

М. Е. ПОЗИН

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Издание пятое, переработанное

*Допущено Министерством
высшего и среднего специального образования СССР
в качестве учебника для студентов вузов,
обучающихся по специальности
«Технология неорганических веществ».*



Ленинград «Химия»
Ленинградское отделение
1983

Позин М. Е.

Технология минеральных удобрений: Учеб. для вузов. — 5-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1983. — 336 с., ил.

Пятое издание (4-е изд. — 1974 г.) переработано с учетом новейших достижений науки и техники. Обобщен опыт работы отечественной и зарубежной промышленности минеральных удобрений. Рассмотрены общие научные основы технологии и процессы производства фосфорных, азотных, калийных и комплексных (сложных и смешанных) твердых и жидких удобрений, а также микроудобрений. Уделено внимание улавливанию и переработке фтористых газов, выделяющихся при производстве удобрений.

Для студентов химико-технологических вузов и факультетов. Полезен инженерно-техническим работникам, занятым в производстве минеральных удобрений и неорганических веществ.

336 с., 164 рис., 9 табл., библиография 87 названий.

Рецензент — кафедра технологии неорганических веществ Белорусского технологического института (зав. кафедрой проф. В. В. Печковский)

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

В нашей стране осуществляется ускоренное развитие химической промышленности, особенно производства минеральных удобрений. Естественно, что это развитие связано не только с количественными, но и с качественными изменениями — с переходом на новый, более высокий технический уровень, с внедрением новых методов производства, новой, более совершенной технологии, с повышением производительности труда, с расширением видов и источников сырья, с увеличением ассортимента и улучшением качества удобрений.

Поэтому новое, 5-е издание учебника по технологии минеральных удобрений для студентов вузов подверглось коренной переработке, которая потребовалась, чтобы отразить значительные сдвиги в этой области химической технологии, происшедшие со времени выхода в свет 4-го издания книги в 1974 г.

Объем учебника ограничен программой курса «Технология неорганических веществ» для высших учебных заведений. Поэтому в книге приведены материалы, необходимые для овладения научными основами производств минеральных удобрений, и отсутствуют справочные данные. Их можно найти в литературе, перечень которой приведен в конце каждой главы. Эти перечни не имеют целью указать на приоритет авторов, в них содержатся лишь книги и статьи, которые рекомендуются в качестве дополнительных справочных материалов. Более обширная библиография затруднила бы выбор литературы, необходимой студенту для углубленной проработки вопроса при ограниченности времени.

Учебник переработан с учетом накопленного в последние годы научного и промышленного опыта. Обобщен и кратко изложен обширный материал, полученный в результате деятельности многочисленного коллектива советских ученых и производственников, лежащий в основе развития нашей промышленности минеральных удобрений, а также достижения зарубежной науки и техники.

Выражаю глубокую признательность Б. Д. Гуллеру, выполнившему большую работу по подбору этого материала и принявшему творческое участие в подготовке рукописи 5-го издания книги. За просмотр рукописи и сделанные при этом критические замечания и полезные рекомендации благодарю В. В. Печковского и В. Н. Белова, а за помощь в ее оформлении — Л. А. Саркиц.

Работа над усовершенствованием этого учебника будет продолжена. Все пожелания, направленные на его улучшение, будут приняты с благодарностью.

М. Позин

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета
Кафедра технологии неорганических веществ

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Еще в глубокой древности человек стал использовать для своих нужд некоторые широко распространенные природные соли. Затем постепенно стали применять соли, получаемые путем переработки естественных минералов. Методы этой переработки вначале были весьма примитивными и совершенствовались по мере развития культуры. Ассортимент солей, используемых для самых различных целей, непрерывно возрастал и особенно увеличился в период развития промышленности. В настоящее время этот ассортимент исчисляется сотнями наименований и продолжает расти.

Не все неорганические соли имеют одинаковое хозяйственное значение. Некоторые из них применяют в весьма ограниченных количествах, масштабы же мировой добычи и производства других достигают миллионов и даже десятков миллионов тонн в год. Из всех минеральных солей, изготовляемых искусственными способами, в самых крупных масштабах производят те, которые используют в качестве сельскохозяйственных удобрений. Их называют также *туками*. *Удобрения* — это вещества, предназначенные для улучшения питания растений и повышения плодородия почвы.

АГРОТЕХНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Для возделывания сельскохозяйственных культур используют всего около 10 % поверхности Земли, и при этом возможности увеличения посевных площадей в мире почти исчерпаны. Между тем население планеты непрерывно возрастает, и для обеспечения его пищей необходимо значительное повышение урожайности. Одним из важнейших путей для достижения этого является применение минеральных удобрений.

— Почти все минеральные удобрения являются солями, получаемыми из природных минералов, а также из азота воздуха. К ним относятся такие продукты, как суперфосфаты, соли калия, сульфат, нитрат и фосфаты аммония и др. *Минеральными удобрениями* называют соли и другие неорганические промышленные или ископаемые продукты, содержащие элементы, необходимые для развития растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев. Основную массу удобрений вносят в почву под посевы. Некоторые виды удобрений используют и для некорневого питания растений.

— В образовании ткани растения, в его росте и развитии участвует большинство химических элементов (около 60). Основными из них, образующими 90 % массы сухого вещества растений, являются углерод, кислород и водород; 8—9 % растительной массы составляют: азот, фосфор, магний, сера, кальций, калий. На долю остальных элементов приходится всего 1—2 %; к ним относятся такие жизненно

важные элементы, как бор, железо, медь, марганец, цинк, молибден, кобальт и др. Основную массу кислорода, углерода и водорода растение получает из воздуха и воды, остальные элементы оно извлекает из почвенного раствора.

Особенно важную роль в минеральном питании растения играет азот; он входит в состав белков, являющихся основой растительной и животной жизни. Белки — главная составная часть протоплазмы и ядра клетки. Азот 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. Усиление питания фосфором увеличивает количество семян, т. е. долю зерна в урожае зерновых культур, повышает засухоустойчивость, морозостойкость растений и содержание в них ценных веществ — крахмала в картофеле, сахарозы в сахарной свекле и т. п.

Важное значение в регулировании жизненных процессов, происходящих в растении, имеет калий. Он улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов. Содержание калия (K_2O) в сухом веществе растения достигает 4—5 %, а в золе листьев — 30—60 %.

Некоторые элементы, требующиеся в ничтожных количествах, как, например, железо, почти всегда находятся в любой почве. Элементы же, необходимые растениям в большом количестве, в особенности азот, фосфор, калий, вносят в виде удобрений. В природе происходит естественный круговорот питательных элементов, в результате которого они возвращаются в почву. Так, азот, находящийся в ткани растения в органической форме, при гниении: частично переходит в аммиачную форму, затем с помощью бактерий — в нитритную и нитратную формы и вновь усваивается растением. Используется также и некоторое количество свободного азота из воздуха, ассимиляция которого происходит в результате деятельности развивающихся на корнях растения клубеньковых бактерий. Атмосферный азот фиксируется также при грозových разрядах — из азота и кислорода воздуха образуются оксиды азота, которые при взаимодействии с влагой превращаются в азотную кислоту. Последняя поступает вместе с дождями в почву, где она с основаниями образует нитраты.

Однако часть элементов питания, израсходованных на развитие растений, в почву не возвращается — она выносится с урожаем. Значительная их часть вымывается из почвы дождевыми водами или в результате взаимодействия с компонентами почвы оказывается в форме, не пригодной для усвоения растениями.

* Здесь и далее, если это специально не оговорено, содержание выражено в процентах по массе.

Таблица 1. Вынос действующих веществ из почвы с урожаем (в кг/га)

Действующее вещество	При урожае				
	озимой пшеницы		сахарной свеклы		кукурузы (зеленой массы)
	15 ц/га	30 ц/га	150 ц/га	270 ц/га	
N	46	112	65—85	166	150
P ₂ O ₅	22	39	25—28	42	70
K ₂ O	28	77	60—70	157	200

Таблица 2. Повышение урожайности от внесения в почву фосфора, азота и калия *

Культура и вид продукции	Прирост урожая, в т на 1 т внесенного		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Хлопок-сырец	10—14	5—6	2
Корни сахарной свеклы	120—160	50—55	40—50
Сахар	20—22	8—9	6—7
Клубни картофеля	100—150	40—80	40—60
Крахмал в клубнях картофеля	17—18	6—6,5	5—5,5
Пшеница и рожь	12—15	7—8	3—4

* Приведены примерные данные. Прирост урожая меняется в зависимости от характера почв, климатических условий, качества удобрений, агротехнических мероприятий и пр.

Если уменьшение содержания действующих, т. е. питательных, веществ в почве не будет компенсироваться внесением удобрений, она будет истощаться, что приведет к падению урожайности. Это может произойти, когда в почве содержатся еще весьма большие запасы необходимых для питания растений элементов, так как урожай зависит не от общего, валового их запаса, а только от той части, которая находится в усвояемой растениями форме. Эта часть составляет лишь некоторую долю общего запаса и постепенно пополняется за счет последнего, однако пополнение идет значительно медленнее, чем вынос питательных веществ из почвы с урожаем. Поэтому внесение удобрений является одним из важнейших агротехнических мероприятий, обеспечивающих высокие урожаи.

Хорошо растворимые азотные удобрения, особенно нитраты, вымываются из почвы. Некоторая доля азота под действием микроорганизмов восстанавливается из иона NO₃ до N₂ и N₂O и улетучивается в атмосферу (денитрификация). Поэтому минеральный азот в почве практически не накапливается и его необходимо вносить в больших количествах. Вынос фосфора с урожаем в 2—3 раза меньше, чем азота. Верхний слой почвы содержит 0,02—0,5 % фосфора в виде органических и неорганических соединений. Фосфор малоподвижен в почве и может в ней накапливаться, но при этом часть его превра-

щается в формы, плохо усваиваемые растениями. Поэтому приходится вносить значительные количества фосфорных удобрений.

В СССР, в условиях социалистического земледелия, плановая организация кругооборота питательных веществ, базирующаяся на научных основах, созданных Жаном Батистом Буссенго, Юстусом Либихом, русскими учеными А. Н. Энгельгартом, Д. И. Менделеевым, К. А. Тимирязевым, В. В. Докучаевым, П. А. Костычевым, В. Р. Вильямсом, Д. Н. Прянишниковым и другими, обеспечивает повышение плодородия почв и непрерывный рост урожаев. Опыт передовиков сельского хозяйства, показывающих замечательные примеры высоких урожаев, все шире внедряется в практику.

Качество удобрений определяют главным образом содержанием в них действующих веществ в усвояемой форме: азотных — содержанием азота N, фосфорных — P_2O_5 , калийных — калия в пересчете на K_2O .

Чем выше урожайность, тем больше выносятся из почвы действующих веществ. О приросте урожая и о влиянии его на вынос питательных веществ из почвы можно судить по примерным данным, приведенным в табл. 1 и 2.

При внесении в почву полного удобрения (содержащего азот, фосфор и калий) урожай сельскохозяйственных культур повышается в 1,5—3 раза. Каждый рубль, затраченный на минеральные удобрения, при правильном их использовании дает прирост урожая на 3—8 руб.

Следующие примерные числа показывают, как изменяется урожай (в ц/га) от применения удобрений в условиях надлежащей агротехники:

	Без удобрений	С удобрениями
Хлопок	8—9	27—30
Пшеница	7—8	20—40
Сахарная свекла	100—120	200—500

Применение удобрений повышает производительность труда в сельском хозяйстве. Один человеко-час, затрачиваемый при производстве минеральных удобрений, позволяет сэкономить более 15 человеко-часов на полевых работах за счет повышения урожайности; внесение в почву 1 т питательных веществ сберегает 275 человеко-часов труда.

Количество вносимых удобрений на 1 га посевной площади в сельскохозяйственной практике колеблется в следующих пределах: азотные — от 30 до 300 кг N, фосфорные — от 45 до 200 кг P_2O_5 , калийные — от 40 до 250 кг K_2O . Использование удобрений не только увеличивает урожай, но и улучшает качество сельскохозяйственных продуктов: увеличивает содержание белка в зерне, крахмала в картофеле, сахара в свекле и винограде, повышает прочность волокон хлопка, льна; растения становятся более выносливыми, легче переносят морозы и засуху.

Однако количество вносимых удобрений не должно превышать необходимой нормы — это ухудшает урожай и вредит окружающей среде. Избыток удобрений проникает с почвенными и дождевыми водами в водоемы, которые зарастают в результате эвтрофикации (переудобрения), особенно фосфорными солями. Бурно разрастаясь, водоросли поглощают все питательные вещества и кислород, что приводит к гибели остальных обитателей — рыбы и др.

В СССР при большом разнообразии почвенно-климатических условий и выращиваемых культур требуется не только большое количество удобрений, но и их широкий ассортимент. Поэтому азотные, фосфорные, калийные и другие удобрения изготавливают и применяют в виде различных солей и их смесей, в которых питательные элементы находятся в разных формах и количествах.

КЛАССИФИКАЦИЯ УДОБРЕНИЙ

Удобрения классифицируют по происхождению, назначению, составу, свойствам и способам получения.

По происхождению удобрения разделяют на минеральные, органические, органо-минеральные и бактериальные. *Минеральные* или *искусственные* удобрения — специально вырабатываемые на химических предприятиях неорганические вещества (а также ископаемые продукты), главным образом минеральные соли; однако к ним относят и некоторые органические вещества, например карбамид. *Органические* удобрения содержат питательные элементы, главным образом (но не исключительно) в виде органических соединений, и являются обычно продуктами естественного происхождения (навоз, фекалии, торф, солома и др.). *Органо-минеральные* удобрения — смеси органических и минеральных удобрений. При внесении или минеральных, или органических удобрений растения извлекают корнями из почвенного раствора одни и те же ионы. *Бактериальные* удобрения содержат культуры микроорганизмов, способствующих накоплению в почве усвояемых форм питательных элементов.

По срокам внесения удобрения разделяют на *основные* (предпосевные), вносимые до посева, *припосевные*, вносимые во время посева (например, в рядки), и *подкормки*, вносимые в период развития растений.

По видам питательных элементов (табл. 3) удобрения разделяют на азотные, фосфорные (или фосфатные), калийные (или калиевые), магниевые, борные 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 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, цианамид кальция CaCN_2 и др.]. Фосфорные удобрения являются солями фосфорных кислот. Калий входит в состав удобрений в форме солей хлорида, сульфата, карбоната, фосфатов, нитрата. Питательные элементы, содержащиеся в растениях и в почве в количествах от нескольких процентов до их сотых долей (на сухое вещество), называют *макроэлементами*. К ним относятся N, P, K, Ca, Mg, S.

По агрохимическому значению 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 нейтрализации кислотности почвы известкованием или для мелиорации гипсованием и др.). Прямые

Таблица 3. Важнейшие минеральные удобрения

Название удобрения	Главные компоненты	Содержание основных действующих веществ
Азотные		
Аммиак жидкий	NH_3	82,3 % N
Аммиак водный	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	16,5—20,5 % N
Нитрат аммония	NH_4NO_3	32—35 % N
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9—21 % N
Нитрат натрия	NaNO_3	15—16 % N
Нитрат кальция	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13—15 % N
Карбамид (мочевина)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46—46,5 % N
Карбамидо-формальдегидное	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33—42 % N
Фосфорные		
Суперфосфат простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	14—21 % P_2O_5
Суперфосфат двойной	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	40—52 % P_2O_5
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27—40 % P_2O_5
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	16—35 % P_2O_5
Фосфатные шлаки	$4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	14—20 % P_2O_5
Обесфторенный фосфат	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	20—38 % P_2O_5
Калийные		
Хлорид калия	KCl	50—62 % K_2O
Смешанные калийные соли	$\text{KCl} + \text{NaCl}$ или $\text{KCl} + \text{MgSO}_4$	30—42 % K_2O
Сульфат калия	K_2SO_4	48—52 % K_2O
Комплексные		
Суперфосфат аммонизированный	$\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	1,5—3 % N, 19—20 % P_2O_5
Аммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	11—14 % N, 46—55 % P_2O_5
Диаммофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16—18 % N, 46—48 % P_2O_5
Нитроаммофос	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	21—25 % N, 20—25 % P_2O_5
Нитрат калия	KNO_3	13,5 % N, 46,5 % K_2O
Аммофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	8—12 % N, 10—24 % P_2O_5 , 15—24 % K_2O
Нитроаммофоска, азофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	По 17—18,5 % N, P_2O_5 и K_2O
Карбоаммофоска	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	По 18—20 % N, P_2O_5 и K_2O
Нитрофоски	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{или } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ или } \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ или } \text{CaCO}_3)$	11—20 % N, 8—16 % P_2O_5 , 10—21 % K_2O
Магнийаммонийфосфат	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34—36 % P_2O_5 , 17—19 % MgO
Метафосфат аммония	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$	17 % N, 80 % P_2O_5
Полифосфат аммония	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_3\text{O}_{10} + (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	12—25 % N, 53—61 % P_2O_5

минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. *Три главных питательных элемента — азот, фосфор и калий* — вносят под посевы в наибольших количествах. По их содержанию удобрения разделяют на *однокомпонентные* или *простые*, в состав которых входит только один из главных питательных элементов, и *комплексные*, содержащие два или три главных питательных элемента. Например NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — однокомпонентные азотные удобрения (хотя и Na, и Mg также используются растениями), а KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — комплексные. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения называют *двойными* (типа NP или PK, или NK) и *тройными* (NPK); последние называют также *полными*. Удобрения, содержащие более 33 % действующих веществ, называют *концентрированными*, а более 60 % — *высококонцентрированными*.

