном шнековом смесителе, затем окатывают в гранулы во вращающемся барабане. Гранулы припудривают нейтрализующими добавками или аммонизируют для снижения кислотности и придания прочности, после чего рассеивают на фракции.

Предложены и другие схемы гранулирования суперфосфата без сушки. Можно смачивать суперфосфат при его гранулировании небольшим количеством (5–5,5 %) 32 %-ной фосфорной кислоты и затем припудривать влажные гранулы нейтрализующими добавками. Вместо фосфорной кислоты можно использовать совместно фосфорит и серную кислоту, выделяющаяся при этом теплота реакции и пластичность образующегося свежего суперфосфата способствуют хорошему гранулированию.

Гранулирование суперфосфата сочетают с введением добавок соединений микроэлементов, получая продукты, содержащие, например, 0,15–0,25 % В, 1–2 % Мп или 0,1–0,15 % Мо.

При аммонизации суперфосфата аммиаками аммиачной селитры или карбамида можно получить сложное гранулированное удобрение с хорошими физическими и агрохимическими свойствами, содержащее 20–21 % суммы питательных веществ, в том числе 5–6 % азота.

Затраты на производство суперфосфата в значительной степени определяются расходом и стоимостью использованного сырья, затраты на которое составляют 89–95 % стоимости продукта. Простой суперфосфат, тем не менее, до сих пор является самым дешевым водорастворимым фосфорным удобрением, содержащий к тому же жизненно необходимую растениям серу.

Суперфосфатные заводы размещаются, как правило, в районах потребления удобрений. Это связано с тем, что экономичнее доставлять к заводам концентрированное сырье, чем перевозить на дальние расстояния простой суперфосфат, содержащий лишь 1/5 полезного компонента — P_2O_5 . Именно экономические аспекты склонили производителей фосфорных удобрений к отказу от производства простого суперфосфата в пользу концентрированной формы — двойного суперфосфата. С этой целью осуществлено технологическое разделение двух стадий получения простого суперфосфата на самостоятельные производства — фосфорной кислоты и двойного суперфосфата на ее основе.

Экстракционная фосфорная кислота

Фосфорная кислота — основной полупродукт при производстве концентрированных фосфорсодержащих удобрений, кормовых и пищевых фосфатов, синтетических моющих средств. В наибольшей степени в промышленности используется (в основном для производства фосфорсодержащих удобрений) ортофосфорная кислота, которую обычно называют фосфорной. Фосфорная кислота, содержащая 72,4 % P_2O_5 , кристаллизуется в виде бесцветных призматических кристаллов ромбической системы, плавящихся при 42,4 °С. Они легко распыляются на воздухе, абсорбируя из него влагу. Фосфорную кислоту производят в виде водных растворов разных концентраций.

На рис. 80 приведена часть политермической диаграммы растворимости в системе $P_2O_5-H_2O$ (области кристаллизации H_3PO_4 и $2H_3PO_4 \cdot H_2O$).

Составу гидратированной фосфорной кислоты ($2H_3PO_4 \cdot H_2O$ — 66,4 % P_2O_5 или 91,6 % H_3PO_4 , она кристаллизуется в областях Fjh и FmH) соответствует точка F_1 — а составу H_3PO_4 (72,5 % P_2O_5 , ее области кристаллизации — F_3Hc и F_3H_1n) — точка F_2 .

С помощью этой диаграммы можно рассчитывать процесс кристаллизации фосфорной кислоты из водных растворов, который является одним из возможных способов очистки фосфорной кислоты от растворимых примесей.

Так, по некоторым данным, фосфорную кислоту упаривают до концентрации 71–72 % P_2O_5 (т. P) и охлаждают до температуры 20–25 °С (т. b). Полученные кристаллы чистой H_3PO_4 (точка c) отделяют от загрязненного примесями

маточного раствора (т. H), который возвращают в технологический цикл или используют для непосредственного получения технических фосфатов.

Экстракционный способ получения фосфорной кислоты (ЭФК) основан на разложении природных фосфатов сильными кислотами, главным образом серной. Промышленная ЭФК в зависимости от качества фосфатного сырья и используемого способа производства содержит от 19 до 48 % P_2O_5 и достаточно большое количество примесей, переходящих в нее из фосфатного сырья и серной кислоты. При необходимости слабую кислоту,

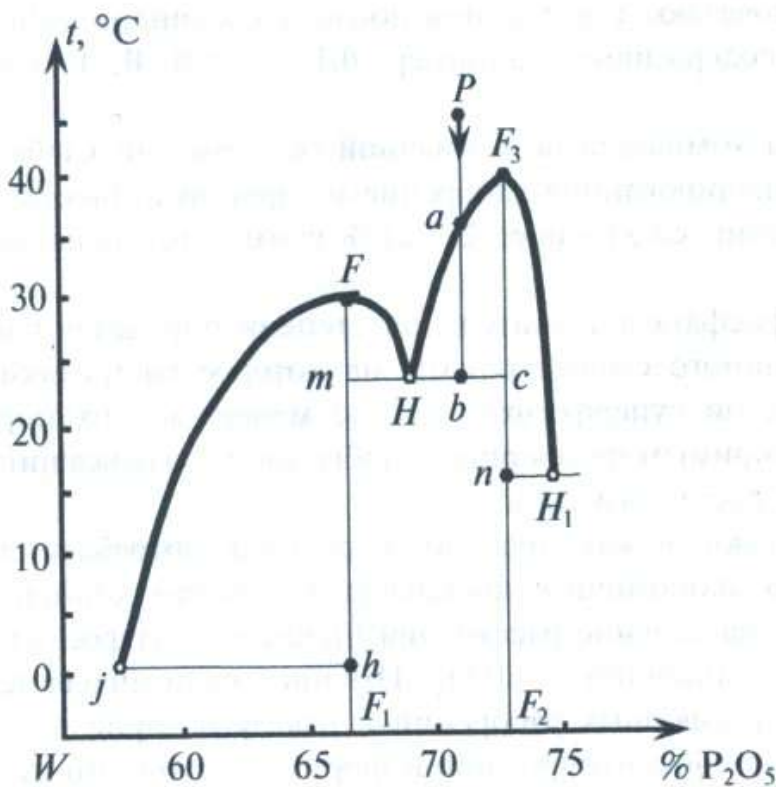
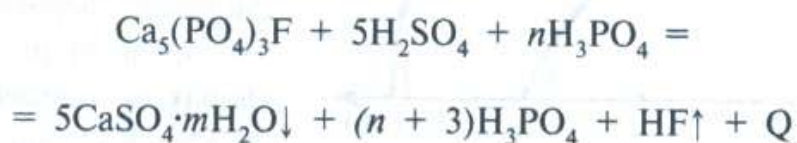


Рис. 80. Фрагмент политермы системы $P_2O_5 - H_2O$; $F_1 - 2H_3PO_4 \cdot 2H_2O$; $F_2 - H_3PO_4$

содержащую 28–32 % P_2O_5 , упаривают до 45–54 %. Из фосфоритов Каратауского и Чилисайского месторождений (Казахстан) получают фосфорную кислоту с меньшей концентрацией P_2O_5 — 20–24 %, имеются, однако, данные о возможности получения из этих видов сырья в определенных условиях ЭФК с содержанием 28–30 % P_2O_5 .

Физико-химические основы получения ЭФК

Процесс получения ЭФК сернокислотной экстракцией соответствует реакции первой стадии получения простого суперфосфата, которая, однако, проводится в иных условиях и в присутствии так называемой оборотной фосфорной кислоты, образующейся при водной промывке отхода — гипса (фосфогипса):



После завершения реакции необходимо отделить осадок сульфата кальция от продукционного раствора фосфорной кислоты. Эту операцию осуществляют фильтрацией, для успешного проведения которой нужно, чтобы осадок был крупнокристаллическим, хорошо фильтрующим раствор. Получение крупных кристаллов зависит от многих факторов (температура, степень пересыщения раствора по сульфату кальция, присутствие растворимых примесей, наличие затравки, продолжительность роста кристаллов). Если основная реакция разложения практически заканчивается за 40–60 мин, то образование крупных хорошо фильтрующих кристаллов («созревание») требует в 4–7 раз большего времени. Технологически эти операции разделяют по зонам в реакторном оборудовании. Рассмотрим эти стадии последовательно.

На *стадии разложения* при смешении измельченного фосфата с серной кислотой образуется густая малоподвижная суспензия. Чтобы обеспечить хорошее перемешивание реагентов, повысить степень разложения фосфата и облегчить транспортировку экстракционной суспензии, в нее вводят так называемый раствор разбавления — смесь части продукционной ЭФК и промывного раствора от промывки отбросного сульфата кальция, возвращая при этом в процесс отмытый P_2O_5 . Практически установлено, что оптимальное соотношение между жидкой и твердой фазами в реакторе (экстракторе) при разложении фосфата находится в пределах (1,7–3,5) : 1.

Основой для выбора технологических параметров процессов сернокислотного разложения природных фосфатов являются свойства системы $CaSO_4-H_3PO_4-H_2O$, в которой сульфат кальция может существовать в трех модификациях — одной безводной (ангидрит $CaSO_4$) и двух кристаллогидратов (полугидрат $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ и дигидрат, или гипс, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Температурные и концентрационные области кристаллизации указанных форм определяются соотношениями их растворимостей в фосфорной кислоте, давлений паров воды над растворами и давлений диссоциации обратимых реакций превращения гипса в полугидрат или ангидрит и полугидрата в ангидрит.

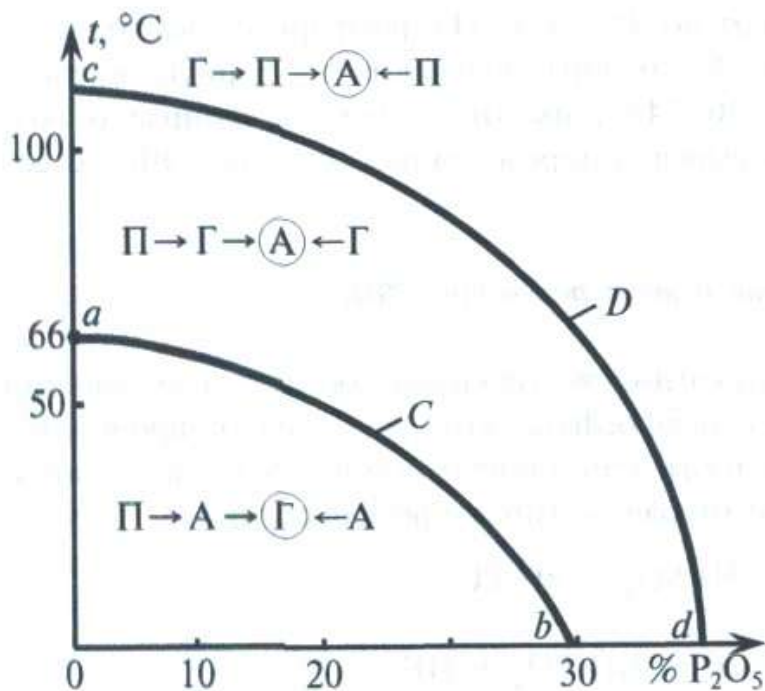


Рис. 81. Политерма превращений гидратов сульфата кальция в фосфорнокислых растворах. Г — гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); П — полугидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); А — ангидрит (CaSO_4)

и *ab* стабильной формой также является ангидрит, но здесь полугидрат превращается в ангидрит не непосредственно, а сначала гидратируется до гипса. Кривая *cd* является множеством точек сосуществования этих метастабильных фаз при разных температурах, а кривая *ab* — сосуществования стабильных гипса и ангидрита. Таким образом, выбор температурных и концентрационных условий сернокислотного разложения природных фосфатов необходимо осуществлять с учетом особенностей выделения и последующих взаимопревращений модификаций сульфата кальция. Примеси соединений магния, железа, алюминия в жидкой фазе замедляют превращение гипса в полугидрат и смещают кристаллизацию дигидрата в область более высоких температур. Это очень важно в технологии ЭФК.

В зависимости от гидратности осадка сульфата кальция различают способы производства ЭФК: дигидратный, полугидратный и ангидритный (табл. 6). Наибольшее распространение получил дигидратный способ (ДГ), занимающий в разных странах в среднем 60–70 % производства, остальное приходится на полугидратный (ПГ) и в меньшей мере комбинированные способы с перекристаллизацией осадка (ДГ→ПГ, ПГ→ДГ в разных вариантах технологического оформления).

Таблица 6

Тип и условия процесса получения ЭФК

Тип процесса	Температура, °С	% P_2O_5 в жидкой фазе (кислоте)	Гидратность осадка
Дигидратный	70–80	24–32	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Полугидратный	95–100	38–48	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Ангидритный	100–110	>50	CaSO_4

На рис. 81 приведена политермическая диаграмма, характеризующая направление и последовательность фазовых превращений сульфата кальция в этой системе.

Стабильными твердыми фазами здесь являются гипс (ниже кривой *ab*) и ангидрит (выше этой кривой). В области, расположенной над кривой *cd* полугидрат, который большей частью является первой кристаллизующей фазой системы, переходит в ангидрит; это превращение при 80 °С в растворах с концентрацией больше 33,3 % P_2O_5 протекает медленно (сутки и месяцы). Дегидратация гипса до полугидрата в аналогичных условиях завершается значительно быстрее (часы и минуты).

В области между кривыми *cd*

в 0,4 %-ной соляной кислоте, что соответствует ее содержанию в желудочном соке. Естественно, все кормовые фосфаты возможно использовать и как удобрения.

В качестве минеральных подкормок в основном применяют фосфаты кальция — костяную муку, кормовой преципитат (дикальцийфосфат), обесфторенный фосфат (трикальцийфосфат), кормовой монокальцийфосфат, а также моно- и динатрийфосфаты, моно- и диаммонийфосфаты, фосфат карбамида.

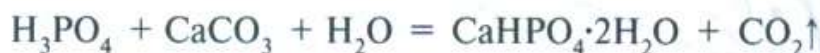
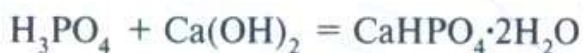
Костяную муку получают, размалывая кости после их предварительного обезжиривания и удаления органической части паром. Костяная мука содержит не менее 30 % P_2O_5 и 40 % CaO и практически не содержит вредных примесей.

Дикальцийфосфат (преципитат)

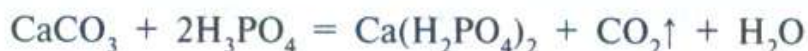
Преципитатом называют осажденное (преципитированное) из растворов фосфорное удобрение или кормовое средство, состоящие в основном из цитратнорастворимого дикальцийфосфата — $CaHPO_4$.

Преципитат легко растворяется в желудочном соке и хорошо усваивается животными, являясь, таким образом, ценным источником снабжения их фосфором и кальцием, необходимыми для построения молекул белка и костной ткани. Как удобрение он обладает высокой концентрацией медленно усвояемого фосфора, хорошими физическими свойствами, как удобрение эффективен на кислых почвах. К кормовому преципитату предъявляются достаточно высокие требования: содержание P_2O_5 , растворимого в 0,4 %-ной HCl , — не менее 46 %, CaO — не менее 37 % и не более 0,2 % F , 0,008 % Pb , 0,008 % As при влажности не более 4 %. Большая его часть используется в качестве кормового средства, а удобрительный преципитат получают обычно лишь из фосфорнокислых растворов, являющихся отходами других производств, например, при получении желатины — из растворов, образующихся при солянокислотной обработке костей.

Преципитат получают из растворов фосфорной кислоты осаждением известковым молоком или водной суспензией измельченного известняка при 40–50 °С по следующим уравнениям реакций:



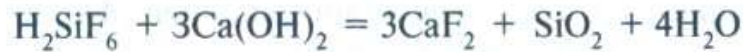
Процесс преципитирования протекает в несколько стадий. Вначале известь или известняк полностью растворяются, образуя монокальцийфосфат:



В дальнейшем, по мере нейтрализации фосфорной кислоты, монокальцийфосфат инконгруэнтно растворяется и разлагается с выделением в осадок дикальцийфосфата:



При использовании для получения преципитата растворов ЭФК по мере их нейтрализации происходят реакции с примесями:



Помимо того что примеси уменьшают содержание усвояемого P_2O_5 в продукте, илстые осадки фосфатов Fe, Al, фторида кальция и кремниевой кислоты затрудняют отфильтровывание преципитата.

Анализ процесса получения преципитата по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

В системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ безводный CaHPO_4 (монетит) выделяется из раствора выше 60°C , а ниже температуры 36°C осаждается $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брушит) как метастабильная фаза, постепенно переходящая в CaHPO_4 . Монетит содержит больше P_2O_5 , чем брушит, но он менее растворим и хуже усваивается растениями и животными.

На рис. 91 на диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 40°C определяются условия преципитирования фосфорной кислоты концентрации 20% P_2O_5 (т. А) известковым молоком, содержащим 12% CaO (т. В), и кислоты концентрации 25% P_2O_5 (т. А') суспензией известняка с концентрацией CaO около 22% — т. В').

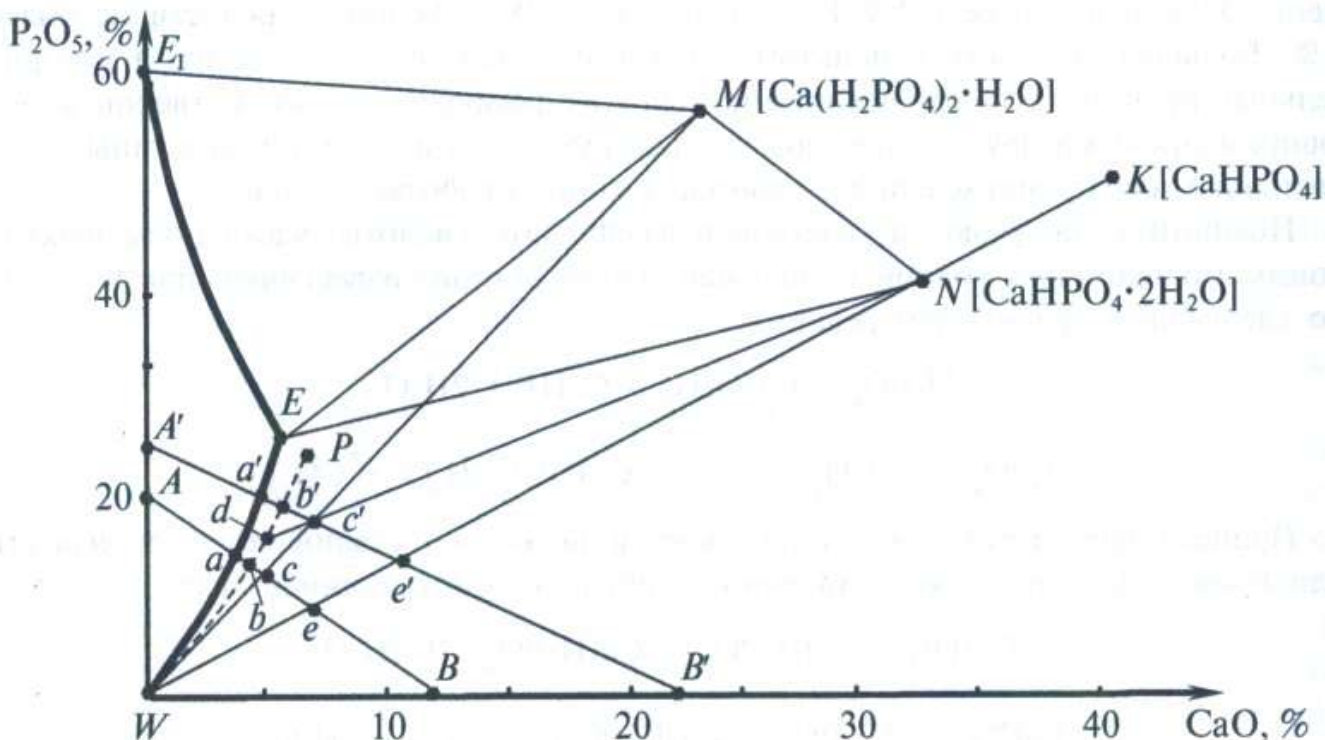


Рис. 91. Анализ процесса получения преципитата на диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

В процессе преципитирования, т. е. по мере добавления к фосфорнокислому раствору извести или известняка, фигуративные точки состава систем перемещаются от

тт. A и A' в сторону B и B' . В равновесных условиях жидкая фаза должна стать насыщенной дикальцийфосфатом CaHPO_4 в тт. a и a' . Практически насыщение наступает позже — в точках b и b' на метастабильной ветви WP изотермы растворимости $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, образуются пересыщенные растворы. Интенсивное выделение дикальцийфосфата начинается после растворения половины количества оксида кальция, затрачиваемого на преципитирование, т. е. в момент нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты (тт. c и c' на линии, соответствующей соотношению компонентов в монокальцийфосфате).

Кристаллизация дикальцийфосфата происходит вследствие инконгруэнтного разложения выпавшего до луча WM монокальцийфосфата (луч его растворения WM проходит вне поля его кристаллизации EE_1M) по приведенной выше реакции между $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и H_2O .

При этом состав твердой фазы меняется от M до N , а жидкая фаза — от W до d .

Образующаяся при кристаллизации дикальцийфосфата свободная фосфорная кислота интенсивно взаимодействует с оставшимся, еще непрореагировавшим карбонатом или известью. Предельными точками составов системы в конце нейтрализации являются соответственно тт. e и e' .

Производство преципитата

По условиям равновесия в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ фосфорная кислота должна нейтрализоваться полностью как известью, так и известняком. На практике в конце преципитирования частицы известняка и особенно извести покрываются труднопроницаемой коркой из кристаллов дикальцийфосфата, и процесс резко замедляется. Нейтрализовать до требуемой степени фосфорную кислоту известняком невозможно не только из-за образования экранирующей корки, но и вследствие уменьшения скорости взаимодействия после связывания первого иона водорода фосфорной кислоты. Поэтому в промышленных условиях преципитирование ведут в нескольких реакторах с использованием вначале известняка, а затем более активного реагента — извести. После этого преципитат отделяют на фильтре и направляют на сушку. Возможно высушивание суспензии после ее сгущения декантацией (без фильтрации).

При сушке $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ возможна его дегидратация, температура и скорость которой зависят от давления, размера кристаллов и условий их образования при преципитировании. Под атмосферным давлением дикальцийфосфат заметно обезвоживается, если нагревать его в течение 1 ч при 100°C , процесс ускоряется при более высоких температурах. Хотя дегидратация, вызванная сушкой, снижает содержание усвояемого P_2O_5 в меньшей степени, чем при фазовом превращении через раствор, однако она также нежелательна. При нагревании выше 175°C дикальцийфосфат отщепляет воду и переходит в пирофосфат кальция ($2\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$), в котором фосфор находится в трудноусвояемой форме.

Предпочтительнее получать кормовой дикальцийфосфат из термической фосфорной кислоты, либо, что дешевле, из экстракционной предварительно очищенной от вредных примесей. В этом случае нет необходимости фильтровать суспензию и можно использовать концентрированную (50–55 % P_2O_5) фосфорную

кислоту. Последнюю смешивают с сепарированным мелом, масса схватывается при кристаллизации дикальцийфосфата, ее измельчают и высушивают.

При получении кормового дикальцийфосфата из ЭФК ее предварительно очищают от вредных примесей. Например, фтор осаждают хлоридом натрия, а свинец и мышьяк, если их содержание в растворах превышает допустимое, осаждают в виде сульфидов сероводородом. Очистку можно совместить с частичным преципитированием раствора, при котором получается удобрительный преципитат с осажденными примесями (рис. 92). На этой первой ступени расходуется 70–75 % известняка от теоретического количества и осаждается около $\frac{2}{3}$ P_2O_5 и основное количество загрязнений (фтор, сульфаты, оксиды железа, алюминия, редкоземельных элементов). После отделения удобрительного продукта оставшийся очищенный фосфорнокислый раствор подвергают дальнейшему полному преципитированию, получая более чистый преципитат кормового качества. После высушивания он содержит 42–45 % $P_2O_{5\text{сув}}$, менее 0,2 % F, 0,7 % SO_3 и 0,5 % Fe_2O_3 (As — следы).



Рис. 92. Схема производства удобрительного и кормового преципитата двухступенчатым способом

Оставшийся после преципитирования маточный раствор направляется вначале на разбавление известняковой суспензии для утилизации содержащегося в нем незначительного количества фосфора, а затем, после сгущения этой суспензии, осветленная жидкая фаза сливается как отход.

Кормовой преципитат можно получать и из суперфосфата. Преципитируют раствор монокальцийфосфата (водная вытяжка из суперфосфата) двухступенчатым способом или полностью перерабатывают на кормовой преципитат после предварительного обесфторивания. Удалить фтор можно в виде кремнефторида калия хлоридом калия при водном выщелачивании суперфосфата, и в водной вытяжке получить продукт с допустимым содержанием фтора — около 0,2 %. Из суперфосфата, хранившегося больше двух месяцев, может быть получена водная вытяжка, в которой содержание растворимых соединений F будет настолько малым из-за образования труднорастворимых фторкомплексов алюминия, что специального ее обесфторивания не потребуется.

Высококачественной подкормкой для жвачных животных является *кормовой монокальцийфосфат*; обладая кислой реакцией, он одновременно служит консер-

вантом силосных кормов. Его получают нейтрализацией апатитовым концентратом или сепарированным мелом достаточно чистой фосфорной кислоты — термической или предварительно очищенной от вредных примесей экстракционной. Например, обесфторенную содой ЭФК смешивают с мелом и ретуром (мелким возвратом продукта) в двухвальном шнековом смесителе, который в этом случае является реактором-нейтрализатором. Полученные гранулы в барабанных аппаратах последовательно быстро сушат в течение 15–20 мин во избежание образования при более длительном нагреве значительных количеств плохо растворимых полифосфатов, затем охлаждают до 30–40 °С в потоке воздуха и рассеивают. Крупную фракцию дробят и возвращают в реактор-нейтрализатор. В качестве продукта выпускают мелкие гранулы; допускается примесь порошка. По данному методу получают продукт 2-го сорта, содержащий 50–51 % P_2O_5 , растворимого в 0,4 % HCl , и не более 0,2 % F .

Продукт лучшего качества можно получать при термическом обесфторивании двойного суперфосфата, вырабатываемого из апатитового концентрата или фосфоритов Каратау и термической фосфорной кислоты. Высокая кислотность суперфосфата позволяет достигать достаточно полного обесфторивания массы при одновременном доразложении природного фосфата; продукт содержит свыше 55 % P_2O_5 и не более 0,2 % F .

3.1.3.5. Термические методы

Термические методы основаны на использовании энергии высоких температур для трансформации природных фосфатных минералов в соединения, усвояемые растениями или пригодные для введения в рацион животных в качестве минеральной подкормки. Продуктами термической технологии являются: фосфор и термическая фосфорная кислота (ТФК), термофосфаты, термощелочные фосфаты, плавленные магниевые фосфаты, а также основные металлургические шлаки.

Термическая фосфорная кислота

Основой для организации производства термической фосфорной кислоты (ТФК) является наличие значительных запасов низкокачественного фосфатного сырья, переработка которого экстракционными методами затруднена или вовсе невозможна из-за высокого содержания в нем кислоторастворимых примесей (MgO , R_2O_3 и др.).

Электротермический способ производства фосфорной кислоты включает в себя следующие стадии: восстановление фосфата углеродом с возгонкой элементного фосфора в электрических печах, сжигание сжиженного фосфора, охлаждение обжигового газа, абсорбция и гидратация P_2O_5 с образованием H_3PO_4 , конденсирование туманообразной фосфорной кислоты.

К преимуществам электротермической переработки фосфатов следует отнести возможность получать концентрированную фосфорную кислоту (вплоть до 100 % P_2O_5) с низким содержанием примесей из любого фосфатного сырья, к недостаткам — высокую энергоемкость и опасные условия производства фосфора, обусловленные высокой температурой его восстановления и способностью к самовоспламенению на воздухе, а также значительными количествами вредных газовых выбросов.

Подавляющее большинство примесей фосфатного сырья в этом процессе остается в побочных продуктах: твердых силикатных шлаках и феррофосфоре (смесь фосфидов железа) и газообразных соединениях фтора, мышьяка и др. Поэтому достаточно чистую ТФК используют для получения пищевых и кормовых фосфатов, чистых солей и химических реактивов, в то время как для многотоннажного производства минеральных удобрений применяют ЭФК.

Физико-химические основы процесса

Возгонку фосфора в электрических руднотермических печах производят из трехкомпонентных шихт, в которых источником фосфора служат фосфориты, восстановителем — кокс и компонентом, снижающим температуру процесса и связывающим ионы кальция (флюсом), — кремнезем.

Восстановление протекает при 1400–1600 °С и может быть представлено реакцией с сильным эндотермическим эффектом:



Скорость взаимодействия фосфата с углеродом зависит от температуры, массового отношения $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ — модуля кислотности M_k и качества исходных материалов. По модулю кислотности и содержанию P_2O_5 можно определить состав шихты, расплава в печи и шлака. На рис. 93 приведена диаграмма плавкости

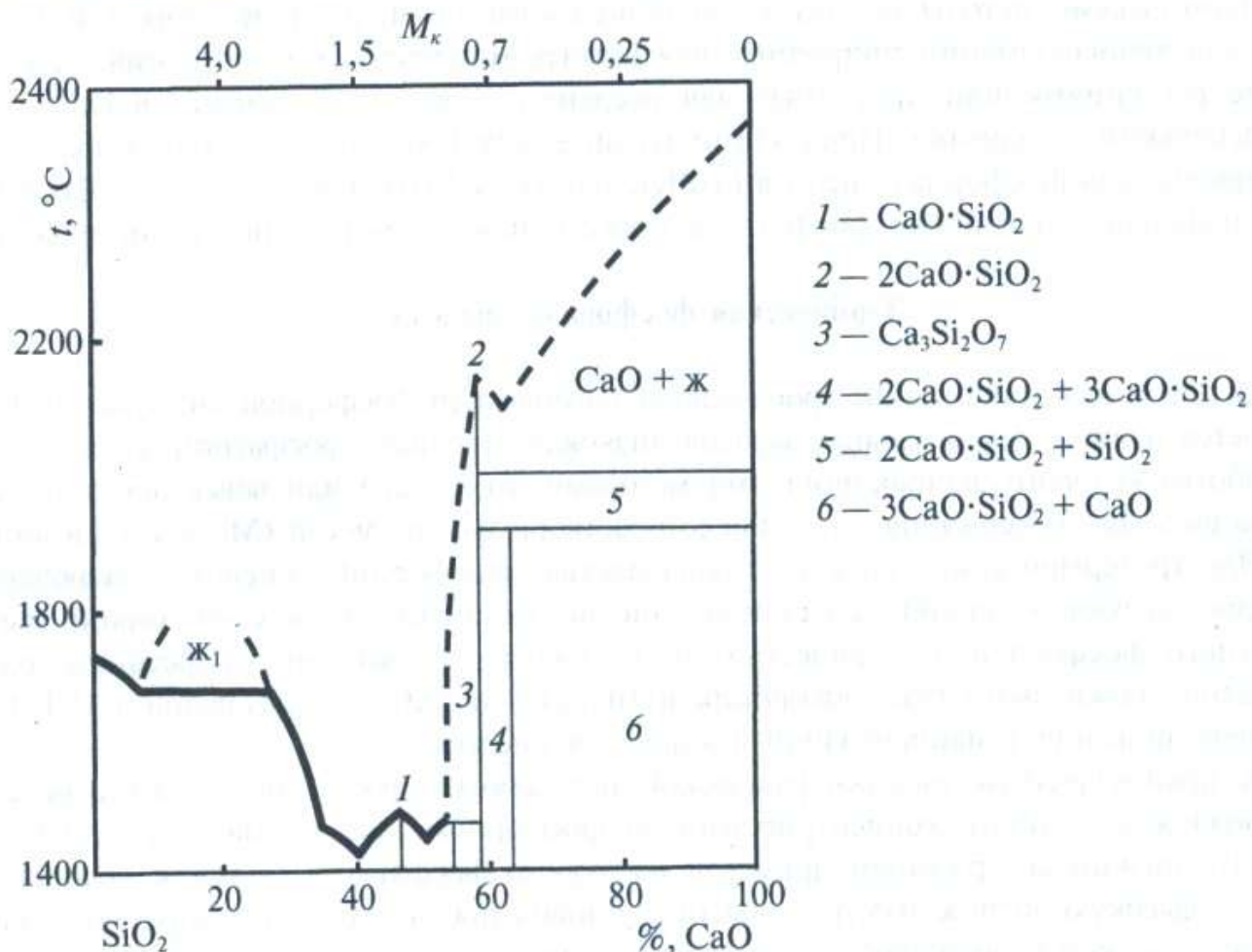


Рис. 93. Диаграмма состояния системы CaO—SiO₂

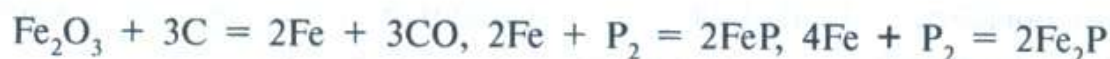
системы CaO-SiO_2 из которой видно, что при M_k от 0 до 2 образуются кальциевые ортосиликат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, диортосиликат $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и метасиликат $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с температурами плавления соответственно 2127, 1475 и 1547 °С. Модуль кислотности метасиликата кальция, содержащего 51,7 % SiO_2 и 48,3 % CaO , равен 1,07. Минимальная температура плавления шихты достигается при $M_k = 0,82$. Плавление шихты улучшает условия для диффузии реагентов и ускоряет происходящие реакции. Промышленные электропечи большой мощности, работают с модулем кислотности 0,85–0,89. Это обеспечивает получение более чистого фосфора и меньший расход электроэнергии.

Роль флюсов, наряду с кремнеземом, выполняют также полуторные оксиды Fe_2O_3 и Al_2O_3 , образующие при высоких температурах относительно легкоплавкие шпинельные соединения — ферриты и алюминаты $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$. Их действие аналогично действию SiO_2 .

При восстановлении фосфора протекают побочные реакции как с фосфором, так и с примесями сырья. Происходит разложение карбонатов, сульфидов и сульфатов с образованием газообразных CO_2 и H_2S . Наличие в сырье влаги приводит к образованию в верхней зоне печи фосфина PH_3 , т. е. к потере некоторого количества фосфора:



Содержащийся в фосфатах оксид железа восстанавливается и взаимодействует с фосфором:



Выпускаемая из печи смесь фосфидов железа, которую называют феррофосфором, содержит 15–28 % P.

Фторид кальция, образующийся при взаимодействии выделяющегося при разложении апатита фтора с кальцием, разлагается с выделением в газовую фазу фтора по реакции



Взаимодействия между кремнеземом, железом и углеродом приводит к образованию элементного кремния, монооксида SiO и карбида SiC кремния, а также карбида Fe_3C и силицида FeSi железа с выделением в газовую фазу CO .

Высокая температура в печи способствует возгонке оксидов щелочных металлов. Их удаление достигает 15 % от общего количества, содержащегося в сырье.

Газообразный фосфор конденсируют и окисляют (сжигают) при 1000–1400 °С в двукратном избытке воздуха, чтобы обеспечить полноту окисления и предотвратить образование низших оксидов фосфора:



Образующийся фосфорный ангидрид охлаждают и абсорбируют водой, при этом последовательно протекают реакции образования метафосфорной, полифосфорной и в конечной стадии ортофосфорной кислоты:



Первая стадия производства термической фосфорной кислоты — получение фосфора. Она включает следующие стадии: подготовка сырья, возгонка фосфора в электрических печах, обеспыливание печного газа и конденсация из него фосфора.

Состав операций при подготовке сырья определяется качеством перерабатываемых фосфоритов и включает классификацию кусков, сушку, декарбонизацию, укрупнение мелких фракций и др. Шихту необходимо подать в печь в кусковом виде (размеры кусков кварца и фосфорита 10–50 мм, антрацита или кокса — 5–25 мм).

Современные фосфорные электропечи работают на основной шихте, т. е. при массовом отношении $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) : (\text{CaO} + \text{MgO})$ в смеси в пределах 0,75–0,90. В этих условиях достигается оптимальная температура плавления шихты, достаточная для химического взаимодействия, выпуска шлака и получения чистого фосфора. Если содержание SiO_2 в природном фосфорите меньше, чем необходимо, в шихту добавляют чистый обеспыленный кварцевый песок или кварцит. При расчете необходимого количества флюса учитывают содержание не только SiO_2 и CaO в фосфорите, но и R_2O_3 и MgO , не допуская закисления шихты (при $M_k > 1,07$ шихту называют кислой).

Чтобы уменьшить протекание побочных реакций, загрязняющих конечный продукт и снижающих выход фосфора при возгонке, фосфатное сырье предварительно прокаливают. В результате термообработки происходит разложение некоторых минеральных и выгорание органических примесей, а также удаление воды. Термообработку (1250–1400 °С) совмещают с агломерацией порошкообразной шихты в кусковой материал для лучшего газопроникания ее слоя в электропечи. Для прокаливания и сушки компонентов шихты используют отходящие газы установки, содержащие CO .

Схема электротермического получения фосфора приведена на рис. 94. Электровозгонку фосфора проводят в трехфазных электропечах при температуре 1300–1550 °С, создаваемой межэлектродной вольтовой дугой переменного тока.