Кроме того, по их конституции комплексные удобрения разделяют на смешанные и сложные. *Смешанными* называют механические композиции удобрений, состоящие из разнородных частиц, получаемые простым смешением порошковидных (кристаллических) или гранулированных однокомпонентных или сложных удобрений. Если же удобрение, содержащее несколько питательных элементов, получено в результате химической реакции в заводской аппаратуре, его называют сложным. *Сложные* удобрения состоят из однородных частиц, имеющих одинаковый или близкий химический состав; они могут содержать питательные элементы в нескольких формах. Сложные удобрения могут быть и жидкими. Деление удобрений на сложные и смешанные в известной мере условно. Смешанные удобрения при хранении нередко становятся сложными в результате реакций, протекающих между составляющими смесь компонентами. Иногда называют *сложно-смешанными* удобрения, получаемые в результате смешения твердых продуктов с добавкой газообразных и жидких (плавов, растворов) и последующего отверждения смесей, сопровождающегося перекристаллизацией и другими процессами.

Количества действующих веществ и их соотношения в комплексных удобрениях (сложных и смешанных) могут быть различными. Удобрения, в которых соотношение питательных элементов соответствует агротехническим требованиям (для определенной культуры, почвы и т. д.), называют *уравновешенными*. Если содержание одного из питательных элементов в удобрении ниже необходимой нормы, другие питательные элементы не дадут высокого урожая. От избытка же питательных элементов качество сельскохозяйственных продуктов ухудшается. Удобрения, все компоненты которых служат для питания растений, называют *безбалластными*. К ним относятся, например, соли, и катион и анион которых содержат питательные элементы, такие, как KNO_3 , NH_4NO_3 и др. *Многофункциональными* называют минеральные удобрения, содержащие кроме главных питательных элементов вещества, оказывающие специфическое воздействие на растения и почву, а именно: задерживающие или продолжающие действие удобрений, стимулирующие развитие растений, улучшающие структуру почвы и задерживающие влагу.

По агрегатному состоянию удобрения разделяют на твердые, жидкие (например, аммиак, водные растворы и суспензии) и газообразные * (например, диоксид углерода). Твердые удобрения бывают (ГОСТ 24290—80) *порошковидные* (с размерами частиц меньше 1 мм), *кристаллические* (с размерами кристаллов больше 0,5 мм) и *гранулированные* (с размерами гранул от 1 до 6 мм).

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, требующимися в весьма малых количествах и стимулирующими рост растений, называют *микроудобрениями*, а содержащиеся в них питательные элементы — *микроэлементами*.

Почва состоит из продуктов выветривания первичных горных пород и продуктов разложения растительных и животных организмов. В результате ионного обмена происходит миграция элементов в почве, изменение ее структуры, повышается ее плодородие. Извлечение питательных элементов корнями растений из почвенного раствора также происходит в результате ионного обмена. При этом корни отдают ионы водорода и гидрокарбоната, которые появляются в результате диссоциации угольной кислоты, образующейся при дыхании растений.

Усвоение растениями удобрений зависит от их растворимости и от характера почв, в первую очередь от концентрации ионов водорода в почвенном растворе. Например, некоторые почвы обладают свойствами, позволяющими растениям усваивать P_2O_5 (хотя и медленно) из практически нерастворимого в воде трикальцийфосфата, особенно из тонкодисперсных его разновидностей — фосфоритной муки, костяной муки. Концентрация ионов водорода в почвенном растворе, необходимая для усвоения P_2O_5 из разных видов фосфорных удобрений, различна. Методом оценки усвояемости P_2O_5 является определение растворимости фосфатных соединений в искусственных растворах, кислотность которых близка к кислотности почвенных растворов — в аммиачном растворе цитрата аммония (реактив Петермана) и в 2 % растворе лимонной кислоты. Для определения усвояемой P_2O_5 применяют также 0,05 н. раствор серной кислоты и Н-катиониты. Усвояемость кормовых фосфатов, используемых в животноводстве (см. ниже), определяют по их растворимости в 0,4 % растворе соляной кислоты.

По степени растворимости фосфорные удобрения разделяют на *водорастворимые*, *цитратнорастворимые* (т. е. растворимые в цитрате аммония), *лимоннорастворимые* (растворимые в лимонной, гуминовой и других слабых органических кислотах) и *трудно- или нерастворимые*. 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

* Применяют под укрытиями.

силикатов, из которых он извлекается растением лишь частично и очень медленно.

Водорастворимые удобрения наиболее легко усваиваются растениями, однако вследствие вымывания из почвы дождевыми водами часть их исчезает непроизводительно. Для создания в почве запаса питательных веществ применяют *удобрения долговременного действия*. Длительно сохраняющимися в почве фосфатами являются цитратно-, лимонно- и, особенно, труднорастворимые фосфорнокислые соли. Для создания запасов азота служат естественные и искусственные органические азотсодержащие соединения. К последним относятся, например, оксамид (диамид щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{NCOCONH}_2$), медленно разлагающийся в почве с образованием NH_4^+ и NO_3^- ; производные пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; мочевиноформальдегидные высокомолекулярные композиции — уреаформы, карбамиформы (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 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для сохранения азота в почве используют также ингибиторы нитрификации — физиологически активные вещества (амино- и хлорпроизводные метилпиридина и др.), подавляющие деятельность почвенных нитрифицирующих бактерий.

В последнее время все большее внимание привлекает проблема создания удобрений с регулируемой скоростью отдачи ими питательных элементов. Замедленный переход любых водорастворимых веществ в почвенный раствор может быть достигнут при покрытии гранул удобрения пленками из высокомолекулярных соединений или при применении 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).

Внесение удобрений не только повышает количество усвояемых растениями питательных веществ в почве, но влияет и на ее физические, физико-химические и биологические свойства, от которых также зависит ее плодородие. Одним из важных факторов является изменение рН почвенного раствора. Внесение веществ, обладающих кислотными 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 таких веществ, как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , почвенный раствор может приобрести кислую реакцию: взамен извлекаемых растением катионов раствор обогащается ио-

нами водорода, что приводит к накоплению в почве свободной кислоты. Использование других удобрений, например NaNO_3 , приводит к накоплению ионов OH^- . Поэтому только химическая характеристика удобрений недостаточна. Они должны различаться и по «физиологическим» свойствам, обусловленным неодинаковой степенью использования катионов и анионов. По этому признаку удобрения разделяются на *физиологически кислые*, *физиологически щелочные* и *физиологически нейтральные*. Последние не изменяют рН почвенного раствора.

Большое значение имеют физические свойства удобрений. Водорастворимые удобрительные соли не должны быть сильно гигроскопичными и слеживаться при хранении; они должны быть сыпучими, легко рассеиваться на почву, но в то же время сохраняться на ней в течение некоторого времени, не сдуваясь ветром и не слишком быстро вымываясь дождевой водой. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают крупнокристаллические и *гранулированные* удобрения. Водонерастворимые удобрения усваиваются растениями медленнее, поэтому их не гранулируют, а применяют в порошкообразном (мелкокристаллическом) виде.

ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ И ДРУГИЕ ПРЕПАРАТЫ

Задачей, не менее важной, чем получение высоких урожаев, является их сохранение. Помимо удобрений сельское хозяйство потребляет большое количество физиологически активных веществ для защиты урожая, для борьбы с животными и растениями, наносящими вред сельскому хозяйству, для регулирования физиологических процессов в растительном организме. Вещества, уничтожающие вредителей и болезни растений, носят общее название *пестицидов*. «Пестицид» в дословном переводе означает «убивающий заразу» (от лат. *pestis* — зараза и *caedo* — убивать). Их также называют *сельскохозяйственными ядами* или *ядохимикатами*.

Ядовитые препараты, уничтожающие вредящих растениям насекомых, называют *инсектицидами*, препараты, предназначенные для борьбы с паразитирующими на растениях грибами и вирусными заболеваниями, — *фунгицидами*, а для борьбы с возбудителями бактериальных болезней растений — *бактерицидами*. Некоторые препараты являются одновременно и инсектицидами и фунгицидами. Независимо от этой классификации под названием *инсектофунгициды* часто подразумевают вообще все вещества, применяемые для борьбы с вредителями и болезнями растений.

Многие препараты используют как *антисептические средства* для обеззараживания почв, зерна и хранилищ продукции, а также в качестве *консервирующих средств* для пищевых продуктов и животного сырья. Фунгициды, обеззараживающие семена, называют *протравителями*.

Уничтожение вредных теплокровных животных осуществляют препаратами, называемыми *зооцидами*.

Все шире стали применять физиологически активные вещества — *стимуляторы* или *регуляторы* роста растений. В зависимости от условий и дозы стимуляторы роста могут по-разному влиять на растения: в малых дозах они обычно активируют рост растений, а в больших — замедляют или полностью подавляют их развитие. Стимуляторы используют для увеличения урожая, для получения бессемянных плодов, для ускорения их созревания, для торможения развития семян, клубней, почек, цветков (например, с целью изменения сроков цветения, созревания), для задержки прорастания картофеля и других плодов при длительном хранении, а также для других целей. Особенно эффективны они при уничтожении сорняков. Препараты, используемые для этой цели, называют *гербицидами*. *Дефолианты* — вещества, вызывающие опадание листьев, — позволяют механизировать уборку урожая хлопка, овощей и других культур; *десиканты*, т. е. высушивающие вещества — облегчить уборку корне- и клубнеплодов.

В качестве пестицидов используют многие химические вещества в твердом, жидком (растворенном) или газообразном состоянии. Часто растения подвергают опрыскиванию суспензиями или эмульсиями, а также опылению тонко размолотыми препаратами — *дустами*, которые представляют собой смеси активно действующих веществ с инертными носителями (наполнителями). Вещества, оказывающие токсическое действие в газо- или парообразном состоянии, называют *фумигантами*. К ним относятся и твердые вещества, выделяющие ядовитые пары (например, цианид кальция, выделяющий под действием атмосферного воздуха пары синильной кислоты).

Вследствие биологической активности пестициды обладают токсичностью по отношению к теплокровным животным и человеку. По степени токсичности, определяемой среднесмертельной дозой на 1 кг массы животного, их условно делят на четыре группы: 1) сильнодействующие вещества, среднесмертельная доза которых меньше 50 мг/кг; 2) высокотоксичные — при дозе 50—200 мг/кг; 3) среднетоксичные — при дозе 200—1000 мг/кг и 4) малотоксичные — при среднесмертельной дозе, превышающей 1000 мг/кг.

Раньше пестицидами служили главным образом неорганические вещества. В настоящее время находят широкое применение более эффективные и менее вредные для человека и сельскохозяйственных животных органические препараты и препараты биологического происхождения (бактериальные, антибиотики и др.). Однако и неорганические яды не утратили своего значения и используются в значительных количествах. Наиболее распространенными неорганическими пестицидами являются соединения фтора — кремнефториды натрия, калия, аммония, цинка, магния, фторид натрия; соединения мышьяка — арсениты натрия и кальция, парижская зелень, арсенаты кальция, цинка, марганца, натрия, свинца; соли бария, например хлорид бария; соединения меди — медный купорос и основные сульфаты меди, бордоская жидкость, хлороксид меди; синильная кислота и цианиды, в частности цианплав; свободный цианамид и цианамид кальция; хлораты магния и кальция; хлорная известь, железный купорос, сера, сода, известь, фосфиды цинка и алюминия, хроматы цинка и другие.

Пестициды значительно повышают продуктивность сельского хозяйства: каждый рубль, затраченный на эти препараты, позволяет сохранить продуктов производства больше чем на 10 руб., продуктов садоводства — на 20—100 руб.

В последнее время для повышения производительности труда в сельском хозяйстве стали применять *многофункциональные* комплексные препараты — гранулированные продукты, состоящие из

удобрений с добавками микроудобрений, инсектофунгицидов, гербицидов и стимуляторов роста.

Добавки минеральных солей к кормовым рационам ускоряют развитие животных, увеличивают продуктивность скотоводства и птицеводства. *Кормовыми средствами* являются: поваренная соль, карбонат кальция, фосфаты кальция, натрия, аммония, соли железа, меди, цинка, кобальта, марганца и другие, а также карбамид (мочевина). *Консервантами*, т. е. средствами, сохраняющими ценные питательные вещества в кормах, служат: дисульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, гидросульфит натрия NaHSO_3 , фосфаты аммония, карбонаты аммония и др.

Применение в сельском хозяйстве минеральных удобрений и других солей, наряду с механизацией и передовыми методами агротехники, дает нашему народному хозяйству огромный экономический эффект.

Во многих случаях одни и те же соли, являющиеся удобрениями, используют для разнообразных целей. Например, нитрат аммония — одно из лучших азотных удобрений, но в то же время его широко применяют в качестве компонента для взрывчатых веществ; цианамид кальция служит дефолиантом, а может применяться как удобрение; карбамид — удобрение, кормовое средство и полупродукт для производства пластмасс и т. д. В соответствии с этим установлены определенные требования к качеству продуктов, узаконенные Государственными общесоюзными стандартами (ГОСТ) или обусловленные межреспубликанскими техническими условиями (МРТУ) или техническими условиями (ТУ), согласованными между производителем и потребителем. Согласно ГОСТам и ТУ, удобрения и другие соли выпускают различных сортов по содержанию основного вещества и примесей, по крупности кристаллов, по влажности и т. п. ГОСТы и ТУ предусматривают также определенные виды тары и методы анализов продукта.

РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

В дореволюционной России масштабы химического производства были сравнительно небольшими. После Октябрьской революции, наряду с другими отраслями химической промышленности, получило развитие производство минеральных удобрений. В результате широко развернувшихся геологоразведочных работ уже в годы первой пятилетки (1928—1933) основная химическая промышленность получила возможность использовать хибинские апатиты, соликамские калийные соли и другое минеральное сырье. Производство суперфосфата в 1940 г. по сравнению с 1913 г. увеличилось в 66 раз. К началу Великой Отечественной войны СССР располагал развитой основной химической промышленностью и мощными сырьевыми ресурсами для ее дальнейшего роста. Были открыты новые месторождения агрономических руд (т. е. минералов, перерабатываемых в удобрения).

Ущерб, нанесенный химической промышленности войной, был быстро ликвидирован. Уже в 1944 г. продукция химической промышленности

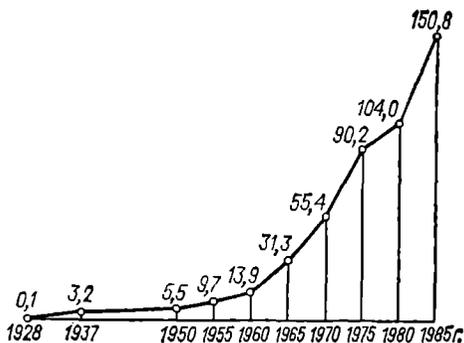


Рис. 1. Динамика роста производства минеральных удобрений в СССР (в млн. т условных единиц).

ленности превысила довоенный уровень. Резко изменилась техника производства, были освоены непрерывные способы, новая мощная аппаратура, механизированы трудоемкие работы, широкое развитие получила автоматизация. Стали выпускаться новые виды удобрений

и солей, в частности гранулированные продукты (суперфосфат, нитрат аммония и др.). В 1954 г. производилось уже 14 видов минеральных удобрений и 16 видов неорганических ядохимикатов (а вместе с органическими 45).

Развитию химии и технологии минеральных удобрений и солей способствовали широко поставленные в Советском Союзе работы крупных научных коллективов — Научного института удобрений и инсектофунгицидов (НИУИФ), Государственного института азотной промышленности (ГИАП), Государственного института прикладной химии (ГИПХ), Института общей и неорганической химии Академии наук СССР (ИОНХ), Всесоюзного научно-исследовательского института галургии (ВНИИГ), Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ), Научно-исследовательского института основной химии (НИОХИМ) и др.

Большое значение для дальнейшего развития производства минеральных удобрений имели решения сентябрьского (1953 г.) Пленума ЦК КПСС по развитию сельского хозяйства и майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС по ускоренному развитию химической промышленности. Капитальные вложения в химическую промышленность за 5 лет (1959—1963 гг.) в 1,5 раза превысили все средства, вложенные в эту отрасль за 40 предыдущих лет; производство минеральных удобрений возросло за эти годы в 1,6 раза. Представление о динамике роста производства минеральных удобрений дают табл. 4 и 5 и рис. 1.

Декабрьский (1963 г.) Пленум ЦК КПСС принял решение о дальнейшем ускоренном развитии химической промышленности для обеспечения подъема сельского хозяйства и роста благосостояния народа, а февральский (1964 г.) Пленум ЦК КПСС наметил главные пути интенсификации сельскохозяйственного производства: 1) широкая химизация земледелия и животноводства; 2) развитие орошаемого земледелия (ирригация) и 3) электрификация и комплексная механизация сельского хозяйства.

При общей посевной площади 207,3 млн. га производство всех видов минеральных удобрений (в пересчете на 100 % питательных веществ) в 1971 г. превысило 70 кг/га.

На основе Директив ХХIV съезда КПСС пятилетним планом развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 гг. было предусмотрено

Таблица 4. Динамика роста производства минеральных удобрений в СССР (в тыс. т)

Год	Произведено удобрений		Год	Произведено удобрений	
	действующих веществ * N + P ₂ O ₅ + K ₂ O	в условных единицах **		действующих веществ * N + P ₂ O ₅ + K ₂ O	в условных единицах **
1913	17	89	1960	3 299	13 817
1928	26	135	1965	7 389	31 253
1932	175	921	1970	13 099	55 400
1937	703	3240	1975	21 998	90 902
1950	1236	5497	1980	24 767	103 858
1955	2299	9668	1985	36 000	150 800
			(план)		

* Количество удобрений выражают в пересчете на массу действующих веществ N + P₂O₅ + K₂O. (В последнее время за рубежом за массу действующих веществ стали также принимать массу элементов N + P + K).

** При подсчете общего баланса удобрений их количества иногда выражают в условных единицах: для азотных удобрений — в пересчете на продукт, содержащий 20,5 % N; для фосфорных — в пересчете на содержание 18,7 % усвояемого P₂O₅ (для фосфоритной муки — на 19 % P₂O₅); для калийных — в пересчете на 41,6 % K₂O; для борных — в пересчете на содержание 9 % H₂BO₃.

Таблица 5. Производство минеральных удобрений в СССР по видам действующих веществ (в тыс. т)

Год	Произведено удобрений			
	азотных (100 % N)	фосфорных (100 % P ₂ O ₅)	фосфоритной муки (100 % P ₂ O ₅)	калийных (100 % K ₂ O)
1940	199	263	73	221
1950	392	440	92	312
1960	1 003	912	280	1084
1965	2 712	1599	704	2368
1970	5 423	2500	1085	4087
1975	8 535	4452	1059	7914
1980	10 241	5622	833	8064

тreno увеличить выпуск химической продукции в 1,7 раза и довести выработку минеральных удобрений в 1975 г. до 90 млн. т (в условных единицах), а поставку их сельскому хозяйству — до 72 млн. т. Уже в 1973 г. по объему производства минеральных удобрений Советский Союз вышел на первое место в мире.

В следующей пятилетке (1975—1980 гг.) количественные и качественные показатели производства продолжали расти. В 1980 г. произведено 104 млн. т удобрений (в усл. ед.) или 24,8 млн. т действующих веществ. На душу населения выработан 391 кг удобрений в условных единицах или 93 кг действующих веществ. При общей посевной площади 217,3 млн. га поставка сельскому хозяйству составила 82 млн. т (в усл. ед.), а на гектар пашни — 366,5 кг (в усл. ед.)

или 83,9 кг действующих веществ. Средняя концентрация действующих веществ в минеральных удобрениях непрерывно повышается.

Продовольственной программой СССР на период до 1990 года, разработанной в соответствии с решениями XXVI съезда КПСС (1981 г.) и одобренной майским (1982 г.) Пленумом ЦК КПСС, предусмотрено увеличить поставки сельскому хозяйству минеральных удобрений по сравнению с 1980 годом в 1,7 раза (в 1985 г. — 26,5 млн. т, в 1990 г. — 30—32 млн. т действующих веществ).

В связи с особо важным значением минеральных удобрений для обеспечения Продовольственной программы в Советском Союзе в 1980 г. создано Министерство по производству минеральных удобрений.

Пятилетним планом 1981—1985 гг. установлен уровень производства минеральных удобрений в 1985 г. — 150,8 млн. т (в усл. ед.), что эквивалентно ~36 млн. т действующих веществ. Доля концентрированных и сложных удобрений за пятилетие должна вырасти с 83 до 91 %.

Дальнейший рост производства минеральных удобрений должен сопровождаться глубокими техническими усовершенствованиями в методах их получения, укрупнением промышленных агрегатов, повышением производительности труда, увеличением коэффициентов использования сырья и энергии, улучшением качества выпускаемой продукции и снижением ее стоимости. Развитие промышленности минеральных удобрений должно, в частности, идти по пути выпуска гранулированных удобрений, увеличения их ассортимента, более широкого освоения производства концентрированных продуктов. Их применение сокращает затраты на транспортировку, хранение и внесение в почву. Это дает существенный экономический эффект, несмотря на несколько большие затраты при производстве. Особенно экономично применение комплексных сложных удобрений. По сравнению с использованием эквивалентных количеств однокомпонентных удобрений при их раздельном внесении экономия трудовых затрат при внесении комплексных удобрений оценивается в 30 человеко-дней на 100 га посевной площади. Важными задачами являются дальнейшее развитие сырьевой базы для производства удобрений, в частности освоение местных видов сырья, и строительство новых туковых заводов в районах значительного потребления удобрений, особенно на Востоке страны.

Ниже приведены краткие сведения о мировой промышленности минеральных удобрений по данным ФАО, ЮНИДО и ИСМА * В 1978 г. во всем мире произведено 106,1 млн. т удобрений (действующих веществ), в том числе 49,9 млн. т N, 30,6 млн. т P₂O₅, 25,6 млн. т K₂O. В Европе выработано 32,6 млн. т удобрений (в СССР — 23,7; во Франции — 4,7; в ГДР и ФРГ — приблизительно по 4,5), в Америке — 30,5 (в США — 19,3; в Канаде — 8,2), в Азии — 16,1 (в Ки-

* ФАО — Продовольственная и сельскохозяйственная организация при ООН; ЮНИДО — Организация помощи промышленному развитию стран Азии, Латинской Америки и Африки при ООН; ИСМА — Международная ассоциация производства суперфосфата и сложных удобрений.

тае — 6,2; в Индии — 2,7; в Японии — 2,1), в Африке — 1,9, в Океании — 1,4 млн. т.

В 1980 г. мировое производство удобрений достигло 122,7 млн. т, в том числе N — 58,1, P_2O_5 — 37,0, K_2O — 27,6; в 1981 г. — 129 млн. т. Из этого количества более 70 % потреблено в Европе и Сев. Америке. На долю Азии и Африки, где проживает 75 % населения Земли, пришлось менее 30 %. В последние годы наблюдается опережающий темп роста производства и потребления удобрений в развивающихся странах. По прогнозу ЮНИДО мировое производство удобрений в 1985 г. достигнет 141,5 млн. т (N — 71,7, P_2O_5 — 38,9, K_2O — 30,9), а потребление их к 2000 г. возрастет до 307 млн. т действующих веществ при соотношении N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,46 : 0,40. Доля концентрированных удобрений в общем балансе в 1975 г. превысила 70 %, а доля комплексных составила около 50 %.

Средняя норма внесения действующих веществ (N + P_2O_5 + K_2O) колеблется в разных странах в очень широких пределах — от 5 до 750 кг на 1 га обрабатываемой земли. В странах с интенсивным применением удобрений она составляет: в Нидерландах — 737, в Японии — 428, в ФРГ — 422, в Венгрии и Франции — 278, в Польше — 241, в США — 99, в Китае — 74 кг/га. В среднем по развитым странам — 108, по развивающимся — 34, а по всему миру — 68 кг/га. Производство минеральных удобрений на душу населения в 1981 г. составило: в СССР — 97, в США — 101, во Франции — 91, в ГДР — 285, в Японии — 16 кг.

В 1980 г. мировая производственная мощность заводов, вырабатывающих аммиак (без стран СЭВ), составила почти 100 млн. т N, а произведено на них 79,7 млн. т NH_3 (или 65,6 млн. т N). 80—85 % аммиака используется для получения азотсодержащих удобрений. Распределение азота (в %) по отдельным видам удобрений в их общем мировом производстве (1978 г., без СССР): в виде сульфата аммония — 6,75, нитрата аммония — 11,4, известково-аммиачной селитры — 9,5, карбамида — 19,9, безводного аммиака — 9,85, азотных растворов — 4,4, фосфатов аммония — 7,2, нитрофосфатов — 7,9, прочих удобрений — 23,1. В 1978 г. во всем мире (без СССР) произведено в млн. т N: в виде сульфата аммония — 2,74 (в США — 0,46, в Японии — 0,37, в ФРГ и Италии — приблизительно по 0,23); в виде карбамида — 8,1 (в Индии — 1,4, в США — 1,0, в Японии — 0,61); в виде нитрата аммония (включая известково-аммиачную селитру) — 7,5 (в США — 0,98, в Польше — 0,89, во Франции — 0,87, в Великобритании — 0,67, в ФРГ — 0,49). В виде жидких азотных удобрений использовано: безводного аммиака (82 % N) — 4 млн. т (в США — 3,4); в виде водного аммиака (20—21 % N) — 0,14 (в США — 0,12); в виде азотных растворов (20—30 % N) — 1,8 (в США — 1,46). В США потребляется более 80 % используемых в мире жидких азотных удобрений.

Мировое производство серной кислоты составило в 1979 г. 137 млн. т H_2SO_4 (в США — 34,2). Из общего количества вырабатываемой серной кислоты на получение минеральных удобрений расходуется около 50 %.

Общие мировые запасы фосфатного сырья оцениваются в 84,5 млрд. т, из них около 98 % фосфоритов и 2 % апатитов. Достоверные запасы составляют 27,5 млрд. т, около 80 % их находится на территории Марокко, США и СССР, такая же доля фосфатов добывается в этих странах. В 1978 г. мировая добыча фосфатного сырья составила 124 млн. т. (в 1980 г. около 137 млн. т), а выработка фосфорных удобрений — 30,6 млн. т P_2O_5 . Распределение P_2O_5 (в %) по видам удобрений (без СССР): в виде простого суперфосфата — 16,7; двойного суперфосфата — 15,8; томасшлака — 3,2; термофосфатов и плавящихся магниезиальных фосфатов — 1,2; фосфоритной муки — 1,7; фосфатов аммония — 28,2; нитрофосфатов — 13,6; других фосфорных и комплексных удобрений — 19,6. В 1978 г. во всем мире (без СССР) выработано P_2O_5 (в млн. т): в виде простого суперфосфата — 4,1 (в Австралии — 0,76, в Польше — 0,47, в США — 0,29); в виде двойного суперфосфата — 3,8 (в США — 1,62, в Бразилии — 0,44); в виде фосфоритной муки — 0,42; в виде томасшлака — 0,79 (во Франции — 0,31, в Бельгии — 0,26). В последние годы резко увеличивается производство фосфорной кислоты, фосфатов и полифосфатов аммония и снижается выпуск простого суперфосфата. Так, доля простого суперфосфата в мировом производстве фосфорных удобрений в 1955 г. была 64 %, в 1969 г. — 35 %, а в 1978 г. — 16,7%. Мировая мощность заводов, производящих фосфорную кислоту, составила в 1980 г. ~30 млн. т (в США — 8,3).

Общие континентальные мировые запасы калийных солей превышают 93 млрд. т K_2O (1973 г.). Производство калийных удобрений в 1978 г. составило

~ 26 млн. т K_2O (почти половина этого количества — в странах СЭВ, в СССР — 8,4 млн. т K_2O , в Канаде — 6,2 млн. т K_2O). Распределение K_2O (в %) по видам удобрений (без СССР): в виде хлорида калия — 87,3; в виде сульфата калия — 4,5; в виде калийсодержащих комплексных удобрений — 8,2.

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Разнообразие вырабатываемых химическими предприятиями минеральных удобрений обуславливает необходимость использования самых различных сырьевых материалов. Один и тот же продукт нередко вырабатывается на разных заводах (а иногда и на одном) из разного сырья, что связано с применением различных схем технологического процесса и диктуется главным образом экономическими соображениями (близостью источника сырья к производству, запасами тех или иных видов сырья и т. п.) или требованиями к качеству продукции. Так, для производства фосфорных удобрений применяют апатит и фосфориты, хлорид калия получают из сильвинита и карналлита, азотные удобрения вырабатывают из синтетического аммиака и из аммиака, содержащегося в коксовом газе, и т. д.

В производстве удобрений широко используют природное минеральное сырье. В СССР особенно богаты скоплениями минералов Урал, Кавказ, Кольский полуостров, Южный Казахстан, Алтай, Предкарпатье и др.

В 1925 г. на Кольском полуострове открыто самое богатое в мире Хибинское месторождение апатита $Ca_5F(PO_4)_3$, которое является основным источником сырья для производства фосфорных удобрений. В 1936 г. открыто крупнейшее месторождение фосфоритов в южной части Казахстана, в горах Каратау, которое обеспечивает сырьем предприятия, снабжающие удобрениями хлопководческие районы Казахстана и Средней Азии. Месторождения фосфоритов имеются и во многих других районах СССР.

На Северном Урале находится Верхнекамское (Соликамское) месторождение хлоридных солей калия и магния, разведенное в 1925 г. В 1949 г. открыто Старобинское месторождение калийных солей (сильвинита) в Белоруссии. В Предкарпатском месторождении калийные соли находятся как в хлоридной, так и в сульфатной форме. На базе этих месторождений возникли химические комбинаты, выпускающие калийные удобрения.

Эти и многие другие месторождения природных минералов являются мощной сырьевой базой промышленности удобрений.

Неисчерпаемым сырьевым источником для производства азотных удобрений служит атмосфера — воздух содержит 78 % (об.) свободного азота. Атмосферный азот различными путями превращают в связанный азот, т. е. в азотные соединения; практически это почти единственный источник азота для промышленного производства, так как природные минералы, содержащие азот, например соли азотной кислоты, встречаются сравнительно редко.

Помимо природного сырья для производства минеральных удобрений используют полупродукты и продукты химической и других отраслей промышленности. К таким видам сырья относятся прежде

всего минеральные кислоты: серная, азотная, фосфорная, соляная, угольная — и щелочи, главным образом аммиак, который перерабатывают в разные азотные удобрения, но частично и непосредственно используют в качестве жидкого удобрения.

Сырье для производства удобрений часто содержит несколько ценных элементов. Так, природные фосфаты, из которых получают фосфорные удобрения, содержат и некоторые количества связанного фтора. При выработке суперфосфата значительная часть фтора переходит в газообразные вещества, которые перерабатывают в фторсодержащие продукты. Рационально организованным может считаться лишь такое производство, которое в пределах экономической целесообразности комплексно использует все составные части сырья, превращая их в ценные продукты.

Производства многих удобрений комбинируют с другими химическими производствами, а иногда и с производствами других отраслей промышленности. Так, заводы суперфосфата, потребляющие значительные количества серной кислоты, строят рядом с сернокислотными заводами — это устраняет необходимость перевозки серной кислоты. Чаще всего цехи, потребляющие серную кислоту, и сернокислотное производство являются цехами одного химического предприятия. Цехи, перерабатывающие синтетический аммиак и азотную кислоту в азотные удобрения, объединяют с цехами синтеза аммиака и азотной кислоты в пределах единого азотно-тукового завода. Цехи сульфата и фосфатов аммония, для которых сырьем служит аммиак, содержащийся в коксовом газе, строятся при коксогазовых заводах. Во всех случаях необходимость комбинирования производств возникает из условий наиболее целесообразного и дешевого способа обеспечения их сырьем.

ЛИТЕРАТУРА

- Материалы XXVI съезда КПСС. М.: Политиздат, 1981. 224 с.
- Народное хозяйство СССР. 1922—1982: Юбилейный статистический ежегодник ЦСУ СССР. М.: Финансы и статистика, 1982. 624 с.
- Прянишников Д. Н. Избранные сочинения. Т. 1. Агрохимия. М.: Колос, 1965. 768 с.
- Удобрения минеральные. Виды. Термины и определения ГОСТ 24290—80 (СТ СЭВ 1416—78).
- Унанянц Т. П. Химические товары для сельского хозяйства: Справочник. М.: Химия, 1979. 240 с.
- Забелешинский Ю. А., Корогодов И. С., Цылина Э. И. Эффективность производства и применения минеральных удобрений. М.: Химия, 1980. 272 с.
- Цылина Э. И., Забелешинский Ю. А., Унанянц Т. П. Экономика производства минеральных удобрений. М.: Химия, 1975. 280 с.
- Унанянц Т. П. Химизация сельского хозяйства в СССР и за рубежом. М.: Химия, 1981. 192 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Глава 1

ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ УДОБРИТЕЛЬНЫХ СОЛЕЙ

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие минеральных удобрений и видов сырья, используемых для их получения, обуславливает необходимость применения самых различных методов производства. Технологические схемы производства удобрений весьма разнообразны, но в большинстве случаев они складываются из одних и тех же типовых процессов. Важнейшие из них:

1) термическая или термохимическая обработка — различные виды обжига минерального сырья или *шихты* (т. е. смеси, предназначенной для обжига), а также сушка материалов;

2) растворение и кристаллизация веществ, связанные с их химической обработкой, с разделением веществ, с очисткой растворов от примесей осаждением и другими средствами и определяющие условия разделения жидких и твердых фаз отстаиванием и декантацией, фильтрованием, центрифугированием, а также условия выпаривания, нагревания и охлаждения растворов и суспензий.

Переработка минерального сырья в удобрения, как и в другие минеральные соли, может идти или путем высокотемпературной термической (термохимической) его обработки, или «мокрым» путем — в жидких средах и суспензиях. Часто оба эти пути совмещают. В этом случае они дополняют друг друга. Примерами термических способов производства удобрений являются получение термофосфатов, обесфторенных фосфатов, извлечение элементарного фосфора из природных фосфатов с последующей его переработкой в фосфорную кислоту и фосфатные соли. Примерами производства удобрений «мокрым» путем являются многочисленные и разнообразные способы кислотной переработки фосфорных руд, извлечение хлорида калия из калийных минералов, получение азотсодержащих солей из аммиака, азотной кислоты и др.

В любых случаях для рациональной организации производства необходимо знание механизма и кинетики химических процессов, протекающих в заводской аппаратуре, а также условий равновесия фаз в перерабатываемых системах. В этой главе рассмотрены некоторые закономерности важнейших процессов в технологии минеральных удобрений — обжига или термической обработки минералов, растворения, кристаллизации веществ и некоторых других методов их

разделения. Знание этих закономерностей позволяет выбирать условия наиболее интенсивного осуществления многих стадий производства. Вопросы фазовых равновесий рассмотрены в гл. 2.

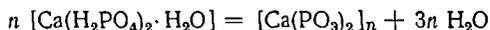
ОБЖИГ

Процессы обжига материалов проводят в различных условиях с целью осуществления тех или иных химических превращений в шихте, подвергающейся обжигу, иногда при очень высоких температурах. 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 вещества летучих компонентов, чаще всего диоксида углерода или конституционной воды. Примером может служить обжиг известняка



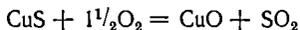
или прокаливание однозамещенного ортофосфата кальция, превращающегося при этом через ряд промежуточных веществ в полимерный метафосфат:



В других случаях перевод вещества в необходимую форму достигается с помощью *окислительного* обжига, например прокаливания минералов при избытке воздуха с целью превращения содержащихся в них примесей соединений двухвалентного железа в оксиды железа, труднее растворяющиеся при дальнейшей кислотной обработке. Это уменьшает загрязнение получаемых растворов ионами железа. При обжиге FeO окисляется кислородом, находящимся в топочном газе, и переходит в гематит Fe_2O_3 или в магнетит Fe_3O_4 :



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



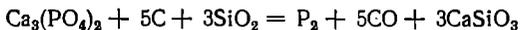
затем образовавшийся диоксид серы окисляется в триоксид; последний взаимодействует с оксидом металла:



Следовательно, продуктом окисления сульфида может быть смесь сульфата с оксидом. Соотношение между ними зависит от температуры и продолжительности обжига, концентраций O_2 и SO_2 в газовой фазе и от свойств сульфидов и оксидов, образующихся в процессе окисления.