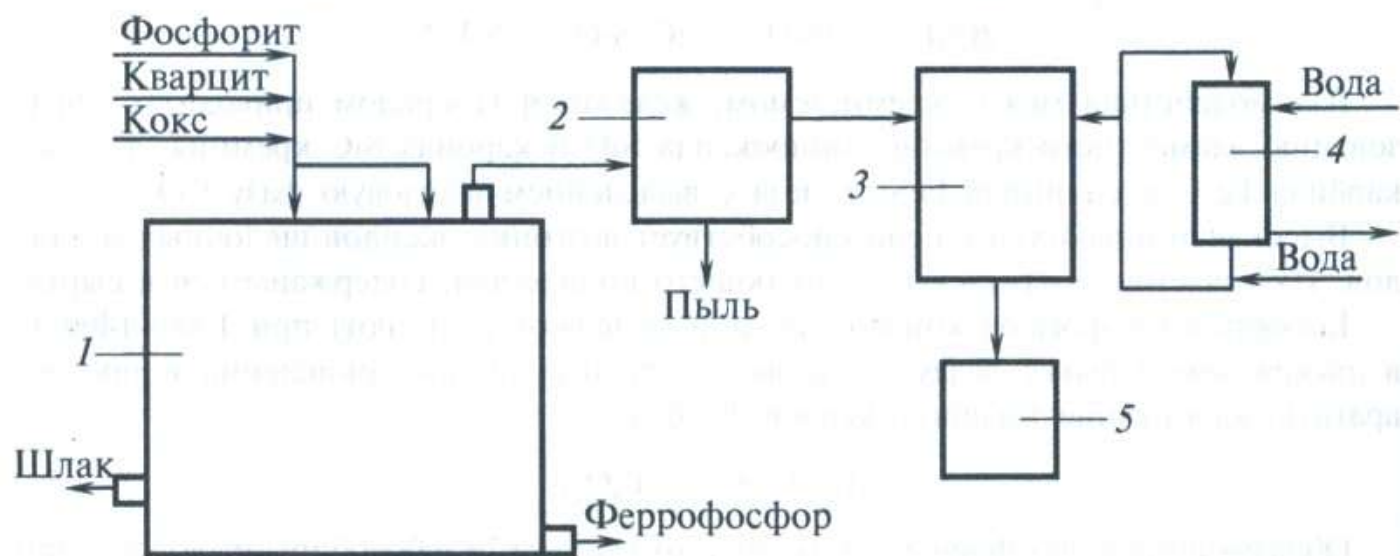


Рис. 94. Принципиальная схема электротермического получения фосфора:

1 — электротермическая печь; 2 — блок электрофильтров очистки газа от пыли; 3 — блок водяных конденсаторов фосфора; 4 — установка охлаждения циркулирующей воды; 5 — сборник-отстойник фосфора

Фосфорит, кокс и кварцит дозируют, смешивают и равномерно загружают в электрическую печь (рис. 95) через несколько бункеров, в нижнюю часть которых непрерывно подается инертный газ (азот или топочные газы). Это предотвращает попадание фосфорсодержащих газов из печи в бункеры и далее в атмосферу.

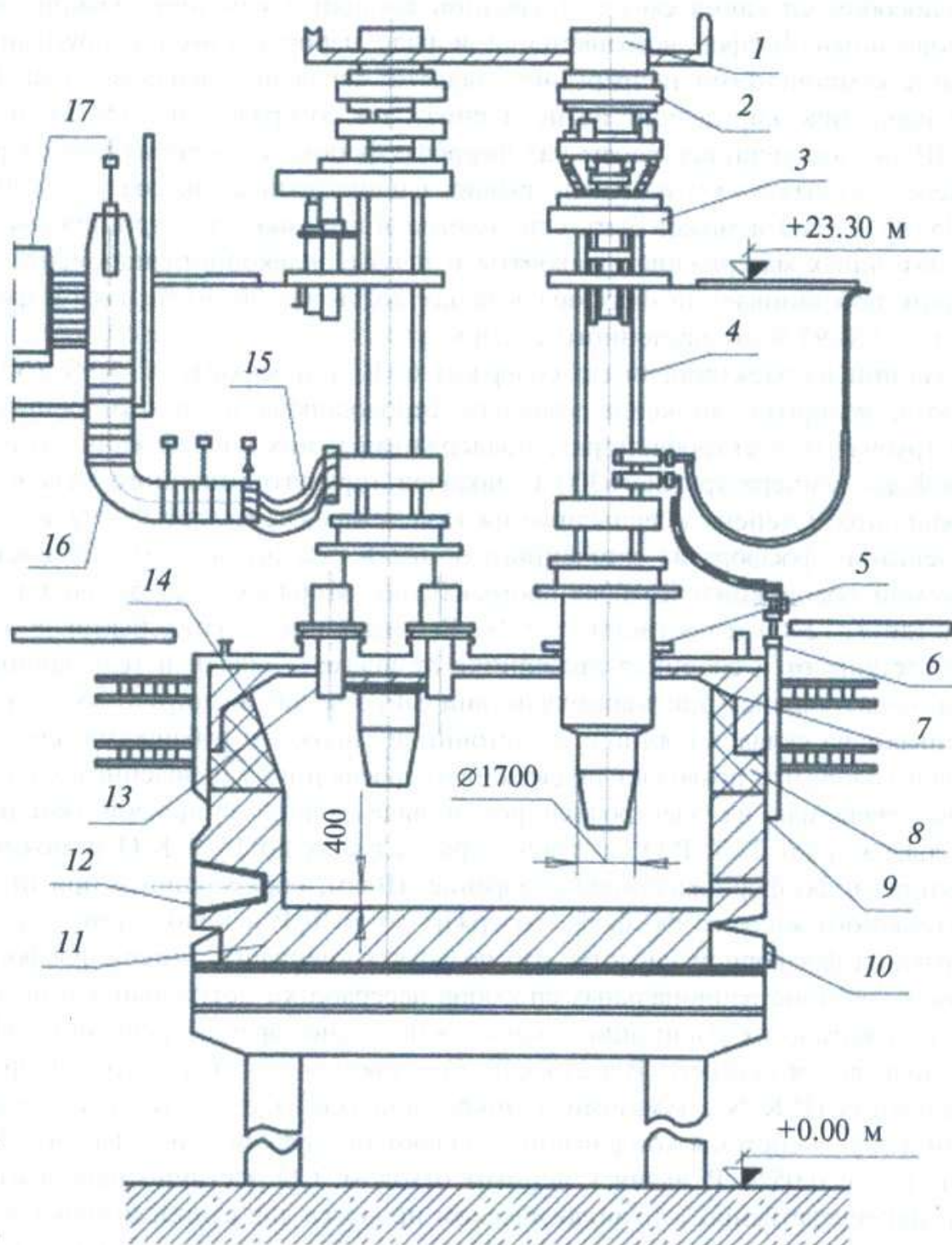


Рис. 95. Электродная печь производства фосфора:

- 1 — электрод; 2 — механизм перепуска электрода; 3 — гидравлический подъемник; 4 — держатель электрода; 5 — уплотняющий сальник; 6 — система водяного охлаждения; 7 — крышка; 8 — футеровка; 9 — кожух; 10 — летка феррофосфора; 11 — под; 12 — летка шлака; 13 — устройство загрузки шихты; 14 — свод; 15, 16 — система токоподвода; 17 — трансформатор

Восстановление фосфора из фосфатов происходит в нижней части печи у концов электродов, где развивается температура 1400–1500 °С. Процесс в печи протекает непрерывно, загрузка шихты производится периодически. Углеродные электроды по мере их сгорания в зоне реакции опускают с одновременным наращиванием сверху способом спекания смеси углеродной крошки с каменноугольной смолой. Восстановленный фосфор возгоняется и в виде паров в смеси с другими газообразными компонентами непрерывно удаляется из печи. Расплавленный феррофосфор периодически удаляют из печи снизу; он содержит 70–73 % Fe и около 24 % P. Шлак, находящийся слоем над феррофосфором, удаляют из печи периодически через каждые 3–4 ч или непрерывно. Силикатный шлак содержит 39–44 % SiO₂ и 45–46 % CaO и может быть использован в производстве строительных и теплоизоляционных материалов: шлаковаты и пемзы, шлакопортландцемента.

Степень восстановления фосфора в печах достигает 96–97 %, выход фосфора с газами — 88–92 % от введенного с сырьем.

Выходящий из электропечи газ содержит 6–10 % фосфора, 70–80 % CO, примеси азота, водорода, диоксида углерода, сероводорода и др. Его очищают от пыли в трубчатых электрофильтрах, поддерживая в них во избежание конденсации фосфора температуру 260–300 °С подачей горячего топочного газа в кожух электрофильтра. Степень обеспыливания газа в них составляет 98–99 %.

Конденсация фосфора из очищенного от пыли газа происходит в охлаждаемых распыляемой водой конденсаторах-промывателях: «горячем» (до 57–60 °С) и «холодном» (до 7–12 °С) и достигает > 99 %. Вытекающий из конденсаторов жидкий фосфор отстаивают в сборнике-отстойнике от шлама — пыли и геля кремниевой кислоты, образующейся при взаимодействии SiF₄ с водой, и погружными насосами перекачивают на склад. Сборники и отстойники снабжены рубашками для обогрева горячей водой, что позволяет поддерживать фосфор в расплавленном состоянии.

Пыль, удаляемая из электрофильтров в виде водной суспензии (коттрельная пыль), содержит до 22 % P₂O₅ и в некоторых случаях до 15 % K₂O и может быть переработана в фосфорнокалийное удобрение. Шлам, образующийся при отстаивании получаемого жидкого фосфора, содержит до 50 % P и используется как сырье для получения фосфорной кислоты, что позволяет уменьшить потери фосфора. Тем не менее, отсутствие рациональных способов переработки коттрельных и шламовых отходов сдерживало их утилизацию, однако в последнее время в решении этой проблемы наблюдается прогресс. В частности, предложены способы получения фосфорных и сложных (P-K-N с гуматами и микроэлементами) удобрительных продуктов.

Печной газ из системы конденсации удаляют газодувкой. Он содержит 75–80 % CO и не более 0,05 % P, являясь ценным отходом. CO частично используют как топливо непосредственно в технологическом процессе для сушки и прокалики компонентов шихты, для обогрева электрофильтров. После дополнительной очистки фосфора от H₂S и HF он может быть использован в органическом синтезе.

Основные стадии процесса производства ТФК из фосфора включают: его сжигание; охлаждение газов; абсорбцию и гидратацию P₂O₅; улавливание туманообразной H₃PO₄. Промышленные схемы производства ТФК классифицируют по принципу охлаждения газов, образующихся при сжигании фосфора: испарительные — с отнятием теплоты за счет испарения разбрызгиваемой воды; цир-

куляционные — с передачей теплоты циркулирующей (орошающей) фосфорной кислоте с последующим ее охлаждением в водяных теплообменниках; теплообменные — с передачей теплоты к воде через стенки выносных теплообменников. В основном эксплуатируется двухбашенная циркуляционно-испарительная система, в которой охлаждение газов происходит за счет теплообмена с циркулирующей кислотой и в результате испарения воды из нее.

На рис. 96 приведена схема производства термической фосфорной кислоты в циркуляционной двухбашенной системе. Жидкий фосфор перекачивается из хранилищ погружным насосом по обогреваемому фосфоропроводу в дозатор, из которого выдавливается подаваемой насосом водой в форсунку башни сжигания. Распыление фосфора производится поступающим в форсунку первичным сжатым воздухом, нагретым до 70–80 °С. Вторичный воздух, обеспечивающий полноту окисления фосфора, засасывается в башню сжигания через улитку. Выделяющаяся при окислении фосфора теплота поглощается обратной водой, поступающей на крышку башни, и циркулирующей фосфорной кислотой, которая подается с температурой 46–50 С через чашу перелива на верх башни и сливается по ее внутренней стенке тонким слоем. Кроме того, кислота разбрызгивается расположенными внутри башни в три яруса кислотными форсунками. Она поглощает пентаоксид фосфора, образовавшийся при сжигании фосфора. Часть циркулирующей кислоты, охлажденной в теплообменниках, отводится на склад готовой продукции. В башне сжигания абсорбируется до 60 % P_4O_{10} , а остальное количество улавливается в башне охлаждения-гидратации кислотой, циркулирующей через теплообменники, в которых она охлаждается до 25–27 °С и присоединяется к кислоте, циркулирующей через сборник башни сжигания.

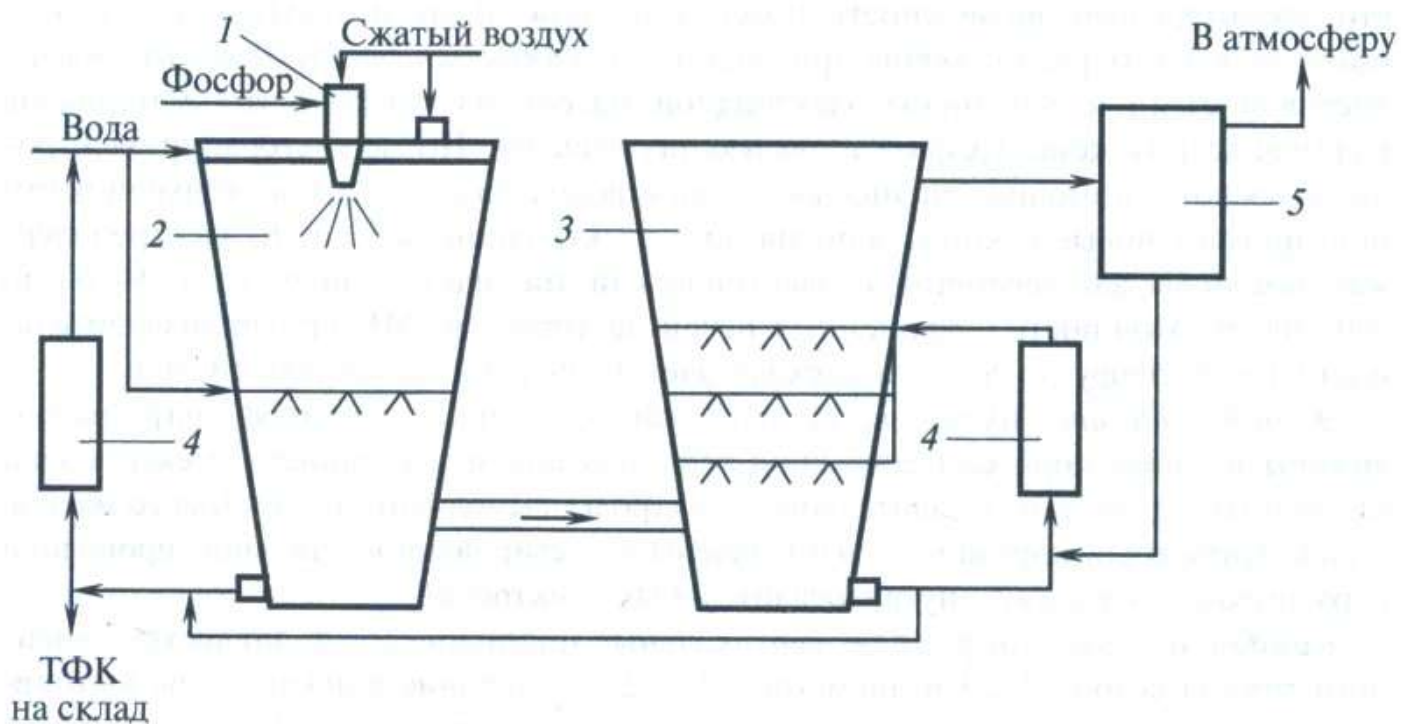


Рис. 96. Принципиальная схема производства термической фосфорной кислоты из фосфора:

1 — форсунка для фосфора; 2 — башня сжигания фосфора; 3 — башня гидратации; 4 — теплообменники-охладители; 5 — электрофильтр

После башни охлаждения газ содержит остаточный P_2O_5 в виде тумана фосфорной кислоты. Его улавливают в электрофилт্রে; общая степень улавливания — 99,9 %. Хвостовой вентилятор обеспечивает засасывание вторичного воздуха в башню сжигания; просасывание газа через систему и выброс его в атмосферу — через выхлопную трубу. Кислота из электрофилтра, а также конденсат из хвостового вентилятора и выхлопной трубы возвращается в систему циркуляции башни сжигания.

Аналогично производству термической фосфорной кислоты получают полифосфорную кислоту с незначительными отличиями в аппаратурном оформлении технологической схемы.

В себестоимости ТФК около 92 % приходится на долю желтого фосфора, что и определяет основные затраты на ее производство. При равной концентрации P_2O_5 в продукционной кислоте и ее чистоте по примесям ТФК сегодня остается в 2–2,5 раза дороже очищенной ЭФК.

Основным производителем и экспортером фосфора в настоящее время является Китай. В России его производство практически прекращено, однако возможность электротермической переработки бедных небогатенных фосфатных руд оставляет шансы на его возобновление.

Основное оборудование. Электроды для возгонки фосфора имеет стальной цилиндрический кожух и свод, защищенные от высоких температур огнеупорным кирпичом; дно и боковые стенки реакционной зоны дополнительно футерованы угольными блоками. Наружная поверхность кожуха и свод печи охлаждаются водой. В стенке печи на уровне пода имеется летка для выпуска феррофосфора, а на высоте 400–500 мм от пода — летка для выпуска шлака. Печи герметично закрыты, в них поддерживается избыточное давление газов порядка 300–600 Па, что предотвращает возможность подсоса воздуха. В печи треугольником (или иным способом) расположены три электрода. Оболочки электродов сварены из листовой стали и заполнены электродной массой из углеродистых материалов (термоантрацит, кокс, графит) и связующих веществ. По мере сгорания электроды опускают с помощью специального электрододержателя, а к их верхней части приваривают новые секции, заполняемые электродной массой. К электрододержателям подведен переменный электрический ток напряжением от 170–260 до 300–500 В. Мощность современных печей достигает 80 МВ при производительности по фосфору до 5 т/ч и расходе электроэнергии до 15 000 кВт·ч/т.

Электрофилтр имеет две ступени очистки. Секции электрофилтра расположены в одном корпусе с наружной теплоизоляцией и соединены между собой наклонным газоходом. Осадительные электроды выполнены из листового железа в виде труб, коронирующие — изготовлены из легированной стальной проволоки и расположены рядами внутри осадительных электродов.

Конденсаторы фосфора — вертикальные цилиндрические аппараты башенного типа высотой 22–23 и диаметром 1,4–2,2 м. Горячие конденсаторы изготавливают из легированной стали, холодные — из углеродистой. В верхней части аппаратов расположены форсунки для разбрызгивания воды. Снаружи конденсаторы охлаждаются водой. Нижняя часть горячего конденсатора соединена со сборником фосфора и заглублена в заполняющую сборник воду, чтобы исключить контакт фосфора с воздухом, приводящий к его самовоспламенению.

Башня сжигания фосфора — полая, к низу конической формы, что обеспечивает равномерный сток циркулирующей кислоты по ее стенам. Высота башни 13,25 м, средний диаметр 5 м. Кожух башни выполнен из углеродистой стали и футерован полиизобутиленом, диабазовой плиткой и кислотоупорным кирпичом (на замазке «арзамит»). Крышка башни с внешним через стенку водяным охлаждением выполнена из специальной жаро- и кислотостойкой стали. В крышку вмонтирована форсунка для распыла фосфора и спиральный патрубок (улитка) для подачи вторичного воздуха. В верхней части башни имеется кольцевой распределитель для оборотной кислоты. Ниже зоны горения фосфора, примерно в середине башни, установлен ярус форсунок для дополнительного распыла кислоты.

Башня гидратации — цилиндрическая, из углеродистой стали, высотой около 15 м, диаметром 3,2 м, футерована так же, как и башня сжигания. В ней в три яруса установлены 28 распыляющих форсунок для подачи циркулирующей фосфорной кислоты на двухъярусную насадку из колец Рашига 50×50 мм.

Фосфорная кислота, полученная таким способом, содержит до 61,6–62,3 % P_2O_5 .

Термические фосфаты

К термическим фосфатам относятся продукты термической обработки фосфатного сырья кормового (кормовые обесфторенные фосфаты, КОФ) и удобрительного назначения.

Так называемые *обесфторенные фосфаты* получают путем термической обработки природных фосфатов, сопровождающейся удалением из них фтора в газовую фазу в виде смеси HF и SiF_4 с преобладанием HF . Наиболее быстро и полно обесфториваются фосфаты при термическом разложении в присутствии водяного пара. Гидротермическая обработка апатита при 1400–1550 °С приводит вначале к замещению фтора в кристаллической решетке минерала гидроксидом



затем образовавшийся гидроксидапатит распадается на лимоннорастворимые трикальцийфосфат и тетракальцийфосфат:

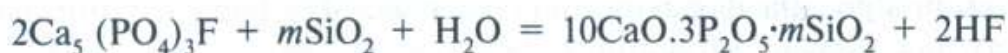


Трикальцийфосфат существует в двух модификациях — α и β , температура взаимного перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ равна 1180 °С. Ниже этой температуры стабильна неусвояемая кристаллическая β -модификация, выше — усвояемая (лимонно- и цитратнорастворимая) α -модификация. Сохранить аморфную усвояемую форму трикальцийфосфата можно, быстро охлаждая его (закаливая). Следует отметить, что в присутствии кремнезема температура перехода α -формы в β -форму снижается и скорость этого перехода настолько замедляется, что продукт не теряет своих ценных свойств даже при медленном охлаждении плава на воздухе. Процесс же обесфторивания значительно ускоряется, так как кремнезем способствует разрушению кристаллической структуры апатита; при этом образуются силикаты и силикофосфаты кальция разного состава в зависимости от содержания кремнезема

в шихте. Например, кремнезем принимает участие в разложении гидроксиапатита по реакции



В общем виде суммарная реакция гидротермического разложения апатита в присутствии кремнезема может быть представлена так:



Гидротермическое обесфторивание фосфатов можно осуществлять в шахтных, вращающихся барабанных и других печах. При использовании топлива, богатого водородом, например мазута, специальной подачи водяного пара не требуется, так как достаточное количество пара содержится в продуктах горения (больше 10 %).

Шихта из апатитового концентрата и 20–25 % кремнезема (от массы апатита) плавится при наиболее низкой температуре. Шихту с таким содержанием кремнезема используют для получения обесфторенных фосфатов методом плавления. При спекании же, во избежание появления заметных количеств жидкой фазы, необходимо, чтобы количество кремнезема было либо очень малым, либо очень большим. В США вводят в шихту до 50 % кремнезема от общей массы, т. е. смешивают приблизительно равные количества фосфорита и песка. Получаемый при этом продукт содержит около 20 % лимоннорастворимого P_2O_5 .

При производстве обесфторенного фосфата из апатитового концентрата шихту, смоченную водой (влажность 12–14 %), подвергают спеканию во вращающейся печи при 1450–1550 °С. Газы, выходящие из печи при 400–800 °С, несколько охлаждаются в полых скрубберах, вбрызгивая в них воду, затем очищают в электрофильтре от выносимой из печи пыли и направляют в абсорбционную установку для улавливания соединений фтора. (~ 5 г фтора в 1 м³ в основном в виде HF). Образующиеся при этом растворы сильно загрязнены; их направляют на обезвреживание. Уловленную пыль смешивают с поступающей в печь шихтой. Полученный в печи клинкер после охлаждения измельчают. При времени пребывания материала в зоне горения ~20 мин и содержании в газовой фазе 10–12 % водяного пара степень обесфторивания достигает 94–96 %.

Прокаливание апатита ведется также с небольшой добавкой фосфорной кислоты (~15 кг P_2O_5 на 1 т продукта). В этом случае в качестве промежуточных веществ образуются монокальцийфосфат, мета- и пирофосфаты кальция, которые, взаимодействуя в присутствии водяного пара с апатитом, ускоряют его обесфторивание. Этот прием используется при получении КОФ из фосфоритов Каратау.

Гидротермическое обесфторивание фосфоритов, содержащих много примесей, которые образуют низкотемпературные эвтектики, возможно лишь при введении в шихту значительных количеств известняка для уменьшения содержания жидкой фазы в прокаливаемой шихте, тогда она сохраняет свою сыпучесть и не налипает на стенки печи. Обесфторивание таких фосфатов при 1500–1600 °С рациональнее вести методом плавления в энерготехнологических агрегатах — циклонных печах, комбинированных с паровыми котлами. Жидкое или газообразное топливо

и нагретый воздух вводят в печь-циклон тангенциально. Фосфоритную муку подают таким образом, что она попадает на стенки, где плавится и стекает вниз. По выходу из печи плав быстро охлаждают водой, причем образуются мелкие стекловидные гранулы, которые высушивают и размалывают. Теплоту отходящих из печи газов используют в паровом котле-утилизаторе и в нагревателе поступающего в печь воздуха. Затем газы, охлажденные до 200–300 °С, очищают от пыли в электрофильтре и направляют в абсорбционную систему для улавливания HF и SiF₄. Полученный таким способом обесфторенный фосфат, например, из каратауского фосфорита содержит 28–30 % усвояемого P₂O₅ и меньше 0,1 % фтора. В России для производства обесфторенных фосфатов применяют также содержащий примеси силиката магния апатитовый концентрат Ковдорского месторождения.

Кормовой обесфторенный фосфат, получаемый из апатитового концентрата, должен содержать не больше 0,2 % фтора, не меньше 41 % P₂O₅, растворимого в 0,4 %-ной соляной кислоте, и не менее 48 % CaO.

Другим способом термические фосфаты получают путем спекания при высоких температурах смесей природных фосфатов с солями щелочных металлов (содой, смесью сульфата натрия с углем) или сплавлением их с кварцитом, с силикатами магния, со щелочными алюмосиликатами. Эти приемы приводят к образованию веществ, называемых *термическими фосфатами*, в которых P₂O₅ находится в усвояемых растениями лимонно- и цитратнорастворимой формах. Поэтому продукты термической обработки фосфатов в измельченном виде являются хорошими удобрениями, в особенности на кислых почвах. Их применение дает дополнительный эффект, аналогичный известкованию почв. Они негигроскопичны, не слеживаются и содержат от 20 до 42 % P₂O₅, в зависимости от состава исходного фосфата, причем усвояемая часть составляет 90–98 % от общего количества P₂O₅.

Продукты спекания природных фосфатов со щелочными агентами обычно называют *термофосфатами*, а продукты сплавления их с разными добавками — *плавленными фосфатами*.

При термической обработке фосфата, в особенности в присутствии упомянутых выше добавок, разрушается кристаллическая решетка апатита и образуется прежде всего трикальцийфосфат 3CaO·P₂O₅, а затем другие фосфатные соединения, усвояемые растениями.

Щелочное разложение фосфатов отличается простотой технологического процесса, не требует затраты кислот, а также дает возможность использовать без обогащения низкокачественное сырье, содержащее значительные количества примесей.

При спекании смеси, состоящей из трикальцийфосфата, диоксида кремния и соды имеет место реакция:



Фосфаты и силикат кальция образуют силикофосфаты типа 6CaO·P₂O₅·SiO₂ или Na₂O·4CaO·P₂O₅·SiO₂. При избытке CaO и недостатке или отсутствии SiO₂ возможно образование тетракальцийфосфата 4CaO·P₂O₅. Все эти соединения

также растворимы в лимонной кислоте и цитрате аммония, и поэтому содержащийся в них P_2O_5 усваивается растениями.

Производство термофосфата заключается в спекании смеси измельченного природного фосфата и соды во вращающихся печах при 1100–1200 °С и в последующем охлаждении, дроблении и размоле полученного клинкера до частиц размером 0,15 мм.

Плавленные фосфаты получают сплавлением природных фосфатов с известняком, кварцитом при 1400–1450 °С в мартеновских или шахтных печах; вытекающий из печи плав подвергают грануляции, быстро охлаждая его водой, — это сохраняет в продукте высокое содержание лимоннорастворимого P_2O_5 . Гранулированный материал высушивают и измельчают.

Применение в качестве добавок серпентинов, змеевиков (породы, содержащие водный силикат магния) и других магниевых минералов позволяет понизить температуру плавления фосфатов до 1250–1350 °С. Преимуществами получаемых при этом магниевых плавленных фосфатов являются также повышенное содержание P_2O_5 (так как атомная масса магния меньше, чем кальция), присутствие полезного для растений магния и очень хорошие физические свойства.

В качестве удобрений применяют также основные металлургические шлаки — побочные продукты при выплавке стали из чугуна *томасшлак* и *мартеновский шлак*. Производство удобрений заключается в дроблении и измельчении затвердевшего шлака. Томасшлак содержит 11–23 % P_2O_5 и 38–59 % CaO, основной мартеновский шлак — 7–14 % P_2O_5 ; 80–90 % содержащегося в этих шлаках P_2O_5 находится в лимоннорастворимой форме. Они также являются хорошими раскислителями почв.

Термические фосфаты производят в относительно небольших количествах, так как они по эффективности уступают классическим удобрениям, а по энергоемкости значительно превосходят их. В нашей стране выпускают кормовые обесфторенные фосфаты и дробленые металлургические шлаки.

3.1.4. Микроудобрения

Из всех известных элементов 80 %, в том числе все тяжелые металлы (за исключением железа), относятся к микроэлементам — их среднее содержание в земной коре, в растительных и животных организмах (в расчете на сухое вещество) не превышает 0,01 %. Элементы, содержание которых меньше стотысячных долей процента, иногда называют *ультрамикроэлементами*. Некоторые микроэlementы, особенно многие тяжелые металлы, являются ядами для растительных и животных организмов (например, ртуть, свинец), другие же необходимы для обеспечения их развития. Минеральные удобрения, действующим веществом которых являются микроэlementы, называют *микроудобрениями*.

Полезные микроэlementы, необходимые для нормального развития организмов, животные получают с пищей, а растения извлекают из почвенных растворов, куда они поступают естественным путем из почвообразующих горных пород и из природных вод. Поставщиком микроэlementов в почву и растения являются также атмосферные осадки — аэрозоли из космической пыли. При

недостатке тех или иных микроэлементов в почве их вносят в виде микроудобрений.

Следует отметить, что значительное количество попадающих в почву токсичных микроэлементов, угнетающих растения и отравляющих живые организмы, имеет антропогенное происхождение. Они поступают в почву в результате загрязнения среды обитания отбросами промышленности и городских хозяйств — сточными водами, содержащими осадки, и газовыми выбросами, несущими пыль и вредные аэрозоли.

Жизненно важное значение имеют четырнадцать микроэлементов: В, Mn, Cu, Zn, Co, Mo и некоторые другие. Они входят в состав ферментов, витаминов, гормонов, пигментов и других соединений, влияющих на жизненные процессы, осуществляемые через ферментные системы, которые каталитически стимулируют биохимические процессы. Они, в частности, влияют на углеводный обмен и использование света в процессе фотосинтеза, ускоряют синтез белков. Отдельные микроэлементы могут усиливать те или иные полезные свойства растения: засухоустойчивость, морозоустойчивость, скорость развития и созревания семян, сопротивляемость болезням и др. Недостаток необходимых микроэлементов обуславливает нарушения в обмене веществ и приводит к заболеваниям растений и животных. Так, недостаток бора уменьшает стойкость озимой пшеницы, льна и сахарной свеклы к заболеваниям, недостаток марганца снижает интенсивность фотосинтеза, молибденовое голодание вызывает накопление нитратов в листьях и понижение содержания белка, дефицит железа — хлороз листьев и т. д.

Однако к вредным последствиям может привести и избыток микроэлементов, особенно токсичных. Поэтому при использовании микроудобрений необходимо учитывать содержание данных микроэлементов в почве и потребности в них растений.

В качестве микроудобрений используют содержащие микроэлементы естественные ископаемые (минералы), некоторые промышленные отходы, технические соли и специально изготавливаемые соединения и смеси, например комплексоны (внутрикомплексные соединения), фритты (стекловидные или металловидные гранулы, получаемые из расплавленных твердых смесей) и др. Микроудобрения применяют путем предпосевного внесения в почву (обычно в виде компонентов основных удобрений), для некорневой подкормки растений (опрыскиванием и опыливанием), а также для обработки семян.

Преимуществом использования микроэлементов в составе макроудобрений является меньшая опасность их токсического воздействия в случае передозировки. Введение микроэлементов в основное удобрение, твердое или жидкое, осуществляют как простым их смешением, так и добавкой к жидким полупродуктам в процессе производства твердого макроудобрения.

Виды микроудобрений

Самыми распространенными являются *борные* микроудобрения. Наиболее концентрированное борное удобрение — борная кислота H_3BO_3 , содержащая как продукт для сельского хозяйства не менее 99,6 %. Для опудривания семян ее разбав-

ляют техническим тальком (до 14–16 % H_3BO_3), но большей частью применяют для получения борсодержащих удобрений — простого и двойного суперфосфата, нитроаммофоски. Для этих же целей служат бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ высшего и 1-го сортов (соответственно не менее 99,5 и 94 % основного вещества), а также борат кальция 1- и 2-го сортов (45 и не менее 40 % B_2O_3). В качестве самостоятельных микроудобрений обычно используют промышленные отходы, содержащие небольшие количества бора, некоторые природные бораты или продукты их простейшей переработки. Для получения борных удобрений могут быть пригодны и менее богатые бором материалы, такие как природные растворы — рапы некоторых солевых озер и нефтяные буровые воды, а также отходы от обогащения борных руд и др. Местные удобрения (зола, торф, навоз) также содержат бор: в 1 кг древесной золы — 200–700 мг бора, в 1 кг сухого вещества навоза и торфа — около 20 мг. Небольшие количества бора (4–8 мг/кг) имеются в сырых калийных солях.

В производстве борной кислоты серноокислотным разложением природных боратов в качестве отхода после отделения твердой H_3BO_3 получают маточный раствор, содержащий 21–23 % MgSO_4 и 1,8–2,5 % H_3BO_3 . Этот раствор выпаривают и обезвоживают в распылительной сушилке, получая так называемое бормагние-вое удобрение с содержанием 13 % H_3BO_3 и 13 % MgO . Аналогичным образом — сушкой смеси борной кислоты и маточных растворов — получают борный концентрат (не менее 20 % H_3BO_3). В этих удобрениях оксид магния также находится в усвояемой форме (в виде сульфата магния), поэтому они служат источником не только бора, но также магния и серы.

При получении содержащего бор простого суперфосфата борную кислоту добавляют к вызревшему на складе и направляемому на гранулирование порошко-видному полупродукту до содержания $0,2 \pm 0,05$ % В.

Аналогично производят гранулированный двойной суперфосфат с добавкой бора ($0,4 \pm 0,05$ % В). В производстве нитроаммофоски с бором ($0,2 \pm 0,05$ % В) борсодержащий компонент вводят одновременно с KCl . В перспективе — выпуск аммофоса с бором ($0,5 \pm 0,05$ % В).

Медные удобрения необходимы не только для повышения урожайности, но и для обеспечения организма животных и человека медью, недостаток которой вызывает специфические заболевания вплоть до тяжелых нейрологических поражений (потребность человека в меди — около 2 мг в сутки). В качестве медного удобрения может использоваться колчеданный огарок — отход серноокислотных и медеплавильных заводов, содержащий до 0,6 % Cu , а также Zn , Co , Mo . Для этой цели могут быть пригодны измельченные медьсодержащие шлаки и медные руды. Концентрированной формой медного удобрения является сульфат меди — медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (24 % Cu), используемый не только для внесения в почву (в составе других удобрений), но и для предпосевной обработки семян и некорневой подкормки растений. Смешением хлорида калия с медным купоросом и последующим прессованием, дроблением и рассевом получают медно-калийное удобрение (90 ± 1 % KCl , $1 \pm 0,2$ % Cu). С добавкой меди выпускают также аммофос марки Б ($0,3$ – $0,5$ % Cu).

Цинковыми удобрениями служат чаще всего сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (продукт для сельского хозяйства содержит 21,8–22,5 % Zn , при смешении с таль-

ком — 8,1–9,9 % Zn) и цинковое полимерное удобрение ПМУ-7 (не менее 25 % Zn) — из отходов производства цинковых белил, оно содержит также Cu, Mn и другие микроэлементы. Добавлять цинк целесообразно к аммофосу (~1,4 % Zn) и к карбамиду (до 1,7 % Zn).

В качестве *марганцевого* удобрения используют главным образом шламы от мокрого обогащения марганцевых руд. Марганцевый шлам должен содержать не менее 14 % MnO_2 (после сушки при 110 °С), в его состав входят нерастворимые в воде соединения (в основном пиролюзит MnO_2). Водорастворимым является сульфат марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, который получают обработкой серной кислотой карбонатных марганцевых руд или монооксида марганца MnO, восстановленного из пиролюзита. Добавляя к простому суперфосфату перед его гранулированием сульфат марганца, получают марганизированный суперфосфат, содержащий $1,5 \pm 0,5$ % водорастворимого Mn.

Молибденовыми удобрениями обычно являются растворимый в воде парамолибдат аммония $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$, молибдат аммония $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$, а также молибдат аммония-натрия. Их получают из отходов производства ферросплавов, электроламп и др. Молибденсуперфосфат приготавливают, добавляя соединения молибдена к простому суперфосфату перед его гранулированием; он содержит $0,13 \pm 0,03$ % Mo в водорастворимой форме. Нитроаммофоска с добавкой молибдена должна содержать его (в водорастворимой форме) $0,2 \pm 0,05$ %, двойной суперфосфат — $0,2 \pm 0,02$ %, простой суперфосфат — $0,13 \pm 0,03$ %.

Кобальтовые удобрения применяют в виде сульфатной или хлоридной соли; с добавлением этих солей предполагается выпуск двойного суперфосфата и нитроаммофоски (~0,1 % Co). Соединения кобальта содержатся в фосфоритной муке (0,001–0,02 %) и в удобрениях на ее основе.