Для перевода сульфидов металлов в растворимые соединения можно применять и *хлорирующий* обжиг. Наиболее дешевым хлорирующим агентом является хлорид натрия. Смесь сульфидной руды и поваренной соли 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. Другими хлорирующими агентами являются HCl, NH₄Cl, Cl₂.

Примером *восстановительного* обжига может служить процесс извлечения элементарного фосфора из трикальцийфосфата при нагревании его в смеси с углем и кремнеземом до 1500 °С:



Часто обжиг производят с целью *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, 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.

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 кристаллических 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 диффузия. Температура, соответствующая этому моменту, является температурой начала реакции.

Характерный для макросоединения стехиометрический состав имеют лишь внутренние части идеального кристалла с типической решеткой. Поверхностные же части кристалла (границы, ребра, вершины) не имеют стехиометрического состава — их состав непостоянен и различен для отдельных элементов поверхностной структуры. В связи с этим устанавливается равновесие между окружающей средой и реальной кристаллической системой, представляющей

* Термин «мономолекулярный слой» традиционно используют во всех случаях, хотя для веществ, имеющих ионное строение он не вполне точен.

собой метастабильные конгломераты из субкристалликов, соединительных блоков и пустот между ними. Для определенных температурных условий характерен и определенный равновесный состав поверхностных частей кристаллической системы, меняющийся при изменении температуры. Вследствие этого кристаллические порошки при нагревании спекаются даже при отсутствии жидкой фазы, т. е. при температурах более низких, чем температуры плавления отдельных компонентов кристаллической смеси или их эвтектик.

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 меньше абсолютной температуры плавления (по разным данным $T_{сп}/T_{пл} = 0,44$ или $0,57$). Для оксидов $T_{сп}/T_{пл} \approx 0,8$. 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.

Важными свойствами спекшихся материалов являются прочность их частиц и пористость (объем и размер пор). Высокопористые материалы образуются при спекании шихт, состоящих из мелких зерен, при обжиге веществ, сопровождающемся выделением из них газов и др. 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*.

Вероятность обмена местами между частицами (молекулами, атомами, ионами) в твердых веществах с правильно построенной кристаллической решеткой чрезвычайно мала. Реакции между твердыми веществами протекают очень медленно и обычно не доходят до конца. Повышению химической активности веществ способствует разрыхление их кристаллических решеток. Реакционная способность вещества повышается, если оно испытывает полиморфное превращение или находится в состоянии возникновения.

На реакционную способность твердых веществ могут влиять поляризация частиц, присутствие посторонних веществ, всякого рода механические и другие воздействия извне. Эти факторы в ряде случаев увеличивают активность вещества.

Реакционная способность в значительной мере зависит от дефектов кристаллических решеток реагирующих веществ. Так, активные оксиды, полученные неинтенсивным нагреванием их гидратов или карбонатов, реагируют быстрее, чем оксиды, полученные другими путями. Рентгенографическое исследование показывает, что в этих случаях решетки оксидов несколько расширены, искажены по сравнению с решетками обычных, неактивных оксидов. Интенсивное прокаливание способствует исправлению дефектов кристаллических решеток, и активность оксидов падает.

Прямая реакция между двумя твердыми веществами, идущая без образования промежуточных газообразных или жидких фаз, требует непосредственного соприкосновения частиц твердых тел. Между тем поверхность твердых тел, даже мелкопористых, является чрезвычайно неровной. Фактическая поверхность соприкосновения двух твердых тел во много раз меньше кажущейся. Площадь же поверхности непосредственного контакта между зернами порошкообразной шихты, состоящей из пористых материалов, частицы которых имеют неправильную форму, измеряется миллионными долями их полной площади поверхности. Среднее расстояние между поверхностями соседних зерен порошкообразных смесей в 10^5 — 10^7 раз превышает радиусы действия элементов кристаллической решетки. Кроме того, скорость диффузии в твердых фазах очень мала — коэффициенты диффузии лежат в пределах 10^{-8} — 10^{-10} м²/с. Все эти факты обуславливают малую скорость реакций, идущих путем непосредственного взаимодействия твердых веществ.

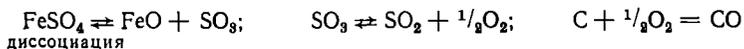
В быстро идущих промышленных процессах реакции в смесях твердых веществ протекают обычно со скоростями в тысячи раз большими, чем это было бы возможно при непосредственном взаимодействии твердых фаз. Продукт реакции образуется на всей поверхности реагирующего зерна, т. е. и на участках, удаленных от мест контакта с зернами другого реагента. Толщина слоя образующегося продукта практически одинакова по всей поверхности покрываемого им зерна. Это объясняется тем, что реакции, идущие между твердыми исходными веществами, на самом деле протекают с участием газообразных или жидких фаз.

Участие в таких реакциях нетвердых фаз ускоряет диффузию веществ и обеспечивает резкое увеличение поверхности контакта фаз. Реакционной поверхностью здесь является общая, полная поверхность твердых частиц, взаимодействующих с нетвердыми фазами. Она в 10^4 — 10^7 раз больше поверхности контакта между твердыми фазами. Лишь в начале высокотемпературной обработки твердых смесей, до появления реакционноспособных газов или жидкостей, процесс может протекать вследствие медленных взаимодействий между твердыми фазами, т. е. за счет истинно твердофазных реакций, которые затем утрачивают свое значение.

Газообразные или жидкие фазы образуются в процессе обжига твердых материалов в результате их возгонки, диссоциации и плавления. Во многих случаях один из твердых реагирующих компонентов газифицируется при взаимодействии с компонентами газообразного теплоносителя. Например, в ряде случаев твердый уголь, входящий в шихту в качестве восстановителя, лишь частично реагирует в твердом (неизменном) виде с другими твердыми компонентами, а главным образом, взаимодействуя с кислородом и диоксидом углерода, находящимися в газах, проходящих через печь, превращается в оксид углерода, который и выполняет роль восстановителя. Так, реакция восстановления сульфата железа углем



протекает не путем непосредственного взаимодействия твердых компонентов шихты FeSO_4 и C , а суммируется из следующих реакций:



Две последние реакции обуславливают смещение равновесия первой реакции вправо, что значительно увеличивает ее полноту и скорость.

Когда два твердых компонента, не способных диссоциировать, реагируют при температурах ниже их плавления, то это еще не значит, что реакция идет между твердыми фазами. Наличие примесей может привести к образованию эвтектик, температуры которых ниже температур плавления исходных веществ. Теплота, выделяющаяся при реакции, может оказаться достаточной для нагрева смеси до температур плавления исходных веществ или их эвтектик с образующимися соединениями или примесями.

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 затрудняет доступ к ней газа и проникновение его во внутрь пор.

Из изложенного следует, что скорость основного процесса, который является целью обжига твердых материалов, зависит не только от скоростей химических реакций. Она зависит и от скоростей возгонки, диссоциации, плавления, от скоростей диффузии твердых, жидких и газообразных веществ, через газовые, твердые и жидкие фазы, образуемые реагирующими компонентами и продуктами их взаимодействия. Скорость всех этих процессов определяется главным образом температурными условиями обжига. Достижение же необходимых температур зависит от способа подвода теплоты, конструкции печи, физических свойств обжигаемых материалов, например теплоемкости, теплопроводности, и от многих других факторов.

Разнообразие комбинаций различных физических и химических явлений, сопровождающих реакции в смесях твердых веществ, предопределяет сложность и многообразие кинетических закономерностей, которым подчиняются эти реакции. В каждом отдельном случае скорость реакции зависит от ее механизма и определяется закономерностями изменения скорости лимитирующей стадии процесса. В разных процессах, а также на разных стадиях и при различных условиях протекания одного и того же процесса могут иметь силу различные кинетические закономерности. Это исключает возможность использования для описания скорости превращений при обжиге каких-либо единых обобщенных уравнений. Предложено множество кинетических уравнений для разных видов обжига. Принятые при

их выводе упрощающие допущения не позволяют априорно решать вопрос о степени пригодности этих уравнений для тех или иных конкретных систем и условий.

Методы теоретического расчета скоростей реакций на основе свойств перерабатываемых систем пока отсутствуют. Системы, подвергающиеся обработке при высоких температурах в промышленных аппаратах, не являются термодинамически изолированными. Химические и другие превращения обычно идут в них с большими скоростями, в условиях далеких от равновесия, и, кроме того, в условиях неизотермичности и гидродинамической нестационарности. Поэтому теоретическое выявление и обобщение кинетических закономерностей представляет пока неразрешенную задачу. Движущие силы и коэффициенты скоростей процесса или его стадий применительно к выбранному на основе общих соображений кинетическому уравнению приходится определять экспериментально.

Ниже приведено несколько приближенных уравнений Гинстлинга для некоторых превращений в смесях твердых веществ. 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 кинетической области закономерности, определяющие скорость процесса, также могут быть различными в зависимости от его механизма и условий течения. Так, если по мере течения реакции изменяется (уменьшается) лишь поверхность реагирующих зерен, а концентрации взаимодействующих веществ на поверхности их контакта остаются постоянными (например, в случае газификации твердого компонента газом, лимитируемой скоростью химической реакции), уравнение скорости процесса имеет вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(1 - \alpha)^{2/3}$$

а зависимость между степенью превращения исходного вещества в продукт (в долях единицы) α и временем τ описывается выражением:

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

Здесь K и K' — коэффициенты, зависящие от свойств реагентов и условий процесса.

В более распространенном случае, когда взаимодействие в порошкообразной смеси стехиометрического состава, протекающее в кинетической области, сопровождается не только уменьшением поверхности контакта фаз, но и изменением концентрации одного из реагентов и имеет (имело бы) при постоянном значении площади поверхности первый порядок, справедливы уравнения:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(1 - \alpha)^{5/3}; \quad (1 - \alpha)^{-2/3} - 1 = K'\tau$$

Другие, более сложные процессы, протекающие в кинетической области, здесь не рассматриваются.

Если процесс лимитируется возгонкой (испарением), рассматриваемые зависимости имеют вид:

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

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 процесс подчиняется следующим уравнениям:

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

Как видно, относительное значение движущей силы реакции взаимодействия в твердой шихте при ее обжиге (по сравнению с начальным моментом обжига) в каждый данный момент определяется долей непрореагировавшего твердого компонента.

Во всех случаях скорость взаимодействия в смеси твердых веществ зависит от размера их зерен, влияющего на коэффициенты K и K' . Это влияние в разных случаях неодинаково. Так, скорость процессов, лимитируемых диффузией и возгонкой, обратно пропорциональна квадрату начального размера (радиуса) частиц. В других случаях эта зависимость иная, но всегда с уменьшением размера частиц скорость процессов увеличивается.

Перечислим основные способы, позволяющие ускорить процессы взаимодействия при обжиге материалов.

Повышение температуры обжига является одним из наиболее эффективных путей его интенсификации. При этом ускоряются и химические реакции, и диффузионные процессы. В некоторых случаях температуру можно поднимать до весьма высоких пределов, ограничиваемых устройством печи, в частности стойкостью конструкционных материалов, способом обогрева, видом и сортом топлива и т. п. Однако в большинстве случаев верхний предел допускаемой температуры зависит от свойств обжигаемой шихты и, в первую очередь, от наличия в ней легкоплавких компонентов, обуславливающих ее спекаемость и создающих опасность так называемого козлообразования (закупорки отдельных участков реакционной зоны печи спекшейся массой). Помимо этого, спекание может вызвать и замедление процесса или неполноту реакции вследствие изоляции реагирующей поверхности и укрупнения кусков шихты.

Измельчение компонентов шихты также ведет к значительному ускорению обжига, ибо процессы взаимодействия протекают на поверхности частиц материала и, следовательно, скорость обжига пропорциональна площади поверхности частиц. При измельчении же материала число частиц увеличивается и величина реакционной поверхности возрастает пропорционально корню кубическому из их количества.

Так, кусочек руды размером 1 см^3 имеет площадь поверхности 6 см^2 (при форме куба); если его раздробить на кубики объемом 1 мм^3 , то их общая площадь поверхности станет равной 60 см^2 ; если тот же материал измельчить до такой степени, чтобы он проходил через сито, имеющее 6400 отв/см^2 , то площадь поверхности частиц превысит 800 см^2 . Рост удельной поверхности материала приводит и к качественному его изменению: возрастает реакционная способность вследствие увеличения поверхностной энергии и появления при измельчении многочисленных поверхностных дефектов — трещин, облегчающих проникновение реагентов в глубь зерна. Чем мельче зерна, тем тоньше покрывающий их слой продукта реакции, тем легче диффундируют через него реагенты. Следовательно, измельчение шихты является мощным фактором интенсификации обжига.

Однако чрезмерное измельчение, как и чрезмерное повышение температуры, в некоторых случаях может привести к сильному спеканию шихты. Крупные частицы меньше подвержены спеканию, так как они имеют меньшую удельную поверхность и больший вес, противодействующий силе сцепления между взаимодействующими поверхностными элементами. Помимо этого, при сильно измельченной шихте увеличиваются потери материалов в виде пыли, выносимой из печи уходящими газами. В печах некоторых конструкций, например в шахтных, тонкоизмельченные материалы вообще нельзя обжигать, так как сплошной слой таких материалов создает большое гидравлическое сопротивление, препятствующее движению газа. 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. При этом процесс обжига резко интенсифицируется, так как участие жидкостей и газов обуславливает многократный рост реакционной поверхности, увеличение скорости диффузии и протекание реакций при температурах более низких, чем с твердыми реагентами. В большинстве случаев при обжиге материалов основное время затрачивается на прогревание шихты (имеющей обычно малую теплопроводность) до температуры реакции. Реакционные же процессы по достижении необходимой температуры идут сравнительно быстро. Поэтому понижение температуры реакции в случае участия в ней жидкой или газообразной фазы сокращает зону нагрева и расширяет реакционную зону печи, увеличивает ее производительность или позволяет вести процесс с меньшей затратой тепловой энергии.

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, но не оказывающее вредного влияния на основной процесс. Часто плавнями являются естественные примеси к основным реагентам, входящие в состав обжигаемых руд.

Незначительным количеством плавня можно постепенно перевести в жидкую фазу большое количество реагирующего компонента, так как по мере расходования последнего на реакцию в жидкую фазу переходят новые его порции. Поэтому количество жидкой фазы в шихте в каждый данный момент может быть весьма небольшим. 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 может быть достигнута лишь правильной регулировкой количества жидкой фазы в шихте путем рационального выбора вида и количества плавня и температуры обжига.

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. Таким образом, в зависимости от введенного в шихту ускорителя — плавня, роль его, положительная в начале обжига, может свестись к нулю в завершающей стадии и даже стать отрицательной.

П о в ы ш е н и е к о н ц е н т р а ц и и р е а г и р у ю щ и х к о м п о н е н т о в . Обогащение исходных материалов шихты основными компонентами может существенно ускорить обжиг. Наличие инертных неплавких примесей замедляет обжиг, так как ухудшает условия контакта между реагирующими веществами. Однако в некоторых случаях присутствие инертных примесей, разбавляющих шихту, благоприятно отражается на скорости и полноте процесса, так как они, увеличивая общую массу шихты и понижая этим долю жидкой фазы в ней, препятствуют сильному спеканию материала. Иногда ускорению обжига способствует предварительное брикетирование шихты: оно сближает зерна реагирующих компонентов, изменяет их форму и площадь реакционной поверхности. Однако брикетирование уменьшает внешнюю поверхность материала и затрудняет доступ газа к частицам, находящимся внутри брикета. Поэтому в тех случаях, когда компоненты шихты реагируют с газовой фазой, процесс идет тем медленнее, чем крупнее брикеты. Обычно шихту брикетируют, когда затруднен ее обжиг в порошкообразном виде, например при необходимости использования шахтных печей.

При обжиге материалов, реагирующих с компонентами газовой фазы, особенно сильно ускоряет процесс увеличение концентрации этих компонентов в газе, например кислорода при окислительном обжиге, водорода, оксида углерода и других при восстановительном обжиге.

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.

Наконец, интенсификации обжига способствуют все мероприятия, ведущие к улучшению условий теплопередачи и, следовательно, к ускорению нагрева шихты. Например, вследствие плохой теплопроводности шихты прогрев ее до температуры реакции осуществляется тем быстрее, чем меньше ее масса, приходящаяся на единицу площади теплопередающей поверхности. Поэтому при обжиге материала в печи периодического действия небольшими порциями производительность каждой операции обжига сокращается, а общая производительность печи может иногда оказаться большей, чем при одновременной загрузке в нее больших количеств шихты. По этой же причине через печи непрерывного действия часто выгоднее пропускать материал меньшим потоком, но с большей скоростью.

Высокотемпературная обработка твердых веществ требует больших энергетических затрат, особенно для эндотермических процессов. Расход энергии может быть значительным и в экзотермических процессах из-за непредотвращенных потерь теплоты. Важным является обеспечение минимально возможных затрат энергии при высоких энергетических к. п. д. Для их достижения могут использоваться разные способы, например 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.]

РАСТВОРЕНИЕ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Строго говоря, любой процесс растворения твердого тела в жидкости следует рассматривать как химическую реакцию, поскольку он сопровождается сольватацией (если растворитель вода — гидратацией), т. е. образованием в растворе более или менее устойчивых

соединений растворенных частиц (молекул, ионов) с молекулами растворителя, часто переменного состава. Удобнее, однако, ввести следующее условное разграничение. В ряде случаев растворения, которые мы будем называть *физическим растворением*, процесс полностью обратим, т. е. возможна обратная кристаллизация растворившегося вещества из раствора. Когда же растворитель или содержащийся в нем активный реагент так взаимодействуют с растворяемым веществом, что процесс необратим, т. е. выделить растворившееся вещество из полученного раствора кристаллизацией невозможно, мы будем называть его *химическим растворением*.

Во всех случаях растворения жидкая фаза перемещается относительно твердой поверхности растворяемого вещества. Даже в случае отсутствия внешних причин, вызывающих движение твердой и жидкой фаз (перемешивание или другой способ организации потока растворителя или растворяемого вещества), происходит естественная конвекция жидкости вследствие того, что плотность жидкой фазы неодинакова у твердой поверхности и вдали от нее.

Независимо от характера движения жидкости, у границы раздела фаз всегда существует диффузионный слой жидкости, 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 транспортируется через диффузионный слой к поверхности твердого вещества, а в обратном направлении диффундирует продукт реакции. Поэтому скорость растворения кристаллических тел в жидкостях определяется главным образом законами диффузионной кинетики. Иногда она лимитируется скоростью гетерогенной химической реакции на поверхности контакта фаз, т. е. подчиняется законам химической кинетики.

Скорость физического растворения выражается уравнением:

$$-\frac{dM}{F d\tau} = K(x_0 - x)$$

Здесь M — масса растворяющегося вещества; F — площадь поверхности кристаллов; $-\frac{dM}{F d\tau}$ — скорость растворения, отнесенная к единице площади контакта фаз (знак минус перед этой величиной стоит потому, что M убывает при возрастании времени τ); K — коэффициент скорости растворения; x_0 — концентрация насыщенного раствора при данной температуре; x — концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе.

Движущей силой растворения является величина недонасыщенности раствора $x_0 - x$. По мере повышения концентрации растворяющегося вещества в жидкой фазе скорость растворения уменьшается по логарифмическому закону. С наибольшей скоростью процесс идет в чистом растворителе при получении слабых растворов. Однако в производственных условиях обычно стремятся получать концентрированные растворы, так как они требуют меньших объемов аппаратуры, меньшего расхода энергии на перемещение, на нагревание или охлаждение и т. п.

Повышение температуры в большинстве случаев является эффективным средством ускорения растворения. Когда процессы растворения подчиняются диффузионной кинетике, температурный коэффициент их скорости практически совпадает с температурным коэффициентом диффузии: при возрастании температуры на 10 К скорость растворения 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 возрастает растворимость x_0 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 кристаллы, тем больше их удельная площадь поверхности и тем быстрее они растворяются. Мелкие кристаллы растворяются быстрее также и потому, что в них относительная доля массы, находящаяся у вершин пространственных углов, значительно больше, чем у крупных. Поверхностная же энергия у вершин и ребер больше, чем у развитых граней, поэтому затрата энергии на их растворение меньше, а растворимость больше. 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. Когда реакция идет только на поверхности твердого тела и в раствор диффундируют образовавшиеся здесь продукты реакции, скорость растворения пропорциональна концентрации активного растворителя в массе раствора, диффундирующего к реакционной поверхности:

$$-\frac{dM}{F d\tau} = Kc$$

Когда реакция между растворяющимся веществом и раствором идет не только на межфазной поверхности, но и в растворе, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dM}{F d\tau} = K_1 + K_2c$$

Здесь 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.

Частным случаем химического растворения является кислотное разложение минералов. Здесь скорость растворения зависит от концентрации кислоты и пропорциональна активности действующего раствора, т. е. концентрации в нем ионов водорода. В тех случаях, когда в результате кислотного разложения минерала образуется соль, придающая раствору буферные свойства, скорость растворения резко замедляется. Это объясняется тем, что активность буферного раствора уменьшается в процессе растворения не столько вследствие расходования кислоты на разложение минерала, сколько из-за роста отношения концентрации образующейся соли к концентрации кислоты. Вследствие этого раствор, в котором еще имеется кислота, может оказаться непригодным для дальнейшего растворения минерала, 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 и от других физических и химических свойств системы. На их значения влияет температура. 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 диффузионное сопротивление и тем больше коэффициент скорости растворения.

Интенсивность растворения возрастает с ростом не абсолютной скорости движения фаз, а их относительной скорости, 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.

Ввиду сложности явления, зависящего от большого числа факторов, часть из которых не поддается простому учету, при теоретическом исследовании зависимости скорости растворения от гидродинамической обстановки задачи неизбежно упрощаются. Так, 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 различны, число частиц также изменяется по мере 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 создания поля колебаний внутри обрабатываемой двухфазной системы. Использование низкочастотных пульсаций (20—500 Гц) и высокочастотных (ультразвуковых) источников колебаний (20—50 кГц)

позволяет существенно ускорить растворение твердых фаз, иногда в 5—10 раз.

Когда химическое растворение сопровождается образованием газовой фазы, отрывающиеся от твердой поверхности пузырьки газа способствуют конвекции в диффузионном слое и контакту активного реагента раствора с «оголенными» участками поверхности, не покрытыми инертными молекулами раствора. Это ускоряет растворение. Однако при интенсивном газовыделении значительная часть твердой поверхности экранируется газом, что уменьшает площадь контакта жидкости с твердой фазой и затрудняет доступ к ней активного растворителя. Это приводит к уменьшению скорости растворения. Поэтому с ростом концентрации (активности) растворителя скорость растворения и газовыделения сначала резко возрастает, достигает максимума, затем уменьшается.

Во многих случаях химическое растворение твердой фазы сопровождается образованием новой твердой фазы. Она появляется в результате кристаллизации (осаждения) из раствора при его пересыщении продуктами растворения или веществами, возникающими при их взаимодействии с компонентами растворителя. Кристаллизация новой фазы может идти в массе раствора или на поверхности зерен растворяющейся фазы. В последнем случае на зернах появляется корка продукта реакции, затрудняющая доступ активного растворителя к реакционной поверхности. Корка может появляться и в результате осаждения на поверхности растворяющихся зерен кристаллов или коллоидных частиц, образовавшихся в массе раствора. Это происходит под действием сил адгезии и зависит от знаков и величин электрических зарядов твердых поверхностей, т. е. от их электрокинетических потенциалов.

Толщина покрывающей корки постепенно увеличивается, диффузия через нее растворителя к непрореагировавшей части зерна все более затрудняется, а при образовании плотной непроницаемой корки 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. В частности, это обеспечивается условиями, при которых новая твердая фаза образуется в виде достаточно крупных кристаллов.

Выщелачиванием называют экстракцию 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.

Растворимая фаза полностью или частично заполняет поры нерастворимой (инертной) массы системы. Для ее извлечения необходима диффузия растворителя внутрь зерен сквозь лабиринт пор к поверхности растворимых частиц и обратная диффузия растворенного вещества через заполняющий поры раствор. Пористая инертная

масса создает дополнительное и весьма существенное диффузионное сопротивление, непрерывно возрастающее по мере углубления фронта выщелачивания внутрь зерна. 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 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. Структура твердого материала влияет и на возможную степень извлечения растворимого вещества. Часть его, заключенная в закрытых порах, в которые растворитель проникнуть не может, вообще не извлекается и для увеличения предельной степени выщелачивания необходимо дополнительное измельчение материала.

Растворимый компонент часто играет роль цементирующей фазы. По мере его выщелачивания пористые зерна разрушаются и превращаются в *шлам* — мелкодисперсный нерастворимый остаток. 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, смачивающей шлам. При прямоточном выщелачивании и при периодическом процессе производят дополнительную промывку шлама.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В технологии удобрений важное место занимает кристаллизация веществ, находящихся в водных растворах. Кристаллизация служит средством выделения из растворов целевых продуктов или загрязняющих примесей, т. е. является методом разделения и очистки веществ. Выделение кристаллов происходит только из *пересыщенных* растворов. Насыщенные растворы находятся в 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 пересыщение растворов. Вещества, растворимость которых существенно возрастает с повышением температуры, кристаллизуют при охлаждении их насыщенных растворов — это *политермическая* или *изогидрическая* кристаллизация, идущая при неизменном *содержании* воды в системе. При этом пересыщение зависит от *переохлаждения* раствора, т. е. от разности температур

насыщенного и пересыщенного растворов. Если с ростом температуры растворимость уменьшается, кристаллизация будет идти при нагревании системы.

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

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: 1) кристаллизация хлорида натрия из концентрированного рассола при добавлении к нему хлорида магния; 2) кристаллизация сульфата натрия при добавлении к его раствору спирта или аммиака. Соли, образующие кристаллогидраты, связывают больше воды и поэтому высаливают сильнее, чем безводные. Некоторые 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 — и в этих случаях новая твердая фаза появляется при пересыщении ею раствора.

При кристаллизации происходит переход вещества из пересыщенного раствора в твердую фазу, обладающую меньшей энергией. Избыток энергии превращается в теплоту, уменьшающую переохлаждение (пересыщение), что замедляет кристаллизацию. Образование кристалла состоит из двух последовательных стадий: 1) возникновения в пересыщенном растворе центра кристаллизации — зародыша будущего кристалла и 2) роста кристалла на базе этого зародыша.

Пересыщенные растворы могут находиться в метастабильном состоянии, т. е. быть достаточно устойчивыми. Кристаллизация из них начинается лишь после *индукционного (латентного)* периода продолжительностью иногда до десятков и сотен часов. 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, и при некоторой его степени метастабильный раствор превращается в лабильный, неустойчивый, из которого идет самопроизвольная кристаллизация. Концентрационная граница между метастабильным и лабильным состоянием раствора (предельное пересыщение) не является определенной, она зависит от температуры, состава раствора и др.

В результате флуктуаций, вызванных тепловым движением ионов и молекул, в пересыщенном растворе возникают и вновь распадаются субмикроскопические образования из частиц растворенного вещества. Такие субмикроскопические кристаллы находятся в кинети-

ческом равновесии с жидкой фазой, и среднестатистическое их количество, а также размеры увеличиваются с возрастанием пересыщения. При этом субмикрорекристаллы, имеющие размеры, превышающие некоторое критическое значение, становятся устойчивыми и начинают выполнять роль зародышей будущих кристаллов. Скорость возникновения устойчивых зародышей J , т. е. их число, образующееся в единицу времени в единице объема раствора:

$$J = K \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \text{ или } J = K \exp\left[-\frac{B}{\ln^2(x'/x_0)}\right]$$

Здесь 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 недостаточна для формирования в нем устойчивых зародышей, и в этом случае зародыши могут возникать на уже существующих поверхностях — на имеющихся в растворе пылинках, на стенках кристаллизатора и др. Вероятность, а следовательно, и скорость образования зародышей возрастают с повышением температуры, при механических и других возмущениях внутри раствора (при перемешивании и наложении ультразвукового, электрического, магнитного полей).

Начальную стадию кристаллизации 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. 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 и большее давление пара; затем происходит перекристаллизация с образованием стабильной фазы.

Рост кристалла происходит в результате диффузии образующих кристаллическую решетку 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.

В результате грань перемещается в направлении, перпендикулярном ее плоскости. Скорость этого перемещения называют *нормальной скоростью роста* грани (кристалла) J_1 . Она возрастает с пересыщением раствора:

$$J_1 = \frac{dl}{d\tau} = K_1 \exp \left[- \frac{B_1}{\ln(x'/x_0)} \right]$$

Здесь 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. Особенно сильно влияют на габитус и размеры кристаллов примеси, адсорбирующиеся на активных участках растущих кристаллов.

Температурные градиенты у поверхности кристалла вследствие неізотермичности 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. 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, осо-

бенно 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. Как можно видеть из сопоставления приведенных выше уравнений, с увеличением пересыщения образование зародышей ускоряется быстрее, чем рост кристаллов. Это приводит к уменьшению размеров кристаллов. Для получения крупнокристаллического продукта необходимо поддерживать небольшое пересыщения. Например, при политермической кристаллизации следует охлаждать раствор медленно, а при изотермической — медленно выпаривать воду.

Особенно мелкие кристаллы получают при химическом осаждении веществ, когда достигаются очень большие пересыщения. Если осаждение осуществляют непрерывным способом, дозируя реагенты в хорошо перемешиваемую суспензию, создаются оптимальные соотношения между реагентами, требуемые для получения осадка нужного качества. При приливании одного реагирующего раствора к другому или при одновременном их сливании состав и свойства системы изменяются во времени, и это приводит к образованию осадков, состоящих из неоднородных зерен, и к чрезмерной их дисперсности.

На размеры и габитус кристаллов сильно влияют температура, находящиеся в растворе примеси и условия перемешивания системы. Интенсивное перемешивание способствует образованию кристаллов более правильной формы, но уменьшает их размеры, так как в большей мере ускоряет образование зародышей, чем рост кристаллов. Появлению мелких кристаллов при перемешивании способствует также их 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 и удаление мелочи в процессе кристаллизации приводит к росту остающихся более крупных кристаллов.

Перекристаллизация соли, особенно повторенная несколько раз, часто служит эффективным способом ее очистки. От загрязнений, содержащихся в межкристалльном маточном растворе, можно освободиться промывкой кристаллов. От примесей же, появившихся вследствие соосаждения их вместе с основным веществом в процессе кристаллизации, 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 осадком после его образования; 3) вследствие внутренней адсорбции (окклюзии), когда примеси не участвуют в построении решетки, а внедряются в нее, адсорбируясь на гранях в процессе их роста, и создают в кристалле 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 очищают от примесей, осаждая их 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. Приблизительные средние значения рН, при которых из разбавленных растворов осаждаются гидроксиды ряда металлов:

Fe (III)	Al	Zn	Cu (II)	Fe (II)	Pb	Ce (II)	Mn (II)	Mg
2	4,1	5,2	5,3	5,5	6,0	7,4	8,5—8,8	10,5

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; изменение состава осадка в результате гидролиза, обмена ионами и других химических реакций.

РАЗДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ

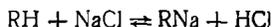
Необходимость разделения солей, находящихся в твердых смесях и в растворах, особенно часто возникает в солевой технологии, и в частности в технологии минеральных удобрений. Разделение веществ достигается разнообразными приемами: выщелачиванием, изотермической и политермической кристаллизацией, осаждением реагентами, а также использованием ионитов, экстракцией неводными растворителями, флотацией, гравитационной сепарацией и др.

Процессы выщелачивания, кристаллизации, осаждения реагентами рассмотрены выше. Далее дается краткая характеристика других способов разделения веществ.

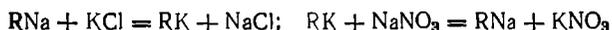
ГЕТЕРОГЕННЫЙ ИОННЫЙ ОБМЕН

Специальные ионообменные смолы, называемые *ионитами*, 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

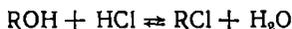


и далее позволяющих вести взаимный обмен катионами; например для осуществления реакции $KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$:



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 слабыми кислотами или щелочами по реакциям типа:



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 и 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. Поглотительную способность выражают обычно в миллимолях иона на 1 г ионита. Некоторые иониты обладают избирательной способностью, что позволяет осуществлять разделение ионов.

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 Н-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 динамических условиях — при пропускании раствора через колонну со слоем зерненого 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 наступает проскок поглощаемых из раствора ионов, так что 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. Фильтрованием через слой ионита достигается очистка раствора ценного компонента от примесей, а также концентрирование его из слабого раствора. Применение ионитов позволяет упростить получение солей, исключив громоздкую многократную кристаллизацию. Например, при получении KNO_3 обменным разложением KCl и $NaNO_3$ осуществляется лишь частичная

конверсия этих солей по реакции: $KCl + NaNO_3 \rightleftharpoons NaCl + KNO_3$; причем выход KNO_3 определяется условиями равновесия этой реакции и для выделения KNO_3 в чистом виде требуется прибегать к сложной многоступенчатой политермической кристаллизации. При использовании же ионита процесс гораздо проще и полнее осуществляется, например, по схеме, рассмотренной выше.

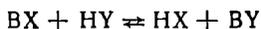
Катиониты могут быть использованы для очистки экстракционной фосфорной кислоты от ионов кальция, магния и других, а также для получения из фосфорной кислоты фосфатов без затраты оснований или щелочей для нейтрализации. Например, $H_3PO_4 + 3RK = K_3PO_4 + 3RH$. Обратный перевод RH в солевую форму можно осуществлять с помощью дешевых солей (KCl). Таким способом можно получить не только трехзамещенные фосфаты, но также двух- и однозамещенные, если использовать катионит в соответствующей водородно-солевой форме (т. е. содержащий ионы и водорода и металла), например: $H_3PO_4 + R_3K_2H = K_2HPO_4 + 3RH$.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Одним из эффективных методов разделения веществ является экстракция компонентов из водных солевых систем органическими растворителями. Этот метод позволяет, например, извлекать рассеянные и редкие элементы из растворов, полученных в результате азотно-кислотного 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 (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 и возвращается в процесс.

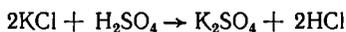
С помощью полярных органических жидкостей — спиртов, кетонов, эфиров — можно смещать равновесие реакций обменного разложения, например между солями и кислотами. В водном растворе устанавливается равновесие



где V и H — катионы (H — водород), X и Y — анионы.

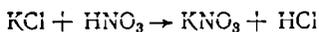
В концентрированных системах избытки солей VX и YH могут находиться в твердых фазах. Подобного рода реакции лежат в основе многих методов получения минеральных удобрений и других солей (кислотная переработка природных минералов). При добавке к системе органического растворителя образуются две жидкие 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 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:



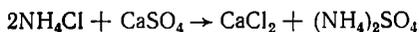
Если в оборотный насыщенный раствор K_2SO_4 вводить твердый KCl и H_2SO_4 и обрабатывать эту систему амиловым спиртом, то последний будет практически полностью извлекать HCl , а из водной фазы будет кристаллизоваться эквивалентное количество K_2SO_4 . Следовательно, можно конвертировать твердый KCl в твердый K_2SO_4 , не прибегая к выпариванию растворов. Отделенный растворитель регенерируется противоточной промывкой водой, причем 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 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), 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 сульфата кальция. В спиртовой среде последовательно идут реакции:

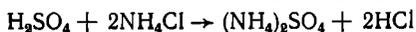
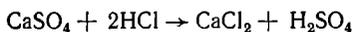


Рис. 2. Схема обезвоживания и кристаллизации сульфата аммония с помощью органического растворителя.