Для борьбы с заболеваниями растений хлорозом, обусловленным дефицитом усвояемых соединений *железа* в почве, используют препарат Fe-ДТПА (антихлорозин), представляющий собой комплексонат железа (диэтилентриаминпентаацетат железа). Аналогичные комплексонаты цинка, меди, марганца и других металлов могут быть использованы в качестве микроудобрений. Соединения микроэлементов, в том числе и комплексонаты тяжелых металлов, можно вводить в макроудобрения на одной из стадий их производства — в растворы или в суспензии до их гранулирования. Комплексонаты растворимы в воде, что облегчает их использование, они прочны, не разрушаются микроорганизмами почвы и потому долго сохраняются в почвенном растворе. Кроме того, введение комплексонатов в почву позволяет мобилизовать микроэлементы, находящиеся в ней в недоступных для растений формах.

Комплексными микроудобрениями являются смеси борной кислоты, сульфатов меди, цинка, кобальта и марганца, молибдата аммония и йодида калия, содержащие (в %): B 5,5; Cu 2,8; Zn 5,5; Mo, Co, I по 0,1; Mn 11. Их выпускают в виде таблеток массой 0,18 и 0,36 г. Для розничной торговли выпускают ряд марок удобрительных смесей с микроэлементами на основе суперфосфата, карбамида, аммиачной селитры, хлорида и сульфата калия с нейтрализующими добавками (известняком или доломитом) и соединениями микроэлементов.

3.2. КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Комплексные удобрения по своей конституции и способам получения разделяются на сложные и смешанные. Удобрения, содержащие несколько питательных элементов и полученные в результате химических реакций в виде соединений, называют сложными. *Сложные* удобрения состоят из однородных по составу частиц, они могут содержать питательные элементы в форме одного или нескольких химических соединений. *Смешанными* называют композиции удобрений, состоящие из частиц разного состава, получаемые простым механическим смешением порошковидных или гранулированных однокомпонентных или сложных удобрений. Деление удобрений на сложные и смешанные в известной мере условно. Смешанные удобрения при хранении нередко становятся до некоторой степени сложными в результате реакций, протекающих между составляющими смесь компонентами, и перекристаллизации солей. Иногда последние называют *сложносмешанными* удобрениями, как и те, которые получают специально смешением твердых продуктов с добавлением газообразных и жидких (плавов, растворов) компонентов с последующим отверждением смесей.

Сложные удобрения могут быть представлены как одинарными солями, содержащими разные элементы питания, например KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и др., так и композициями из солей, включающих два (N+P, N+K, P+K) или три (N+P+K) питательных элемента. Такие композиции получают взаимодействием азотной, фосфорной и серной кислот с аммиаком, природными фосфатами, солями калия, аммония и т. п. Чем больше общее содержание действующих веществ в удобрении, тем оно ценнее. Для различных сельскохозяйственных культур, почв, климатических и других условий требуются сложные удобрения с разным соотношением и содержанием азота, фосфора и калия. Их характеризуют массовым отношением $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$, например, 1:1,5:0,5; азот, как правило, принимается за единицу, при этом указывается и общее содержание действующих веществ, например, $\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{O}=36\%$. Иногда удобрения характеризуют отношением $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ в массовых процентах, например, 12:18:6 или 12–18–6. Сумма этих чисел дает общее содержание действующих веществ в удобрении.

Наиболее распространенными являются трехкомпонентные удобрения марок 1:1:1; 1:1,5:1; 1:1:0,5; 1:1:1,5; 1:0,67:0,67 и двухкомпонентные 1:4:0; 1:1:0; 0:1:1; 0:1:1,5.

Основные современные способы получения сложных удобрений основаны на следующих процессах:

- нейтрализация фосфорной кислоты аммиаком (аммонизация) с получением моноаммонийфосфата $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (МАФ — аммофос) и диаммонийфосфата $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ДАФ — диаммофос);
- нейтрализация смеси фосфорной и азотной кислот с получением аммонитрофосов $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+\text{NH}_4\text{NO}_3)$ и диаммонитрофосов $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+\text{NH}_4\text{NO}_3)$ в желаемом сочетании компонентов;
- азотнокислотное разложение природных фосфатов и аммонизация образующихся азотнокислотных растворов с получением нитроаммофосов или нитрофосов, в состав которых в зависимости от метода переработки растворов могут входить: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , CaHPO_4 .

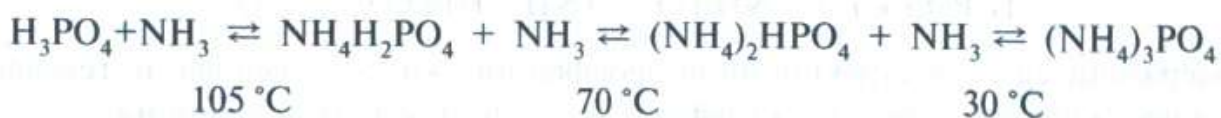
Во всех перечисленных типах удобрений при введении в процессы калийного компонента, в основном, в виде KCl к названию продукта добавляется окончание -ка, например, аммофоска, диаммонитрофоска, нитрофоска.

Помимо этих основных способов на практике используют нейтрализацию азотной и фосфорной кислот калийными солями (KCl, K₂CO₃) с получением в качестве продуктов нитрата и фосфатов калия.

3.2.1. Сложные удобрения

Фосфаты аммония

Фосфатами аммония обычно называют соли ортофосфорной кислоты — дигидрофосфат аммония NH₄H₂PO₄ (моноаммонийфосфат — МАФ), гидрофосфат (NH₄)₂HPO₄ (диаммонийфосфат — ДАФ) и основной фосфат (NH₄)₃PO₄ (триаммонийфосфат — ТАФ). Эти соединения в разной степени термочувствительны, что отражается следующей схемой взаимных превращений (температуры указаны для обратных реакций):



Таким образом, наиболее устойчивым при нагревании соединением является моноаммонийфосфат, а наименее — триаммонийфосфат.

Давление паров NH₃ при 100 °C над NH₄H₂PO₄ практически равно нулю, над (NH₄)₂HPO₄ — 0,67 и над (NH₄)₃PO₄ — 85,7 кПа. При 125 °C давление NH₃ над этими солями возрастает соответственно до 0,007, 4 и 157 кПа.

Моно- и диаммонийфосфаты малогигроскопичны. Гигроскопическая точка NH₄H₂PO₄ при 50 °C равна 88 %, а при 15 °C — 97 %.

Фосфаты аммония являются высококонцентрированными безбалластными удобрениями и содержат два основных питательных элемента — азот и фосфор в водорастворимой форме. Из ортофосфатов аммония промышленностью производятся только моно- и диаммонийфосфат, триаммонийфосфат ввиду его термической нестойкости не изготавливают, несмотря на то что в последнем соотношении питательных веществ N:P₂O₅ (1:1,7) более благоприятно чем в ДАФ (1:2,5) и тем более в МАФ (1:5).

Наиболее распространен в производстве *аммофос*, представляющий собой смесь моно- (90 %) и диаммонийфосфата (10 %) и содержащий несколько больше азота, чем МАФ. Производимый промышленностью *диаммофос* является смесью ДАФ (~85 %), остальное — МАФ, что делает продукт термически более устойчивым, чем индивидуальный ДАФ, склонный, в частности, к диссоциации при сушке.

Согласно ГОСТу производят продукт двух марок: А — на основе фосфорной кислоты из апатитового концентрата (высший и 1-й сорт) и Б — на основе фосфорной кислоты из фосфоритов (высший и 1-й сорт). Гранулированный аммофос высшего сорта марок А и Б должен содержать соответственно: не менее 52 и 44 % P₂O₅_{св}, 48 и 36 % P₂O₅_{вод}, 12 ± 1 и 11 ± 1 % N, не более 1 % H₂O;

доля гранул размером 1—4 мм должна составлять не менее 95 %, меньше 1 мм — не более 3 %. Продукт марки Б может выпускаться с добавкой микроэлементов, например меди (0,3—0,5 %). Транспортируют аммофос насыпью или упакованным в 4—5-слойные бумажные битумированные или полиэтиленовые мешки.

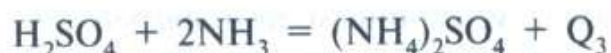
Для фосфатов аммония, применяемых в пищевой и фармацевтической промышленности, установлены также требования по предельному содержанию вредных примесей: F, As, тяжелые металлы. Фосфаты аммония используют и в качестве антипиренов — для пропитки тканей, дерева и строительных материалов с целью придания им огнестойкости.

Физико-химические основы получения фосфатов аммония

Сырьем для производства фосфатов аммония являются аммиак и ЭФК, реже ТФК. Нейтрализация фосфорной кислоты сопровождается выделением значительного количества теплоты:



Содержащиеся в экстракционной фосфорной кислоте серная и гексафторкремниевая кислоты образуют сульфат и гексафторосиликат аммония:



Соединения кальция, магния, железа и алюминия присутствуют в аммофосной суспензии в виде кристаллогидратов $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дикальций- и димагнийфосфаты цитратнорастворимы и полностью усваиваются растениями. Средние фосфаты железа и алюминия растворимы в 2 %-ной лимонной кислоте и усваиваются растениями на 40—50 %.

При значениях $\text{pH} \geq 3$ образуются нерастворимые комплексные соли, снижающие содержание усвояемого P_2O_5 в аммофосе. К ним относятся железоалюминийаммонийфосфаты $\text{NH}_4(\text{Fe,Al})(\text{HPO}_4)_2$, дикальцийфосфат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гипс, фторидные и кремнефторидные соли, магнийаммонийфосфат MgNH_4PO_4 , в жидкой фазе появляется сульфат аммония.

Увеличение в фосфорной кислоте содержания свободной серной и гексафторкремниевой кислот приводит к некоторому росту содержания азота в продукте, но одновременно снижается общее содержание P_2O_5 в аммофосе вследствие образования сульфата и кремнефторида аммония.

Анализ процессов получения фосфатов аммония по диаграмме системы $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$

На рис. 97 приведена диаграмма равновесной растворимости системы $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ для 25, 75, и 100 °С.

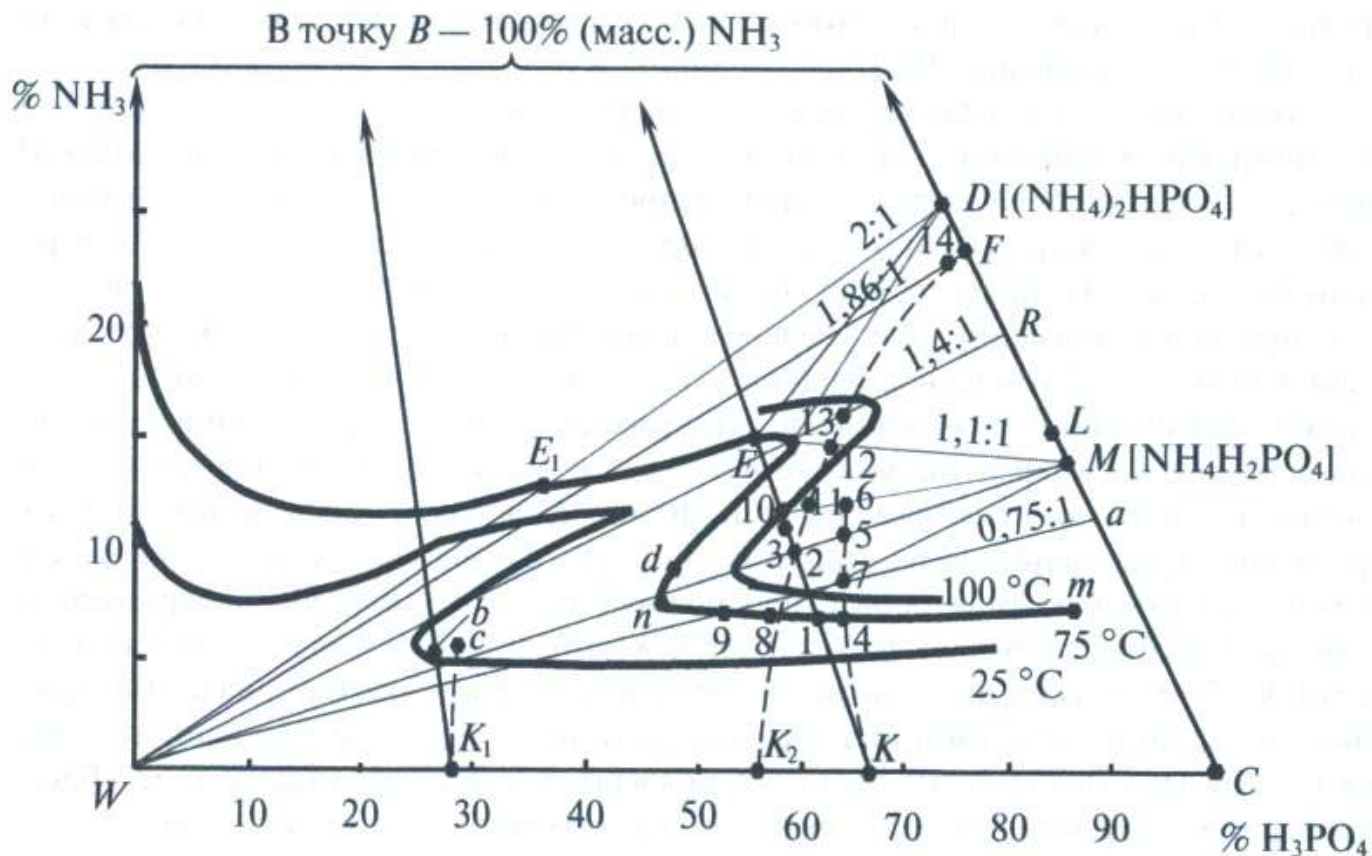


Рис. 97. Анализ процессов получения фосфатов аммония по диаграмме системы $\text{NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

На диаграмме существуют области: ненасыщенных растворов между водным углом *W* и изотермами растворимости; кристаллизации соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (*D*) — поле EE_1D ; соли $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (*M*) — поле $EntM$ и совместной кристаллизации *D* и *M* — поле DEM . Из водного угла *W* к стороне *BC* проведены лучи, являющиеся геометрическим местом точек равных мольных отношений $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$.

Исходными данными для примера анализа процесса получения *аммофоса* по реакции являются: концентрация аммиака — 100%; концентрация фосфорной кислоты, % H_3PO_4 — 27 и 66; степень упаривания при достижении мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \cong 1$ составляет $\sim 10\%$ от массы реакционной пульпы; конечное мольное отношение равно $\sim 1,1$. Данные приняты из практики производственной работы, в частности, концентрации кислот взяты с учетом их разбавления абсорбционными растворами.

При получении *аммофоса* с использованием 100%-ного аммиака (т. *B*) и концентрированной кислоты (66%, т. *K*) точки составов всех возможных смесей реагентов находятся на соединительной прямой *BK*. Для стехиометрического соотношения *K* и *B* точкой состава полученного комплекса будет т. 2, она же будет соответствовать и составу конечного (после завершения реакции) комплекса $W+M$ при допущении полной нейтрализации и отсутствии потерь (постоянства массы системы). С учетом принятого избытка аммиака *фмс* комплекса переместится из т. 2 в т. 3 (отрезок 2–3 соответствует избыточному количеству аммиака при его общем количестве, пропорциональном отрезку 3–*K* прямой *BK*). В этом случае после испарения в нейтрализаторе воды в количестве 10% от массы си-

стемы т. 3 переместится в т. 6 (отрезок 3–6 пропорционален массе испаренной воды на луче упаривания WL).

В процессе нейтрализации состав раствора перемещается из начальной т. K по линии KB , и при 75°C в т. 1 жидкая фаза становится насыщенной солью M . Далее, на участке $1\rightarrow3$ идет кристаллизация соли M , а на участке $3\rightarrow6$ отображается удаление воды. Однако оба эти процесса происходят одновременно, и реальный суммарный процесс идет по составляющей линии $K-4-6$. На участке $4\rightarrow6$ при кристаллизации M и удалении воды реакционная пульпа быстро загустевает и уже в т. 7 отношение жидкой и твердой фаз $Ж:Т = (7-M):(7-8) \approx 2,8:1$ достигает критического значения для схватывания пульпы. Загустеванию способствует характер изотермы на участке $4-n$, быстро увеличивающий длину отрезков, соответствующих количествам твердой фазы M , а также образование осадков примесных соединений и их гидратов. В связи с этим до схватывания пульпа должна удаляться из реакторов с перемешиванием, хотя степень нейтрализации к этому моменту составляет только $[(K-7):(K-6)] \cdot 100 \approx 70\%$. Дальнейшая нейтрализация ($7\rightarrow6$) должна проводиться в затвердевшем влажном материале. На практике это происходит в аммонизаторе-грануляторе — аппарате барабанного типа, после чего влажные гранулы состава 6 подвергают сушке на участке $6\rightarrow L$. Блок-схема рассмотренного процесса выглядит следующим образом (рис. 98).



Рис. 98. Блок-схема получения аммофоса из концентрированной ЭФК

При организации процесса получения аммофоса на слабой фосфорной кислоте (K_1) конечной точкой нейтрализации при 100°C будет т. b , которая с учетом упаривания системы за счет тепла реакции в нейтрализаторе займет положение т. c . Полученный комплекс представляет собой ненасыщенный раствор, и для получения твердого продукта из него должна быть удалена вода, что делается принудительным упариванием до содержания влаги $\sim 25\%$, обеспечивающего подвижность пульпы для подачи ее на гранулирование и сушку. Условию подвижности на диаграмме удовлетворяет т. 6 на луче упаривания WL , в которой отношение $Ж:Т = (M-6):(6-10) \approx 2,8:1$, а остаток воды в упаренной системе составляет $[(L-6):(L-W)] \cdot 100 \approx 23\%$. Дальнейшее удаление влаги до требуемых норм может осуществляться сушкой совместно с гранулированием в аппарате типа БГС или БГСХ с одновременным охлаждением готового продукта. Такой процесс организуется по следующей блок-схеме (рис. 99).

Диаммофос получается по схемам, аналогичным аммофосу с некоторыми отличиями в температурно-концентрационных режимах. Так как получение диаммофоса требует удвоенного количества аммиака, то во избежание загустевания

реакционных пульп на начальных стадиях аммонизации следует соблюдать соответствующие условия. В качестве примера рассмотрим процесс с использованием фосфорной кислоты, содержащей 55 % H_3PO_4 (т. K_2 , рис. 100), при температуре первого этапа аммонизации 100°C , обеспечивающей высокую скорость реакции и интенсивное испарение воды из реакционной пульпы за счет тепла реакции.



Рис. 99. Блок-схема получения аммофоса из слабой ЭФК

Конечное мольное отношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ в продукте принято 1,86:1. Суммарный процесс идет, таким образом, по рабочей линии от т. K_2 к т. F (пунктирная линия). Нейтрализация K_2 аммиаком B начинается в интенсивных скоростных аммонизаторах-испарителях (САИ) и при достижении в них мольного отношения $\sim 1,4$ остаточное содержание воды в пульпе составляет $\sim 26\%$. При этих условиях состав пульпы изобразится т. I_3 на луче WR . Важно, что на этом этапе нейтрализации $K_2 \rightarrow I_3$ при 100°C в пульпе содержится незначительное количество твердой фазы M , и она остается достаточно подвижной. Например, в промежуточной т. I_1 отношение $\text{Ж:Т} = (M-I_1):(I_1-I_0) \approx 10:1$, а в т. I_3 система оказывается ниже кривой насыщения при 100°C , т. е. в области ненасыщенного раствора. Дальнейшая аммонизация идет с образованием ДАФ, для которого температура не должна превышать 75°C во избежание его термического разложения. Понижение температуры (переход на изотерму для 75°C) приводит к совместной кристаллизации M и D после т. I_2 в поле MED на участке $I_2 \rightarrow I_4$. Состав твердой фазы будет перемещаться из т. M в сторону т. D при протекании первых двух этапов реакции. В результате быстрого образования твердой фазы реакционная масса затвердевает. Обычно аммонизация на этой завершающей стадии совмещается с гранулированием и сушкой в аппарате БГС. На диаграмме аммонизация и сушка представляются условной линией процесса $I_3 \rightarrow I_4$, на которой отрезок I_4-F соответствует остаточной влажности конечного продукта около 2% на луче WF .

Подобным образом проводится графический анализ процессов для кислот других концентраций и для других конечных мольных отношений $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$.

Производство аммофоса и диаммофоса

Для производства аммофоса в настоящее время в промышленности применяются разнообразные схемы. Они отличаются преимущественно способами удаления воды, поступающей с фосфорной кислотой различной концентрации и аммонизации на разных стадиях процесса.

Процессы с использованием слабых ЭФК ($20\text{--}30\%$ P_2O_5) можно осуществлять по схемам: с сушкой суспензии в распылительных сушилках и последующей гра-

нуляцией порошкообразного аммофоса; с упаркой аммонизированной суспензии в вакуум-выпарных аппаратах, грануляцией и сушкой продукта в аппаратах БГС; с сушкой суспензии и грануляцией аммофоса в распылительных с кипящим слоем сушилках-грануляторах (РКСГ).

На основе концентрированной фосфорной кислоты (до 54 % P_2O_5) аммофос получают по схемам с грануляцией в аммонизаторах-грануляторах (АГ) и сушкой продукта или с самоиспарением (за счет теплоты химических реакций) нейтрализованной суспензии под давлением в трубчатом реакторе, ее грануляцией и сушкой в БГС.

Наиболее распространены в отечественной промышленности малоретурная схема на основе слабой ЭФК с упаркой суспензии, грануляцией и сушкой продукта в аппарате БГС, а также ретурная схема с аппаратом АГ при использовании упаренной ЭФК. Во всех применяемых схемах предусмотрены замкнутый водооборот и глубокая очистка отходящих газов от пыли аммофоса, аммиака и фтора.

Схема с использованием слабой ЭФК приведена на рис. 100.

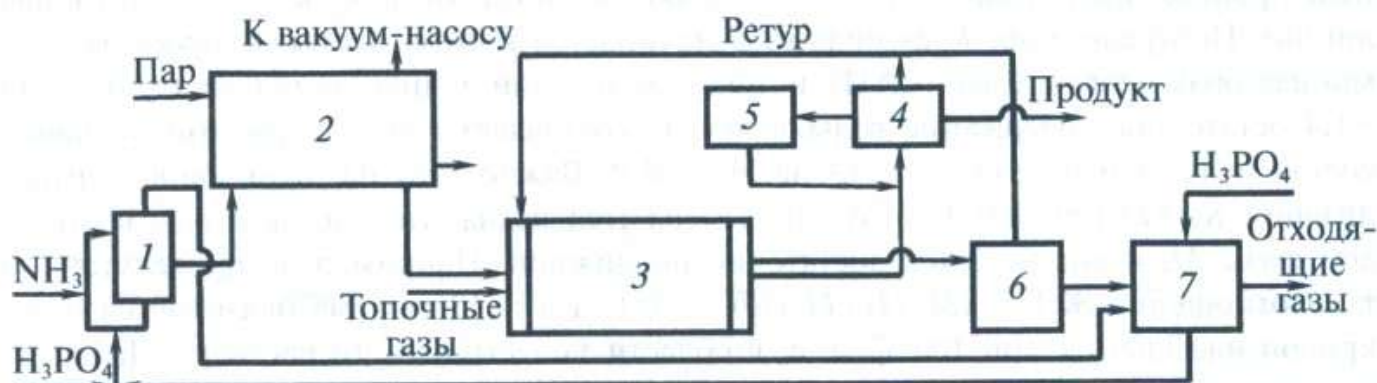


Рис. 100. Схема производства аммофоса с аппаратом БГС на слабой ЭФК

1 — реактор-нейтрализатор САИ; 2 — блок выпарных аппаратов; 3 — аппарат БГС; 4 — классификатор (грохот); 5 — дробилка; 6 — блок циклонной пылеочистки; 7 — блок абсорбционной очистки

В этой схеме удаление воды происходит на стадиях нейтрализации кислоты аммиаком, упаривания аммонизированной пульпы и сушки продукта. Фосфорную кислоту (20–29 % P_2O_5) нейтрализуют газообразным аммиаком до рН 5–5,5 в аппаратах САИ (время пребывания 2–3 мин). Выделяющиеся при этом пары воды отводят в теплообменник, где они конденсируются, нагревая исходную кислоту. Аммофосную суспензию с мольным отношением $NH_3:H_3PO_4 = 1,1$ концентрируют в трехкорпусной выпарной установке до остаточной влажности 18–25 %; 1-й корпус работает под вакуумом, 2-й — при атмосферном, а 3-й — при повышенном давлении; свежий пар (0,3–0,6 МПа) подают в 3-й корпус, а 1- и 2-й корпуса используют соковый пар. Далее суспензию с температурой 112–115 °С гранулируют и одновременно высушивают в аппаратах БГС. После последующего охлаждения и рассеивания продукта на ситовом классификаторе мелкую фракцию частиц (< 1 мм) возвращают в аппарат БГС в качестве внешнего ретура. Общее количество ретура (мелочь и некоторая часть стандартного продукта) не превышает 1–2-кратного. Крупную фракцию направляют на дробление и повтор-

ный рассев, а товарную охлаждают до 45–55 °С и готовят к экспедиции потребителю насыпью, в контейнерах или мешках.

При получении аммофоса по схеме (рис. 101) с использованием концентрированной ЭФК (упаренной до 50–54 % P_2O_5), кислоту нейтрализуют в реакторах с мешалками газообразным аммиаком до мольного отношения

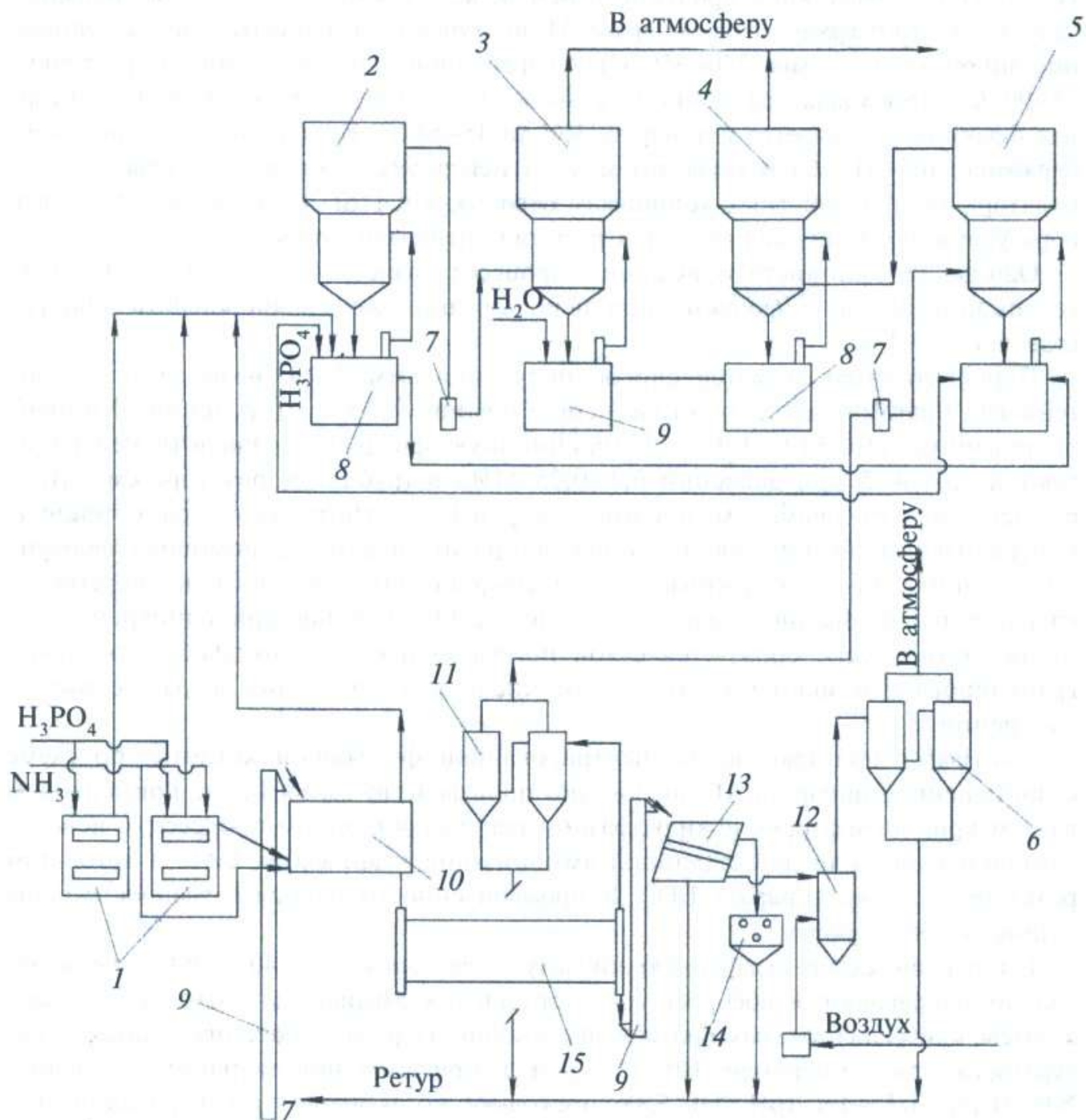


Рис. 101. Схема производства аммофоса с аммонизатором-гранулятором на концентрированной ЭФК

1 — нейтрализаторы; 2, 4 — абсорберы с плавающей насадкой; 3, 5 — абсорберы полые; 6, 11 — циклоны; 7 — вентиляторы; 8 — сборники; 9 — элеваторы; 10 — аппарат АГ; 11 — классификатор; 12 — классификатор; 13 — холодильник КС; 14 — дробилка; 15 — сушилка

$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,64-0,7$. Кислую ($\text{pH} \approx 3$) суспензию с температурой $120-125^\circ\text{C}$ и влажностью $17-18\%$ (в реакторах за счет теплоты аммонизации испаряется $20-25\%$ поступающей с кислотой воды) подают в барабанный аппарат АГ. В этом аппарате, куда под слой влажного материала вводят жидкий аммиак и ретур, при $85-95^\circ\text{C}$ осуществляется донейтрализация кислоты до отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1,1$ и грануляция продукта; в нем испаряется около 50% воды. Влажные ($2,5-3,5\% \text{H}_2\text{O}$) гранулы из аппарата АГ поступают на окончательное досушивание топочными газами ($250-350^\circ\text{C}$) в барабанной сушилке, температура гранул $75-90^\circ\text{C}$, здесь удаляется около 25% воды. Далее продукт рассеивается, и товарная фракция охлаждается в аппарате КС до $45-55^\circ\text{C}$. Выходящие из сушильного барабана ($105-115^\circ\text{C}$) и отсасываемые из нейтрализаторов и аммонизатора-гранулятора газы в очистных установках освобождаются от пыли, аммиака, фтора; образующиеся стоки направляют в реакторы-нейтрализаторы.

Одним из достоинств описанного процесса является низкое (не более 1%) содержание фтора в продукте; при использовании же слабой кислоты оно составляет $3,5-4\%$.

Перспективным является способ получения аммофоса, называемого эндогенным, практически с полным использованием теплоты реакции. Концентрированную ($50-54\% \text{P}_2\text{O}_5$) экстракционную фосфорную кислоту нейтрализуют до $\text{pH} 4-5$ при давлении $0,3-0,35 \text{ МПа}$ в трубчатом реакторе-смесителе с очень малым временем пребывания ($\sim 0,1 \text{ с}$). Нагретая за счет теплоты нейтрализации до $180-200^\circ\text{C}$ суспензия распыливается с помощью форсунки в башню, где поддерживается атмосферное давление; вода из перегретого раствора мгновенно удаляется за счет самоиспарения при одновременном охлаждении массы; образуется сухой порошкообразный аммофос. Его можно гранулировать и использовать, в том числе для получения других сложных удобрений.

Диаммофос получают из концентрированной фосфорной кислоты: по схеме с применением аппарата АГ, аналогично производству аммофоса; с применением вакуум-кристаллизаторов в жидкофазном рециркуляционном процессе; с использованием одно- или двухстадийной аммонизации в аппаратах САИ и трубчатом реакторе, а также аппарата БГС. В промышленности наиболее распространены первая и третья схемы.

По первой схеме фосфорную кислоту, содержащую $37-40\% \text{P}_2\text{O}_5$, первоначально направляют в абсорбер для поглощения аммиака из отходящих газов, а затем нейтрализуют аммиаком в две стадии. Первая стадия проводится в сатураторах при температуре $105-117^\circ\text{C}$ и завершается при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,35-1,4$ ($\text{pH} 5,0-5,8$), поскольку по условиям растворимости при этом отношении образуется достаточно текучая суспензия с минимальным содержанием твердой фазы и влажностью $20-26\%$.

Вторая стадия нейтрализации идет в АГ, где достигается мольное отношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1,85$. Из-за нестойкости $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ максимально допустимая температура нагревания диаммофоса не должна превышать 80°C . Реальная температура продукта в АГ составляет около 75°C . Из АГ гранулы, содержащие $2-4\%$ свободной H_2O , поступают в барабанную сушилку, где их

сушат прямотоком топочными газами до остаточной влажности 0,8–1,0 %. Температура продукта и процессе сушки 60–75 °С. После классификации диаммофоса на грохоте товарную фракцию охлаждают на 25–27 °С и затаривают.

По второй схеме фосфорную кислоту (47–48 % P_2O_5) нейтрализуют до отношения $NH_3:H_3PO_4 \approx 0,7$, суспензию смешивают с маточным раствором и направляют в вакуум-кристаллизатор, где аммонизируют до отношения $NH_3:H_3PO_4 \approx 1,7$. Охлажденную суспензию сгущают, кристаллы диаммонийфосфата отделяют на центрифуге и сушат в прямоточной барабанной сушилке, а маточный раствор возвращают в голову процесса.

Третья схема (рис. 102) наиболее интенсивная, она реализуется двумя путями в зависимости от концентрации применяемой ЭФК.

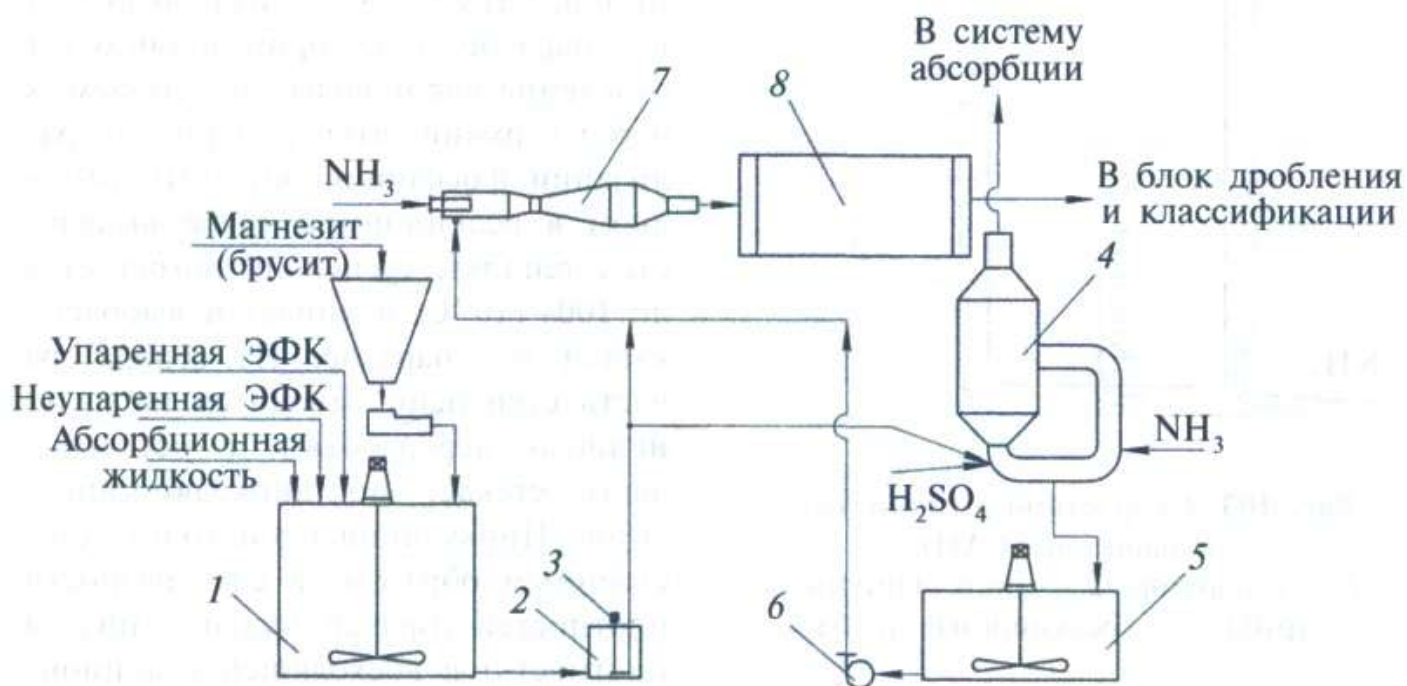


Рис. 102. Схема производства диаммофоса с трубчатым реактором на комбинированной ЭФК

- 1 — бак-смеситель; 2 — расходный бак; 3 — погружной насос;
4 — аппарат САИ; 5 — сборник пульпы; 6 — насос; 7 — трубчатый смеситель-реактор; 8 — аппарат БГС

При получении диаммофоса из ЭФК с концентрацией менее 36 % P_2O_5 с использованием БГС применяют одностадийную аммонизацию в емкостных нейтрализаторах или в аппаратах САИ. При концентрациях кислоты выше 36 % P_2O_5 , когда получаются более концентрированные, склонные к загустеванию пульпы предусматривается двухстадийная аммонизация сначала в САИ, затем в трубчатом реакторе. В этом случае преимуществом является испарение за счет выделяющегося тепла нейтрализации части влаги из пульпы в САИ, а также высокая интенсивность аммонизации в трубчатом реакторе.

Основная аппаратура. Кроме типовой аппаратуры производства фосфатов аммония оснащаются следующим специальным нетиповым оборудованием.

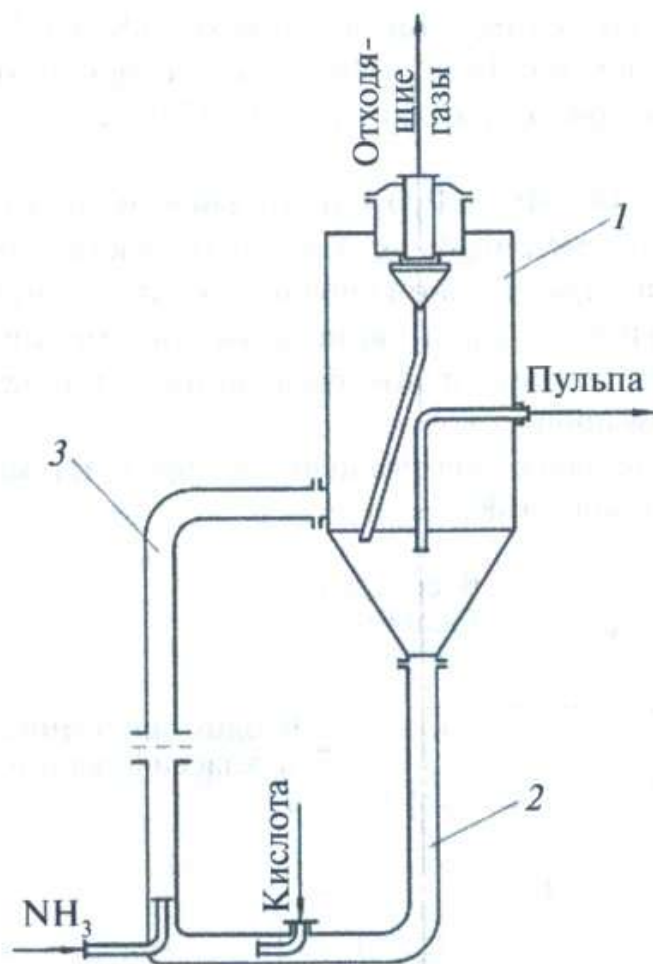


Рис. 103. Скоростной аммонизатор-испаритель (САИ):
 1 — сепаратор; 2 — циркуляционная труба;
 3 — реакционная труба

Скоростной аммонизатор-испаритель (САИ, рис. 103) осуществляет интенсивную нейтрализацию ЭФК аммиаком и удаляет из реакционной пульпы воду, снижая последующую нагрузку на сушильный барабан.

САИ включает реакционную трубу диаметром 0,6 и высотой 6 м, снабженную патрубками для ввода кислоты и аммиака и внутреннюю насадку типа трубы Вентури. Реакционная труба тангенциально входит в сепаратор, в котором происходит отделение паров воды, отсасываемых через верхний штуцер. При нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком в реакционной трубе выделяется теплота, суспензия нагревается до 100–110 °С, вскипает и выбрасывается в сепаратор. Из сепаратора часть суспензии отводится на дальнейшую переработку, а остальная часть стекает по циркуляционной трубе. Циркуляция происходит естественным образом за счет разности плотностей горячей пульпы (низкая плотность) в восходящей реакционной трубе и охлажденной (высокая

плотность) в циркуляционной трубе.

Интенсивное перемешивание и испарение идет за счет теплоты реакции. Многократно циркулируя через реакционную и циркуляционную трубы, суспензия постепенно нейтрализуется. Замена емкостных сатураторов с мешалками аппаратами САИ позволяет значительно интенсифицировать процесс нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком (время пребывания суспензии в реакционной зоне САИ составляет 9 мин, в баковой сатураторной аппаратуре — 2 ч), сократить выделение аммиака в газовую фазу с 1,5–2 до 0,1–0,2 %, снизить энергозатраты, улучшить условия труда.

Аммонизатор-гранулятор (рис. 104) представляет собой полый открытый вращающийся с частотой 10 об/мин барабан диаметром 4 м, длиной 6 м, установленный под углом 1,8° к горизонтальной оси. Аппарат изготовлен из углеродистой стали, футерован листовой нержавеющей сталью. АГ имеет течку для загрузки ретурна и трубопроводы для подачи аммофосной суспензии и аммиака. Жидкий аммиак поступает в аппарат со стороны входа и выхода материала под слой гранулируемой массы. Ретурный продукт вводят через загрузочную течку, влажные

гранулы выводят с противоположной стороны барабана. Для очистки внутренних стенок барабана аппарат оборудован срезающим ножом, расположенным вдоль всего барабана.

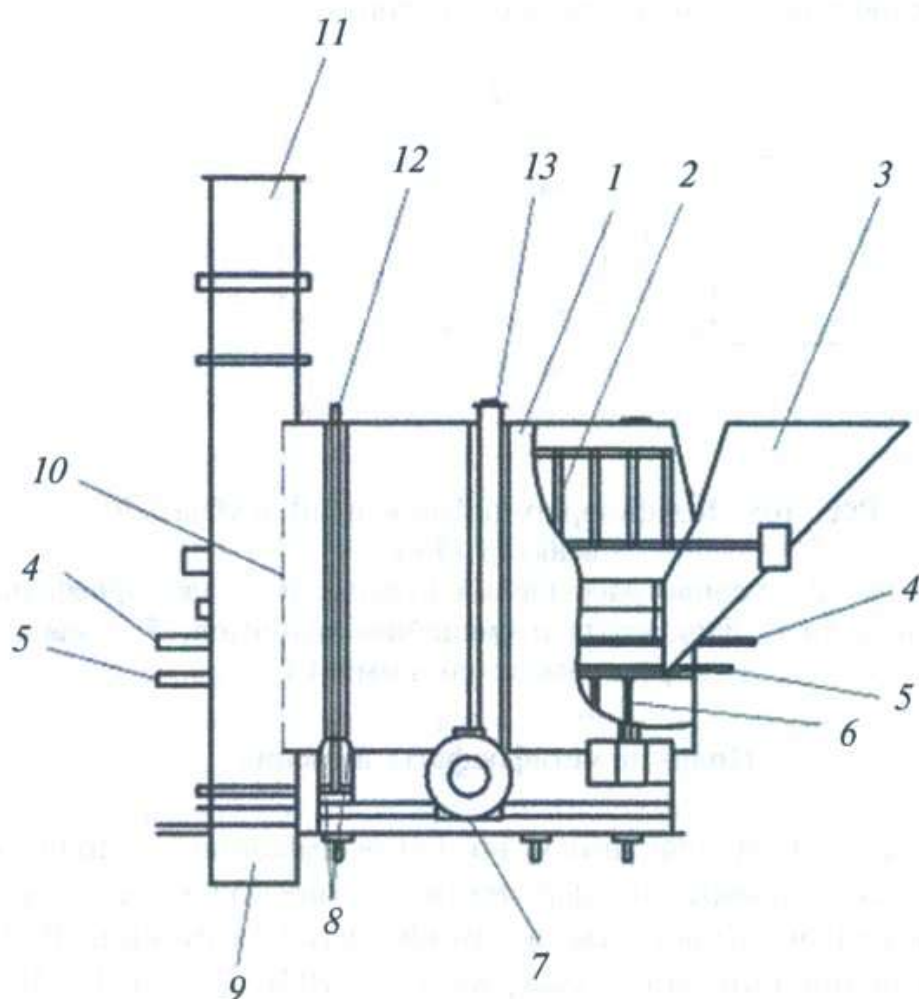


Рис. 104. Аммонизатор-гранулятор (АГ):

1 — корпус; 2 — нож для очистки внутренней стенки; 3 — течка для загрузки сыпучих компонентов; 4 — трубопроводы для подачи жидких компонентов; 5 — аммиакопроводы; 6 — распылители аммиака; 7 — привод; 8 — несущий и опорный ролики; 9 — течка для влажных гранул; 10 — подпорное кольцо; 11 — газоход; 12 — бандаж; 13 — зубчатое колесо

Барабанный гранулятор-сушилка-холодильник (БГСХ) совмещает в одном аппарате процессы сушки, гранулирования, предварительной внутренней классификации гранул, а также их охлаждение. Работает он аналогично описанному выше аппарату БГС, только имеет в хвостовой части зону для охлаждения продукта холодным воздухом. Отработанный воздух и сушильный агент выводятся из БГСХ через отбойник пыли по центральной трубе. При использовании аппаратов БГС охлаждение продукта производят после него в отдельном аппарате, и последний вариант более предпочтителен в связи со сложностью работы и управления процессом в БГСХ.

Трубчатый реактор-смеситель представляет собой компактный аппарат одноступенчатого конфузорного или двухступенчатого конфузорно-диффузорного

(рис. 105) типа. Интенсивность перемешивания реагентов во втором случае достигается как турбулизацией потока газожидкостной смеси в начальной цилиндрической зоне благодаря высокой скорости подачи реагентов и тангенциальному вводу кислоты, так и изменением скорости потока в последовательно чередующихся конфузурных и диффузорных зонах.

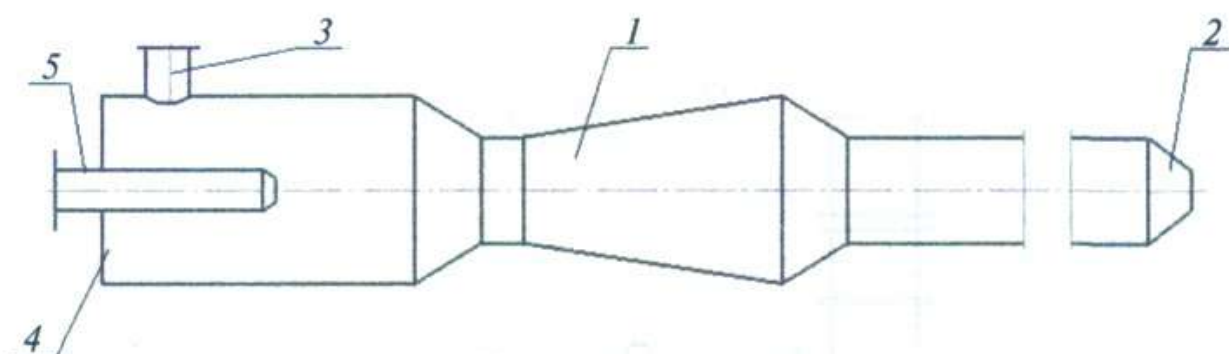


Рис. 105. Конфузорно-диффузорный трубчатый реактор (ТР)

1 — корпус; 2 — сопло распыления пульпы; 3 — ввод фосфорной кислоты; 4 — блок ввода и смешения реагентов; 5 — ввод и распределитель аммиака

Поли- и метафосфаты аммония

Использование дегидратированных фосфатов аммония — поли- и метафосфатов — в качестве удобрений перспективно, поскольку содержание в них питательных элементов выше, чем в ортофосфатах аммония. В зависимости от условий получения они могут содержать 53–70 % P_2O_5 и 13–30 % NH_3 ; их возможно применять для получения комплексных жидких и твердых удобрений. Дегидратированные фосфаты аммония обычно представляют собой смесь орто-, пиро- $[(NH_4)_nH_{4-n}P_2O_7]$, триполи- $[(NH_4)_nH_{5-n}P_3O_{10}]$, мета- $[(NH_4PO_3)_n]$ и других конденсированных форм, практически полностью усваиваемых растениями; по своей агрохимической эффективности они не уступают ортофосфатам аммония. Полифосфаты аммония мало гигроскопичны и достаточно устойчивы — при нагревании до 100 °С аммиак они не теряют.

Полифосфаты аммония могут быть получены: 1) аммонизацией орто- или полифосфорной кислот при высоких температурах; 2) дегидратацией ортофосфатов аммония; 3) при взаимодействии P_2O_5 с аммиаком. Например, при высокотемпературной (200 °С) аммонизации суперфосфорной кислоты под давлением 0,3–0,7 МПа образуется плав, который состоит из смеси орто-, пиро-, триполи- и других полифосфатов аммония и содержит до 80 % суммы усвояемых N (17–20 %) и P_2O_5 (~60 %). Состав продукта зависит от давления аммонизации. При атмосферном давлении получается продукт, содержащий 61–64 % P_2O_5 и 13–15 % NH_3 , а при 1 МПа — соответственно 55–57 % и 27–28 %, т. е. с лучшим соотношением N: P_2O_5 . Аммонизацию концентрированной кислоты (51–58 % P_2O_5) проводят в обогреваемых реакторах при 180–210 °С с получением плавок, которые можно гранули-

ровать при охлаждении до 60–80 °С в аппарате КС. Они образуют весьма прочные (6,7–9,3 МПа) гранулы, имеющие сравнительно небольшую гигроскопичность.

Аналогичные продукты могут быть получены высокотемпературной (250–350 °С) дегидратацией ортофосфатов аммония, которая, во избежание потерь аммиака из-за диссоциации, должна осуществляться в атмосфере аммиака под давлением; полезно также введение добавок, например нитрата аммония.

Удобрения на основе фосфатов аммония

В аммофосе и диаммофосе соотношение питательных компонентов N:P₂O₅ не является удовлетворительным. Для получения удобрений со сбалансированным соотношением действующих веществ нейтрализация фосфорной кислоты аммиаком может сопровождаться добавкой в реакционную смесь других азотсодержащих компонентов — азотной кислоты, растворов или плавов нитрата аммония и карбамида, а также калийных солей и пр. Двойные удобрения (NP), содержащие фосфаты с нитратом аммония называют *нитроаммофосами*, а с карбамидом — *карбоаммофосами*; при добавке к ним солей калия (KCl, K₂SO₄) получают тройные удобрения (NPK) — *нитроаммофоски* и *карбоаммофоски*. Все компоненты этих удобрений хорошо растворимы в воде, в гранулированном виде обладают хорошими физическими свойствами и являются высококонцентрированными (Σ NPK может превышать 55 %) безбалластными удобрениями. Изменяя соотношение компонентов, можно получать эти удобрения с любым заданным соотношением питательных элементов, а использование кислот достаточно высокой концентрации и плавов уменьшает энергетические затраты на переработку нейтрализованной массы в твердые гранулированные продукты. Например, возможно совмещать нейтрализацию кислот аммиаком с сушкой продукта, которая при этом полностью осуществляется за счет теплоты реакции без дополнительного подвода теплоты извне.

Отсутствие в реакционной массе соединений кальция (при использовании экстракционной фосфорной кислоты концентрация CaO не превышает 1 %) дает возможность осуществлять быструю и глубокую аммонизацию, не опасаясь ретроградации фосфора в виде трикальцийфосфата. Поэтому аммонизацию можно вести до перевода всего фосфора в диаммонийфосфат с получением, например, диаммонитрофоски. При этом за счет увеличенного расхода аммиака уменьшается расход других, более дорогих соединений азота (HNO₃, NH₄NO₃). Замена части нитрата аммония на аммиак приводит к некоторому увеличению общего содержания питательных веществ в удобрении, так как концентрация азота в аммиаке примерно в 2,5 раза больше, чем в нитрате аммония. Так, при соотношении питательных веществ 1:1:1 нитроаммофоска обычно содержит по 17 % N, P₂O₅ и K₂O, а диаммонитрофоска — по 17,7 %.

При получении карбоаммофоса в качестве дополнительного азотсодержащего компонента используют или твердый карбамид или его плавы.

Процессы производства перечисленных видов удобрений можно разделить на следующие три типа.

Процессы с двухступенчатой аммонизацией, в которых концентрированную (47–54 % P_2O_5) фосфорную кислоту нейтрализуют до мольного отношения $NH_3 : H_3PO_4 = 0,6–0,7$; затем, для увеличения отношения $N:P_2O_5$, полученный раствор смешивают с плавом нитрата аммония или карбамида и аммонизируют до моноили диаммонийфосфата в аммонизаторе-грануляторе, в который одновременно подают ретур и хлорид калия. Доаммонизация осуществляется в тонком слое на поверхности гранул, поэтому процесс ведут с большим количеством ретура (3,5–10-кратным). Это позволяет поддерживать влажность материала на входе в сушильный барабан всего около 1,5 %. Получаемые гранулы имеют сферическую форму и высокую прочность.

Малоретурные процессы, в которых суспензию необходимого состава получают в реакторах, а грануляцию и сушку совмещают в одном аппарате. Суспензия распыляется форсунками на завесу падающих гранул или просто в объем, в котором происходит высушивание капель и формирование гранул. Отношение количеств ретура и продукта в этих процессах составляет 0,3–1.

Расплавные процессы, в которых нейтрализуется смесь кислот с использованием теплоты нейтрализации. Затем раствор выпаривают под вакуумом до состояния плава, смешивают с хлоридом калия (марки NPK) и гранулируют в башнях (или в барабанных грануляторах; в этом случае в гранулятор подают ретур и хлорид калия). В расплавных процессах получают очень прочные стекловидные гранулы.

Схемы производства нитроаммофоса или нитроаммофоски с использованием аммонизатора-гранулятора идентичны таковым в производстве аммофоса; они оснащены дополнительно лишь узлами нейтрализации азотной кислоты (аппарат ИТН, см. рис. 49) и подачи в аппарат АГ плава нитрата аммония (95–97 % NH_4NO_3), а также хлорида калия для марок NPK.

Получение нитроаммофоса по безретурной схеме с грануляцией из расплава иллюстрирует рис. 106.

Упаренная экстракционная фосфорная кислота (32–54 % P_2O_5) и 47 %-ная азотная кислота поступают в смеситель. Смесь кислот нейтрализуют газообразным аммиаком в барботажном емкостном нейтрализаторе при 115–120 °С до рН 2,8–3,2, при котором в растворе находятся моноаммонийфосфат и нитрат аммония. За счет теплоты реакции нейтрализации происходит испарение части воды, и содержание солей в растворе может повыситься до ~76 %. Дальнейшее выпаривание воды из аммонизированной суспензии и доведение ее до состояния плава, содержащего 2,0–2,5 % воды, ведут в однокорпусном вакуум-выпарном аппарате, где при температуре 170 °С и остаточном давлении 29,4 кПа раствор превращается в плав с содержанием солей 98 %. Плав нитроаммофоса и ретур перемешивают в обогреваемом сборнике и подают в распылительную корзину грануляционной башни. При вращении корзины плав диспергируется в объеме грануляционной башни и, охлаждаясь подаваемым снизу воздухом, затвердевает в виде гранул. Со дна башни гранулы выгружаются скребком и направляются на охлаждение до 40–45 °С в барабан. После охлаждения продукт классифицируют на грохоте, крупную фракцию гранул измельчают в дробилке и вместе с мелкой фракцией возвращают в качестве ретура на смешение с плавом;

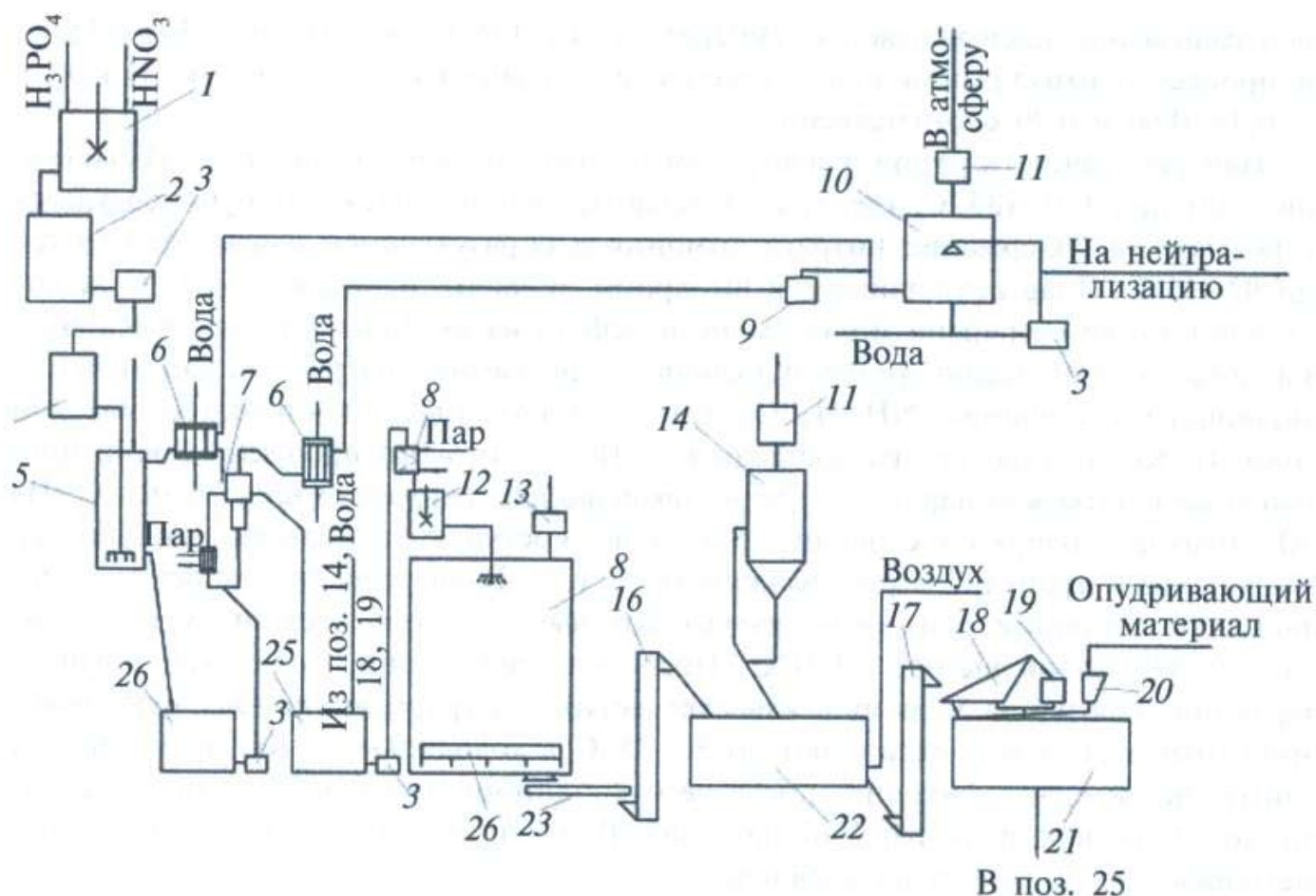


Рис. 106. Производство нитроаммофоса по безретурной схеме с грануляцией из расплава:

- 1 — смеситель кислот; 2, 25, 26 — сборники; 3 — центробежные насосы; 4, 8 — напорные баки; 5 — нейтрализатор; 6 — конденсатор; 7 — выпарной аппарат с выносной греющей камерой; 9 — вакуум-насос; 10 — абсорбер; 11, 13 — вентиляторы; 12 — смеситель; 14 — циклон; 15 — гранулятор; 16, 17 — элеваторы; 18 — грохот; 19 — дробилка; 20 — бункер; 21 — барабан-кондиционер; 22 — охлаждающий барабан; 23 — ленточный конвейер; 24 — скребок

товарная фракция гранул опудривается диатомитом в барабане-кондиционере и направляется на склад.

Схема позволяет получать продукт с высоким общим содержанием действующих веществ, с хорошим гранулометрическим составом. К ее недостаткам относятся ограниченность марок выпускаемых удобрений, узкий интервал рН среды (2,3–3,2), при котором протекает нейтрализация смеси кислот, а также необходимость глубокой выпарки аммонизированной суспензии с доведением ее до состояния плава.

Производство нитроаммофоски осуществляют также по ретурной схеме с гранулированием в аммонизаторе-грануляторе (аналогично производству аммофоса, см. рис. 101). Процесс основан на отдельной нейтрализации фосфорной и азотной кислот аммиаком.

Упаренную ЭФК (47–54 % P_2O_5) нейтрализуют газообразным аммиаком в двух последовательных нейтрализаторах барботажного типа в течение 1,5–2 ч. В первом

нейтрализаторе поддерживается температура 110–125 °С, во втором — 105–115 °С, и процесс нейтрализации в них ведется до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,35-0,60$ и $0,70$ соответственно.

Нейтрализацию азотной кислоты аммиаком проводят в аппарате ИТН (см. рис. 49) при 110–135 °С, где за счет теплоты реакции идет интенсивное удаление влаги, и содержание нитрата аммония в образующемся плаве повышается до 92–94 %. Плав доупаривают в выпарном аппарате и подают в АГ, куда поступают также суспензия моноаммонийфосфата из нейтрализаторов фосфорной кислоты, хлорид калия, ретур и газообразный аммиак из расчета обеспечения молярного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=1,0-1,1$ (105–110 % от стехиометрической нормы). Количество ретура составляет 5–10 т/т готового продукта. Время пребывания шихты в аппарате ~10 мин, температура гранулирования 70–85 °С. Из АГ гранулы, содержащие около 2,5 % воды, поступают в барабанную сушилку, высушенный гранулят имеет влажность ≤ 1 %. В качестве теплоносителя используют топочные газы, температура которых на входе в сушилку составляет 250–350 °С, на выходе ~110 °С. После классификации, дробления крупной фракции и возврата мелкой в качестве ретура на грануляцию товарную фракцию гранул (1–4 мм) охлаждают до 30–35 °С в холодильнике КС и подвергают контрольной классификации, после чего кондиционируют добавками в барабане-кондиционере и направляют на склад. Выхлопные газы после очистки удовлетворяют требованиям на выбросы.

Применение для производства нитроаммофоски систем с АГ позволяет получать удобрения с любым соотношением и суммарным содержанием 50–55 % действующих веществ. Такие технологические схемы устойчивы в работе, сравнительно просты в управлении и позволяют производить широкий ассортимент удобрений.

Себестоимость нитроаммофоса и нитроаммофоски выше, чем себестоимость аммофоса. Однако их производство расширяется в связи с потребностью сельского хозяйства в уравновешенных комплексных удобрениях.

Сложные удобрения на основе азотнокислотной переработки природных фосфатов

В отличие от сернокислотной технологии, в процессах азотнокислотной переработки фосфатов не только используется химическая энергия кислоты для разложения природного фосфата, но в удобрение одновременно вводится дополнительный питательный компонент — нитратный азот. Азотнокислотные методы позволяют перерабатывать относительно бедное фосфатное сырье с высоким содержанием примесей и организовать процесс по безотходной технологии с превращением всех составных частей природных фосфатов в полезные продукты.

Азотнокислотная переработка фосфатов заключается в разложении природного фосфата азотной кислотой и последующей переработке полученного раствора (азотнокислотной вытяжки — АКВ), представляющего собой раствор нитрата кальция и фосфорной кислоты с тем или иным количеством растворимых приме-

сей. Недостатком этого способа является необходимость удалять из азотнокислотной вытяжки часть кальция (нитрат кальция недопустим в продуктах из-за очень сильной гигроскопичности) или связывать его в нерастворимые соли. В последнем случае приходится выпускать удобрения с пониженной концентрацией питательных веществ из-за присутствия в продуктах большого количества балластных примесных веществ. Кроме того, наличие в АКВ кальция не позволяет получать, по крайней мере простыми путями, удобрения, в которых фосфор был бы полностью в водорастворимой форме.

Несмотря на это, азотнокислотная переработка фосфатов применяется в довольно широких масштабах. Особенное распространение этот метод получил в тех странах (главным образом в западноевропейских), которые не располагают достаточными ресурсами серного сырья, необходимого для сернокислотной переработки фосфатов.

Физико-химические основы процесса

Азотная кислота разлагает фосфатный минерал в соответствии с уравнением



Содержащиеся в фосфатах примеси — карбонаты кальция и магния, оксиды железа, алюминия и редкоземельных элементов — взаимодействуют с азотной и фосфорной кислотами с образованием соответствующих нитратов и фосфатов:



При наличии в фосфатах примесных минералов, содержащих соединения двухвалентного железа, последние окисляются азотной кислотой с восстановлением азота до газообразного диоксида:



Органические примеси сырья также восстанавливают азот до NO_2 . Выделение в твердую фазу малорастворимых фосфатов, а в газовую — оксидов азота приводит к потерям питательных веществ.

Фторид водорода частично переходит в газовую фазу, другая его часть взаимодействует с кремниевой кислотой, образующейся при разложении сопутствующих фосфатам силикатных минералов, и обычно остается в растворе в виде H_2SiF_6 .

При смешении природного фосфата со стехиометрическим количеством азотной кислоты, соответствующим содержанию CaO в апатите или CaO и MgO в фосфоритах, разложение постепенно замедляется вследствие накопления в растворе солей, нейтрализующих кислоты и уменьшающих разлагающую активность раствора — степень разложения достигает 98–99 % лишь через 1,5–2 ч. Для сокращения длительности процесса его проводят при 2–5 %-ном избытке азотной

кислоты. В некоторых случаях избыток азотной кислоты увеличивают до 20 % и даже больше для повышения содержания азота в продуктах.

Обычно разложение природных фосфатов ведут при температуре 45–50 °С, которая является оптимальной. При уменьшении температуры ниже 45 °С, разложение замедляется, а выше 50 °С снижается вязкость раствора, ускоряется диффузия, и скорость разложения увеличивается. Однако усиливается коррозия аппаратуры. Требуемая температура поддерживается главным образом за счет теплового эффекта реакции; при необходимости азотную кислоту подогревают или охлаждают в теплообменнике.

Степень извлечения фосфора в раствор слабо зависит от концентрации азотной кислоты. Обычно в раствор переходит до 99 % P_2O_5 , CaO, MgO и редкоземельных элементов, до 95 % фтора, до 70 % железа.

По окончании разложения образуется суспензия, состоящая из раствора и шлама (нерастворимого остатка — кварца и других труднорастворимых в кислоте примесных минералов). Количество последнего определяется качественным составом исходного сырья. При переработке апатита в шлам переходит 60–80 % содержащегося в нем стронция, который может быть извлечен из шлама. Однако отделение шлама затруднено из-за его коллоидных свойств — он плохо отстаивается и фильтруется.

Поскольку большая часть фтора, содержащегося в фосфатах, переходит в раствор в виде H_2SiF_6 , утилизация соединений фтора при азотнокислотной переработке фосфатов вызывает определенные трудности. Фтор можно выделить осаждением из раствора, добавляя к нему соль натрия — $NaNO_3$ или Na_2CO_3 . При введении ионов натрия в количестве 300 % от стехиометрического 80–85 % фтора, содержащегося в растворе, осаждается в виде гексафторсилката натрия — Na_2SiF_6 . Использование хлорида натрия нежелательно, так как ион хлора усиливает коррозию аппаратуры даже из хромоникелевой стали. Кристаллический осадок Na_2SiF_6 отделяют от раствора отстаиванием, затем фильтрацией. При азотнокислотной переработке 1 т апатита получается 63 кг Na_2SiF_6 .

Полученная при разложении природного фосфата азотной кислотой АКВ подвергается переработке на твердые сложные удобрения. Переработку можно осуществлять с отдельным получением фосфатов (ди- или монокальцийфосфата, или их смеси) и нитратов (кальциевой или аммиачной селитры) или с получением сложных удобрений.

Однокомпонентные удобрения могут быть получены, например, путем нейтрализации фосфорной кислоты в азотнокислотной вытяжке известняком или известковым молоком. При этом образуется осадок дикальцийфосфата (преципитата), который отделяют от раствора фильтрацией и высушивают. Остающийся раствор нитрата кальция выпаривают и кристаллизуют. Возможно также отдельное получение монокальцийфосфата и нитрата кальция; последний может быть конвертирован в нитрат аммония и карбонат кальция с помощью карбоната аммония.

Получение из вытяжки однокомпонентных удобрений требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Это обусловлено необходимостью организа-

ции известкового хозяйства, установки оборудования для тонкого измельчения известняка, осуществления разделения азотных и фосфатных солей фильтрацией и выпариванием растворов с последующей их кристаллизацией. Поэтому способы раздельного получения фосфорных и азотных удобрений из азотнокислотной вытяжки не нашли широкого применения.

При производстве сложных удобрений из АКВ ее обычно нейтрализуют аммиаком и полученную суспензию обезвоживают до твердого продукта без разделения на компоненты. Отсутствие фильтрации значительно упрощает технологический процесс.

Получаемые таким путем сложные удобрения (NP) содержат два питательных элемента — азот в аммонийной и нитратной формах и фосфор, их называют *нитрофосами*. Чаще перед гранулированием нейтрализованной суспензии к ней добавляют соль калия (KCl, K₂SO₄) и получают тройное удобрение — *нитрофоску* (NPK).

В природных фосфатах массовое соотношение CaO:P₂O₅, находится в пределах 1,3–1,8, т. е. значительно выше, чем в дикальцийфосфате (0,79). Поэтому при нейтрализации вытяжки аммиаком, после того как вся фосфорная кислота израсходуется на образование CaHPO₄, в растворе останется избыточный кальций в виде Ca(NO₃)₂. При высушивании суспензии полученный продукт будет содержать нитрат кальция, что крайне нежелательно ввиду его гигроскопичности. Этого можно избежать, если удалить из раствора часть кальция, достигнув соотношения CaO:P₂O₅ = 0,79. В этом случае весь фосфор будет находиться в продукте в усвояемом цитратнорастворимом CaHPO₄. Для получения же части фосфора в водорастворимой форме необходимо дальнейшее снижение соотношения CaO:P₂O₅, чтобы свободная фосфорная кислота превратилась при нейтрализации аммиаком в фосфат аммония.

Снижение соотношения CaO:P₂O₅ в АКВ на практике проводится следующими способами: 1) политермическая кристаллизация (вымораживание) и отделение нитрата кальция; 2) осаждение избытка кальция в виде сульфата серной кислотой или сульфатами аммония, калия; 3) осаждение избытка кальция в виде карбоната диоксидом углерода и аммиаком; 4) связывания избыточного кальция в дикальцийфосфат введением дополнительного количества фосфорной кислоты. Обычно питательные компоненты в нитрофосках представлены дикальцийфосфатом, фосфатами и нитратом аммония, солями калия, которые могут быть в различных соотношениях в зависимости от способа производства.

Способ с политермической кристаллизацией нитрата кальция

Данный процесс основан на уменьшении растворимости нитрата кальция в азотнокислотной вытяжке с понижением температуры. В этом случае для выведения кальция из раствора не требуется дополнительных реагентов.

Нитрат кальция из азотнокислотной вытяжки выделяют, охлаждая ее до температур от –5 до –15 °С. Температура вымораживания определяется нормой и кон-

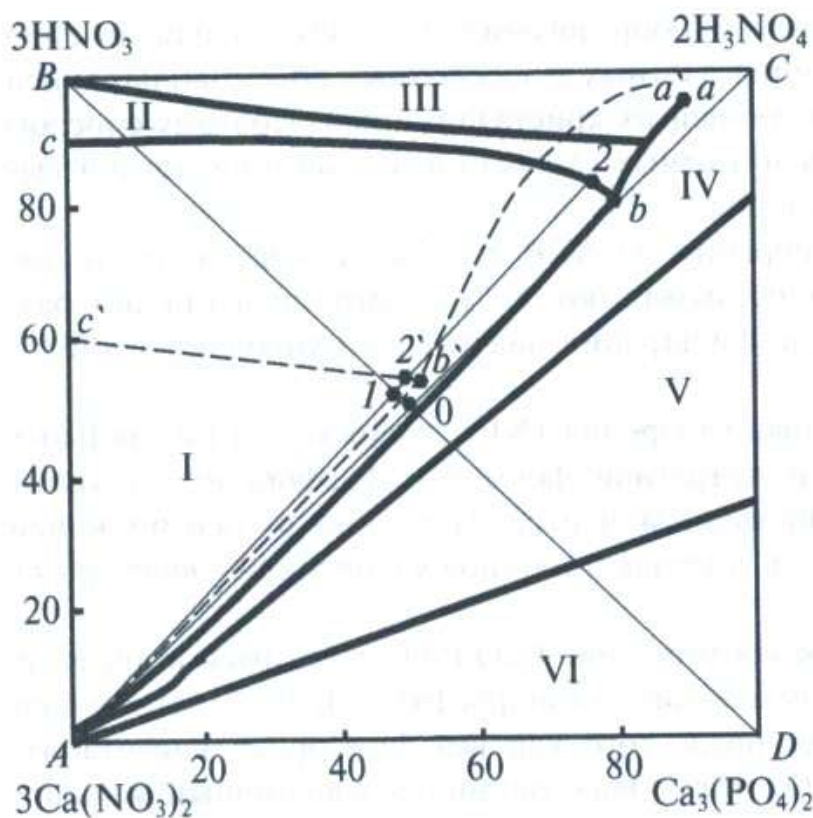


Рис. 107. Кристаллогидраты нитрата кальция в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C (пунктирные линии) и 5°C (сплошные линии), поля кристаллизации:
 I — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; II — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; III — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; IV — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; V — CaHPO_4 ; VI — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

деляемому из соотношения $(1-0):(1-D) \cdot 100$. В этом случае массы кристаллов m_A и маточного раствора m_2 определяются по лучу кристаллизации из соотношения соответствующих отрезков $m_A:m_2 = (2-1):(1-A)$. На практике для увеличения скорости разложения исходного фосфата избыток кислоты составляет 10–15 % и даже до 50 %, если есть необходимость увеличения содержания азота в продукте.

С повышением температуры, например, до 25°C положение изотерм меняется (пунктирные линии). В частности, линия cb займет положение $c'b'$, что резко снижает длину отрезка, соответствующего количеству кристаллизующегося нитрата кальция. Из тенденции смещения изотерм с изменением температуры следует, что ниже 5°C поле кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ еще увеличится, но это увеличение не может быть значительным из-за близости к линии BC . Так при использовании для разложения апатита 55 %-ной азотной кислоты выход нитрата кальция при вымораживании ниже 0°C почти не зависит от температуры (охлаждение от 0°C до -20°C выход увеличивается лишь на 2–3 %). Таким образом, для максимального извлечения CaO из АКВ процесс следует вести при возможно более низкой температуре и с некоторым избытком кислоты, принимая во внимание, что его увеличение ведет в то же время к разбавлению раствора и снижению степени выделения CaO .