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

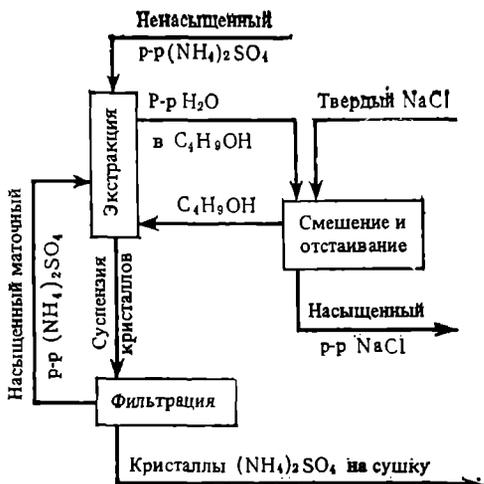
Органические растворители можно применять для обезвоживания растворов с целью кристаллизации из них солей. Растворители, полностью смешивающиеся с водой (например, метиловый, этиловый и другие спирты), при добавлении к водному раствору соли уменьшают ее растворимость, и соль

выделяется в твердую фазу (высаливание). Из оставшегося раствора растворитель может быть регенерирован 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. Чем больше давление водяного пара над солевым раствором, тем больше экстрагирует из него воды данный растворитель. Поэтому регенерировать растворитель можно, вторично экстрагируя из него воду другим водным солевым раствором, имеющим давление водяного пара более низкое, чем обезвоживаемый, или обрабатывая его твердой солью, которая превращается в водный раствор, отслаивающийся от органической жидкости. Примером может служить (рис. 2) обработка в противоточном экстракторе 30 % раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ втор-бутиловым спиртом $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Снизу из экстрактора выводится суспензия кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в насыщенном водном растворе. Бутиловый спирт из верхней части экстрактора поступает для обезвоживания на обработку твердой поваренной солью, отделяется от образовавшегося насыщенного раствора NaCl и возвращается в экстрактор. Необходимость противоточного экстрагирования в рассмотренной схеме вызвана тем, что на обработку поступает ненасыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При обезвоживании органическим растворителем насыщенного раствора соли достаточно их одноступенчатого смешения и расслаивания.

Такие методы обезвоживания и кристаллизации солей могут конкурировать с выпариванием и другими методами в следующих случаях:

1) при наличии твердых солей или их насыщенных растворов, являющихся отходами производства; например, отход NaCl в производстве KCl из сильвинита (см. гл. 5) может быть использован для выделения твердого KCl из его насыщенного раствора;



2) при переработке веществ, разлагающихся при температуре выпаривания их растворов, — в этом случае с помощью органического растворителя воду передают другому солевому раствору, не разлагающемуся при выпаривании;

3) при переработке растворов, которые при нагревании сильно разрушают аппаратуру и т. п.

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.

Флотация

Флотационное разделение природных минералов и искусственных солей весьма распространено. Оно основано на различии поверхностных свойств веществ, особенно смачиваемости.

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; выделенный из нее материал называют *флотационными хвостами*. Для флотации растворимых солей готовят их суспензию в насыщенном растворе этих же солей.

Флотацию осуществляют с помощью *флотационных реагентов* — различных органических и неорганических веществ, добавляемых в небольших количествах во флотационную суспензию. Для создания мелкодисперсной и устойчивой флотационной пены применяют *пенообразователи*. Для увеличения прилипаемости частиц минерала к пузырькам пены, т. е. для усиления гидрофобности частиц, добавляют *собиратели (коллекторы)* — растворимые в воде поверхностно-активные вещества, образующие на частицах адсорбционный слой. При этом полярные группы молекул коллектора ориентированы к поверхности частицы, а неполярные — к окружающей среде, вследствие чего смачиваемость частиц водой ухудшается, уменьшается устойчивость гидратной оболочки и частица с большей легкостью прилипает к поверхности воздушного пузырька. 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 ухудшить флотируемость других, что облегчает разделение. С этой же целью применяют *регуляторы среды*, влияющие на состав и свойства жидкой фазы суспензии. С помощью нескольких последовательно используемых реагентов осуществляют *селективную флотацию*, т. е. последовательное выделение из смеси нескольких минералов

Рис. 3. Схема гидроциклона.

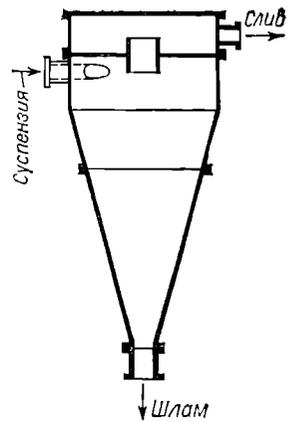
концентратов каждого из них. Значительно реже, чем пенную флотацию, используют *пленочную флотацию*. При пленочной флотации тонкоизмельченный материал поступает на поверхность воды — гидрофильные частицы тонут, а гидрофобные остаются на поверхности.

ГИДРОСЕПАРАЦИЯ

Разделение минералов методом гидросепарации основано на различии их плотностей. Частицы неодинаковой плотности с разной скоростью оседают под действием силы тяжести при отстаивании суспензий и с разной скоростью движутся под действием других сил, например центробежной. При обогащении 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 отсадочных машин — в пульсирующей струе воды (с частотой 300—3000 пульсаций в 1 мин) и другими способами; в технологии минеральных солей и удобрений чаще используют разделение в гидроциклонах и с помощью тяжелых суспензий.

В гидроциклоне разделение происходит под действием центробежной силы. Он аналогичен по своему устройству и принципу действия циклону, применяемому для очистки газа от пыли. Гидроциклон представляет собой (рис. 3) сочетание короткого цилиндра и усеченного конуса. Разделяемую суспензию вводят тангенциально в цилиндрическую часть корпуса. Легкие и мелкие частицы вместе со значительной массой жидкости отводят сверху, а более крупные или более тяжелые частицы — снизу из конуса в виде сгущенной суспензии. Плотность среды (жидкости) может быть и больше и немного меньше плотности легких частиц.

Гравитационная сепарация минералов с помощью тяжелых жидкостей, чаще всего *тяжелых суспензий*, т. е. суспензий с большой плотностью, заключается в следующем. 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) *суспензод* — 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. Статический сепаратор с тяжелой суспензией представляет собой ванну с конусообразными выводами в днище. Здесь происходит разделение смеси минералов на два потока — кон-



центрат и хвосты, которые затем освобождаются на грохотах или в других аппаратах от тяжелой суспензии, возвращаемой в сепаратор. Гравитационное обогащение в статических сепараторах эффективно лишь при значительной разнице в плотностях разделяемых минералов. С большей эффективностью разделение в тяжелых суспензиях осуществляется в гидроциклонах. В этом случае можно направлять на разделение более тонкоизмельченный материал с более полным раскрытием зерен исходной смеси минералов, что дает больший эффект разделения.

Иногда гравитационное обогащение совмещают с флотацией. Это так называемое **флотогравитационное обогащение**. Оно основано на комбинировании 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. Обогащенные таким образом фракции могут подвергнуться подобной обработке последовательно несколько раз для повышения степени разделения.

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ И СЛЕЖИВАНИЕ УДОБРИТЕЛЬНЫХ СОЛЕЙ

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 процентах (по массе) 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 или, что то же, относительная влажность воздуха, при которой вещество не поглощает и не теряет воду, называется *гигроскопической точкой* вещества. Чем выше гигроскопическая точка,

Рис. 4. Изотерма сорбции влаги.

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, от 50 до 60 % — к сильно гигроскопичным, от 60 до 70 % — к гигроскопичным, от 70 до 80 % — к слабо гигроскопичным, от 80 до 85 % — к почти не гигроскопичным и выше 85 % — практически не гигроскопичным.

Более полное представление о гигроскопичности водорастворимого вещества дает изотерма сорбции им влаги из воздуха (рис. 4). Участок кривой *I* соответствует адсорбции влаги из воздуха с относительной влажностью меньшей гигроскопической точки насыщенного 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 τ контакта и скорости поглощения влаги, т. е. от кинетических характеристик. Такие характеристики могут быть получены с помощью кинетического уравнения:

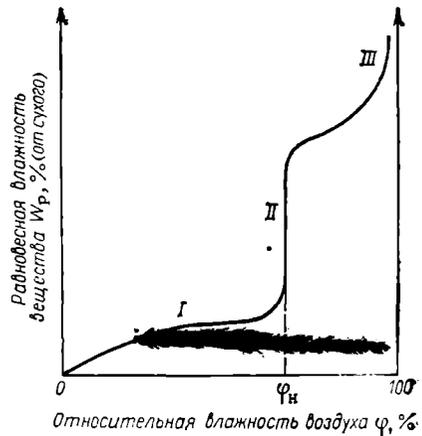
$$\left(\frac{\partial W}{\partial \tau}\right)_{t, \varphi} = K(W_p - W)$$

Здесь 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 $W = 0$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \tau}\right)_{t, \varphi} = KW_p = \gamma$$

называют *коэффициентом гигроскопичности* γ . Пользуются следующей шкалой гигроскопичности веществ по коэффициенту γ , измененному в стандартных условиях:



Меньше 1	Практически негигроскопично
1—3	Мало гигроскопично
3—5	Гигроскопично
5—10	Сильно гигроскопично
Больше 10	Чрезвычайно гигроскопично

Значение γ для одного и того же вещества может быть различным в зависимости от его гранулометрического состава и способа изготовления, влияющего на структуру, размер активной поверхности и др.

Важным свойством кристаллических и зернистых минеральных удобрений является *сыпучесть*, т. е. 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. При значительной влажности между частицами возникают стягивающие их мениски и слои жидкости. Сила сцепления F_n частиц с радиусом r под действием капиллярных сил в общем виде может быть представлена уравнением:

$$F_n = 2\pi r \sigma \cos \theta$$

Здесь σ — поверхностное натяжение жидкости; θ — краевой угол смачивания ю твердого тела.

Основной причиной потери сыпучести водорастворимыми минеральными удобрениями является их *слеживание*, т. е. превращение в уплотненные слежалые массы. Слеживание вызывается образованием в точках касания частиц *фазовых контактов* — твердых солевых мостиков. Они появляются в результате самодиффузии ионов и перекристаллизации вещества. Повышенная влажность соли — один из главных факторов, вызывающих ее слеживание. При подсыхании и охлаждении влажной соли происходит кристаллизация из пересыщенного раствора с образованием многочисленных фазовых контактов. Чем больше растворимость соли в воде и температурный коэффициент растворимости, тем больше выделяется новых кристаллов, связывающих зерна удобрения, и тем больше оно слеживается. Поэтому при охлаждении удобрения с повышенной гигроскопичностью слеживаются сильнее. Однако прямой зависимости между гигроскопичностью и слеживанием при подсыхании не существует. Очень гигроскопичные вещества только притягивают влагу из воздуха (вплоть до полного растворения) и никогда не подсыхают, а наибольшей слеживаемости подвергнуты соли со средней гигроскопичностью. При колебаниях влажности воздуха они то увлажняются, то подсыхают, что и приводит к сильной слежалости.

Число точек касания частиц в массе материала тем больше, чем они мельче, и это приводит к более интенсивному слеживанию. Частицы сферической формы (гранулы) имеют наименьшее число точек касания и слеживаются меньше. С течением времени слежалость продукта увеличивается.

Слеживание может быть вызвано перекристаллизацией вещества при хранении, переходом его из одной кристаллической модификации в другую. Это возможно, если температура полиморфного превращения (точка перехода) лежит в пределах колебания температуры окружающей среды. Слеживание может происходить и при химической гидратации соли влагой воздуха, даже если она практически негигроскопична. Если, например, безводная соль хранится при температуре, при которой стабилен ее кристаллогидрат, то она будет постепенно гидратироваться влагой воздуха и сопутствующая этому перекристаллизация вызовет слеживание. Так, во влажном воздухе может происходить слеживание сухого безводного сульфата натрия, переходящего в присутствии влаги при температуре ниже $32,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в декагидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При хранении смешанных удобрений слеживание может быть вызвано химическими реакциями, сопровождающимися кристаллизацией твердых фаз. Например, в смеси нитрата и сульфата аммония может образоваться двойная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Наконец, 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 $\text{kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$]. Рассыпчатость характеризует относительное содержание комков (процент скомковавшегося материала в его общей массе).

Для устранения или уменьшения слеживаемости и сохранения сыпучести минеральных удобрений и других солей используют разные средства, перечисляемые ниже:

1. Изготовление в виде крупных кристаллов. Мелкокристаллические продукты должны быть по возможности монодисперсными.

2. Выпуск гранулированных продуктов с высокой статической прочностью гранул.

3. Хорошее высушивание и охлаждение до температуры близкой к температуре окружающей среды перед подачей на склад.

4. Хранение в закрытом складе с постоянными влажностью и температурой воздуха.

5. Хранение в герметичной водонепроницаемой таре (полиэтиленовые и другие мешки и проч.). При хранении насыпью кучи должны быть невысокими и продукт следует периодически перемешивать (пересыпать).

6. Применение *модифицирующих* или *кондиционирующих* добавок. Модифицирующие добавки могут вноситься в процессе производства удобрения в растворы или плавы, из которых получается

продукт. Они ингибируют кристаллизацию или растворение при хранении продукта, изменяют его гигроскопичность или форму образующихся кристаллов, затрудняют полиморфные превращения. В качестве поверхностных модифицирующих или кондиционирующих добавок, наносимых опудриванием или опрыскиванием готовых кристаллических или гранулированных продуктов, применяют нерастворимые в воде гидрофильные минеральные порошки, поглощающие находящуюся на поверхности зерен влагу и тем препятствующие возникновению фазовых контактов. Лучшими из них являются природные или искусственные силикаты и алюмосиликаты — диатомит, бентонит, каолин, нефелин, глина и др. Карбонатами припудривают гранулированные минеральные удобрения для нейтрализации избыточной кислотности в поверхностном слое, что также снижает гигроскопичность и слеживаемость.

7. Покрытие частиц минеральных удобрений защитными гидрофобными пленками — жидкими парафинами, маслами, нефтью и др., — предохраняющими гранулы от увлажнения или высыхания и препятствующими контакту кристаллов и их сцеплению.

8. Нанесение на гранулы или кристаллы поверхностно-активных веществ (ПАВ), препятствующих их срачиванию. Из катионоактивных ПАВ широко применяют алифатические амины $R-NH_2$, где R — гидрофобные углеводородные радикалы с числом атомов углерода $C_{12}-C_{20}$. 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.

ГРАНУЛИРОВАНИЕ

Гранулированием называют превращение материала в *гранулы*, т. е. в более или менее однородные по размеру зерна — *гранулы*. Водорастворимые минеральные удобрения в гранулированном виде обладают лучшими физическими свойствами — они 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 лучше используются растениями в виде порошков, а не гранул. В производстве смешанных удобрений предпочитают гранулировать их смеси, так как смешивание гранулированных удобрений в силу различия физических свойств приводит к их последующей сегрегации.

Гранулы могут иметь форму комочков или сферическую. Последняя предпочтительнее — сферические зерна прочнее и меньше истираются при пересыпании. Динамическую прочность и истираемость гранул определяют степенью их разрушения (в процентах) при воздействии ударных нагрузок и сил трения во вращающемся бара-

бане с металлическими шариками в стандартных условиях (ГОСТ 21560.0—76—21560.5—76).

Важнейшей характеристикой качества гранул является их статическая прочность, определяемая усилием (МПа), вызывающим разрушение при одноосном сжатии между двумя параллельными площадками и отнесенным к площади поперечного сечения гранулы.

Грануляты получают из мелкокристаллических порошков, из растворов и суспензий и из жидких пластов. Процесс гранулирования порошков обычно состоит из формирования гранул путем структурирования увлажненного материала и их высушивания для придания прочности. Иногда 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 обкатывании могут приобрести сферическую форму

В тонкопылевидном материале (с частицами мельче 1 мкм) заметно проявляются вандерваальсовы силы сцепления частиц, под действием которых они агломерируются. Этому способствует и электростатический заряд частиц, приобретаемый при измельчении или перемешивании. В процессах структурирования гранул минеральных удобрений молекулярные силы и электростатический заряд действуют лишь как дополнительные факторы, так как размеры исходных частиц значительно превышают 1 мкм. Основной же причиной и средством агломерирования порошков и сохранения гранулами прочности является образование между частицами жидких или твердых перемычек — мостиков.

Присутствие в порошкообразном материале некоторого количества жидкой фазы — гигроскопической влаги, межкристалльного 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 отдельные мостики-перемычки между твердыми частицами в местах их контакта, при большем ее количестве она может полностью заполнить поры. В обоих случаях действуют капиллярные силы сцепления, обеспечивающие структурирование гранул. При еще большей 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.

Прочность образовавшейся гранулы обеспечивается силами адгезии (сцеплением жидкости с твердой поверхностью) и когезии (взаимным притяжением молекул жидкости). Жидкость может иметь значительную подвижность, но эти силы препятствуют разрушению гранулы — жидкие мостики лишь перемещаются при деформации гранул, но не разрываются. Влияние этих сил особенно возрастает, если жидкость имеет большую вязкость.

Наибольшую прочность гранулам придают твердые перемины 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 вследствие спекания, полиморфных превращений и высыхания клеящих добавок.

Чем мельче частицы гранулируемого порошка, тем прочнее гранулы. Для любых средств сцепления частиц прочность гранул обратно пропорциональна квадрату их линейного размера. Она может быть выражена уравнением:

$$P = k \frac{1-a}{\pi d^2}$$

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

Часто гранулирование порошковидного удобрения совмещают с обработкой его водным, жидким или газообразным аммиаком, концентрированными растворами солей или их плавами, серной или фосфорной кислотами и др. При этом возникают экзотермические реакции, теплоты которых иногда достаточно для удаления из образующихся гранул избыточной влаги.

Концентрированные растворы и суспензии, получаемые в процессах производства сложных удобрений, гранулируют, смешивая их с ретуром, т. е. с возвращаемой в процесс частью готового продукта, для превращения их из текучих в полусухие массы, которые при движении через гранулятор превращаются в гранулы. После окончательного высушивания гранулы отсеивают, и фракции, не отвечающие по размерам зерен техническим условиям на продукт (с более мелкими и более крупными зёрнами), используют в качестве ретура, причем крупную фракцию предварительно измельчают. Подобным же образом можно гранулировать и жидкие плавы, смазывая ими ретулируемый гранулят.