центрацией азотной кислоты. В системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и состава кристаллизуются нитраты кальция различной гидратности (рис. 107).

Из диаграммы растворимости следует, что чем ниже температура, тем больше поле кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — при 25°C — $c'b'A$, при 5°C — cbA . При стехиометрической норме азотной кислоты (т. O) только при 5°C возможна кристаллизация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (т. O в поле cbA). Максимальному массовому выходу его кристаллов в этих условиях удовлетворяет состав реакционной смеси т. I на линии BD взаимодействия азотной кислоты B и фосфата D . Т. I соответствует увеличению нормы кислоты на ~8 % от стехиометрической нормы, опре-

Концентрация исходной азотной кислоты мало влияет на процесс разложения фосфатного сырья, но влияет на степень осаждения CaO из АКВ — при снижении концентрации азотной кислоты раствор разбавляется и степень осаждения снижается. Так, например, чтобы соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе составляло 1,2 требуется охладить АКВ до 10°C при концентрации кислоты 55 % и до -10°C при концентрации кислоты 47 % HNO_3 .

Графический анализ процесса вымораживания нитрата кальция в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ направлен на определение расходных норм и концентраций азотной кислоты, обеспечивающих максимальный выход тетрагидрата нитрата кальция из АКВ.

Исходные данные для графического анализа: температура кристаллизации — 0°C ; степень извлечения P_2O_5 из сырья в АКВ — 100 %.

Графический анализ проводится по диаграмме указанной системы при температуре 0°C (рис. 108), построенной по методу вторичных проекций: пунктирные линии представляют вторичную безводную, а сплошные — ортогональную водную проекцию системы. На безводной проекции положение ftc системы, полученной при разложении фосфата F_c азотной кислотой N' определяется проведением соединительных прямых F_cN' на безводной и F_wN на водной проекциях.

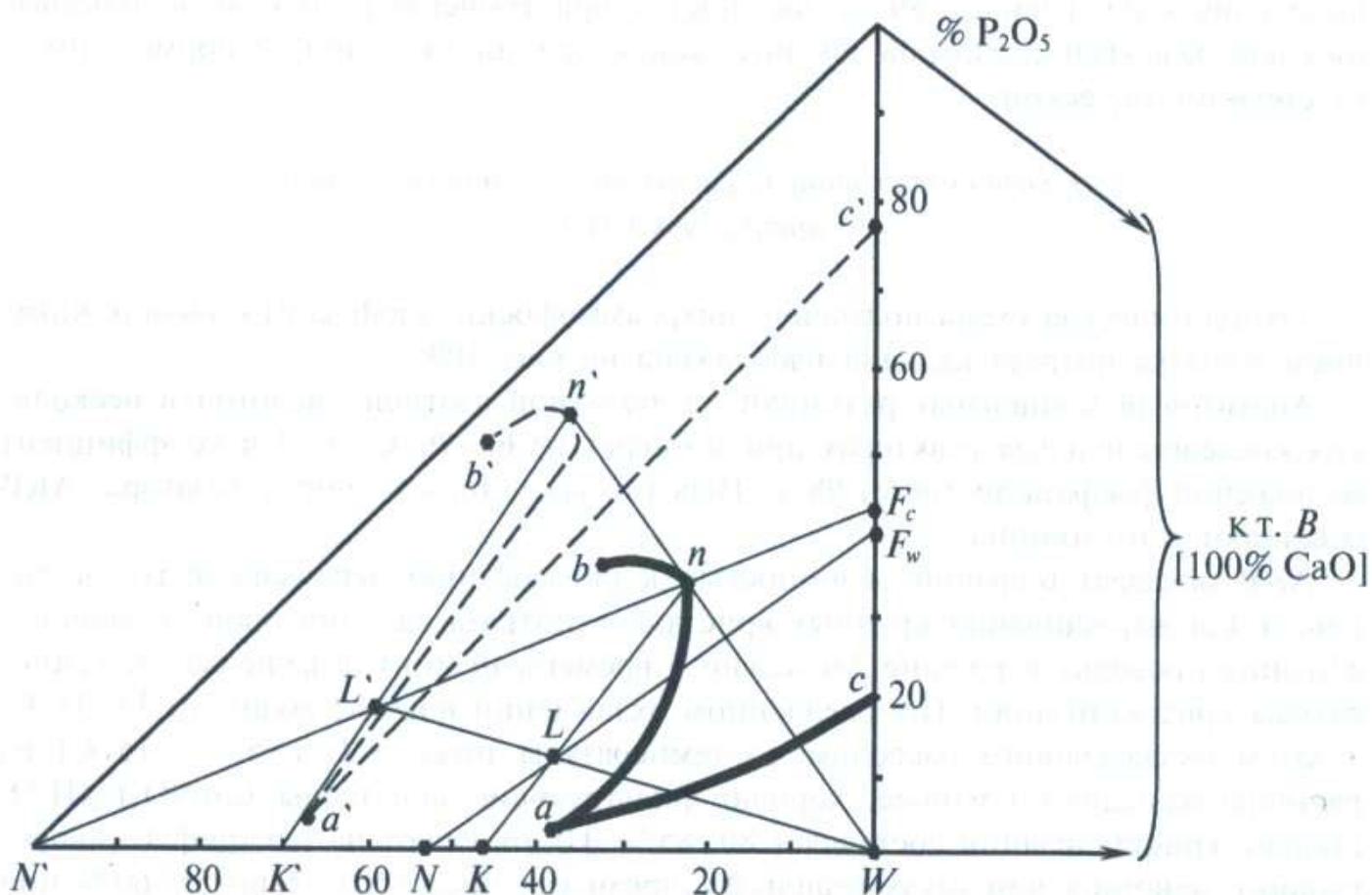


Рис. 108. Графический анализ вымораживания нитрата кальция в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Далее определяется направление луча кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (т. K') на безводной части диаграммы и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (т. K) — на водной диаграмме. Состав

жидкой фазы в момент окончания кристаллизации нитрата кальция (состав маточного раствора) отвечает $\phi_{тс}$ системы соответственно $n'(n)$, поскольку в этой точке концентрация CaO наименьшая. Далее проводят лучи кристаллизации нитрата кальция $K'n'$ и $Kл$.

На пересечении этих лучей с соединительной прямой $F_c N'$ находится точка L' , отвечающая составу исходной безводной системы. Норму расхода азотной кислоты определяют по соотношению отрезков $N'L'$ и $F_c L'$ (в безводном выражении) и NL и $F_w L$ (в натуральном выражении) соединительных прямых $N'F_c$ и NF_w .

Для расчета материального баланса процесса устанавливают натуральные показатели на водной части диаграммы. С этой целью проводят соединительные прямые $L'W$ и $n'W$ и определяют натуральный состав системы в точке L на пересечении луча кристаллизации $Kл$ с прямой $L'W$. Для определения концентрации азотной кислоты, расходуемой на разложение F_c , проводят соединительную прямую из точки F_w через точку L до пересечения с ординатой $N'W$ в т. N , положение которой и определяет натуральную концентрацию азотной кислоты, равную $\sim 54\%$ HNO_3 .

Расчеты по схеме проведенного анализа показывают, что наибольшая степень выделения CaO, равная $\sim 89\%$, достигается при температуре 0°C и использовании для разложения азотной кислоты концентрации 54% при ее норме $\sim 108\%$ от стехиометрической.

Производство нитроаммофоски с вымораживанием нитрата кальция

Технологическая схема получения нитроаммофоски (азофоски) с вымораживанием избытка нитрата кальция изображена на рис. 109.

Апатитовый концентрат разлагают 55–60%-ной азотной кислотой в нескольких последовательных реакторах при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$. За 2 ч коэффициент разложения фосфата достигает 98%. Перед охлаждением в кристаллизаторах АКВ осветляют в отстойнике.

АКВ обладает большой склонностью к образованию пересыщенных растворов, и для выращивания крупных кристаллов нитрата кальция процесс вымораживания проводят в течение длительного времени (4–6 ч) независимо от температуры кристаллизации. При медленном охлаждении вначале водой до $30\text{--}35^\circ\text{C}$, а затем охлаждающим рассолом до температуры ниже 5°C ($+5 \div -15^\circ\text{C}$) из раствора выпадают крупные, хорошо фильтрующие кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; степень кристаллизации составляет 80–85%. Их отделяют на центрифуге непрерывного действия или вакуум-фильтре, промывая последовательно 55–60%-ной азотной кислотой и водой. Отмытые кристаллы нитрата кальция направляют на конверсию в нитрат аммония. Промывные растворы возвращают на разложение фосфата, а маточный раствор обрабатывают аммиаком в течение 2–2,5 ч в нейтрализаторах. Процесс аммонизации протекает с выделением теплоты; температура в нейтрализаторах поддерживается $100\text{--}120^\circ\text{C}$, при этом испаряется 25–35% воды.

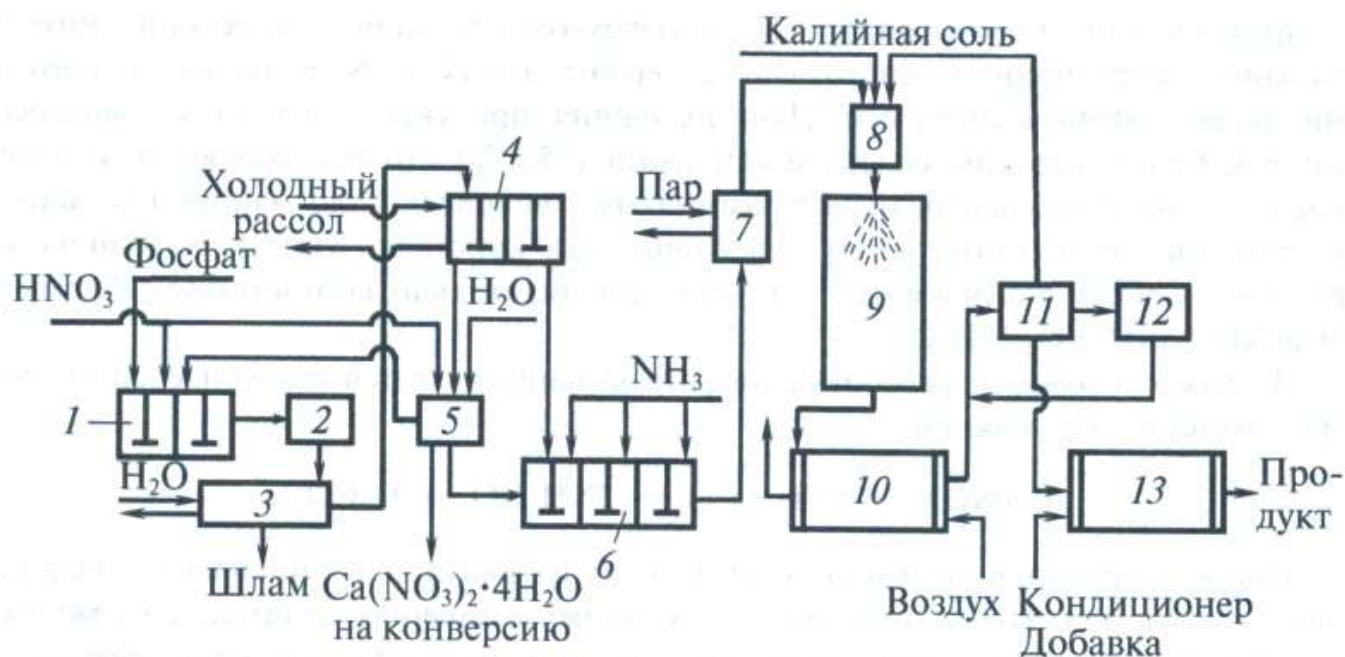


Рис. 109. Производство нитроаммофоски с вымораживанием нитрата кальция:

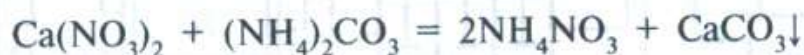
- 1 — блок реакторов; 2 — отстойник; 3 — аппарат промывки шлама;
 4 — блок холодильников; 5 — фильтр (центрифуга); 6 — блок
 нейтрализаторов; 7 — выпарной аппарат; 8 — смеситель; 9 — башня
 грануляции; 10 — барабанный холодильник; 11 — классификатор (грохот);
 12 — дробилка; 13 — барабанный кондиционер

Нейтрализованный до pH 6 раствор концентрируют в выпарном аппарате при 120–125 °С на 1-й и при 180 °С на 2-й ступенях до образования 98–99 %-ного плава, который смешивают с хлоридом калия и гранулируют в грануляционной башне. Полученные гранулы охлаждают в холодильном барабане, классифицируют на грохоте. Товарную фракцию 1–4 мм после отсева направляют на кондиционирование в барабан, где гранулы опудриваются гидрофобизирующей добавкой, а затем — на склад готовой продукции. Крупная фракция > 4 мм дробится и возвращается на классификацию, а мелкая < 1 мм — в смеситель перед грануляционной башней, сюда же подается калийный компонент (KCl).

На ряде современных предприятий применяют вымораживание нитрата кальция при непосредственном контакте АКВ с жидким охлаждающим агентом (например, бензином), не смешивающимся с водным раствором. Бензин охлаждается в аммиачной холодильной установке и поступает в кристаллизаторы. Капли бензина, распределенные по всему сечению кристаллизатора, всплывает кверху, охлаждая раствор, и собираются на поверхности суспензии в сплошной слой, из которого бензин возвращается через перелив в цикл холодильной установки. Благодаря высокому коэффициенту теплопередачи продолжительность пребывания раствора в кристаллизаторе составляет лишь 30–40 мин. Потери бензина незначительны — около 2,5 кг на 1 т получаемого сложного удобрения. Образующиеся при охлаждении раствора кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ находятся во взвешенном состоянии и продолжают расти. Когда их размеры достигают 0,4–0,6 мм, они осаждаются на дно кристаллизатора.

Выделенный вымораживанием четырехводный кристаллический нитрат кальция, загрязненный кислотами содержит 10–11 % N и обладает плохими физическими свойствами. Для получения продукта с лучшими свойствами и с более высоким содержанием азота (15,5 %) его растворяют в азотной кислоте, раствор нейтрализуют аммиаком, упаривают до состояния плава и гранулируют в потоке воздуха в башне или кристаллизуют на холодильных вальцах. Состав получаемого продукта приблизительно соответствует формуле $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Другим способом переработки нитрата кальция является его конверсия в нитрат аммония по реакции:



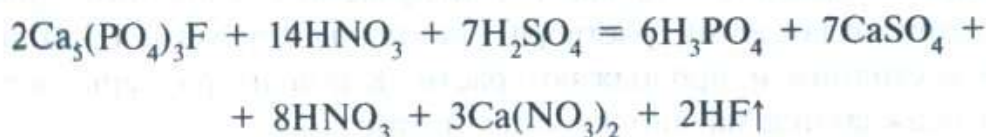
После упаривания полученной суспензии и гранулирования плава, содержащего около 10 % воды, получается известково-аммиачная селитра, содержащая до 22 % N. Если после конверсии отделить осадок CaCO_3 , то часть образовавшегося раствора нитрата аммония можно возвратить в основной цикл производства, присоединив его к нейтрализованной АКВ для корректировки соотношения N:P₂O₅ в сложном удобрении. В последнем случае на 1 т азофоски получают: ~0,4 т аммиачной селитры (при переработке оставшейся части раствора) и ~0,3 т карбоната кальция.

Азотно-сульфатные способы

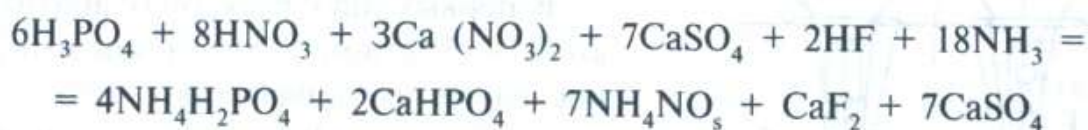
Эти способы основаны на удалении из раствора АКВ избыточного кальция осаждением его в виде практически нерастворимого сульфата. С этой целью в процесс разложения природного фосфата перед стадией аммонизации АКВ вводят серную кислоту (азотно-сернокислотный способ) или серную кислоту и растворимую сульфатную соль — сульфат аммония, реже калия или натрия (азотно-сернокислотно-сульфатный способ).

В азотно-сернокислотном способе перед аммонизацией АКВ часть содержащихся в ней ионов кальция связывают в сульфат с помощью серной кислоты, так что оставшегося их количества не хватает на полное связывание фосфорной кислоты в цитратнорастворимый дикальцийфосфат. Остаток свободной фосфорной кислоты при нейтрализации вытяжки аммиаком образует водорастворимый моноаммонийфосфат.

Азотно-сернокислотный метод позволяет путем варьирования количеств азотной и серной кислот получать продукты с различным соотношением питательных веществ. При получении удобрения с массовым отношением N:P₂O₅ = 1:1 и содержанием водорастворимых форм P₂O₅ 60 % суммарный расход азотной и серной кислот составляет 140 % от стехиометрической нормы, рассчитанной на связывание CaO:



Для уменьшения выделения оксидов азота и снижения коррозии аппаратуры фосфат разлагают вначале азотной кислотой, а затем добавляют серную кислоту. Образующийся при этом сульфат кальция остается в удобрении, что не позволяет получить в нем концентрацию питательных веществ выше 32–36 %. Полученную суспензию нейтрализуют аммиаком до pH 4,5–5,0 по реакции:



Нейтрализованную суспензию смешивают с хлоридом калия и ретуром, гранулируют и сушат. На рис. 110 показана схема производства нитрофоски азотно-сернокислотным методом.

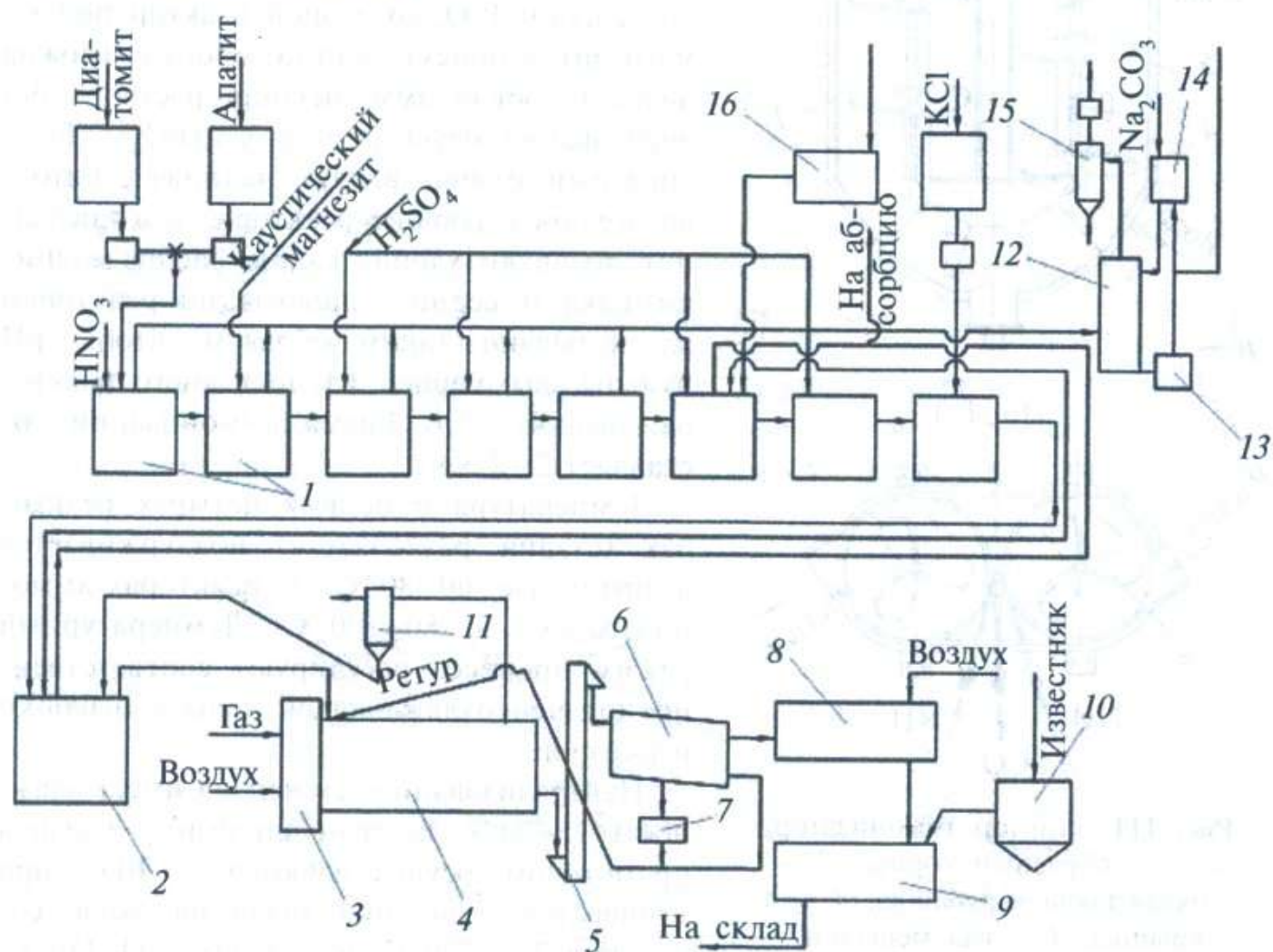


Рис. 110. Производство нитрофоски азотно-сернокислотным методом с использованием сушилки-гранулятора:

- 1 — реакторы; 2 — сборник; 3 — топка; 4 — сушилка-гранулятор;
- 5 — элеватор; 6 — грохот; 7 — дробилка; 8 — охлаждающий барабан; 9 — барабан для опудривания; 10 — бункер;
- 11 — батарейный циклон; 12 — абсорбер; 13 — подогреватель раствора; 14 — напорный бак; 15 — брызгоуловитель;
- 16 — распределительный бак

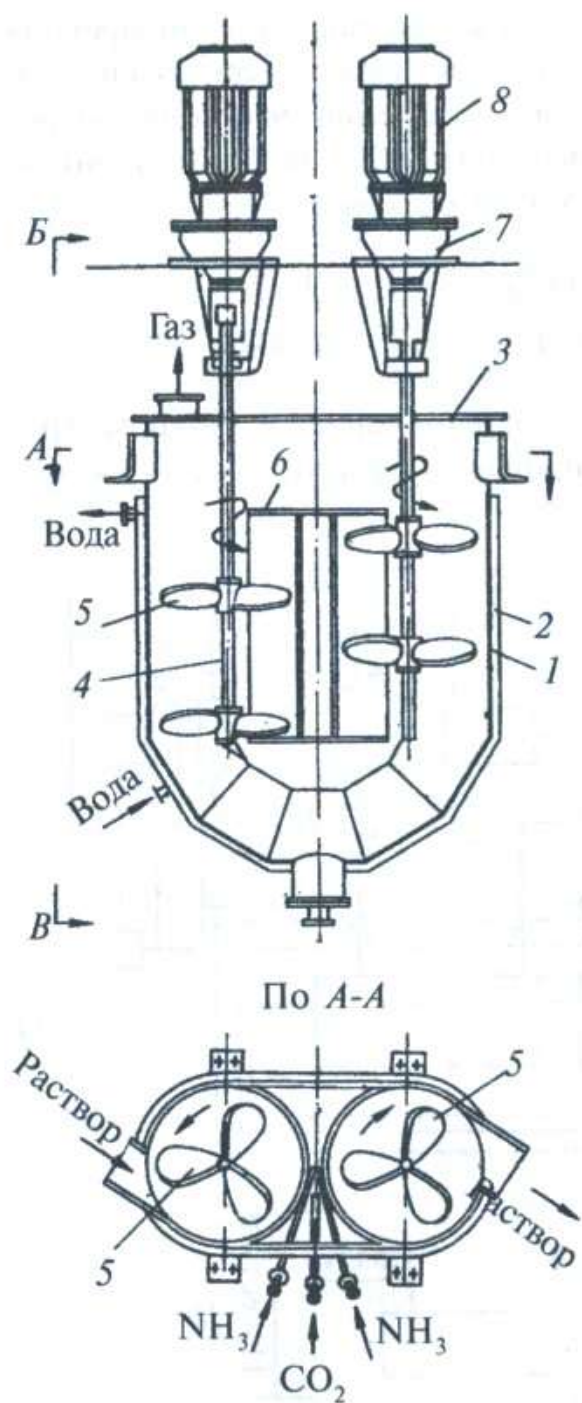


Рис. 111. Реактор-аммонизатор:
 1 — U-образный корпус; 2 — охлаждающая рубашка; 3 — крышка; 4 — вал мешалки; 5 — лопасть мешалки; 6 — перегородка; 7 — редуктор; 8 — электродвигатель

35–40 °С и опудривают известняком в кондиционирующем барабане. Крупная фракция измельчается в дробилке и вместе с мелкой ленточным конвейером возвращается на гранулирование в БГС.

Хотя по азотно-серноокислотному способу и имеется возможность получать достаточно дешевый продукт с удовлетворительным соотношением между азотом и фосфором и содержащий часть фосфора в водорастворимой форме, тем

Разложение апатитового концентрата и аммонизацию АКВ проводят в серии до 15 последовательных реакторов (рис. 111), гранулирование и сушку в аппарате БГС при небольшой кратности ретура (1–2).

В первых двух реакторах апатит разлагают 47–55 %-ной азотной кислотой, в двух последующих доразлагают 92,5 %-ной серной кислотой. Время разложения составляет 1–2,5 ч. Для увеличения выделения фтора в газовую фазу в первый реактор вводят диатомит; для стабилизации усвояемых форм P_2O_5 во второй реактор подают магнезит, в присутствии которого возможна более глубокая аммонизация раствора без образования неусвояемого $Ca_3(PO_4)_2$. Газообразный аммиак вводят, начиная с пятого во все последующие реакторы, а в последний дозируют хлорид калия. Распределение аммиака и серной кислоты по реакторам рассчитывают таким образом, чтобы рН пульпы, выходящей из последнего реактора, был 4,9–5,1. Время аммонизации составляет 2–2,5 ч.

Температура в первых четырех реакторах (стадия разложения) поддерживается в интервале 60–80 °С, в реакторах-аммонизаторах — 80–100 °С. Температурный режим процесса регулируют соответственно подачей охлаждающей воды в рубашки реакторов.

Нейтрализованная суспензия имеет влажность 15–20 %. Ее гранулирование и сушка прямотоком осуществляются в БГС при температуре топочных газов на входе составляет 220–250 °С, на выходе — 90–110 °С.

Высушенные гранулы классифицируют на грохоте, товарную фракцию (1–4 мм) охлаждают в охлаждающем барабане до

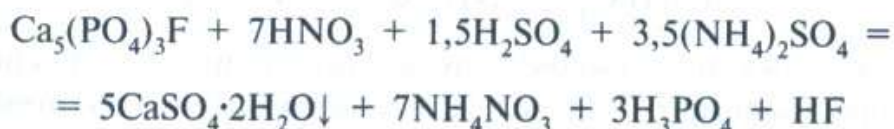
не менее применение серной кислоты представляется не всегда рациональным. Это объясняется в первую очередь тем, что серная кислота используется здесь в основном только для осаждения избыточного кальция из АКВ. Поэтому в ряде случаев более экономичным оказывается использование вместо серной кислоты сульфатов, в частности, сульфата аммония — отхода производства капролактама или получаемого при конверсии фосфогипса либо нитрата кальция.

В *азотно-сернокислотно-сульфатном* (азотно-сульфатном) способе природный фосфат разлагают азотной или азотной и серной кислотами, а избыток кальция из азотнокислотной вытяжки связывают сульфат-ионом сульфата аммония в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Можно применять для связывания избытка кальция также сульфаты щелочных металлов (калия, натрия и др.).

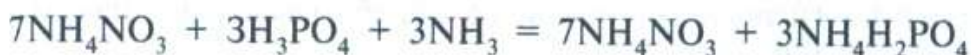
Доля растворимого в воде P_2O_5 зависит от количества введенного сульфата аммония и составляет от 35 до 96 %.

С целью повышения содержания питательных веществ в удобрениях предложен ряд способов, предусматривающих отделение выделяющихся в твердую фазу кристаллов сульфата кальция от маточного раствора. В качестве полупродукта в этих процессах получают смесь азотной и фосфорной кислот или азотно-фосфорнокислотный раствор. Процесс разложения природного фосфата ведут в присутствии раствора разбавления, что обеспечивает образование крупных хорошо фильтрующихся кристаллов сульфата кальция.

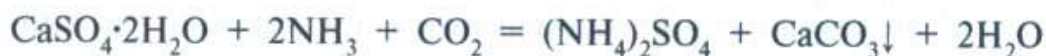
При обработке фосфатного сырья смесью азотной и серной кислот процесс может быть осуществлен с выделением в твердую фазу полугидрата сульфата кальция. Замена части или всей серной кислоты сульфатом аммония обуславливает протекание процесса в дигидратном режиме



После отфильтровывания кристаллов гипса маточный раствор подвергают аммонизации до pH 5:



Нейтрализованную суспензию упаривают, смешивают с хлоридом калия, гранулируют, высушивают и классифицируют по схеме, аналогичной предшествующему способу. Сульфат аммония, применяемый на первой стадии технологического процесса, может быть получен конверсией фосфогипса аммиаком и диоксидом углерода:



Карбонат кальция после отделения фильтрованием может быть использован как раскислитель для известкования почв, в производстве вяжущих материалов и т. д. Благодаря этому достигается уменьшение или полная ликвидация отвалов на химическом предприятии.

Способ заключается в азотнокислотном разложении природного фосфата и последующей нейтрализации полученной АКВ аммиаком с переводом 60 % кальция в дикальцийфосфат. Затем суспензию обрабатывают аммиаком и диоксидом углерода для связывания оставшегося кальция в нерастворимый карбонат.

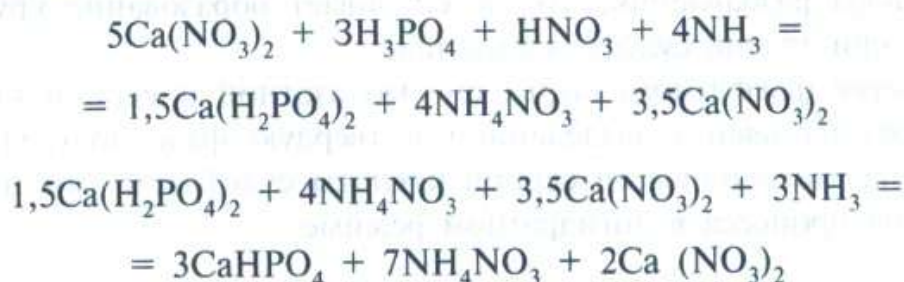
Реакция с фосфатным минералом и примесями такие же, как в рассмотренном выше азотно-сернокислотном способе.

Разложение ведут 47–55 %-ной азотной кислотой, взятой в количестве 110–150 % от стехиометрической нормы, при температуре 50–70 °С:

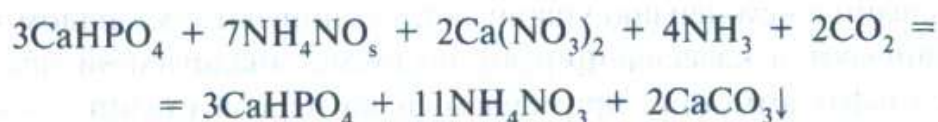


Как и при сернокислотном разложении, апатит, обладающий более плотной и однородной структурой, разлагается азотной кислотой медленнее, чем фосфориты. Время разложения в зависимости от перерабатываемого сырья обычно составляет от 0,5 до 2 ч.

Полученную азотнокислотную вытяжку обрабатывают аммиаком до pH 6–6,5. При этом практически вся фосфорная кислота связывается в CaHPO_4



Аммонизация вытяжки до высоких значений pH может приводить к ретроградации цитратнорастворимого P_2O_5 вследствие образования некоторого количества трикальцийфосфата. Во избежание этого в систему вводят стабилизирующую добавку (соединения магния — каустический магнезит, доломит, каинит или сульфат магния). Для связывания оставшегося в суспензии нитрата кальция, который придает удобрению гигроскопичность, ее обрабатывают аммиаком и диоксидом углерода до pH 7,5–9,0:



Калийный компонент обычно вводят в аммонизированную суспензию перед сушкой в виде хлорида калия.

На рис. 112 показана схема производства нитрофоски азотно-карбонатным методом. В первых четырех реакторах производят разложение природного фосфата азотной кислотой. Норма HNO_3 110 % от стехиометрии, время разложения не более 2 ч при 45–50 °С. В последний по ходу разложения реактор вводят стабилизирующую добавку каустического магнезита (82,6 % MgO) или кизерита ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 19,7 % MgO). Полученную азотнокислотную

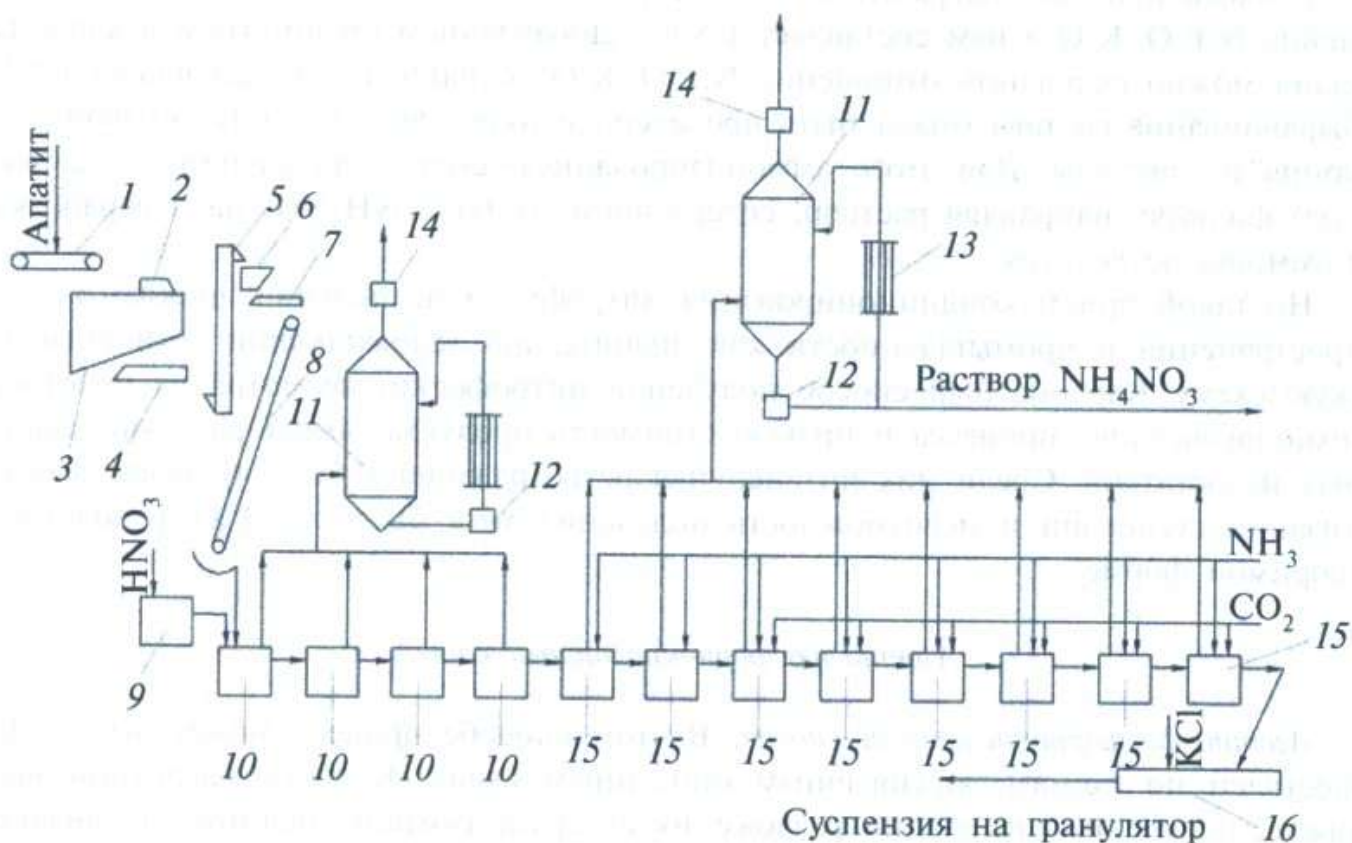


Рис. 112. Производство нитрофоски азотно-карбонатным методом:

- 1 — транспортер для фосфата; 2, 8 — шнеки; 3, 6 — бункеры;
 4 — шнековый питатель; 5 — элеватор; 7 — весовой дозатор; 9 — напорный бак;
 10 — реакторы разложения; 11 — скруббер; 12 — центробежный насос;
 13 — холодильник; 14 — вентилятор; 15 — реакторы аммонизации; 16 —
 смесительный шнек

вытяжку обрабатывают в последующих восьми реакторах аммиаком и диоксидом углерода.

Основным условием нормальной работы стадии аммонизации вытяжки является обеспечение определенного рН в каждом реакторе, увеличивающееся от значения 1 в первом реакторе до 7,5–8,0 в восьмом. Температуру в нейтрализаторах поддерживают в пределах 60–80 °С, отводя избыточную теплоту водой, поступающей в рубашки реакторов.

Образующаяся суспензия имеет влажность 31–32 %. Ее смешивают с хлоридом калия в шнеке и высушивают в сушильном барабане с 8–9-кратным количеством ретурга топочными газами, как в предыдущей схеме, или в аппарате БГС. Высушенный продукт рассеивают на грохоте, товарную фракцию с размером гранул 2–4 мм после охлаждения до 30–40 °С выводят на склад, крупную дробят, объединяют с мелкой и используют в качестве ретурга.

Отсасываемые из реакторов стадии разложения газы, содержащие HF и SiF₄, оксиды азота и пары азотной кислоты, направляются в скруббер для промывки водой или раствором соды. Газы, выделяющиеся из остальных реакторов, очищают от аммиака аналогичным образом, орошая аппараты раствором нитрата аммония.

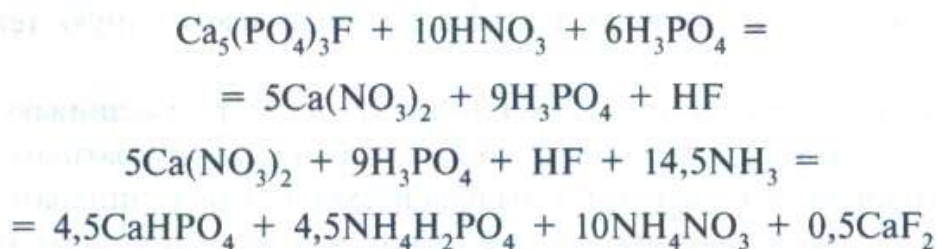
Готовый продукт содержит, %: N — 15; P₂O₅ — 10,4; K₂O — 10,4, т. е. отношение N:P₂O₅:K₂O в нем составляет 1,5:1:1. Добавлением преципитата и хлорида калия можно выровнять отношение N:P₂O₅:K₂O до наиболее желательного 1:1:1. Выравнивание состава может быть проведено и путем вывода части нитрата аммония из системы. Для этого аммонизированную суспензию фильтруют на вакуум-фильтре, направляя раствор, содержащий 50–60 % NH₄NO₃ на переработку в аммиачную селитру.

Но такой прием кондиционирования нитрофоски не получил широкого распространения в промышленности как значительно усложняющий технологическую схему. Карбонатный способ получения нитрофоски, несмотря на простоту технологического процесса и низкую стоимость продукта, имеет ряд существенных недостатков. Среди них интенсивная ретроградация P₂O₅ в процессе аммонизации суспензии и невозможность получения хотя бы части P₂O₅ в водорастворимой форме.

Азотно-фосфорнокислотный способ

Азотно-фосфорнокислотный способ. В этом способе процесс может быть осуществлен по схемам, аналогичным описанным выше. К азотнокислотной вытяжке, полученной на стадии разложения фосфата азотной кислотой, добавляют фосфорную кислоту, раствор нейтрализуют аммиаком, смешивают с хлоридом кальция, гранулируют и сушат.

Можно вводить фосфорную кислоту и на стадии разложения фосфатного сырья, что позволит сократить ее продолжительность при 35–45 °С до 1 ч. Изменяя количество вводимой фосфорной кислоты, можно устанавливать в реакционной массе любое соотношение CaO:P₂O₅. В процессе аммонизации АКВ почти весь кальций (за исключением того, который идет на образование CaF₂) осаждается в виде CaHPO₄. Остающийся избыток фосфорной кислоты нейтрализуется аммиаком до моноаммонийфосфата. Доля P₂O₅_{вод}, получаемая за счет NH₄H₂PO₄, в зависимости от нормы фосфорной кислоты изменяется от 0 до 50 %. При получении продукта, содержащего 50 % P₂O₅ в водорастворимой форме, процесс можно описать уравнениями:



Для выравнивания соотношения N:P₂O₅ при разложении фосфата вводят избыток азотной кислоты, который с аммиаком образует нитрат аммония, увеличивая долю азота в продукте.

По этому способу может быть получено двойное или тройное удобрение с любым соотношением питательных веществ. При получении из апатитового концентрата нитрофоски с отношением N:P₂O₅:K₂O = 1:1:1 она может содержать питательных веществ, %: N — 16,5; P₂O₅ — 16,5; K₂O — 16,5; всего — 49,5.

Для получения нитрофоски с большим содержанием $P_2O_{5\text{вод}}$ требуется еще больший расход фосфорной кислоты и соответственно меньший исходного фосфатного сырья.

Существенные преимущества этого способа — сравнительная простота аппаратного оформления и возможность получать концентрированный малобалластный (нет гипса, только нерастворимый в кислотах остаток) продукт практически с любым соотношением питательных компонентов. Но в этом случае фосфорная кислота перерабатывается в основном в цитратнорастворимый дикальцийфосфат и лишь частично — в водорастворимый моноаммонийфосфат, в то время как целесообразнее получать на ее основе агрохимически более активные фосфаты аммония или двойной суперфосфат, используя в последнем случае и химическую энергию фосфорной кислоты для разложения дополнительного количества фосфатного сырья.

Нитрат калия

Нитрат калия (калийная селитра) KNO_3 — кристаллический бесцветный порошок, плавится при $332,8^\circ C$. Технический продукт может иметь сероватый оттенок. Выше температуры плавления разлагается на нитрит калия KNO_2 и кислород. В 100 г воды при $20^\circ C$ растворяется 31,5 г, при $100^\circ C$ — 268 г KNO_3 .

Нитрат калия используют в производстве дымного (черного) пороха, в пиротехнике, в пищевой и стекольной промышленности. Он является ценным безбалластным, полностью водорастворимым удобрением, содержащим два питательных элемента — азот и калий (теоретическое содержание: 13,85 % N и 46,58 % K_2O). Другими преимуществами этого удобрения являются его малая гигроскопичность и физиологическая щелочность.

Выпускают три сорта калийной селитры — высший, 1-й и 2-й. В сельском хозяйстве используют продукт 2-го сорта, который должен содержать не менее 99,7 % KNO_3 и не более 0,2 % влаги.

Нитрат калия встречается в природе небольшими залежами. В давние времена калийную селитру получали в так называемых селитряницах из компостов, в которые входили навоз, зола, известь, растительные остатки и др. В результате биохимических процессов с течением времени в таких компостах образовывалась калийная селитра, которую выщелачивали водой, кристаллизовали и отделяли от раствора.

Получение нитрата калия нейтрализацией азотной кислоты или при абсорбции оксидов азота гидроксидом калия либо поташом применяется редко из-за дефицитности и высокой стоимости этих щелочных реагентов. Наибольшее промышленное распространение имеют конверсионные способы получения нитрата калия из хлорида калия и нитратов натрия, аммония, кальция. Например, при использовании KCl и $Ca(NO_3)_2$ процесс возможно осуществить методом катионного обмена, попеременно обрабатывая катионит растворами нитрата кальция (с получением раствора KNO_3) и хлорида калия (регенерация катионита). Далее раствор нитрата калия упаривают, охлаждают, отделяют кристаллы KNO_3 на центрифуге и сушат.

Получение нитрата калия из хлорида калия и азотной кислоты или оксидов азота представляет практический интерес, так как не требует затраты дефицитных

щелочей и большого расхода пара. Несмотря на трудности его промышленной реализации, связанные главным образом со значительной коррозией аппаратуры, указанный способ перспективен.

Конверсионный способ

Процесс основан на обменном разложении нитрата натрия и хлорида калия:



Обменное разложение может идти и между другими нитратами и хлоридом, например:



Получение калиевой селитры способом обменного разложения основано на том, что при повышении температуры растворимость KNO_3 сильно возрастает, тогда как растворимость NaCl почти не изменяется.

Графический анализ процесса по диаграмме системы $\text{KCl}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$

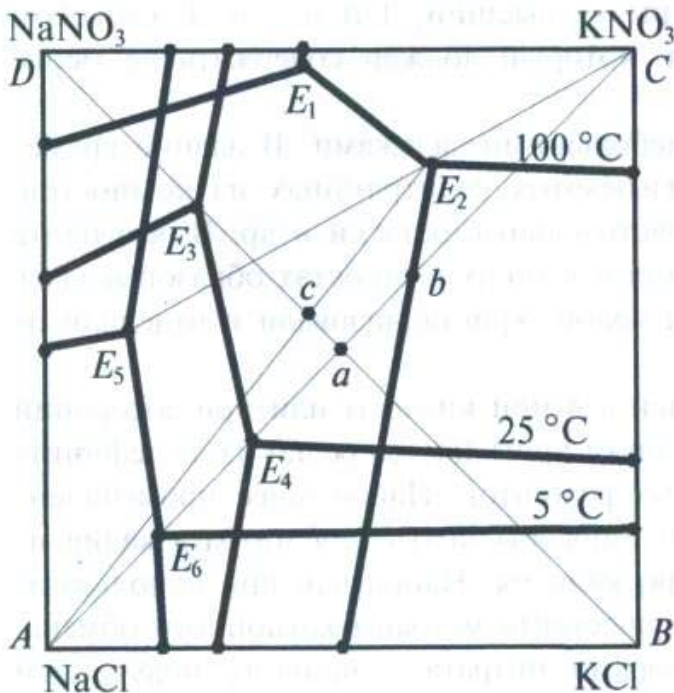


Рис. 113. Графический анализ процесса конверсии по диаграмме системы $\text{KCl}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$

На рис. 113 изображена диаграмма растворимости в водной системе $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$ при 5, 25 и 100 °С.

Как видно, при 5–25 °С растворимость солей калия значительно меньше, чем солей натрия (поле кристаллизации KNO_3 занимает большую часть площади квадрата), при 100 °С, наоборот, резко увеличивается поле кристаллизации NaCl . Если приготовить раствор эквимолекулярной смеси KCl и NaNO_3 при 100 °С, то *фмс a* солевой массы такого раствора, лежащая на пересечении диагоналей квадрата, окажется в поле кристаллизации NaCl . При выпаривании из этого раствора воды при 100 °С, когда будет достигнуто насыщение, начнется кристаллизация NaCl , и состав солевой массы раствора будет изменяться по линии *a→b*.

В точке b раствор станет насыщенным также и хлоридом калия. Если выделившиеся к этому моменту кристаллы NaCl отделить и затем охладить оставшийся раствор, например, до 5°C , то точка его состава b окажется в поле кристаллизации KNO_3 — эта соль и будет выделяться в осадок при охлаждении, при этом состав раствора будет изменяться по линии $b \rightarrow E_6$.

Так как расстояние между тт. a и b невелико, то при выпаривании воды из раствора, содержащего эквимолекулярные количества NaNO_3 и KCl , в осадок выделяется лишь небольшое количество NaCl , пропорциональное отрезку ab , это уменьшает и выход кристаллического KNO_3 при охлаждении раствора. Чтобы увеличить количество отделяемого NaCl и соответственно повысить выход KNO_3 , как видно из диаграммы, следует вводить в исходный раствор избыток NaNO_3 (т. c). Наибольший выход получается, если к концу выделения NaCl раствор насыщен тремя солями — NaCl , KCl и KNO_3 в т. E_2 . Тогда после отделения выделившегося NaCl (его количеству соответствует отрезок cE_2) кристаллизация KNO_3 при охлаждении раствора до 5°C идет по наиболее длинному пути E_2E_5 , что обеспечивает наибольший выход продукта. При этом избыток NaNO_3 к стехиометрическому в исходной смеси составляет $(c - a):(c - B) \cdot 100 \approx 12\%$.

Наиболее рациональным и экономичным является осуществление обменного разложения NaNO_3 и KCl в циклическом процессе, когда кристаллизация NaCl идет во время выпаривания из системы воды при постоянном давлении и переменной температуре. Описание и расчет такого оптимального цикла могут быть произведены с помощью комбинации изотермического и изобарического сечений диаграммы.

На рис. 114 представлен пример оптимального цикла для случая, когда кристаллизация KNO_3 завершается при 50°C .

Т. a на изотермическом сечении характеризует состав маточного раствора после кристаллизации KNO_3 на отрезке ba в процессе охлаждения. В начале кристаллизации солевому составу раствора соответствует т. b . Перед кристаллизацией к нему добавляют такое количество воды, чтобы он насытился хлоридом натрия лишь при заданной температуре конца кристаллизации (50°C). Раствор b получается в результате выпаривания воды и кристаллизации NaCl из кипящего раствора состава т. c , которая принадлежит к изобарическому сечению диаграммы и лежит на луче выпаривания Acb . Исходный раствор

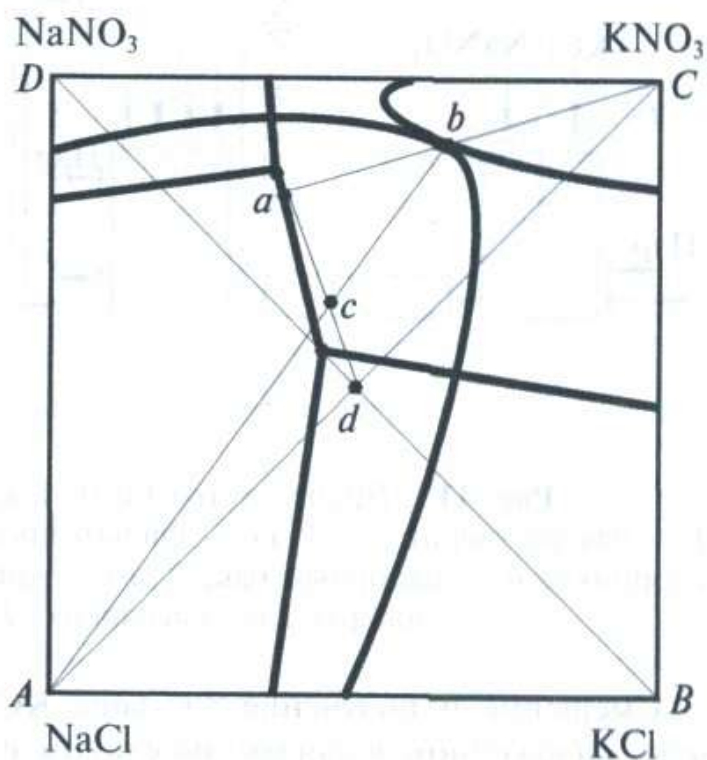


Рис. 114. Циклическая конверсия $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$

для выпаривания *c* получается при смешении маточного раствора *a* с эквимолекулярной смесью KCl и $NaNO_3$ (т. *d*). Таким образом, цикл осуществляется по треугольнику *cba*.

Производство нитрата калия конверсионным способом

Процесс реализуется по схеме, приведенной на рис. 115.

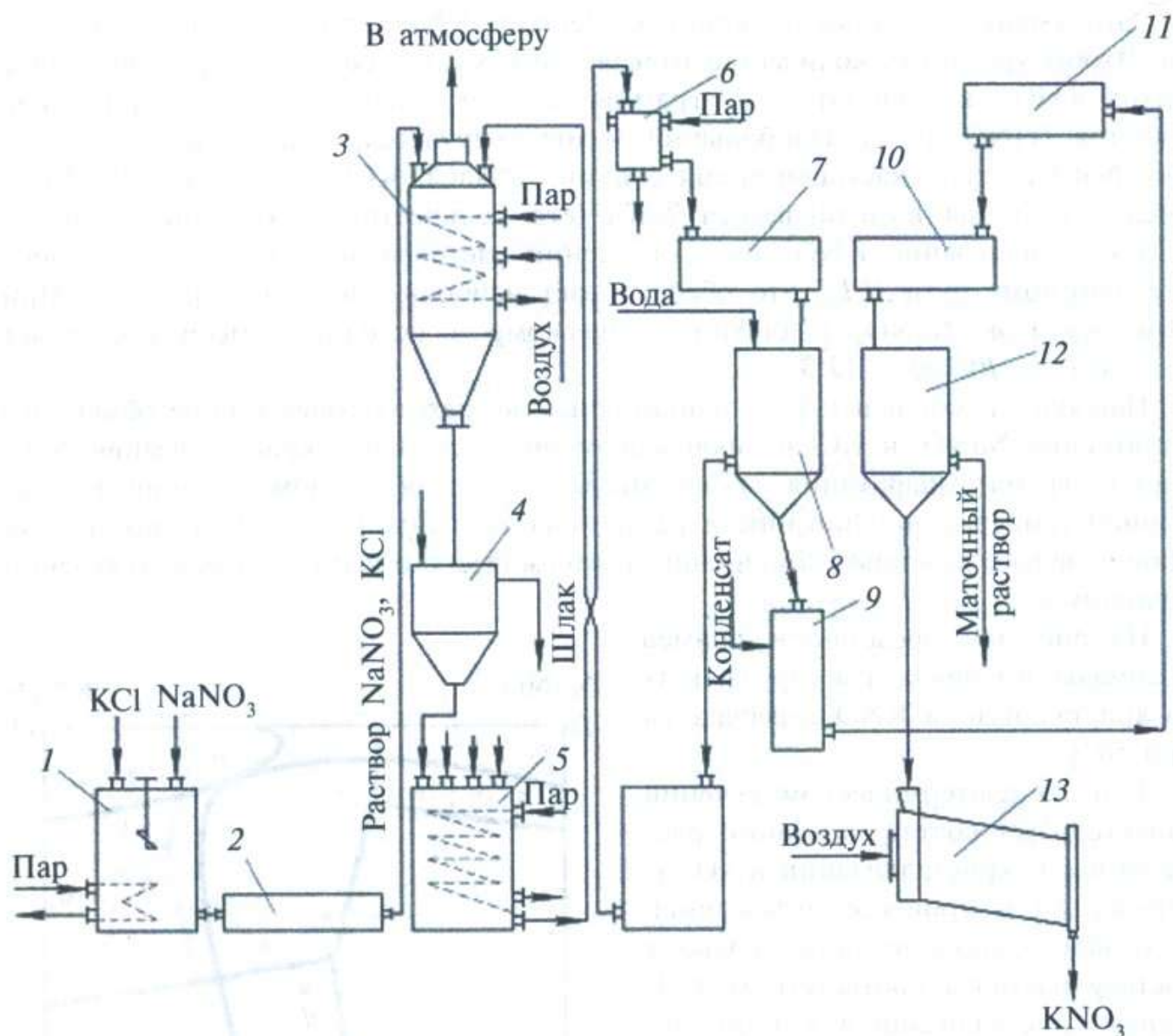


Рис. 115. Производство нитрата калия конверсионным способом:

1 — бак-растворитель; 2, 11 — фильтр-прессы; 3 — реактор; 4 — нутч-фильтр; 5 — сборники; 6 — напорный бак; 7, 10 — кристаллизаторы; 8, 12 — центрифуги; 9 — аппарат для «распарки»; 13 — сушильный барабан

Смешение и получение раствора KCl и $NaNO_3$ проводят в баке-растворителе, снабженном паровым змеевиком и мешалкой, при температуре $60-70^\circ C$. Раствор очищают от нерастворимых примесей на фильтр-прессе и через подогреватели подают в основной стальной реактор, снабженный паровым обогревом.

Для ускорения процесса конверсии и предотвращения забивки реактора осадком хлорида натрия раствор перемешивают механической мешалкой или сжатым воздухом, подводимым в нижнюю часть аппарата. Для увеличения выхода нитрата калия процесс ведется при избытке NaNO_3 и температуре 125–130 °С.

Свыше 70 % NaCl , образующегося при обменном разложении, выделяется из раствора в виде шлама, который отделяют на центрифуге или фильтре. Промывкой шлама холодной водой содержание KNO_3 в нем снижают с 15–20 до 1–3 %. Промытый осадок поваренной соли является отходом производства и может быть использован, например, в производстве соды.

Отфильтрованный горячий раствор поступает в кристаллизатор, где температура снижается до 25–30 °С. Выделяющиеся кристаллы KNO_3 загрязнены хлоридом натрия, поэтому их после отделения на центрифуге промывают маточными растворами после второй кристаллизации до содержания в осадке не более 1,5 % NaCl .

Фильтрат и промывные воды направляют в приемный бак 5, где во избежание кристаллизации KNO_3 поддерживают температуру в пределах 90–105 °С.

Для разложения примесей Na_2CO_3 , NaNO_2 (в случае их присутствия) в раствор KNO_3 вводят NH_4NO_3 , взаимодействуя с которым они разлагаются, образуя NaNO_3 . Чтобы повысить чистоту продукта нитрат калия перекристаллизуют, центрифугируют, промывают чистой водой и сушат в сушильном барабане до содержания влаги 0,1 %, просеивают и отправляют на склад.

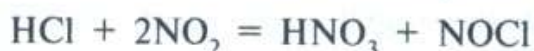
Азотнокислотный способ

Промышленное внедрение этого способа производства связано с рядом технических сложностей из-за высокой агрессивности реакционных сред, однако исключение щелочных реагентов и низкая энергоемкость процесса обуславливают в определенных условиях его перспективность.

В основе производства нитрата калия из хлорида калия и азотной кислоты или оксидов азота лежат следующие химические реакции:



Кроме этих основных реакций, при повышенных температурах протекают побочные реакции, осложняющие процесс:



Первая реакция идет слева направо при сравнительно низких температурах в интервале 25–60 °С. Вторая — легко обратима, начинается при низких температурах, практически полностью сдвигаясь в сторону образования NOCl (нитрозилхлорида) и Cl_2 при 100 °С.

Образованию нитрозилхлорида NOCl способствует повышение температуры и концентрации кислот в растворе, приводящее к росту давления паров HCl

и HNO_3 над ним и их интенсивному взаимодействию. Для снижения потерь азота в виде NOCl применяют 30–40 %-ную азотную кислоту и температуру процесса не повышают сверх 60–80 °С. В этом случае HCl накапливается в растворе.

При охлаждении раствора из него кристаллизуется нитрат калия, а маточный раствор после отгонки из него HCl возвращается в технологический цикл. Пары отгонки конденсируют, получая соляную кислоту.

Нитрат калия можно получать и при повышенной температуре по схеме, приведенной на рис. 116.

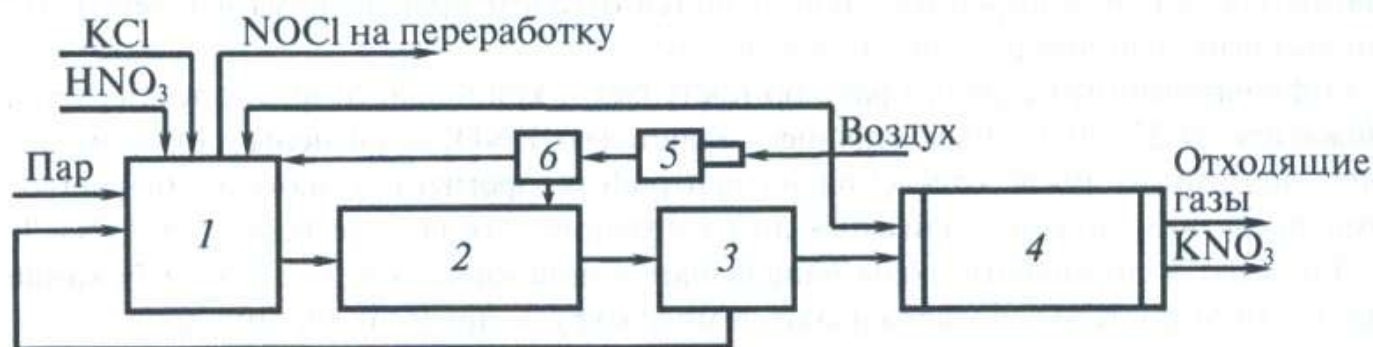


Рис. 116. Схема получения нитрата калия из хлорида калия и азотной кислоты: 1 — реактор; 2 — кристаллизатор; 3 — центрифуга; 4 — барабанная сушилка; 5 — компрессор; 6 — холодильник воздуха

В стальной реактор, футерованный диабазовыми плитками, подают азотную кислоту и хлорид калия. Сюда же возвращают маточный раствор, полученный в предыдущей операции после отделения нитрата калия. Реакционную смесь перемешивают сжатым воздухом и нагревают до 75–85 °С острым паром. Образующиеся в ходе реакции газы и водяные пары направляются в абсорбер и после очистки выбрасываются в атмосферу. По окончании реакции раствор осветляют и охлаждают до 25–30 °С в кристаллизаторе. Кристаллы нитрата калия отделяют и промывают в центрифуге, затем сушат в барабане.

Маточный раствор с промывными водами содержит 90–110 г/л KNO_3 , 20–40 г/л HNO_3 и 70–80 г/л HCl . Часть его возвращают в реактор; оставшийся раствор может быть нейтрализован гидроксидом калия, и после упаривания, кристаллизации и центрифугирования из него выделяют низкосортный нитрат калия, используемый как удобрение.

Выход нитрата калия в расчете на азотную кислоту составляет примерно 70 %.

Побочно образующийся нитрозилхлорид может быть использован в синтезе капролактама — исходного продукта для производства полиамидов.

На производство 1 т нитрата калия расходуется всего 4 т пара вместо 11 т по методу конверсии KCl и NaNO_3 .

Жидкие и суспендированные сложные удобрения

Кроме наиболее используемых твердых удобрений, определенное распространение получили жидкие удобрения, которые представляют собой растворы удобрительных солей в воде, жидком аммиаке или его водном растворе.

Жидкие комплексные удобрения выпускают в виде прозрачных растворов (ЖКУ) и суспензий (СЖКУ). В состав ЖКУ могут входить два или три питательных компонента, а также добавки микроэлементов, пестицидов и стимуляторов роста растений.

ЖКУ имеют свои преимущества по сравнению с твердыми. При их производстве из технологической схемы исключаются стадии сушки и гранулирования продукции, а также сопутствующие указанным процессам операции дробления, отсева, кондиционирования, охлаждения и транспортные системы, что снижает удельные капитальные затраты и стоимость переработки сырья в расчете на тонну питательных компонентов удобрений. Их использование позволяет полностью механизировать работы по выгрузке, загрузке и внесению удобрений в почву, обеспечить заданное распределение питательных компонентов в почве.

Одно из главных требований, предъявляемых к ЖКУ, — низкая температура кристаллизации солей во избежание затруднений при хранении и использовании, к СЖКУ — стабильность, т. е. способность тонкодисперсных твердых частиц длительно сохраняться в жидкой фазе во взвешенном состоянии. При приготовлении суспензий используют стабилизирующие их добавки — некоторые виды глин (аттапульгитовой, бентонитовой и др.), вводимые в количестве 1–3 %. В их присутствии увеличивается вязкость суспензий, что замедляет осаждение твердых частиц из жидкой фазы. Это позволяет повысить концентрацию действующих веществ в удобрениях.

Для производства ЖКУ можно использовать ТФК, ЭФК и полифосфорную кислоты; азотсодержащие соединения: аммиак (жидкий, газообразный и водный раствор), аммиачную селитру, карбамид или раствор их смесей, содержащий 28–32 % азота. Главным источником калия является КС1; для получения бесхлорных удобрений применяют карбонат калия.

Различают два способа получения ЖКУ — *горячий* и *холодный*. По первому способу в качестве исходных компонентов применяют фосфорную или полифосфорную кислоту и аммиак, в процессе взаимодействия которых выделяется теплота. По второму способу используют уже готовые растворы фосфатов или полифосфатов аммония, смешение которых с другими компонентами не сопровождается тепловым эффектом. Способом горячего смешения получают так называемые базовые растворы, состав которых зависит от применяемого фосфорсодержащего реагента.

При использовании термической фосфорной кислоты получают базовые растворы состава 8–24–0, экстракционной — состава 7–21–0, экстракционной и термической полифосфорных кислот — состава 10–34–0 и 11–37–0.

Базовые растворы могут применяться непосредственно в качестве ЖКУ либо использоваться для приготовления (способом холодного смешения) тройных уравновешенных ЖКУ с заданным содержанием и соотношением действующих веществ.

Наибольшее развитие получает производство жидких удобрений состава 10–34–0 на основе экстракционной полифосфорной кислоты и аммиака. Они должны содержать не менее 10 % N и 34 % $P_2O_{5\text{общ}}$, в том числе не менее 55 % в поли-

форме. Плотность раствора $1400 \pm 30 \text{ кг/м}^3$, температура начала кристаллизации не выше -18°C , вязкость, — не более 50 МПа с рН 6–7. Наличие в растворе до 1 % Al_2O_3 или 1,5 % Fe_2O_3 стабилизирует его свойства. Присутствие в ЖКУ до 2 % MgO не отражается на его качестве, так как полифосфаты образуют с магнием хорошо растворимые комплексные соединения. ЖКУ перевозят и хранят в емкостях из углеродистой стали; используют как самостоятельное удобрение или в качестве базового раствора для приготовления двойных и полных удобрений с разным соотношением питательных веществ.

СЖКУ готовят, используя фосфорную или полифосфорную кислоту, АКВ из природных фосфатов, двойной суперфосфат, аммиак, карбамид, аммиачную селитру, карбонат и сульфат калия, соли микроэлементов. Сумма питательных веществ в таком удобрении, стабилизированном аттапульгитовой или бентонитовой глиной (1–5 %), может быть повышена до 40–54 %.

СЖКУ марки 7–20–0 представляет собой мутную, медленно расслаивающуюся суспензию на основе экстракционной фосфорной кислоты и водного аммиака. При рН 6–7,5 удобрение содержит 6,5–8,0 % N и 19–21 % P_2O_5 ; степень осветления — не более 50 %; его хранят и транспортируют в закрытых емкостях из углеродистой стали при температуре не ниже -15°C .

На рис. 117 представлена технологическая схема производства ЖКУ состава 10–34–0 из экстракционной полифосфорной кислоты. Предварительно подогретая полифосфорная кислота с содержанием конденсированных форм 25–40 % непрерывно поступает при температуре не ниже 70°C через приемный сборник и промежуточную емкость в трубчатый реактор для

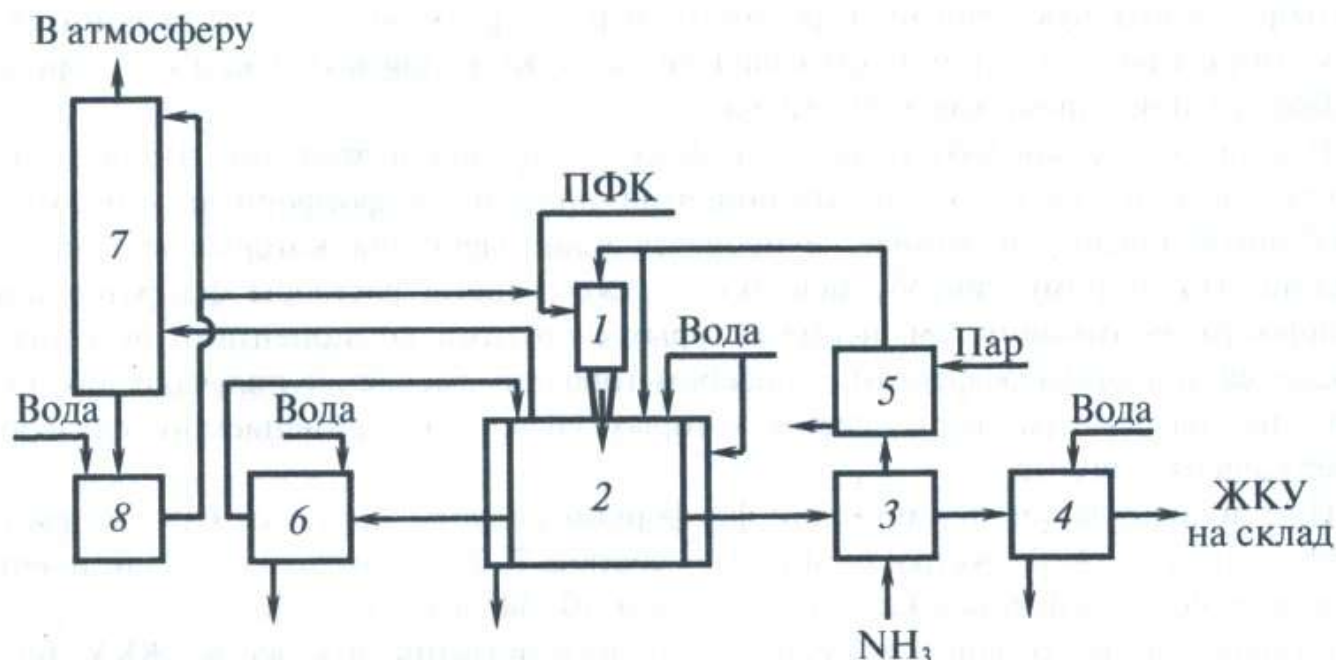


Рис. 117. Схема получения ЖКУ с использованием полифосфорной кислоты (ПФК):

1 — трубчатый реактор; 2 — донейтрализатор; 3, 5 — подогреватели аммиака; 4, 6 — водяные холодильники; 7 — абсорбер; 8 — сборник аммиачной воды

нейтрализации газообразным аммиаком. Аммиак поступает по центральному вводу реактора под избыточным давлением 1,38 МПа и при температуре 90 °С в количестве 60 % от общего расхода. За счет теплоты нейтрализации температура в реакторе повышается до 270–380 °С, благодаря чему происходит дегидратация полифосфорной кислоты. Время пребывания в трубчатом реакторе составляет 0,1–0,2 с.

Образующийся плав полифосфатов аммония поступает в донейтрализатор, где растворяется в аммиачной воде, поступающей из цикла абсорбции, и нейтрализуется газообразным аммиаком до рН 6–7. Температуру в донейтрализаторе поддерживают в пределах 60–70 °С за счет подачи охлаждающей воды в рубашку аппарата и непрерывной циркуляции раствора через холодильник. Выводимый из донейтрализатора готовый раствор ЖКУ состава 10–34–0 охлаждают в водяном холодильнике до 25–30 °С и направляют на склад. Пары воды и непрореагировавший аммиак из донейтрализатора подают в абсорбер с плавающей кольцевой насадкой, орошаемый водой. Очищенные газы выбрасываются в атмосферу, а образующуюся аммиачную воду подают в донейтрализатор.

Для увеличения срока службы и надежности эксплуатации реакторы, нейтрализаторы и теплообменники изготавливают из коррозионностойких марок стали, трубчатые реакторы — из сплавов марок 06ХН28МДТ, хастеллой или углеродистой стали.

СЖКУ могут быть получены также двумя способами смешения — холодным и горячим. При производстве СЖКУ по *методу горячего смешения* процесс состоит из двух стадий: приготовление нерасслаивающейся суспензии глины и суспензии удобрений. Глиняную суспензию готовят смешением глины, предварительно измельченной до размеров коллоидных частиц (0,074 мкм), с горячей водой в массовом отношении 1:8 или 1:10 при 70 °С при интенсивном перемешивании в течение 3–6 ч. Получают устойчивую суспензию глины, не расслаивающуюся при хранении более 2 мес. При применении аттапульгитовой глины готовят 13 %-ную суспензию, бентонитовой — 8 %-ную.

Удобрения получают, одновременно подавая в реактор-смеситель ЭФК и аммиак до достижения в смеси рН 7,5–8,5. Температура смешения не выше 70 °С. В охлажденный до 40 °С раствор фосфата аммония добавляют мелкокристаллический хлорид калия и суспензию глины.

Метод холодного приготовления СЖКУ предусматривает простое механическое смешение базовых растворов (10–34–0, 12–40–0, 32–0–0, 5–15–30, 3–10–30 и др.), индивидуальных растворов или солей, содержащих азот и калий, микроэлементы и различные добавки. При этом поддерживают высокую концентрацию смеси, чтобы обеспечить высаливание или неполное растворение калийной соли.

При выборе вариантов организации производства ЖКУ и СЖКУ необходимо учитывать имеющиеся близко расположенные сельскохозяйственные предприятия растениеводства, ресурсы фосфорной и полифосфорной кислоты и наличие емкостей для хранения ЖКУ перед их внесением в почву.

Производство ЖКУ и СЖКУ обычно создается не в виде самостоятельных установок, а в совокупности с производством твердых сложных удобрений. Это позволяет в большей мере использовать производственные мощности для выпуска удобрений в соответствии с необходимым сельскому хозяйству марочным ассортиментом.

При радиусе перевозок автомобильным транспортом до 60 км на заводах можно производить ЖКУ, уравновешенные до требуемых соотношений. При снабжении районов, удаленных от заводов на 200–300 км, следует выпускать более концентрированные базисные растворы (11–37–0), доставлять их в районы потребления и там уравнивать до требуемых соотношений.

3.2.2. Смешанные и сложносмешанные удобрения

Одним из способов производства комплексных удобрений является механическое смешение готовых односторонних или сложных удобрений и полупродуктов. Производство смешанных удобрений (тукосмесей) имеет своей целью получение *двойных* и *тройных удобрений*, удовлетворяющих разнообразным требованиям растениеводства, возникающим в связи со спецификой тех или иных почвенно-климатических зон и сельскохозяйственных культур.

Различают *сухое смешение* удобрений и *мокрое*. При мокром смешении в смесь вводят не только твердые удобрения, но и жидкие полупродукты (кислоты, растворы солей и т. п.). В этом случае механическое смешение сопровождается химическими реакциями, поэтому удобрения, полученные таким образом, называют *сложносмешанными удобрениями*. Четкой границы между этими видами удобрений провести нельзя, потому что и при сухом смешении возможно химическое взаимодействие компонентов готовых удобрений.

Применение смешанных удобрений очень распространено. В общем балансе производства минеральных удобрений в зарубежных странах смешанные удобрения составляют больше одной трети. В отдельных странах (Англия, США) выпуск тукосмесей составляет 60–70 % от общего производства удобрений.

В нашей стране смешанные удобрения также нашли широкое применение. Практика их использования показала достаточность сравнительно небольшого числа вариантов соотношения питательных веществ. Например, под зерновые культуры рекомендуются смеси с отношением $N:P_2O_5:K_2O$, равным 1:2:2; 1:2:1 или 1:1:1; под сахарную свеклу — 1:2:1; 1:1,5:1,5 под хлопчатник — 1:2:0; 1:0,5:0 или 1:1:0 и т. д.