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 структурированием применяют тарельчатые (дисковые), шнековые и барабанные грануляторы с последующим высушиванием гранул в барабанных сушилках, а при использовании плавов — с отверждением в барабанных холодильниках или в аппаратах КС (с «кипящим» слоем гранул). Барабанные грануляторы различаются устройством размещенных внутри деталей, обеспечивающих равномерное распределение вводимых компонентов и их перемешивание, передвижение массы, устранение налипших на стенки агломератов и т. п. Наиболее современным из аппаратов

этого типа является аппарат БГС (барабанная грануляционная сушилка), в котором производится и структурирование гранул и их высушивание. В них пульпа распыляется на взвешенную в потоке топочных газов массу гранул, покрывает их и высушивается. Аппарат БГС работает с внутренним ретуром (который обеспечивается находящимся в барабане обратным шнеком), внешний же ретур составляет небольшую долю. Это сокращает расход теплоты на повторное нагревание возвращаемого в аппарат гранулята. В аппаратах 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 шнека в зону агломерирования, а крупная поступает в находящуюся в конце барабана зону охлаждения.

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 впрыскивается внутрь его и отверждается на поверхности гранул в результате высушивания или застывания.

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, применявшееся раньше только для сухих мелкокристаллических веществ, не поддающихся формированию в прочные гранулы другими способами, теперь все чаще используют и для гранулирования удобрений. Этот метод прост и экономичен. Он позволяет путем изменения давления прессования регулировать прочность получаемых гранул и изменять скорость их растворения в почве. Прессование производят сжатием материала между двумя горизонтальными вальками. Спрессованная плитка (лента) поступает в дробилку, затем размалывается до нужных размеров.

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 слое масла, воды. Так, жидкий шлак из фосфорных печей с температурой 1500 °С гранулируют, подавая его струю вместе со струей воды в грануляционный барабан с водой. Образующийся из воды пар разрывает струю шлака на капли, охлаждающиеся и затвердевающие в зерна.

Для получения из плавов гранулированных минеральных удобрений — нитрата аммония, карбамида, нитроаммофоса и других —

широко используют *приллирование* — разбрызгивание плавов в башнях с восходящим потоком воздуха. Диспергирование осуществляют с помощью центробежных, статических и вибрационных грануляторов, помещенных под потолком башни. Центробежные грануляторы выполняют в форме вращающейся конической оболочки (корзины) из перфорированной тонкой стали (диаметр отверстий 0,7—1,8 мм). Вытекающие из отверстий струи плава разбиваются на капли, которые распределяются по сечению башни и падают вниз. Применение центробежных грануляторов требует использования башен с очень большим диаметром (12—16 м). Статические грануляторы — это сопла, 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. Здесь 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.

Рабочая высота башен (высота падения капель-гранул) иногда достигает 70 м. Она должна обеспечить достаточное охлаждение и затвердевание гранул. На современных предприятиях воздух подают в башню через расположенный в нижней ее части кипящий слой гранул, в котором происходит их охлаждение. При этом температура гранул в конце их падения может быть более высокой, и высота башни уменьшается.

Вылеживание изготовленных гранулированных минеральных удобрений в кучах в течение нескольких суток значительно снижает или совсем устраняет возможные потери сыпучести при последующем хранении и транспорте. При вылеживании в куче продукт может несколько слежаться, но образовавшиеся комки легко разрушаются (рассыпаются) при пересыпании кучи; к этому времени большая часть процессов, вызывающих слеживание, успевает завершиться.

ЛИТЕРАТУРА

Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд. М.: Химия, 1973. 750 с.

Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л.: Химия, 1977. 592 с.

Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. 3-е изд. М.: Стройиздат, 1971. 488 с.

Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 268 с.

Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование. Система твердое тело—жидкость. Л.: Химия, 1974. 254 с.

Романков П. Г., Рашковская Н. Б., Фролов В. Ф. Массообменные процессы в химической технологии (системы с твердой фазой). Л.: Химия, 1975. 336 с.

Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.

Ньвлт Я. Кристаллизация из растворов: Пер. со словацк. М.: Химия, 1974. 152 с.

- Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 272 с.
- Фомин В. В. Кинетика экстракции. М.: Атомиздат, 1978. 120 с.
- Ягодин Г. А., Каган С. З., Тарасов В. В. и др. Основы жидкостной экстракции/Под ред. Ягодина Г. А. М.: Химия, 1981. 400 с.
- Галургия: Теория и практика/Под ред. Соколова И. Д. Л.: Химия, 1983. 368 с.
- Глембоцкий В. А., Классен В. И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Справочник по обогащению руд. Основные процессы/Под ред. О. С. Богданова. 2-е изд. М.: Недра, 1983. 381 с.
- Пестов Н. Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 240 с.
- Кувшинников И. М., Тихонович Э. А., Фролкина В. А. — Хим. пром., 1970, № 7, с. 27; 1971, № 8, с. 39.
- Кувшинников И. М. Пути улучшения качества минеральных удобрений: Обзорн. инф. Сер. «Минеральные удобрения и серная кислота». М.: НИИТЭХим, 1976. 36 с.
- Классен П. В., Гришаев И. Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1982. 272 с.
- Кочетков В. Н. Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1975. 224 с.

Глава 2

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ

ВВЕДЕНИЕ

Для решения многих вопросов технологии минеральных удобрений и других солей, для выбора рациональных схем и режимов производства необходимо в каждом случае знать зависимость между составом, состоянием и свойствами перерабатываемой физико-химической системы. Под *физико-химической системой* следует понимать отделенную от внешней среды совокупность веществ или тел, в которой могут происходить физико-химические взаимодействия, т. е. тепло- и массообменные процессы. При любых взаимодействиях система стремится к равновесному состоянию, при котором во всех сосуществующих ее фазах устанавливаются равные температуры и давления, а также равные химические потенциалы каждого компонента. Чем дальше состояние системы от равновесия, тем с большей скоростью идут превращения. Поэтому для решения технологических вопросов особенно важно знать условия равновесия системы.*

Системы могут быть *гомогенными*, т. е. однородными, состоящими из одной фазы, и *гетерогенными* — состоящими из двух или большего числа фаз, образующих неоднородную смесь. Гомогенная система, состав которой может изменяться в некоторых пределах (или неограниченно) без нарушения однородности, называется *раствором*. Растворы бывают жидкими, твердыми или газообразными.

Область науки, изучающая зависимость между составом, состоянием и свойствами химических систем, называется *физико-химическим анализом*. Его основателем является крупнейший русский ученый

* В этой книге рассмотрены только физико-химические системы, которые далее для краткости называются просто системами.

Н. С. Курнаков (1860—1941), обобщивший количественные методы химических исследований, развивавшиеся Ломоносовым, Лавуазье, Дальтоном, Менделеевым, Гиббсом, Вант-Гоффом, Розебомом, Ле-Шателье, Схрейнемакерсом и многими другими учеными. Зависимости между составом, состоянием и свойствами системы наиболее наглядно выражаются с помощью физико-химических диаграмм. К ним относятся диаграммы состав — свойство, иллюстрирующие зависимость свойств системы от ее состава, и диаграммы состояния, или фазовые диаграммы, характеризующие зависимость фазового состава системы от внешних условий — параметров ее состояния — температуры, давления и др.

По определению Курнакова, физико-химический анализ есть геометрический метод исследования химических превращений. В основе этого метода лежат два следующие 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 их комплексам в равновесной системе соответствует определенный геометрический образ на фазовой диаграмме.

Любые физико-химические превращения, происходящие в системе, интерпретируются изменением положения геометрических фигур или геометрическими преобразованиями пространственной диаграммы. По положению точек, линий, поверхностей фазовой диаграммы 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, и поэтому они позволяют ответить на вопрос, *что* происходит или может происходить в данной системе при изменении тех или иных параметров (температуры, давления, концентрации). Они не отражают никаких гипотез о строении вещества и поэтому не отвечают на вопрос, *почему* это происходит.

Диаграммы состояния, отражающие плавление твердых фаз или их кристаллизацию из расплавов, называют *диаграммами плавкости*. Они, в частности, характеризуют высокотемпературные процессы, идущие при обжиге шихт. Когда в системе имеется жидкая фаза при обычной, невысокой температуре, фазовую диаграмму называют *диаграммой растворимости*. В неорганической технологии особенно часто пользуются диаграммами растворимости при переработке водных растворов солей, связанной с их растворением и кристаллизацией. 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.

Между диаграммами растворимости и плавкости нет принципиальной разницы, так как и растворение и плавление являются

одним и тем же процессом — переходом вещества из твердого состояния в жидкое. Когда давление мало влияет на состояние системы или давление пара ее компонентов пренебрежимо мало, его влияние не рассматривается и для этих случаев диаграммы плавкости или растворимости называют *диаграммами состояния конденсированных систем*.

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, внесения кристаллической затравки в пересыщенный раствор).

Метастабильная фаза сама по себе устойчива, но становится неустойчивой в присутствии другой (стабильной) фазы того же вещества. Более устойчивые формы обладают меньшим давлением пара и меньшей растворимостью.

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: $S = K - \Phi + 2$.

Фазой называется *совокупность* гомогенных частей системы, одинаковых по своим свойствам, не зависящим от массы. Таким образом, кристаллический осадок соли, состоящий из большого числа однородных кристаллов, является одной фазой.

Газовые смеси (при не очень высоких давлениях) и водные растворы солей являются гомогенными независимо от числа входящих в них компонентов. Поэтому в водных солевых системах могут присутствовать лишь одна жидкая 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.

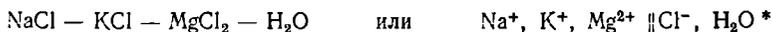
Независимыми компонентами называют независимые составные части системы, т. е. индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной системы, находящейся в равновесном состоянии. Содержание в системе каждого из таких компонентов не зависит от содержания других. По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

Примером однокомпонентной системы является вода (при невысоких температурах), двухкомпонентной (двойной) — вода и одна

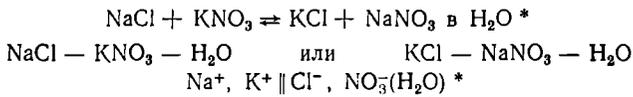
простая соль. Вода и две соли, имеющие общий ион (например, $KCl + NaCl + H_2O$), образуют трехкомпонентную (тройную) систему. Система из воды и трех солей, имеющих общий ион (например, $NaCl + KCl + MgCl_2 + H_2O$), является четырехкомпонентной. Вода и две соли, не имеющие общего иона, образуют также четырехкомпонентную (четверную) систему, называемую *взаимной системой*. Она содержит взаимную пару солей, между которыми может идти обменная реакция, в результате чего образуются еще две новые соли, например $NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons KCl + NaNO_3$. Независимыми компонентами системы здесь будут вода и любые три соли, входящие в уравнение реакции. Четвертая соль не является независимой составной частью системы, так как связана с другими уравнением реакции. Эта же система в отсутствие воды будет трехкомпонентной.

Вообще число независимых компонентов любой системы равно разности между числом составляющих ее индивидуальных веществ и числом возможных реакций между ними. Так, в водной взаимной системе солей $NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons KCl + NaNO_3$ число веществ равно пяти (четыре соли и вода) и возможна одна, изображенная этим уравнением, реакция. Поэтому система является четырехкомпонентной. Число независимых компонентов водной солевой системы, включая воду, равно числу разных ионов, входящих в систему.

Водные солевые системы обозначают разными способами, например систему из солей с общим ионом так



а взаимную систему — одним из следующих способов:



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 пределах можно изменять произвольно, не вызывая изменения числа фаз системы и их качественного состава. Поэтому их называют *степенями свободы системы*. Число степеней свободы физико-химической системы называют также ее *вариантностью*. Система, у которой число степеней свободы равно нулю, является инвариантной, система с двумя степенями свободы — дивариантной и т. п.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы представляет собой пространственную фигуру, имеющую три координатные оси концентраций одного из компонентов, температур и давлений.

* В этом обозначении H_2O можно и не указывать, если очевидно, что речь идет о водной системе.

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

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В БЕЗВОДНОЙ ФОРМЕ

На рис. 5 изображена диаграмма растворимости соли, кристаллизующейся в безводной форме. Эта диаграмма растворимости в двухкомпонентной системе соль—вода не отражает давлений водяного пара. Часто ее называют *политермической диаграммой растворимости*, так как она дает зависимость растворимости от температуры.

Любую точку, изображающую на диаграмме параметры данной системы или фазы, называют *фигуративной* или *изобразительной*. Точка *H* отвечает плавлению (кристаллизации, замерзанию) чистой воды (концентрация раствора соли 0 %); точка *D* соответствует температуре плавления (кристаллизации) чистой соли (концентрация соли в точке *S* 100 %). Прибавление соли к воде и воды к соли понижает соответствующие температуры перехода в жидкую фазу или кристаллизации: кривые равновесия растворов—лед (линия *HA*) и раствор — соль (линия *AD*) от точек *H* и *D* направляются в сторону более низких температур. Например, вымерзание льда из раствора соли, имеющего концентрацию *a*, будет происходить при температуре t_a , более низкой, чем температура вымерзания льда из чистой воды.

Линия *HA* является множеством фигуративных точек растворов, насыщенных льдом, а линия *AD* — растворов, насыщенных солью. Линию *HA* называют *кривой плавления льда*, а *AD* — *кривой растворимости соли*. Точку *A* пересечения этих линий, соответствующую насыщению раствора двумя твердыми фазами, называют *эвтектической*. Температуру *B* и состав *K*, отвечающие эвтектическому равновесию, называют *эвтектической температурой* и *эвтектическим составом*. При эвтектической температуре из раствора кристаллизуется *эвтектическая смесь* компонентов, и система полностью затвердевает; ниже этой температуры жидкая фаза в равновесной системе существовать не может.

Площадь выше *HAD* — область ненасыщенных растворов соли. Площадь *ACD* — область, в которой насыщенный раствор соли находится в равновесии с избытком соли в твердой фазе. Эту область называют *полем кристаллизации* данной соли. Площадь *ABH* — поле кристаллизации льда. Область *OBCS* соответствует смеси двух твердых фаз — соли и льда.

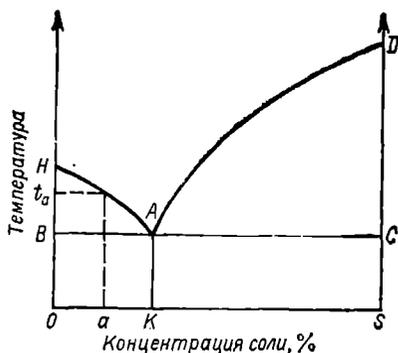


Рис. 8. Диаграмма растворимости соли, кристаллизующейся в безводной форме.

Помимо перечисленных конденсированных (жидких и твердых) фаз в системе присутствует и паровая (газовая) фаза, находящаяся в равновесии с остальными. Ее следует учитывать при определении числа степеней свободы. Так как число компонентов равно двум, то в области выше HAD , где система состоит из двух фаз (ненасыщенный раствор соли и пар), она имеет две степени свободы — система дивариантна ($C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$). В областях ACD и ABH системы, состоящие из трех фаз (пар, насыщенный раствор и по одной твердой фазе), моновариантны. Также моновариантна система и в области $OBCS$ (здесь тоже три фазы — две твердые и пар).

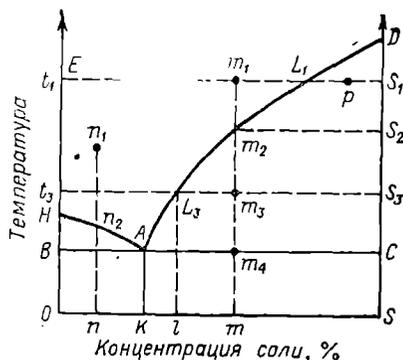
Во всех случаях, когда система моновариантна, произвольно может быть изменен лишь один параметр — или температура, или концентрация, или давление пара. Изменение в известных пределах одного из этих параметров не изменит числа фаз и их качественного состава. Произвольное изменение двух параметров вызовет изменение или качества фаз, или их числа, или того и другого.

Точка A и все другие точки на эвтектической прямой BC , соответствующей температуре кристаллизации эвтектики, инвариантны. Здесь находятся в равновесии четыре фазы — пар, раствор и две твердые (лед и соль), поэтому $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 4 = 0$. Если изменить один из параметров, например температуру, одна фаза исчезнет: при понижении температуры — жидкая, при повышении — одна из твердых.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ИСПАРЕНИЕ И ОХЛАЖДЕНИЕ РАСТВОРА

Допустим, дана система — раствор, в котором содержится m % соли и температура которого t_1 (рис. 6). Фигуративная точка системы m_1 лежит выше кривой растворимости AD , следовательно, раствор не насыщен солью. При изотермическом испарении воды из системы ее температура будет оставаться неизменной t_1 , а точка системы будет перемещаться по изотерме в сторону более высоких концентраций — от m_1 к S_1 . Когда система окажется в точке L_1 , лежащей на кривой растворимости, раствор станет насыщенным солью. При дальнейшем испарении воды соль будет выделяться в твердую фазу, которая изображается точкой S_1 (100 %-ная соль при температуре t_1). Так как по мере испарения воды температура остается неизменной, то и состав насыщенного раствора не меняется — фигуративная точка раствора L_1 будет неподвижной до полного его высыхания. Фигуративная же точка системы (раствор и кристаллическая соль), становящейся все более концентрированной, движется

Рис. 6. Ход изотермического испарения воды и охлаждения системы.



по направлению к S_1 . Когда раствор полностью высохнет, точка системы совпадет с точкой твердой фазы S_1 .