Помимо основных питательных элементов (NPK) смешанные удобрения могут содержать микроэлементы, инсектофунгициды, гербициды, стимулирующие ростовые вещества и др. Для нейтрализации избыточной кислотности и улучшения физических свойств тукосмесей в них часто вводят добавки — наполнители, такие как костяная или фосфоритная мука, мел, известняк, доломит и др.

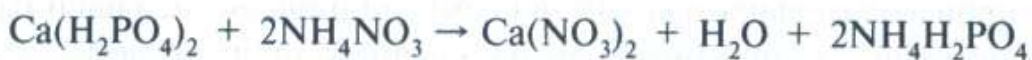
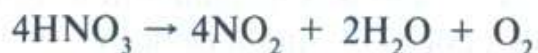
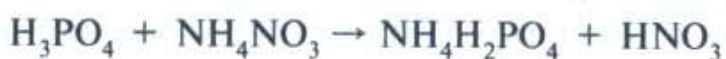
Смешанные удобрения выпускают как в порошкообразном, так и в гранулированном виде. При смешении твердых удобрений исходные компоненты

должны быть достаточно сухими и рассыпчатыми; кроме того, желательно, чтобы они мало различались по крупности и плотности зерен для получения однородного удобрения. Смеси, состоящие из зерен разных размеров и неодинаковой плотности, подвержены *сегрегации*, т. е. расслаиванию при хранении, перевозке, машинном внесении в почву и т. п. Под действием внешних сил — гравитации, вибрации (например, при транспортировке) — частицы меньшего размера или с большей плотностью тонут или дрейфуют в направлении действия сил, протекают через свободные промежутки между более крупными (или легкими) частицами. Предотвратить сегрегацию различающихся гранул или кристаллических частиц практически невозможно. Поэтому для хранения и дальних перевозок предпочитают выпускать не смеси порошкообразных или гранулированных продуктов, а гранулировать материал после или в процессе смешения компонентов.

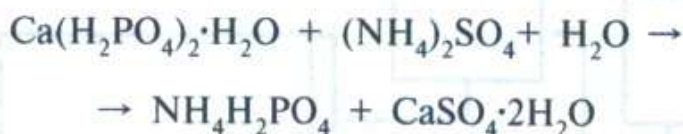
При получении смешанных комплексных удобрений следует учитывать возможность протекания нежелательных химических процессов, в результате которых будут теряться питательные вещества (улетучиваться или ретроградировать в неусвояемую форму) и ухудшаться физические свойства удобрения. Эти явления обуславливают так называемый *антагонизм удобрений*.

Под *синергизмом удобрений* обычно понимают возрастающую эффективность агрохимического действия их смеси по сравнению с суммой эффектов, получаемых индивидуально от каждого из них; условно синергизмом удобрений можно считать их способность образовывать смеси с хорошими агрохимическими и физическими свойствами без возникновения вредных побочных процессов.

Антагонизм проявляется, например, при смешивании суперфосфата с аммиачной селитрой — при их взаимодействии выделяются пары азотной кислоты или оксиды азота, а также увеличивается гигроскопичность смеси вследствие образования нитрата кальция:



При смешивании суперфосфата с сульфатом аммония смесь сначала разогревается и делается влажной в результате выделения воды, затем затвердевает в плотную массу вследствие образования и кристаллизации гипса:



Результирующий продукт в то же время обладает меньшей гигроскопичностью по сравнению с исходным монокальцийфосфатом.

Возможны два пути использования смешанных удобрений: внесение непосредственно после смешивания и заблаговременное приготовление с последующим хранением.

Табличная диаграмма, показывающая возможность смешивания удобрений, представлена на рис. 118.

Аммиачная селитра	1																			
Карбамид	2	—																		
Сульфат аммония	3	=	=																	
Суперфосфаты	4	=	=	+																
Преципитат	5	=	=	+	+															
Фосфоритная мука	6	=	=	+	+	+														
Металлургические шлаки	7	—	=	—	—	—	+													
Аммофос, диамофос	8	=	=	+	+	+	+	—												
Хлорид калия	9	=	=	=	=	=	=	=	=											
Сульфат калия	10	=	=	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10									

Рис. 118. Диаграмма смешения удобрений:

— свойства смешанного продукта ухудшаются; = допустимо смешение перед применением; + допустимо заблаговременное смешение

Для сухого тукосмешения в настоящее время применяют два взаимодополняющих способа организации производства. Первый — организация тукосмешения непосредственно в хозяйствах-потребителях удобрений на стационарных или передвижных смесительных установках упрощенной конструкции производительностью 10–30 т/ч. Второй способ — производство тукосмесей на стационарных с высокой производительностью (40–60 т/ч) установках, оснащенных дозирующими устройствами, устанавливаемых на крупных прирельсовых складах и обслуживающих несколько хозяйств в радиусе 30–40 км. Схема такой установки приведена на рис. 119.

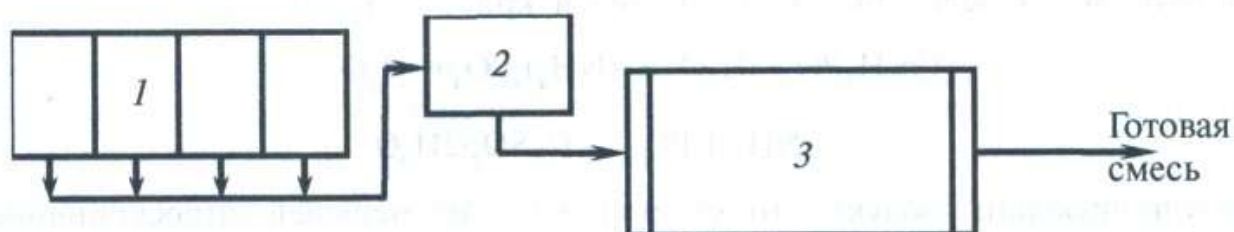


Рис. 119. Схема производства сложносмешанных удобрений:

1 — складские бункеры исходных компонентов; 2 — бункеры-дозаторы смешиваемых удобрений; 3 — барабанный смеситель

При равной производительности непрерывные установки более компактны, проще в эксплуатации, менее металлоемки, чем установки периодического действия.

Одним из перспективных направлений в производстве смешанных удобрений является использование метода прессования. Для прессования смеси сыпучих компонентов, взятых в определенных соотношениях $N:P_2O_5:K_2O$, используют валковый пресс. К порошкообразным удобрениям, дозируемым через бункеры в смеситель, добавляют пластификатор и подают в валковый пресс. Попадая между гладкими поверхностями валков, материал спрессовывается в сплошную ленту, ширина которой определяется длиной валков. По выходе из пресса лента поступает на дробление. Полученные частицы рассеиваются, фракция < 1 мм направляется на повторное прессование, товарная фракция (1–3 мм) поступает на склад, более крупная возвращается на измельчение. Полученные гранулы имеют высокую прочность (26–38 МПа). В настоящее время методом прессования получают гранулированные удобрения на основе различных азот-, фосфор- и калийсодержащих компонентов, иногда с добавками микроэлементов, которые могут применяться и для приготовления новых сухих тукосмесей.

Сложносмешанные комплексные удобрения получают механическим смешением готовых удобрений и полупродуктов, а также фосфорной и серной кислот с одновременной аммонизацией смеси газообразным аммиаком или аммиаками. Химическое взаимодействие компонентов смеси позволяет получить однородный продукт, обладающий высокой прочностью гранул и заданными агрохимическими свойствами и составом.

В отличие от многих смешанных удобрений, сложносмешанные, как и сложные, можно длительное время хранить до внесения в почву, что позволяет производить их в промышленных масштабах. Выпускают сложносмешанные удобрения на основе простого суперфосфата, аммиачной селитры и хлорида калия или простого суперфосфата и хлорида калия со следующим соотношением питательных компонентов $N:P_2O_5:K_2O$: 1–1–1 (Σ 30–33 %), 0–1–1 (Σ 26–28 %), 1–1,5–1 (Σ 25–28 %), 1–1–1,5 (Σ 32–35 %), 1–1,5–0 (Σ 25–27 %). Все марки удобрений имеют влажность не более 1 % и статическую прочность гранул не менее 2 МПа.

Гранулированные и аммонизированные сложносмешанные удобрения вырабатывают в одну стадию, тогда как производство обычных смешанных удобрений подобного типа связано с двухстадийным процессом: сначала аммонизируют суперфосфат, затем гранулируют его в смеси с азотсодержащими и калийными солями. На рис. 120 приведена технологическая схема установки, где операции аммонизации и гранулирования проводят в аппарате АГ.

В аммонизатор-гранулятор подают смешиваемые удобрения, а также серную и фосфорную кислоты и аммиак. При этом фосфорная кислота превращается в моноаммонийфосфат, который частично реагирует с сульфатом кальция, образуя дикальцийфосфат.

Некоторое количество дикальцийфосфата получается также при разложении монокальцийфосфата:

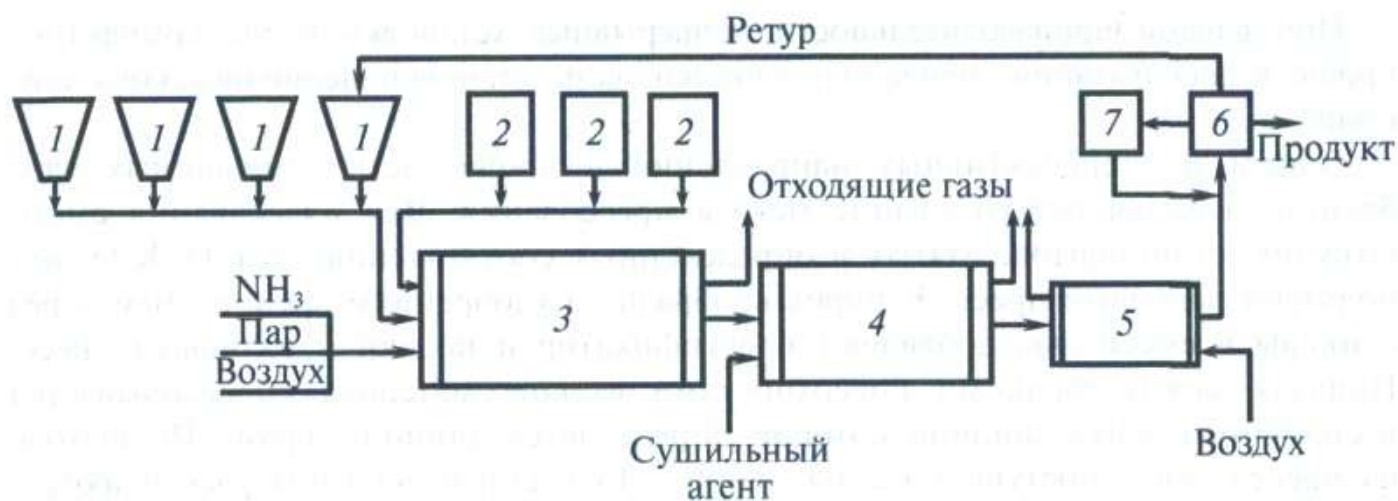
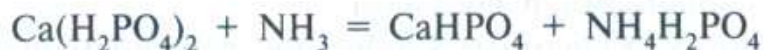
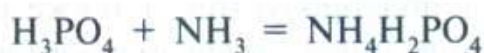


Рис. 120. Схема установки для сухого смешения гранулированных удобрений:

- 1 — бункеры с дозаторами твердых компонентов; 2 — емкости с дозаторами жидких компонентов; 3 — барабанный смеситель-аммонизатор (АГ); 4 — барабанная сушилка; 5 — барабанный холодильник; 6 — классификатор (грохот); 7 — дробилка



Для предотвращения образования $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в смесь вводится серная кислота. Аммонизация и гранулирование происходят в течение 8–10 мин при 65–75 °С. Температура в аппарате поддерживается за счет теплоты реакций. Одновременно с процессами нейтрализации и агломерирования происходит испарение 30–35 % введенной воды, и влажность получаемых гранул составляет 5–6 %. Сырые гранулы высушиваются в прямоточном барабане горячими топочными газами до влажности 0,5–1 %. Сухой продукт классифицируют стандартным образом.

Отходящие газы очищают от пыли в циклонах, а от аммиака и фтора — в абсорберах, орошаемых водой.

Сложносмешанные удобрения с соотношением $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 1:1:1$ из простого суперфосфата содержат около 33 % суммы действующих веществ, из двойного суперфосфата — 42–44 %. Применение фосфорной кислоты увеличивает содержание действующих веществ соответственно до 38 и 48 %.

На основе аммофоса и диаммофоса, аммиачной селитры и хлорида калия получают сложносмешанные удобрения с различным соотношением $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ и суммарным содержанием действующих веществ до 58 %; P_2O_5 в них находится полностью в водорастворимой форме.

Основное достоинство смешанных и сложносмешанных комплексных удобрений состоит в том, что для их получения эффективно используют выпускаемые

односторонние и некоторые двойные удобрения (простой и двойной суперфосфат, аммофос, карбамид, аммиачную селитру, сульфат аммония, хлорид и сульфат аммония, хлорид и сульфат калия). Агрохимическая эффективность комплексных удобрений выше, чем от эквивалентного количества раздельно внесенных в почву односторонних удобрений. Поэтому, несмотря на более высокие (на 7–10 %) капиталовложения в производства сложно-смешанных удобрений, их выпуск имеет тенденцию к росту.

4. РАЗВИТИЕ, КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

4.1. СОСТОЯНИЕ И ПУТИ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Производство минеральных удобрений — одна из ключевых подотраслей химической промышленности Российской Федерации, занимающая одно из лидирующих мест в неуглеводородном, несырьевом экспорте. В 2015 г. стоимостной объем производства в подотрасли составил 691 млрд руб. или 28 % от валового выпуска химической промышленности и 1 % в российском ВВП. Вместе со смежными организациями компании подотрасли обеспечили рабочими местами более 100 тыс. человек.

За период 2010–2015 гг. объемы выпуска продукции подотрасли увеличились на 12,5 % с 31,2 до 35,1 млн т в пересчете на 100 % действующего вещества за счет увеличения загрузки по действующим мощностям (например, по аммиаку — с 88 до 94 %, по калийным удобрениям — с 83 до 91 %) и ввода дополнительных 3,3 млн т/год в пересчете на 100 % действующего вещества. Дальнейший рост за счет повышения загрузки имеющихся мощностей невозможен — требуется ввод новых мощностей.

На конец 2016 г. компаниями-производителями минеральных удобрений заявлено более 30 проектов по созданию новых и расширению существующих производств на период до 2025 г. общим объёмом до 27 млн т. Российские компании полностью обеспечены основным сырьем для производства всех видов минеральных удобрений, таким как природный газ, сера, апатитовый концентрат и хлористый калий.

Основная часть производимых минеральных удобрений направляется на экспорт ввиду ограниченных объёмов потребления на внутреннем рынке: 74 % — экспортные поставки, 26 % — внутренний рынок (в том числе как сырье для производства сложных удобрений).

Наибольшие объемы производства приходятся на 6 видов удобрений: карбамид и аммиачная селитра (азотные); хлорид калия (калийные); аммофос, диаммофос и NPK (сложные).

Развитие внутреннего рынка РФ на период до 2025 г. будет сдерживаться низким уровнем платежеспособного спроса и невысокой культурой использования минеральных удобрений. В целях поддержания отечественных аграриев и содействия выполнению государственной задачи по импортозамещению и обеспе-

чению продовольственной безопасности производители минеральных удобрений осуществляют отгрузки на российский рынок со скидкой от 2 до 12 % по отношению к экспортным ценам.

Даже в условиях двукратного роста к 2025 г., или на 7 % в год, объемов внесения минеральных удобрений российскими сельскохозяйственными производителями, потребность внутреннего рынка не превысит 4–5 млн т в действующем веществе и обеспечит не более 40 % загрузки существующих мощностей. Подобная оценка объемов потребления представляется оптимистичной, учитывая динамику российского рынка в 2008–2015 гг. с ростом на 5 % за весь период, а также исходя из оценок увеличения мирового потребления на 15–20 % к 2025 г. (на 1–3 % в год).

Важным фактором конкурентоспособности российских производителей станет расширение производства сложных и комплексных удобрений, адаптированных под современные потребительские предпочтения. Рост данных продуктовых направлений потребует от компаний собственных научно-исследовательских разработок и технологий в области производства и применения минеральных удобрений.

Сохранение позиций на экспортных рынках должно сопровождаться развитием внутреннего рынка посредством стимулирования потребления минеральных удобрений и увеличения доли использования сложных удобрений в сельском хозяйстве. Для реализации потенциала внутреннего рынка должна оказываться более активная государственная поддержка сельхозтоваропроизводителей в виде доступа к дешевым источникам финансирования и (или) предоставления дотаций на развитие инфраструктуры по транспортировке, хранению и внесению минеральных удобрений, в том числе сложных, и последующей интенсификацией сельского хозяйства.

Перспективы развития российской подотрасли минеральных удобрений, таким образом, напрямую связаны с использованием возможностей по наращиванию экспортного потенциала и это обусловлено:

- а) конкурентоспособностью на внешних рынках: российские производители обладают доступом ко всем ключевым видам сырья и энергии, а также хорошими показателями по операционной себестоимости;
- б) ограничениями внутреннего рынка: в долгосрочной перспективе российский рынок не может выступать драйвером роста подотрасли и ввода новых мощностей в силу ограниченности его масштабов и ценового дисконта по отношению к экспортному паритету.

Последнее обстоятельство, а также низкая конкурентоспособность на мировых рынках проектов по созданию новых производств минеральных удобрений в РФ на фоне обострения глобальной конкуренции являются системными проблемами в развитии подотрасли минеральных удобрений, сдерживающими рост их производства и эффективное использование имеющихся запасов минерального сырья.

Для реализации государственной политики в области производства минеральных удобрений до 2015 г. определено, что необходимо достичь следующих целей: — развитие экспортного потенциала Российской Федерации на мировых рынках минеральных удобрений за счет сохранения текущей и возможного увеличе-

- наращивания доли на глобальных рынках и наращивания экспорта продукции глубокой переработки минерального сырья;
- обеспечение потребностей отечественного АПК в минеральных удобрениях;
- минимизация негативного воздействия на окружающую среду на базе внедрения наилучших доступных технологий (НДТ).

На мировом рынке российские производители минеральных удобрений занимают прочные позиции и успешно конкурируют с ведущими мировыми производителями. За последние 15 лет произошла реструктуризация отрасли с образованием крупных вертикально интегрированных компаний. После восстановительного роста до начала 2000-х годов отрасль перешла к динамичному развитию производственных мощностей за счет нового строительства и технического перевооружения действующих мощностей. Используемые технологии и технические решения основывались на современных зарубежных или отечественных лицензиях и разработках, отвечающих критериям НДТ. Это относится, в первую очередь, к реализованным в этот период проектам строительства в городах Череповце и Балаково установок серной кислоты большой единичной мощности (разработка России) и карбамида в Череповце (лицензия — компания *Stamicarbon*, Голландия), реализованных компанией ФосАгро; грануляции карбамида большой единичной емкости (лицензия — компания *Stamicarbon*) и технического перевооружения агрегата аммиака проектной мощностью 1360 т/сут до 2000 т/сут, выполненных компанией «Еврохим».

Роль технологического нормирования в формате справочников НДТ заключается в стимулировании сокращения разрыва между лучшими промышленными установками и худшими за счет технического перевооружения на основе лучших апробированных решений, либо в случае экологической целесообразности и невозможности улучшить показатели — вывода из эксплуатации. Такой подход показал свою эффективность в ЕС и входит в практику в РФ.

Снижение негативного воздействия на окружающую среду должно иметь значение и показатели, производные от технологических улучшений, что в полной степени соответствует базовым принципам экологического нормирования в ЕС. Эти принципы жестко связывают технические выполнения и достижимые улучшения процесса, начиная со стадии проектирования, со снижением негативного воздействия процесса на окружающую среду. Переход на принципы НДТ при экологическом нормировании, предусмотренный Федеральным Законом № 29 «Об охране окружающей среды», является безусловным шагом вперед и переходом на качественно новый уровень управления негативным воздействием на окружающую среду.

Предусматриваются экономические меры стимулирования промышленности к переходу на НДТ, в частности, возможности использования платы за негативное воздействие в переходный период для внедрения НДТ, отказ от взимания платы за негативное воздействие после внедрения НДТ.

Переход на нормы НДТ требует установления объема контроля и учета загрязнителей. В справочниках НДТ будут определены показатели концентраций загрязняющих веществ в выбросах и сбросах. В то же время для отраслевых предприятий, перерабатывающих минеральное сырье, значимым и существенным

является нормирование в отношении твердых отходов. В ФЗ № 219 «Об охране окружающей среды» появилась новация в этой области, вступающая в силу с 01 января 2019 г. «При размещении отходов производства и потребления на объектах размещения отходов, исключаящих негативное воздействие на окружающую среду и определяемых в соответствии с законодательством Российской Федерации в области обращения с отходами, плата за размещение отходов производства и потребления не взимается».

Принципы НДТ подразумевают технологически минимально возможное образование отходов как неизбежный и неотъемлемый элемент процесса переработки минерального сырья определенным способом, в основе которого лежит химический процесс и образование твердых веществ. Кроме минимально удельного выхода, НДТ должна обеспечивать и минимальное содержание примесей в побочном продукте, что, с одной стороны, является критерием высокой степени использования исходного сырья по целевым компонентам, и минимизацию потерь, а с другой — обеспечивает практическое отсутствие воздействия на окружающую среду за счёт минимизации содержания примесей и вероятности их попадания в окружающую среду.

Таким образом, в отношении характеристики отходов конкретного технологического процесса критериями должны быть удельный выход побочного продукта (отхода) и достижимое содержание ключевых (маркерных) элементов. Система экологического нормирования должна базироваться на этих критериях НДТ, если предприятие обеспечивает технологически минимальный выход побочного продукта и не превышает заданных НДТ концентраций маркерных веществ в нем, размещает отход на специально оборудованном объекте, плата за размещение взиматься не должна. Дополнительным критерием является возможность использовать побочный продукт как размещенный на объекте, так и вновь образованный в различных областях в качестве вторичного материального ресурса (сырья, материала или продукта).

Европейский каталог отходов («*European Waste Catalogue*»), в котором перечисляются виды отходов в зависимости от происхождения, они разделяются на «опасные» и «неопасные». Чтобы определить токсично вещество или нет, необходимо проверить отходы на наличие характеристик, указанных в Кодексе Федеральных Правил (CFR) 40, таких как воспламеняемость, коррозионная активность, радиоактивность и токсичность.

Наиболее массовыми в производствах минеральных удобрений кислотными методами из фосфатного сырья являются фосфогипс/фосфополугидрат и фторсодержащие газы.

4.2. УТИЛИЗАЦИЯ ФОСФОГИПСА

В мировой практике более 70 % фосфатного сырья перерабатывается сернокислотным способом, попутным продуктом которого является содержащий соответствующие примеси из фосфатного сырья техногенный гипс (фосфогипс, фосфополугидрат). В сборнике *VAT* (наилучшие доступные технологии), издан-

ном Европейской Ассоциацией производителей удобрений, относительно образования и использования фосфогипса указано, что гипс («фосфогипс») является технологически неизбежным побочным продуктом в процессе производства ЭФК; на каждую тонну P_2O_5 фосфорной кислоты образуется приблизительно 4–5 т гипса.

За многие годы работы мировой промышленности фосфорных удобрений и производства ЭФК сернокислотным разложением фосфатного сырья образовано около 6 млрд т фосфогипса. В России накопленные запасы фосфогипса приближаются к 400 млн т или около 7 % от общемировых. В США в отвалах Флориды накоплено более 1,2 млрд т фосфогипса и его использование в настоящее время и в перспективе не планируется.

При мировом производстве ЭФК ≈ 40 млн т/год P_2O_5 количество образующегося фосфогипса составляет 210 млн т, что существенно превосходит объем мировой добычи природного гипса (150 млн т) и даже при полной замене природного гипса техногенным избыточные количества необходимо складировать.

Основной объем полученного фосфогипса (около 90 %) размещен на специально оборудованных наземных объектах, практически исключающих негативное воздействие на окружающую среду. Сброс фосфогипса в виде водной пульпы в моря, ранее практиковавшийся в странах Европы и Северной Африки, в настоящее время полностью исключен. По своим физическим свойствам, объемам образования и концентрации производства фосфогипс является вторичным сырьевым ресурсом для вовлечения в полезное использование наряду с природным гипсом.

Многолетняя практика наблюдений специализированными организациями за состоянием биосреды, контактирующей с отвалами техногенного гипса с учетом влияния на почву, поверхностные и подземные воды, воздушный бассейн как в России, так и в других странах (Европа, США, Марокко, Тунис и др.) позволяет сделать следующие основные обобщения:

- при размещении фосфогипса/фосфополугидрата на специально оборудованных наземных объектах, обеспечивающих защиту основания и периметра с помощью противодиффузионных завесы и экрана, отсутствует негативное воздействие размещаемого материала на окружающую среду, что позволяет размещать объекты хранения в непосредственной близости с селитебной зоной;
- за счет атмосферных осадков происходит естественная промывка и очистка гипса с приближением его химического и минерального состава к природному гипсу;
- величина расчетного показателя степени опасности фосфогипса/фосфополугидрата, полученного по типовым одностадийным дигидратным или полугидратным процессам из кольского апатитового концентрата, определяет его однозначное отнесение к пятому классу опасности по действующей классификации отходов;
- уровень воздействия объекта размещения техногенного гипса на окружающую среду должен определяться на основе комплексной экспертизы состояния и эксплуатации объекта размещения — соответствие проектной документации, мониторинг геодинамического состояния, мероприятия по снятию на-

пряжений, дренажированию воды, биорекультивация отвала. Характеристика опасности по классу опасности техногенного гипса, определенного методом биотестирования, может дать искаженную и неполную картину фактического воздействия на окружающую среду.

Существует техническая и экономическая целесообразность утилизация фосфогипса по следующим направлениям:

- в сельском хозяйстве для химической мелиорации солонцовых почв вместо природного сыромолотого гипса и кислых почв в смеси с известковыми материалами;
- в цементной промышленности в качестве минерализатора при обжиге сырьевой смеси и как добавка к цементному клинкеру при помоле вместо природного гипса;
- производство гипсовых вяжущих: высокопрочного альфа-полугидрата сульфата кальция, в том числе повышенной водостойкости, используемого в строительной индустрии, в шахтах угольной промышленности для заполнения закрепного пространства и выкладки охранных полос при добыче угля, для производства тампонажного цемента, используемого в низкотемпературных скважинах в нефтяной и газовой промышленности и в геологии;
- производство ангидритового вяжущего;
- производство серной кислоты и цемента или извести;
- производство элементной серы;
- в качестве наполнителя в производстве бумаги (вместо каолина), при производстве лаков, красок и пластмасс (вместо талька и др.);
- производство блоков и панелей — в смеси с летучей золой (из электрофильтров) и известью;
- производство кирпичей — прессованием фосфогипса в смеси с вяжущим, полученным из фосфогипса;
- в дорожном строительстве;
- конверсия фосфогипса с получением удобрительного сульфата аммония и мела.

Практически все эти направления проработаны достаточно детально и апробированы в той или иной степени в промышленной практике. По технологическому назначению фосфогипса и продуктов его переработки из этих направлений следует рассмотреть наиболее интересные и масштабные:

- химическая мелиорация солонцовых почв;
- термическая регенерация серной кислоты с попутным получением извести;
- использование фосфогипса в производстве строительных материалов;
- конверсия фосфогипса с получением удобрительного сульфата аммония и мела.

4.2.1. Химическая мелиорация солонцовых почв

Накопленные данные химических анализов свидетельствуют о том, что почвенный профиль кислых почв и верхние горизонты солонцов бедны запасами кальция. *Химическая мелиорация* заключается в снижении защелоченности и по-

полнении запасов кальция пахотного слоя, обеспечивающего замену ионов водорода, алюминия и особенно натрия ионами кальция. Лизиметрическими исследованиями установлено, что на каждый внесенный в почву килограмм азотных минеральных удобрений из нее выщелачивается в среднем 3 кг карбоната кальция. Таким образом, в условиях интенсивного применения современных форм минеральных удобрений вымывание кальция резко возрастает. В почвах не происходит закрепления кальция.

В сельскохозяйственной практике фосфогипс используется для решения следующих задач:

- мелиорация природных солонцов;
- ликвидация вторичного осолонцевания орошаемых почв;
- повышения плодородия солонцеватых почв;
- в смеси с карбонатом кальция для уменьшения кислотности почв нечерноземной зоны.

Больше всего в сельском хозяйстве фосфогипс использовался для мелиорации солонцов. Солонцы и солонцеватые почвы занимают значительные территории и встречаются на всех континентах мира, их площадь более 558 млн га. Наибольшее их количество сосредоточено в Австралии, Аргентине, Казахстане, России. В России солонцами и солонцеватыми почвами занято 30,8 млн га. Встречаются они в лесостепной, степной, сухостепной, полупустынной зонах.

Солонцы обладают плохими водно-физическими свойствами (особенно солонцовый горизонт), наличием на некоторой глубине легкорастворимых солей. Почвенный раствор из солонцовых горизонтов имеет высокую щелочность и содержит соду (содержание Na 10 % и более). Величина pH водной суспензии (1:2,5) достигает в солонцовом горизонте 9–10. Большая часть солонцов отличается низким естественным плодородием. Мелиорация позволяет значительно повысить их продуктивность. Устранение действия лимитирующих факторов достигается путем разрушения солонцового горизонта, вовлечения кальция, находящегося в почве или внесенного извне в солонцовый горизонт.

Действие гипса на содовый компонент описывается уравнением:



Карбонат кальция менее растворим, чем сульфат кальция, поэтому реакция идет вправо. Сульфат натрия имеет нейтральную реакцию, так как образован сильными основанием и кислотой, а карбонат кальция снижает кислотность почвы.

Многочисленными опытами, проведенными в России и за ее пределами, установлено, что мелиоративная эффективность фосфогипса выше, чем гипса. Это объясняется тем, что фосфогипс содержит больше действующего вещества, имеет более высокую дисперсность, улучшает питание сельскохозяйственных культур фосфором, за счет своей кислой реакции позволяет нейтрализовать щелочность почв. Использование фосфогипса в качестве удобрения, содержащего, кроме некоторого количества фосфора, кальций и серу, обычно при внесении 100–600 кг/га, продемонстрировало существенный рост урожайности широкого диапазона культур. С помощью обычной сеялки его можно наносить непосредственно

на поверхность земли. Фосфогипс, таким образом, улучшает состояние засоленных и солонцеватых почв, понижая токсичность натрия и алюминия; повышая содержание кальция и серы; удерживая аммиак и влагу в почве.

До 1990-х гг. мелиорация солонцов была плановым, мероприятием. В 1990–1995 гг. в Российской Федерации подлежало химической мелиорации около 2 млн га солонцовых земель со средней нормой внесения гипсовых материалов 13 т/га.

Существенным препятствием для регулярной гипсовой мелиорации почв, особенно для РФ, является значительная удаленность предприятий, выпускающих фосфогипс, от районов солонцовых почв.

4.2.2. Термическая переработка фосфогипса на серную кислоту и известь

Этот наиболее привлекательный способ основан на общей реакции



Реакция идет при высоких температурах — около 1500 °С, однако она может быть несколько снижена (до 900–1000 °С) за счет введения в процесс флюсующих добавок, связывающих образующийся активный оксид кальция. Но в последнем случае исключается образование полезного продукта — извести. Образующийся диоксид серы может быть рециркулирован в производство серной кислоты. Однако из-за высокой энергоемкости ряд действующих и планировавшихся к реализации производств по этому способу за рубежом были закрыты. Кроме того, фосфогипс как серосодержащее сырье сегодня не может конкурировать в первую очередь с серой, получаемой при сероочистке добываемых углеводородов — нефти и газа.

Тем не менее, в КНР, проводящей особую промышленно-экономическую политику поддержки комплексной переработки минерального сырья, в том числе с вовлечением в переработку вторичных ресурсов фосфогипса, в последние годы вводятся новые производства по переработке фосфогипса в серную кислоту и известь. В 1999 г. на Основном Заводе *Lubei Chemical Industry* был запущен в эксплуатацию проект 15–20–30, производящий 150 тыс. т/год фосфатов аммония, 200 тыс. т/год серной кислоты и 300 тыс. т/г цемента. Успешный опыт строительства новых предприятий по переработке фосфогипса в КНР и активная государственная политика в этом направлении показывают, что создание подобных производств выгодно с экономической, социальной и экологической точек зрения. Названные проекты соответствуют принципам экономии, позволяющим добиться полного использования ресурсов с одновременным решением экологических задач.

4.2.3. Использование в строительной индустрии

В строительной индустрии фосфогипс может использоваться в качестве сырья для цемента и гипсокартона. Прочие применения в строительстве включают кирпич, блоки и производство искусственного камня. Из фосфогипса и остатков песка можно легко производить стекло и керамику.

При использовании фосфогипса как строительного материала необходимо принимать во внимание его качество. Как правило, требуется его промывка для удаления остаточной кислой воды с растворенными примесями. Также может потребоваться дополнительная автоклавная обработка для удаления остаточных сокристаллизованных с сульфатом кальция фосфатов. Рынок цемента и гипсокартона мог бы стать потенциальным потребителем фосфогипса в промышленных масштабах. Применение фосфогипса для производства подобных продуктов, начиная с 1960-х гг., в Бельгии и Франции было обычным делом. Сейчас для фосфогипса существует рынок строительных материалов в Бельгии, Бразилии, Индии, а также в ЮАР, стране, где дешевое строительство жилья находится в приоритете.

Фосфогипс из фосфоритного сырья обладает естественной радиоактивностью. Его применение в производстве строительных материалов оценивалось во многих странах — Испании, Австралии, Бразилии, Индии и прочих. Большее количество исследований показало, что маловероятно, чтобы воздействие радиации вызывало серьезные опасения. На рынке строительных материалов фосфогипс может соперничать с натуральным гипсом как с технической, так и с экономической точек зрения. К сожалению, рыночные механизмы не учитывают широкую финансовую и экологическую ответственность, связанную с бесконечным хранением в отвалах.

Дорожное строительство является также хорошо изученной и испытанной сферой применения фосфогипса. Первоначальные работы по применению в сфере дорожного строительства в Бельгии и Франции в 1970-х и 1980-х годах были сосредоточены на применении при строительстве насыпей (дамб) и стабилизации дорог. Более новые работы предполагают, что наиболее привлекательным применением в строительстве является использование его в строительстве дорожного полотна. Для данного конечного применения фосфогипс обычно смешивается с 5–7 % цемента, а иногда с зольным уносом.

В США, ЮАР и Финляндии были успешно построены дороги с применением фосфогипса. Стабилизированный цементом фосфогипс в смеси с песком, использованный для строительства этих дорог, обладал большей несущей способностью, чем добытый в этой местности известняк.

Такие пилотные проекты помогли продемонстрировать, что фосфогипс, если его источник находится на расстоянии 150–200 км от строительной площадки, стоит не дороже, чем традиционные материалы для строительства дорог. Обычное использование фосфогипса для строительства дорожного полотна могло бы потреблять 25 000 т на километр, что по расчетам эквивалентно ежегодному его потреблению 140 млн т только в США. В российской практике есть примеры строительства дорожного покрытия экспериментальных участков дороги с применением фосфополуhydrата. Так, ООО «Балаковские минеральные удобрения» в 2007 г. использовало фосфогипс для строительства опытного участка дороги протяженностью 0,6 км с шириной проезжей части 4,5 м. За прошедший период нарушений целостности дорожного покрытия не выявлено, загрязнения окружающей среды также не обнаружено. Опытный участок успешно испытан также в Московской области (г. Воскресенск).

Существует ряд естественных ограничений в использовании фосфогипса в строительной отрасли, связанных с исторически сложившейся локализацией производств, как в отрасли по производству строительных материалов (цемента, вяжущих), которые, очевидно, строились вблизи источников сырья (природных месторождений гипса, извести), так и существующих производств, получающих фосфогипс в качестве побочного продукта при производстве минеральных удобрений.

Очевидно, что фосфогипс затруднительно транспортировать на большие расстояния от источника его образования до места его переработки в строительные материалы из-за высокой транспортной составляющей. Точно так же и готовые строительные материалы по тем же причинам часто оказывается невыгодным поставлять на большие расстояния.

Все это накладывает серьезные ограничения на возможность налаживания производства строительных материалов с использованием фосфогипса в качестве сырья, поскольку для достижения наилучшей эффективности одновременно должны соблюдаться сразу несколько условий, в том числе близкое расположение источника фосфогипса к перерабатываемому производству, и их близкое расположение к основным рынкам сбыта, обеспечивающим достаточный и стабильный спрос на строительные материалы.

Превращение фосфогипса из отхода в ценный побочный продукт, вероятно, будет ограничиваться тремя основными факторами:

- качество: для рынка строительных материалов и некоторых других конечных потребителей необходим этап очистки и/или нейтрализации;
- стоимость: натуральный гипс высокой степени очистки относительно дешев. На некоторых рынках также добавляет конкуренции гипс, образованный при обессеривании дымовых газов;
- расположение: препятствием может стать стоимость транспортировки фосфогипса на рынки сбыта от его источника в отвалах и установок по производству фосфорной кислоты.

4.3. УЛАВЛИВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Фосфатное сырье является одним из основных источников производства фтористых соединений химической промышленностью. Содержание фтора в апатитовых и фосфоритовых концентратах, используемых в производстве минеральных удобрений, достигает 3–3,5 %, а количество фтора в кг на 1 т P_2O_5 составляет от 25 до 125. Мировые запасы фтора в фосфорных рудах оцениваются в 0,9–1,3 млрд т.

При существующих кислотных способах переработки природного фосфатного сырья основная часть соединений фтора остается в удобрениях.

Потери фтора в процессе переработки природных фосфатов на удобрения и соли варьируют от 3 до 25 %, а иногда и больше. В промышленном масштабе при переработке фосфатного сырья с получением экстракционной фосфорной кислоты основная часть фтористых соединений остается в кислоте и затем пере-

ходит в получаемые из нее фосфорсодержащие удобрения. Например, в зависимости от способа получения экстракционной кислоты из апатита объем фтора на 1 т P_2O_5 в кислоте, поступающей на стадию переработки на удобрения составляет: при производстве кислоты из хибинского апатита дигидратным методом — 48–52 кг; полугидратным методом — 28–32 кг.

Съем фтора на стадии упарки фосфорной кислоты составляет 50–60 % от количества фтора, введенного на переработку с апатитовым концентратом. При получении аммофоса из фосфоритов Каратау в продукт переходит около 70 % фтора.

Распределение фтора между фазами при производстве ЭФК из кольского апатита составляет, %: в дигидратном процессе: жидкая (кислота) — 75–80, твердая (сульфат кальция) — 15–23, газовая — 4–16; в полугидратном процессе соответственно: 25–44, 24–32 и 32–45. Колебания значений определяются температурой процесса и концентрацией ЭФК.

Рассеивание фтора в окружающую среду создает эндемические зоны флюороза вследствие повышенного его содержания в воде, почве, растениях, пище, кормах. Соединения фтора техногенного происхождения, в частности HF, вызывают разрушение глинистых и других минералов, кремнезема, деструкцию гумусово-минеральных комплексов (выщелачивание органического вещества). Наиболее опасным последствием фторидного загрязнения является накопление его в кормовых растениях.

Утилизация фтора при переработке фосфатного сырья диктуется, с одной стороны, экономическими соображениями — необходимостью выпуска фторсодержащей товарной продукции, а с другой — экологическими требованиями — необходимостью защиты окружающей среды от вредного воздействия фтористых соединений.

4.3.1. Получение фторсиликатов из отходящих фторсодержащих газов

Основными фторсодержащими компонентами, переходящими в газовую фазу при переработке апатитовых и фосфоритовых руд на удобрения, являются SiF_4 и HF. В настоящее время утилизация их в промышленности налажена главным образом путем водной абсорбции из отходящих газов со стадии экстракции и упарки ЭФК, а также при сушке готовых удобрений. При этом полезно используется лишь около 13–20 % общего количества фтора, содержащегося в исходном фосфатном сырье.

Газы из аппаратов экстракции фосфорной кислоты содержат от 0,16 до 9 г/м³ фтора. Таким образом, приходится извлекать соединения фтора из очень разбавленных фтористых газов.

Газ, поступающий на абсорбцию, должен иметь температуру не ниже 65 °С, так как при более низкой температуре SiF_4 гидролизует находящейся в газе влагой:



Выделяющаяся при этом гелеобразная кремневая кислота будет оседать в газоходах, что приводит к необходимости их частой чистки. По этой причине при проектировании цехов стараются по возможности сократить длину газоходов между аппаратами, особенно при производстве фосфорной кислоты полугидратным методом.

Водная абсорбция фтористых газов практически сводится к поглощению H_2SiF_6 , образовавшейся в результате гидролиза SiF_4 . Поглощение газов осуществляют в абсорберах различной конструкции. Абсорберы с насадкой для этих целей не используются из-за возможности засорения их гелем кремневой кислотой. Из абсорбера получают кислоту, содержащую 8–20 % H_2SiF_6 . Степень улавливания фтора достигает 98–99 % и его концентрация на выходе из отделения абсорбции не превышает 10 мг/м^3 , что удовлетворяет санитарным нормам.

Сильное воздействие фтористых соединений на аппаратуру вызывает необходимость применять для ее защиты дорогие коррозионностойкие материалы, что существенно осложняет аппаратное оформление систем газоочистки.

Получение фторосиликата натрия

Гексафторсиликат натрия применяется в качестве инсектицида и дефолианта. В настоящее время в промышленной практике реализованы три способа его получения из фторокремниевой кислоты (ФКК): хлоридный, сульфатный и содовый.

При переработке ФКК в фторосиликат натрия *хлоридным способом* осаждение H_2SiF_6 проводят 25 %-ным раствором NaCl при $15\text{--}25^\circ\text{C}$ в емкостных реакторах.

Степень дисперсности получаемого фторосиликата натрия зависит от условий кристаллизации. Кристаллы Na_2SiF_6 разной величины (10–60 мкм и больше) можно получить путем изменения продолжительности подачи реагентов от 30 до 360 с. Наибольшая степень пересыщения раствора фторосиликата натрия достигается при кристаллизации в избытке ионов Na^+ , наименьшая — ионов SiF_6^{2-} . Поэтому для получения мелкокристаллического продукта необходимо приливать фторокремниевую кислоту к раствору поваренной соли или быстро и одновременно сливать оба раствора.

Однако при одновременной подаче реагентов уменьшение начальной концентрации кислоты от 10 до 4 % H_2SiF_6 приводит к заметному увеличению относительного размера кристаллов Na_2SiF_6 .

Содержащейся в ФКК во взвешенном состоянии кремнегель практически не влияет на процесс кристаллизации H_2SiF_6 .

Для более полного выделения Na_2SiF_6 в твердую фазу необходимо вводить избыток хлористого натрия — 125 % от стехиометрического количества по следующей реакции:



Присутствие в растворе хлористого натрия сильно понижает растворимость фторосиликата натрия. Так, при 25°C растворимость Na_2SiF_6 в воде равна 0,76 %,

введение в раствор 2 % NaCl снижает растворимость Na_2SiF_6 до 0,1 %, а при содержании 10 % NaCl в растворе остаются сотые доли процента Na_2SiF_6 . Обычно хлористый натрий берут в избытке, чтобы маточный раствор после осаждения Na_2SiF_6 содержал 2 % NaCl.

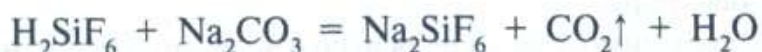
Отстаиванием в течение 30 мин кристаллы Na_2SiF_6 отделяют от маточного раствора и геля кремневой кислоты. Скорость осаждения кристаллов Na_2SiF_6 равна 3 м/ч; а геля кремневой кислоты — 0,3 м/ч. Такая большая разница в скорости осаждения позволяет отделить Na_2SiF_6 из загрязненной гелем суспензии, вследствие чего не требуется предварительная очистка фторокремниевой кислоты от кремнегеля.

При непрерывном процессе исходные реагенты: ФКК и раствор NaCl подаются реактор с мешалкой, далее суспензия Na_2SiF_6 перекачивается насосом в гидроциклон. Из циклона сверху удаляется маточный раствор, содержащий HCl и кремневую кислоту, а сгущенная суспензия кристаллов Na_2SiF_6 идет на отстаивание. Для нейтрализации соляной кислоты раствор далее обрабатывают содой.

Кристаллы Na_2SiF_6 отделяют и промывают в центрифуге до остаточного содержания в осадке 0,2 % NaCl и 0,02 % HCl. Промывка необходима для уменьшения гигроскопичности и слеживаемости продукта. Кристаллы после центрифуги высушивают при температуре не выше 400 °С в барабанных сушилках или в псевдоожиженном слое до влажности 1 %. В последнем случае пыль продукта улавливается в циклонах. Газы, содержащие пыль Na_2SiF_6 и газообразный HCl, промывают водой перед выбросом в атмосферу.

Отходом производства является слабый раствор соляной кислоты, содержащий 1–4 % HCl, 0,3–2 % NaCl, 0,15–0,2 % Na_2SiF_6 . Этот раствор перед утилизацией обычно нейтрализуют известью. Другой отход — кремнегель, после промывки и высушивания используют в стекольном или цементном производстве. Из-за образования фтор- и хлорсодержащих сточных вод хлоридный метод имеет ограниченное применение.

В настоящее время на ряде заводов по производству минеральных удобрений внедрен *содовый способ* получения кремнефторида натрия, в котором фторосиликат натрия осаждают по реакции:



Применение соды позволяет избежать образования хлорсодержащих сточных вод.

Заменой нейтрализующих агентов на базе КФК может быть организовано также производство других кремнефторидов: аммония, калия, магния, кальция, цинка, алюминия, имеющих применение в химической, металлургической промышленности и сельском хозяйстве.

Эти соли могут быть получены также непосредственно на стадии очистки кислотных вытяжек фосфатов от фтористых соединений перед переработкой их на минеральные удобрения. Потребность в кремнефториде натрия в последнее время ограничивается в связи с появлением новых эффективных дефолиантов.

4.3.2. Получение фторидных солей

Для получения HF, потребность в котором все возрастает, необходимо сначала перевести кремнефторид в CaF₂ или NaF с отделением SiO₂. Далее полученные фториды перерабатывают на другие фториды, в частности, алюминия и криолит. Эти соединения получают как в процессе непосредственного улавливания фтористых газов, так и из предварительно полученных H₂SiF₆ или Na₂SiF₆.

Фторид натрия

Фторид натрия может быть получен различными ниже приведенными способами.

Термическое разложение Na₂SiF₆ осуществляют во вращающейся печи при температуре 600–620 °C по реакции:



Выделяющийся SiF₄ возвращается в технологический цикл для получения чистой H₂SiF₆ и последующей переработки в кремнефториды.

Содовый способ получения NaF из отходящих газов, заключается в промывке их содовым раствором, абсорбция SiF₄ идет по реакции



Суспензию кремнегеля в растворе NaF разделяют отстаиванием и центрифугированием. Промывные воды от промывки шлама используют для растворения соды. Этот способ наиболее прост, однако в этом случае получается смесь NaF с SiO₂·2H₂O, полное разделение которой затруднительно (громоздко и дорого).

Содово-суспензионный способ заключается в использовании для реакции взаимодействия с раствором соды суспензии кремнефторида натрия, что значительно сокращает объемы реакционных растворов.

Поташный способ производства NaF заключается в конверсии кремнефторида калия обратным раствором поташа, разделении образовавшегося раствора фторида калия и выделившейся кремневой кислоты, конверсии фторида калия содой с осаждением NaF и отделении от растворимых калиевых соединений осадка NaF.

Исходный кремнефторид калия может быть получен осаждением хлористым калием из раствора кремнефтористоводородной кислоты



или абсорбцией газообразного четырехфтористого кремния обратным раствором поташа:



Дальнейшие стадии процесса в обоих случаях характеризуются следующими уравнениями:



Раствор углекислого калия полностью возвращается в технологический цикл. Часть карбоната калия может быть заменена хлоридом.

По обоим вариантам образуется осадок аморфной кремневой кислоты, который после промывки, сушки и разрыхления является побочным продуктом — белой сажой. Белая сажа используется в качестве наполнителя в производстве цветных резинотехнических изделий взамен черной сажи как носитель для катализаторов и адсорбент.

Фторид кальция

Синтетический фторид кальция может быть использован для производства плавиковой кислоты взамен природного флюорита. Он отличается от природного необогащенного плавикового шпата выгодной тонкодисперсной структурой. При взаимодействии H_2SiF_6 с CaCO_3 или CaO вначале образуется кремнефторид кальция, затем фторид кальция:



Фтористый кальций, содержащий больше 94 % CaF_2 , может быть получен также при термической диссоциации CaSiF_6 при 380–400 °С:



Криолит и фторид алюминия

Карбонатный способ получения криолита (Na_3AlF_6 , применяется в электрометаллургии алюминия) заключается в карбонизации смеси растворов NaF и алюмината натрия:



Раствор фторида натрия получают абсорбцией фтористых газов 5 %-ным раствором соды (или другими способами, рассмотренными выше). Осадок кремнегеля отделяют от раствора NaF центрифугированием. Алюминатный раствор с содержанием 8 % Al_2O_3 и 8 % Na_2O готовят растворением гидроксида алюминия в 50 %-ным растворе NaOH и последующим его разбавлением. Растворы смешивают при одновременной их подаче в реактор карбонизации.

Для образования хорошо фильтрующего криолита величина рН раствора должна быть 10,2–10,7. Карбонизацию ведут газом, содержащим 12–15 % CO_2 , до достижения отношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3$, равного 1. Осадок образовавшегося криолита отделяют от раствора в сгустителе, затем на фильтре промывают и высушивают. Маточный раствор и промывные воды возвращают на абсорбцию (на приготовление содового раствора).

Более рациональным является *кислотный способ* по которому вначале получают из H_2SiF_6 фтористый алюминий, затем криолит. Для этого в КФК, содержащей 12,6–13,5 % H_2SiF_6 и кремнегель, нагретой до 85 °С, растворяют гидроксид алюминия:



Благодаря способности AlF_3 образовывать стойкие пересыщенные растворы из них возможно отделить SiO_2 фильтрованием и выпустить его в виде продукта.

Для получения криолита раствор фтористого алюминия (7,5–8,5 %) смешивают с раствором NaF (3,5–4 %). Если эти растворы загрязнены кремнеземом, то их рекомендуется сначала подкислить до рН 3,5. Тогда при их сливании будет кристаллизоваться криолит, свободный от кремнезема.

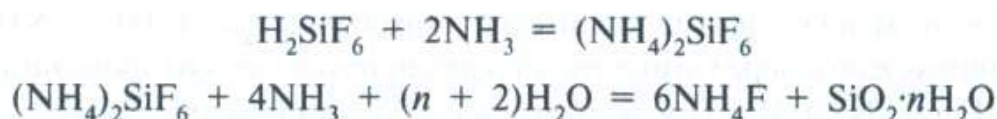
Этот способ получения криолита связан с существенными потерями, обусловленными образованием больших количеств маточного раствора (из-за малой растворимости NaF).

Лучшим вариантом является получение криолита из кристаллического фтористого натрия или его пульпы и пересыщенного раствора фтористого алюминия. При этом количество маточного раствора резко сокращается и получается осадок со значительно лучшими фильтрующими свойствами.

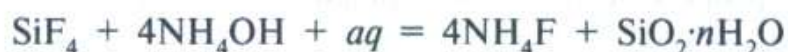
4.3.3. Аммиачный способ улавливания и переработки фтористых газов

Представляет интерес получение из фтористых газов или из продуктов их улавливания фтористого аммония, легко перерабатываемого в другие фтористые соединения. Растворами фторида аммония можно пользоваться для получения почти всех ныне применяемых фтористых солей, причем полученные аммиачным методом они содержат меньшее количество примесей. Аммиачный способ позволяет избежать затраты соды, применяемой для получения некоторых фтористых солей.

При нейтрализации аммиаком или аммиачной водой КФК, полученной из отходящих фтористых газов, идут следующие реакции:



При непосредственном улавливании фтористых газов аммиачной водой также происходит образование фторида аммония и кремнекислоты:



Четырехфтористый кремний легко поглощается водой и практически полностью превращается во фторид аммония. Образующаяся при этом кремневая кислота хорошо отстаивается и сравнительно легко отделяется от жидкости на фильтрах.

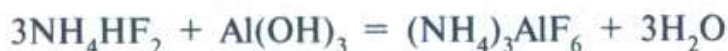
После отделения осадка кремневой кислоты растворы фторида аммония перерабатываются на различные фтористые соли.

Фторид аммония хорошо растворим в воде. При нагревании сухой соли и ее растворов происходит диссоциация с выделением аммиака и образованием бифторида аммония согласно уравнению:



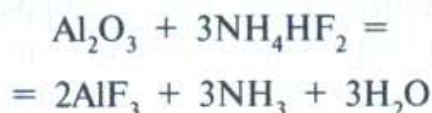
В качестве одного из вариантов может быть выпуск плава, состоящего из смеси NH_4HF_2 (70–75 %) и NH_4F (16–20 %), который при охлаждении превращается в твердый чешуйчатый продукт — фторид-бифторид аммония.

Фторид алюминия может быть получен нагреванием раствора фторида аммония с гидроксидом алюминия:



Осадок отфильтровывают и прокаливают при 450–500 °С. При этой температуре происходит разложение комплексной соли с образованием AlF_3 . Выделившиеся газы возвращаются в производство.

Фторид алюминия получают также при нагревании оксида алюминия с бифторидом аммония при температуре выше 130 °С по реакции



В качестве побочных промежуточных продуктов образуются аммониевый криолит $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и комплексная соль NH_4AlF_4 , которые выше 440 °С полностью разлагаются.

Получаемые из отходящих фтористых газов фторид и бифторид аммония могут служить полупродуктами для производства концентрированного фтористого водорода. Их можно разлагать серной кислотой по реакциям



Предложено также подвергать термическому разложению непосредственно NH_4HF_2 . При этом вначале в газовой фазе образуется смесь HF и NH_3 . Эту газовую смесь пропускают через никелевый катализатор, на котором при 700–800 °С разлагают NH_3 на N_2 и H_2 . После этого из газа конденсируют HF .

Фтористый водород широко применяется в химической промышленности для синтеза как неорганических соединений фтора, так и его органических соединений, в частности фторопластов — материалов с высокой химической и термической стойкостью.

4.4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Основными областями применения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются высокотехнологичные сегменты экономики — сенсорная техника, лазеры, радары, электроника, оптика, производство магнитов, медицинская техника, создание спецсплавов в металлургии, катализаторы в нефтехимии, автомобилях, фармацевтике. При этом индивидуальные РЗЭ имеют четко определенные сферы применения. Несмотря на относительно небольшое содержание РЗЭ в материалах и изделиях они придают им необходимые свойства и параметры и, как правило, не могут быть заменены другими элементами.

Редкоземельное минеральное сырье определяется по основному минералу, содержащему иттрий и РЗЭ. В мире наиболее распространенными минералами являются монацит $(Ln,Th)PO_4$, бастнезит $LaCO_3F$, ксенотим YPO_4 , лопарит $(Ln,Na,Ca) \cdot (Ti,Nb)O_3$. Все указанные минералы являются концентрированными по РЗЭ и иттрию, содержание которых (в расчете на оксиды) колеблется от 36 % в лопарите до 76 % в бастнезите. Апатитовый концентрат значительно уступает не только концентратам РЗЭ и иттрия, получаемым из РЗЭ-содержащих руд, но и самим рудам. Так, в бастнезитовых рудах китайского месторождения *Bayan Obo* содержание РЗЭ в руде в 6 раз больше, чем в апатитовом концентрате. Наибольшими разведанными и эксплуатируемыми запасами РЗЭ-содержащих руд обладают КНР, а также Австралия, Бразилия, США. Добываемые руды и концентраты обладают только одним значительным недостатком — наличием радиоактивных изотопов урана и/или тория. Этого недостатка лишен апатитовый концентрат.

Технология обогащения и получения концентратов РЗЭ из профильной руды представляет собой сложный многостадийный процесс с использованием традиционных приемов подготовки руды и обогащения. Так, последовательность технологических операций при переработке ловозерского лопарита в концентраты, оксиды и индивидуальные РЗЭ включает:

- обработку лопаритового концентрата при высоких температурах 750–850 °С газообразным хлором для удаления летучих хлоридов Ti, Ta и других примесных металлов;
- сернокислотное вскрытие лопаритового концентрата при повышенной температуре в среде сульфата аммония и выделение РЗЭ в виде сульфатов в твердую фазу; удаление серной кислоты средних концентраций (75–85 % H_2SO_4); отделение осадка сульфатов РЗЭ фильтрованием или центрифугированием;
- обработку осадка сульфатов РЗЭ водным раствором карбоната натрия, конверсию сульфатов РЗЭ в карбонаты РЗЭ; отделение осадка карбонатов РЗЭ от жидкой фазы, содержащей ионы натрия, сульфаты, остаточные количества РЗЭ, карбонатов и примесных компонентов;
- вскрытие карбонатов РЗЭ азотной кислотой с получением растворов РЗЭ;
- отделение раствора нитратов РЗЭ, обработку его щелочью, получение кристаллического гидроксида тория, его отделение от раствора;

— направление растворов нитратов РЗЭ на экстракционное извлечение РЗЭ органическим растворителем с получением концентратов La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu и дальнейшую переработку их в оксиды и индивидуальные металлы.

При кислотной переработке лопаритового концентрата образуется значительное количество отработанных растворов серной и азотной кислот, требующих либо регенерации и циклического использования в процессе, либо утилизации, например, нейтрализации серноокислотных растворов известью и складирования осадков.

Производство апатитового концентрата на ОАО «Апатит» по многим технологическим операциям — дроблению, измельчению, классификации, флотации, сгущению и сушке, — идентично получению концентратов РЗЭ и имеет сходное аппаратное оформление. Выделение РЗЭ из апатитового концентрата (АК) также предполагает его кислотную обработку азотной, соляной или серной кислотами с последующим извлечением солей РЗЭ из растворов методом жидкостной экстракции. Таким образом, ряд технических приемов получения и переработки концентратов РЗЭ может быть использован и для извлечения РЗЭ из АК.

По своему составу АК является комплексным минеральным сырьем, из которого в зависимости от используемого кислотного способа его переработки на удобрения могут извлекаться попутные компоненты — фтор, редкоземельные элементы (РЗЭ), стронций. Для соединений стронция и РЗЭ наиболее эффективна азотнокислотная технология переработки, для извлечения соединений фтора — серноокислотная.

Хибинский АК содержит около 1 % суммы оксидов редкоземельных элементов, доминирующую часть которых составляют РЗЭ легкой группы (лантан, церий, празеодим, неодим). Экономическая целесообразность извлечения РЗЭ из продуктов кислотной переработки АК определяется используемым способом вскрытия АК (наиболее распространен серноокислотный способ, на долю которого в РФ приходится 85 % объемов переработки АК), технологией извлечения концентратов РЗЭ и соотношением получаемых концентратов (или разделенных РЗЭ) легкой и среднетяжелой групп. При низкой стоимости РЗЭ легкой группы, характерной до 2011 г., извлечение РЗЭ из продуктов серноокислотной переработки АК являлось экономически нецелесообразным даже при условии максимально достижимой степени извлечения РЗЭ. Тем не менее, вопрос технико-экономической целесообразности извлечения РЗЭ из продуктов кислотной переработки АК по-прежнему актуален.

Основные процессы кислотной переработки АК с попутным получением концентратов РЗЭ приведены на рис. 121.

Разработанные в 1970–1980 гг. в СССР технологии извлечения РЗЭ касались в первую очередь азотнокислотного разложения апатитового концентрата, при котором более 90 % РЗЭ переходят в азотнофосфорнокислую вытяжку. Типовая технология *Norsk Hydro* азотнофосфорнокислотного вскрытия апатитового концентрата с получением азотнокислотной вытяжки реализована в технологических системах в Новгороде, Россоши и Дорогобуже. Технология извлечения РЗЭ из азотнокислотной вытяжки предусматривает выделение фосфат-нитратов РЗЭ на стадии аммонизации АКВ с последующим сгущением, двукратным последова-

тельным фильтрованием непромытого и отмытого осадка РЗЭ. Типовая схема аммонизации АКВ дополнена в этом случае отдельным технологическим участком, состоящим из сгустителей, вакуум-фильтров, репульпаторов, баковой аппаратуры, линиями коммуникаций.

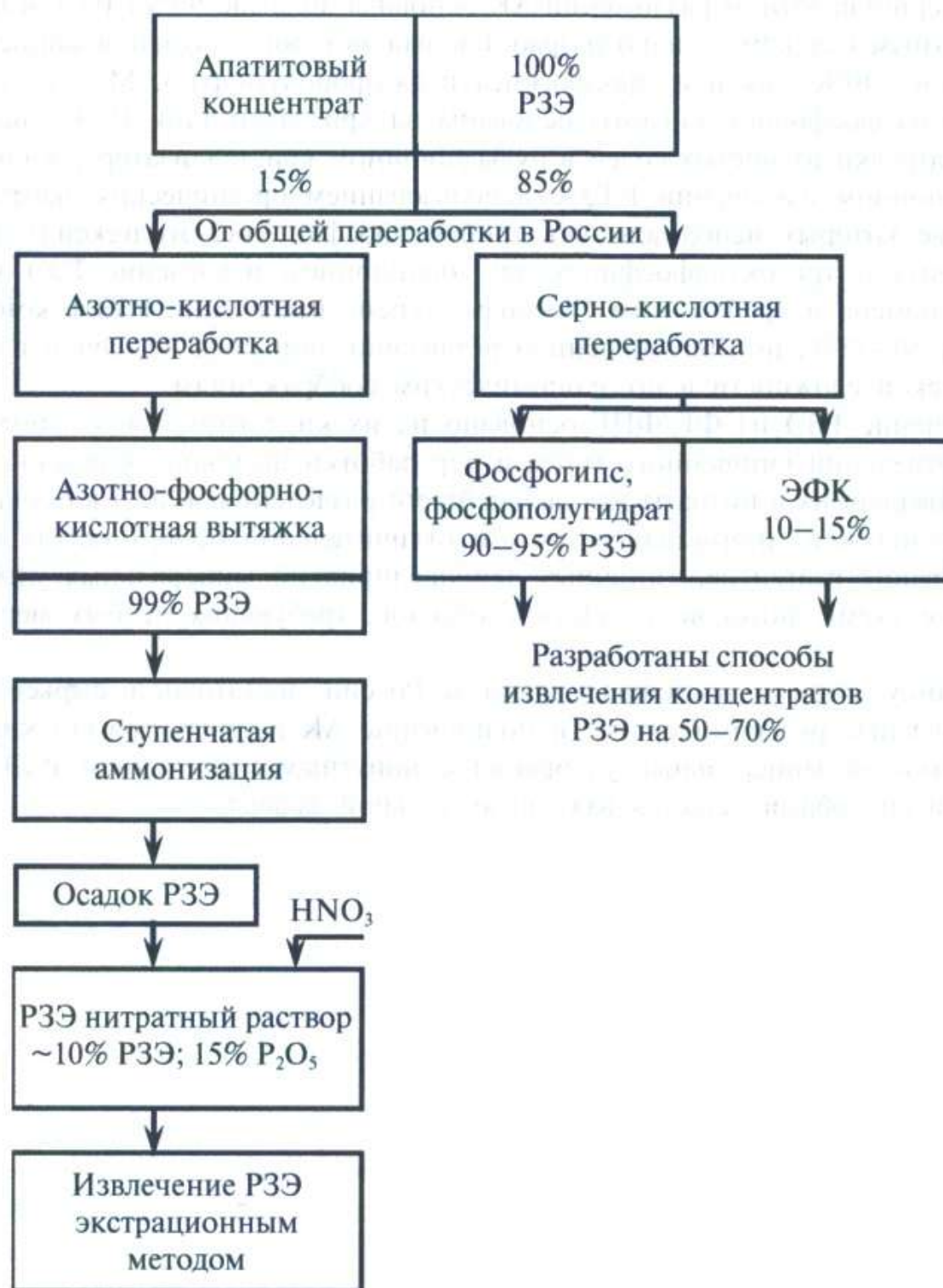


Рис. 121. Основные процессы кислотной переработки АК с сопутным получением концентратов РЗЭ

Получаемый осадок РЗЭ требует очистки достаточно сложным и нетипичным для производства удобрений экстракционным способом с последующим химическим осаждением и отделением карбонатов РЗЭ. Таким образом, даже для

наиболее перспективного азотнокислотного способа переработки апатитового концентрата, имеющего наилучшие предпосылки для извлечения РЗЭ из кислых растворов, интеграция участка выделения РЗЭ является достаточно сложным техническим мероприятием.

При сернокислотном разложении АК основная доля (до 90 %) РЗЭ осаждается с сульфатным осадком, однако разработан ряд методов получения концентратов РЗЭ как из ЭФК, так и из фосфогипса и фосфополугидрата. Методы извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты основаны на кристаллизации РЗЭ с использованием затравки их чистых солей в пульсационном кристаллизаторе; жидкостном экстракционном извлечении РЗЭ с использованием органических экстрагентов, в качестве которых использовались трибутилфосфат, ди(2-этилгексил) фосфорная кислота и три-октилфосфиноксид; сорбционном извлечении РЗЭ методом ионного обмена и др. По этим способам степень извлечения РЗЭ в концентрат достигает 50–75 %, но промышленной реализации они пока не нашли из-за технологической сложности и по экономическим соображениям.

Извлечение РЗЭ из ФГ/ФПГ основано на их кислотном выщелачивании из осадка, отделении очищенного гипса и переработки щелоков: осаждение суммы РЗЭ, конверсия их в нитраты для дальнейшего разделения. Как и в случае ЭФК, процесс сложен и многостадийен, но его отличительной особенностью является использование реагентов, типичных для предприятий минеральных удобрений, замкнутые схемы потоков, отсутствие отходов, требующих особых мер размещения.

При отсутствии в настоящее время в России достаточной сырьевой базы редкоземельных руд комплексное использование АК и продуктов его кислотной переработки на минеральные удобрения с попутным извлечением РЗЭ рациональными способами остается важной актуальной задачей.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Литература к п. 1

Гордеев А. В. Продовольственная безопасность — проблема XXI века // Сб. докладов междунар. конф. «Продовольственная безопасность России» 12–14 марта 2002 г., Москва. — М. : ФГНУ «Росинформагротех», 2002. — С. 11–40.

Дайсон Т. Рост мирового населения и обеспечение продуктами питания // Международный журнал социальных наук. — 1995. — № 8. — С. 83–110.

Альбатыров И. Место и роль аграрного сектора в мировой экономике // Международный сельскохозяйственный журнал. — 2005. — № 2. — С. 28–30.

Забелешинский Ю. А., Корогодов Н. С., Цыпина Э. И. Эффективность производства и применения минеральных удобрений. — М. : Химия, 1980. — 272 с.

Бабкин В. В. Агрохимический бизнес России. Справочное пособие. — М., 2015. — 444 с.

Основные интернет ресурсы*: <http://www.newchemisnry.ru>; <http://www.xumuk.ru>; www.wikipedia.org; www.chimal.ru; www.phosagro.ru; www.eurochem.ru; www.eln ltd.ru; <http://lib.muctr.ru/>; <http://yandex.ru/>

Ресурс Интернет по российскому и мировому рынку минеральных удобрений <http://elibrary.ru>.

Литература к п. 2.1

Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. — М. : Наука, 1976. — 504 с.

Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. — 3-е изд. — Л. : Химия, 1972. — 276 с.

Перельман Ф. М. Изображение химических систем с любым числом компонентов. — М. : Наука, 1965. — 100 с.

Ксензенко В. И., Кононова Г. Н. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья. — М. : Химия, 1982. — 328 с.

Соколовский А. А., Яхонтова Е. Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. — М. : Химия, 1982. — 264 с.

Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. Гл. 5. — Л. : Химия, 1985. — 384 с.

* Можно найти актуальные сведения общего характера по разделам 1 и 4, а также по конкретным технологиям, представленным в других разделах книги.

Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. — Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1989. — 352 с.*

Литература к п. 2.2

Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. — Л. : Химия, 1977. — 592 с.

Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. — Л. : Химия, 1985. — 384 с.

Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. — М. : Химия, 1977. — 268 с.

Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д. Массовая кристаллизация из растворов. — Л. : Химия, 1984. — 232 с.

Хамский Е. В. Кристаллические вещества и продукты. Методы оценки и совершенствования свойств. — М. : Химия, 1986. — 224 с.

Иониты в химической технологии / под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. — Л. : Химия, 1982. — 416 с.

Ягодин Г. А., Каган С. З., Тарасов В. В. и др. Основы жидкостной экстракции / под ред. Г. А. Ягодина. Иониты в химической технологии. — М. : Химия, 1981. — 400 с.

Справочник по обогащению руд. Основные процессы / под ред. О. С. Богданова. — 2-е изд. — М. : Недра, 1983. — 381 с.

Глембоцкий В. А., Классен В. И. Флотация. — М. : Недра, 1973. — 384 с.

Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения. — М. : Химия, 1987. — 256 с.

Классен П. В., Гришаев И. Г. Основы техники гранулирования. — М. : Химия, 1982. — 272 с.

Литература к п. 3.1.1

Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты. Производство азотных удобрений. — 2-е изд. — М. : Химия, 2017. — 464 с.

Технология аммиачной селитры / под ред. В. М. Олевского. — М. : Химия, 1978. — 312 с.

Лазорин С. Н., Стеценко Е. Я. Сульфат аммония. — М. : Metallургия, 1973. — 288 с.

Кучерявый В. И., Лебедев В. И. Синтез и применение карбамида. — Л. : Химия, 1970. — 448 с.

* Материал использован также при написании раздела 3.

Горловский Д. М., Альтишуллер Л. Н., Кучерявый В. И. Технология карбамида. — Л. : Химия, 1981. — 320 с.

Казакова Е. А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. — М. : Химия, 1980. — 288 с.

Клевке В. А., Левин И. А., Петряева Д. А., Тоцев А. Ф. Жидкие азотные удобрения. — М. : Химия, 1973. — 144 с.

Интернет ресурс <http://www.scienceforum.ru> — «Карбамид. Обзор современных технологий производства».

Литература к п. 3.1.2

Белов В. Н., Соколов А. В. Добыча и переработка калийных солей. — Л. : Химия, 1971. — 320 с.

Кашкаров О. Д., Соколов И. Д. Технология калийных удобрений. — Л. : Химия, 1978. — 248 с.

Технология калийных удобрений / под ред. В. В. Печковского. — 2-е изд. — Минск : Вышэйшая школа, 1978. — 304 с.

Галургия. Теория и практика / под ред. И. Д. Соколова. — Л. : Химия, 1983. — 368 с.

Титков С. Н., Мамедов А. И., Соловьев Е. И. Обогащение калийных руд. — М.: Недра, 1982. — 216 с.

Грабовенко В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений. — Л. : Химия, 1980. — 256 с.

Переработка природных солей и рассолов: справочник / под ред. И. Д. Соколова. — Л. : Химия, 1985. — 208 с.

Прокошев В. В., Дерюгин И. П. Калий и калийные удобрения. — М. : Ледум, 2000. — 189 с.

Литература к п. 3.1.3

Ван Везер. Фосфор и его соединения / пер. с англ. — М. : ИЛ, 1962. — 688 с.

Бабкин В. В., Бродский А. А. Фосфорные удобрения России. — М. : Маргус, 1995. — 463 с.

Кочетков В. Н. Фосфорсодержащие удобрения: справочник. — М. : Химия 1982. — 400 с.

Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии / пер. с англ. — М. : Мир, 1982. — 680 с.

Яхонтова Е. Л., Петропавловский И. А., Кармышов В. Ф., Спиридонова И. А. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. — М. : Химия, 1988. — 288 с.

Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, Л. А. Бродского. — М. : Химия, 1987. — 464 с.

Ратобыльская Л. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфатных руд. — М. : Недра, 1979. — 260 с.

Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов. — М. : Химия, 1983. — 304 с.

Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. — М. : Госхимиздат, 1958. — 272 с.

Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. — 2-е изд. — Л. : Химия, 1981. — 224 с.

Шапкин М. А., Завертяева Т. И., Зинюк Р. Ю., Гуллер Б. Д. Двойной суперфосфат. — Л. : Химия, 1987. — 216 с.

Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / под ред. Н. Н. Постникова. — М.: Химия, 1976. — 336 с.

Кармышов В. Ф., Соболев Б. П., Носов В. Н. Производство и применение кормовых фосфатов. — М.: Химия, 1987. — 272 с.

Интернет ресурс <http://newchemisnry.ru>.

Литература к п. 3.1.4

Каталымов М. В. Микроэлементы и микроудобрения. — М. : Химия, 1965. — 330 с.

Анспек П. И. Микроудобрения: справочная книга. — М. : Колос, 1978. — 272 с.
Справочная книга по химизации сельского хозяйства / под ред. В. М. Борисова. — М. : Колос, 1980. — 560 с.

Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. — Л. : Агропромиздат, 1987. — 142 с.

Литература к п. 3.2.3

Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. — М. : Химия, 1988. — 319 с.

Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, Л. А. Бродского. — М. : Химия, 1987. — 464 с.

Яхонтова Е. Л., Петропавловский И. А., Кармышов В. Ф., Спиридонова И. А. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. — М. : Химия, 1988. — 288 с.

Дохолова А. Н., Кармышов В. Ф., Сидорина Л. В. Производство и применение фосфатов аммония. — М. : Химия, 1986. — 256 с.

Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. — Ташкент : ФАН, 1976. Т. 1, 2. — 820 с.

Кочетков В. Н. Производство и применение жидких комплексных удобрений. — М. : Агропромиздат, 1986. — 296 с.

Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А. Л. Гольдинов, Б. А. Копылев, О. Б. Абрамов, Б. А. Дмитриевский. — Л. : Химия, 1982. — 207 с.
Интернет ресурс <http://newchemisnry.ru>.

Литература к п. 4

Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. — М. : Бюро НДТ, 2015. — 890 с., интернет ресурс <http://gost.ru>.*

Брыляков Ю. Е., Николаев А. И., Герасимова Л. Г. Перспективные направления в технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд // Горный журнал. — 2009. — № 9. — С. 62–65.

Интернет ресурс <http://newchemisnry.ru> (рынок минеральных удобрений).

ISBN 978-5-906109-63-7



9 785906 109637

Учебное издание

Петропавловский Игорь Александрович
Дмитревский Борис Андреевич
Левин Борис Владимирович
Почиталкина Ирина Александровна

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Учебное пособие

Верстка *Н. А. Артемьевой*
Корректор *О. Д. Камнева*
Дизайн обложки *М. Н. Зуйковой*

Издательство
ООО «Проспект Науки»
www.prospektnauki.ru
E-mail: info@prospektnauki.ru

Подписано в печать 03.04.2018. Формат 70×100¹/₁₆. Объем 19,5 печ. л.
Тираж 300 экз. Заказ 2964.

Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография»
Филиал «Чеховский Печатный Двор»
142300, Московская область, г. Чехов, ул. Полиграфистов, д.1
Сайт: www.chpd.ru, E-mail: sales@chpd.ru, тел. 8(499)270-73-59