Если ту же систему m_1 подвергать охлаждению, то ее фигуративная точка будет перемещаться в сторону более низких температур, т. е. вниз, оставаясь на вертикальной линии постоянного состава системы с координатой m , так как какие бы изменения система ни претерпевала, состав ее в целом меняться не будет. При охлаждении система достигнет точки m_2 , в которой раствор станет насыщенным, — начнется кристаллизация соли S ; при этой температуре, соответствующей началу выделения твердой фазы, она изобразится точкой S_2 . По мере дальнейшего охлаждения точка системы движется вниз от m_2 , в твердую фазу переходит все большее количество соли, поэтому концентрация раствора уменьшается, однако он остается насыщенным, так как снижается и температура. Фигуративная точка насыщенного раствора движется по кривой растворимости от m_2 к A . В любой момент времени фигуративные точки всех составных частей системы находятся на одной изотерме; например, при температуре t_3 точка всей системы окажется в m_3 , точка раствора — в L_3 и точка твердой фазы — в S_3 .

Когда будет достигнута эвтектическая температура, точка системы передвинется в m_4 , точка раствора — в A , точка твердой фазы — в C . Дальнейшее отнятие теплоты от системы вызовет одновременную кристаллизацию из оставшегося раствора эвтектической смеси соли и льда при неизменной температуре B . Переходящая в твердую фазу эвтектическая смесь K будет присоединяться к ранее выпавшим кристаллам соли S , и фигуративная точка твердой фазы в процессе кристаллизации эвтектики будет перемещаться от C к m_4 . Так как состав эвтектической смеси и состав раствора в точке A одинаковы, то вымерзание эвтектики не вызывает изменения состава раствора; точка раствора A остается неподвижной до полного его исчезновения. Фигуративная точка всей системы также остается неподвижной в m_4 . После исчезновения жидкой фазы температура системы, состоящей из двух твердых фаз (не считая пара), будет вновь понижаться, и точка системы будет передвигаться от m_4 к m .

При охлаждении раствора, содержащего n % соли, по достижении температуры, соответствующей точке n_2 пересечения линии n_1n с кривой $АН$, в твердую фазу будет выделяться лед.

ПРАВИЛО СОЕДИНИТЕЛЬНОЙ ПРЯМОЙ И ПРАВИЛО РЫЧАГА

Рассмотренная диаграмма обладает двумя важными свойствами, которые позволяют производить количественные расчеты процессов растворения и кристаллизации. Первое свойство выражается правилом соединительной прямой: *фигуративная точка системы и фигуративные точки двух образующих ее составных частей (комплексов) лежат на одной прямой*. Например, точка системы p (см. рис. 6) и точки составляющих ее насыщенного раствора L_1 и твердой соли S_1 лежат на прямой L_1S_1 . Ту же систему p можно рассматривать состоящей из соли S_1 и воды E ; точки p , S_1 и E лежат на прямой ES_1 .

Второе свойство диаграммы определяется правилом рычага (называемым также правилом отрезков) или правилом центра тяжести: *количества двух составных частей, образующих систему, обратно пропорциональны длинам отрезков, заключенных между фигуративными точками этих составных частей и фигуративной точкой системы*. Например, когда в результате изотермического испарения из системы m_1 удалится часть воды и фигуративная точка оставшейся части системы переместится в p , отношение количества оставшейся части системы p к количеству испаренной воды E будет равно Em_1/m_1p ; в оставшейся системе p отношение количества твердой фазы S_1 к количеству раствора L_1 равно L_1p/pS_1 .

Правило рычага легко выводится из уравнения материального баланса системы. Обозначив, например, для системы m_3 : Q_T — масса твердой фазы; $Q_{ж}$ — масса насыщенного раствора; m — содержание соли в системе, % (абсцисса точки m_3); l — содержание соли в насыщенном растворе, % (абсцисса точки L_3), можем составить следующее уравнение материального баланса:

$$m(Q_{ж} + Q_T)/100 = lQ_{ж}/100 + Q_T$$

Обе части этого уравнения выражают общее количество соли, содержащейся в системе. Из уравнения следует:

$$Q_{ж}/Q_T = (100 - m)/(m - l)$$

Но так как $(100 - m)$ есть длина отрезка m_3S_3 , а $(m - l)$ — длина отрезка m_3L_3 , то отношение количеств жидкой и твердой фаз в системе равно отношению отрезков m_3S_3/m_3L_3 , т. е. количества этих фаз обратно пропорциональны длине отрезков, прилегающих к их фигуративным точкам.

Правило соединительной прямой справедливо для изотермических сечений любых диаграмм, построенных в прямолинейной системе координат, а правило рычага или центра тяжести справедливо, если сумма концентраций всех компонентов системы равна постоянной величине. В этом случае систему координат называют *барицентрической*. * Если же концентрации некоторых компонентов

* Барицентрические координаты (от греч. «бари» и лат. «центр» — центр тяжести) — две величины, определяющие положение точки на отрезке прямой линии (или три величины, определяющие положение точки на плоскости, или четыре —

выражены их отношениями к выбранному постоянному количеству другого или других компонентов, то диаграммы обладают лишь частичной барицентричностью (правило рычага или центра тяжести в этом случае справедливо не для всех компонентов) или совсем ею не обладают.

КРИВЫЕ РАСТВОРИМОСТИ С ЯВНЫМИ (ОТКРЫТЫМИ) МАКСИМУМАМИ

Когда соль образует с водой кристаллогидраты, на кривой растворимости появляются характерные изломы. Кристаллогидрат является индивидуальным химическим соединением, обладающим вполне определенными свойствами. Поэтому, если в системе соль — вода может существовать кристаллогидрат, устойчивый при любой температуре вплоть до температуры его плавления, мы можем рассматривать диаграмму этой системы как бы состоящей из двух диаграмм для систем: вода — кристаллогидрат и кристаллогидрат — безводная соль.

Если нанести на диаграмму, подобную изображенной на рис. 5, точку G состава кристаллогидрата при температуре его плавления (рис. 7) и опустить из этой точки перпендикуляр на ось абсцисс, то этот перпендикуляр GF разделит диаграмму на две части, аналогичные диаграмме на рис. 5. Линия HA по-прежнему является линией насыщения льдом, AGE — кривая растворимости кристаллогидрата состава F , и поэтому области AGR и GQE есть поля кристаллизации кристаллогидрата. В точке A кристаллизуется эвтектическая смесь льда и кристаллогидрата, а в точке E — эвтектическая смесь кристаллогидрата F и безводной соли S . Линия ED — кривая растворимости безводной соли. В областях $BOFR$ и $QFSC$, лежащих под эвтектическими линиями BR и QC , в равновесии находятся пар и две твердые фазы — лед и кристаллогидрат ($BOFR$) или кристаллогидрат и безводная соль ($QFSC$).

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 фигуративная точка насыщенного раствора перемещается по кривой растворимости в направлении к эвтектической точке A . При охлаждении же растворов, содержание соли в которых находится в пределах от F до P , кристаллизация кристаллогидрата сопровождается увеличением концентрации раствора, и его фигуративная точка перемещается к эвтектической точке E .

Если концентрация соли в ненасыщенном растворе равна концентрации ее в твердом кристаллогидрате, то при охлаждении такого раствора до температуры насыщения (точка G) из него будет кристаллизоваться кристаллогидрат, причем концентрация раствора не будет изменяться до полного его исчезновения и затвердевания

в пространстве), если этими величинами являются массы, помещенные на концах отрезка (или в вершинах треугольника, или тетраэдра) так, чтобы определяемая точка была центром тяжести этих масс.

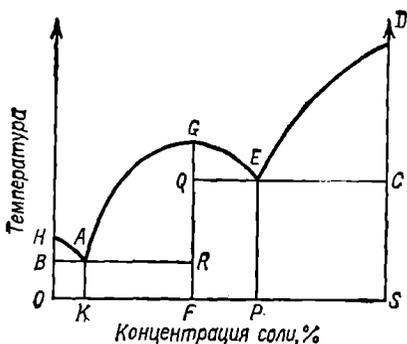


Рис. 7. Кривая растворимости с явным максимумом.

всей системы. В продолжение всего процесса кристаллизации точки системы, жидкой и твердой фаз в этом случае совпадают с точкой G и остаются неподвижными. Точка G максимума на кривой растворимости, соответствующая значениям температуры и состава, при которых жидкая фаза находится в равновесии с кри-

сталлами химического соединения того же состава, называется *дистектической точкой*.

Процессы кристаллизации или растворения (плавления), идущие в системе, состоящей из соравновесных жидкой и твердой фаз одинакового состава, т. е. *конгруэнтных фаз* (от лат. *congruens* — совпадающий), 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.

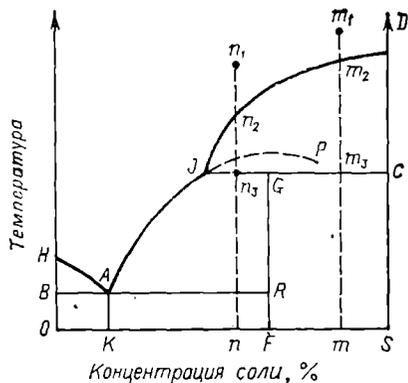
КРИВЫЕ РАСТВОРИМОСТИ СО СКРЫТЫМИ МАКСИМУМАМИ

На существование кристаллогидрата указывает не только наличие явного максимума на кривой растворимости, но и простой излом кривой (рис. 8). Такой излом наблюдается, когда кристаллогидрат нестойкий и полностью разлагается при температуре ниже соответствующей максимуму. Изломы характерны и для полиморфных превращений. Точка J является точкой перехода одной кристаллической формы в другую, в данном случае гидратной в безводную. Выше температуры, соответствующей точке перехода, кристаллогидрат существовать не может, поэтому равновесие между раствором и твердым кристаллогидратом характеризуется кривой AJ ; выше этой температуры имеем кривую JD равновесия раствора с безводной солью. Кривая JD как бы передвинута налево, в результате чего максимум на кривой AJP оказывается скрытым (и представляется лишь умозрительно). Такие кривые называют *кривыми со скрытым максимумом*.

На диаграмме рис. 8 $AJGR$ — поле кристаллизации кристаллогидрата, JDC — поле кристаллизации безводной соли. В области $BOFR$ находятся две твердые фазы — лед и кристаллогидрат, а в области $GFSC$ — кристаллогидрат и безводная соль. Точка перехода J (а также все точки на линии JC) инвариантна. Здесь в равновесии сосуществуют четыре фазы: пар, раствор состава точки J , кристаллогидрат и безводная соль.

При плавлении кристаллогидрата состава F в точке G получаемый раствор имеет состав точки перехода J , не совпадающий с составом кристаллогидрата. Такой процесс называют *инконгруэнтным*,

Рис. 8. Кривая растворимости со скрытым максимумом.



а точку J — точкой инконгруэнтного превращения. Инконгруэнтную точку J называют перитектической точкой. Образование при плавлении кристаллогидрата раствора состава J , более богатого водой, чем кристаллогидрат, может произойти только в результате одновременного обезвоживания части кристаллогидрата и перехода его в твердую безводную соль.

При охлаждении концентрированного раствора соли (точка m_1), после того как он станет насыщенным, из него будет выделяться безводная соль, а состав раствора будет изменяться от m_2 до J . Когда система достигнет точки m_3 , соответствующей температуре перехода, из раствора состава J начнется кристаллизация кристаллогидрата. Так как в нем меньше воды, чем в растворе J , то при кристаллизации кристаллогидрата раствор становился бы менее концентрированным, если бы не происходило растворение ранее выделившейся безводной соли. Вследствие такого растворения состав раствора не изменяется. Таким образом, кристаллизация кристаллогидрата сопровождается растворением ранее выделившейся безводной соли. Происходит как бы ее гидратация, переход безводной соли в кристаллогидрат. Поэтому инконгруэнтную точку J и называют точкой перехода, или точкой превращения. Так как количество воды в системе меньше, чем в кристаллогидрате (точка t расположена правее 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, фигуративная точка системы останется неподвижной в m_3 (отнятие теплоты от системы компенсируется теплотой, выделяющейся при гидратации).

- Если кристаллизацию ведут из раствора состава n , в котором воды больше, чем в кристаллогидрате, то после того как выделившаяся при охлаждении от n_2 до n_3 безводная соль полностью гидратируется, останется еще избыток раствора состава J . Дальнейшее отнятие теплоты от системы вызовет ее охлаждение и кристаллизацию новых порций кристаллогидрата, причем состав раствора будет изменяться по кривой JA от точки J до эвтектической точки A , где оставшийся раствор вымерзнет в смесь кристаллогидрата и льда.

В инконгруэнтной точке J раствор находится в равновесии с двумя твердыми фазами; 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 является одним из важных параметров, определяющих режим выпаривания растворов и сушки солей.

Каждой точке на кривой растворимости, построенной на ортобарной диаграмме в координатах температура — состав раствора, соответствует вполне определенное давление пара раствора. На рис. 9 с правой стороны изображена кривая давления пара $H_1A_1J_1KD$, соответствующая кривой растворимости $HAJD$.

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 давление пара в области неконцентрированных растворов. Начиная с точки A_1 , с ростом температуры раствора, давление пара увеличивается, несмотря на то, что одновременный рост концентрации раствора несколько тормозит увеличение давления. В точке K давление пара достигает максимума.

При дальнейшем увеличении температуры давление быстро уменьшается, так как влияние роста концентрации на уменьшение давления становится преобладающим. В точке D , отвечающей чистой соли, не содержащей воды, давление водяного пара равно нулю. Точке перехода J на кривой растворимости соответствует излом J_1 на кривой давления пара.

Изобара, соответствующая атмосферному давлению, изобразится на правой части диаграммы вертикалью RQ , которая обычно расположена левее максимума и пересекает линию давления пара дважды — в точках p' и p'' . Это показывает, что насыщенный раствор данной соли имеет две точки кипения под атмосферным давлением — t'_k и t''_k .

Одна из них — t'_k , соответствующая концентрации m , является обычно наблюдаемой температурой кипения насыщенного раствора соли. Другая — t''_k соответствует концентрации n , близкой к чистой соли; t''_k близка к температуре плавления безводной соли. Температуру t'_k кипения раствора воды в расплавленной соли не следует смешивать со значительно более высокой температурой кипения чистого вещества (соли), когда давление пара соли (а не воды) равно атмосферному.

В точках кипения t'_k и t''_k 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. Например, явление двойного кипения иногда наблюдается при выпаривании воды из концентрированных растворов солей в открытых резервуарах, обогреваемых топочными газами. Сначала раствор интенсивно кипит, затем кипение прекращается,

Рис. 9. Давление пара насыщенных растворов.

и концентрация раствора повышается вследствие медленного испарения воды, после чего жидкость вновь ненадолго закипает. Такой процесс, ведущийся с целью получить в значительной мере обезвоженное вещество, затвердевающее при охлаждении, обычно называют *плавкой*.

Давление пара твердых кристаллогидратов, являющееся следствием их диссоциации, зависит не только от температуры, но и от числа молекул кристаллизационной воды n в молекуле кристаллогидрата. С повышением температуры равновесное давление водяного пара над данным кристаллогидратом непрерывно возрастает (рис. 10). При данной температуре каждый кристаллогидрат имеет вполне определенное давление пара. А так как состав кристаллогидратов одной и той же соли изменяется не непрерывно, а скачкообразно, соответственно с количеством входящих в него молекул воды, то давление пара над кристаллогидратами также изменяется скачками (рис. 11). Если, например, соль образует двух-, четырех- и шестиводный кристаллогидраты, то давление пара над их смесью равно наибольшему давлению шестиводного кристаллогидрата. Если последний подвергается обезвоживанию высушиванием при постоянной температуре, он переходит в четырехводный, но давление пара остается равным давлению пара шестиводного до полного его исчезновения. Затем равновесное давление резко падает до значения давления четырехводного кристаллогидрата и вновь остается постоянным до полного превращения четырехводного кристаллогидрата в двухводный и т. д.

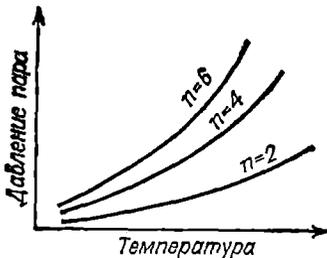
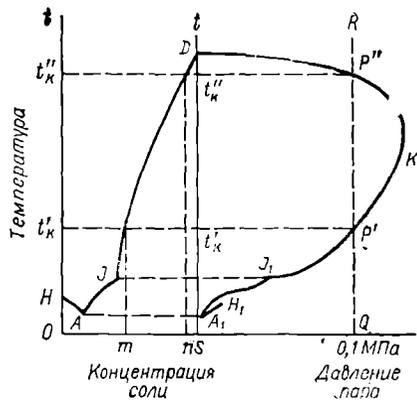


Рис. 10. Зависимость давления водяного пара над разными кристаллогидратами одной и той же соли от температуры.

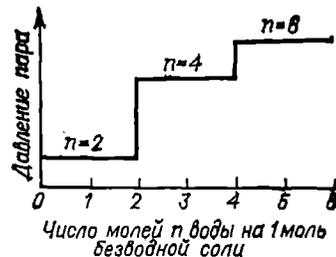


Рис. 11. Давление водяного пара над разными кристаллогидратами одной и той же соли при постоянной температуре.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Для системы, состоящей из трех компонентов — воды и двух солей с общим ионом, — 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 (так как $\Phi = K + 2 - C$, то при $K = 3$ и $C = 0$, т. е. при условии инвариантности системы, $\Phi = 5$). 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 требовалось бы построение четырехмерной диаграммы. Практически ограничиваются изображением пространственных и чаще всего плоскостных диаграмм, не отображающих давления пара, а часто и температуры (изотермы).

ИЗОБРАЖЕНИЕ СОСТАВА ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ РАВНОСТОРОННЕГО ТРЕУГОЛЬНИКА

Применяют несколько способов изображения состава трехкомпонентных систем. В одном из них используют треугольную систему координат.

В вершинах равностороннего треугольника ABC (рис. 12) находятся фигуративные точки чистых компонентов системы A , B и C . Точки на сторонах треугольника определяют составы двухкомпонентных смесей, а внутри треугольника — составы систем из трех компонентов.

Для отсчета состава тройной смеси по способу Гиббса принимают высоту треугольника за 100 %. Сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на стороны, равна его высоте. Поэтому содержание каждого компонента смеси выражается длиной перпендикуляра, опущенного из фигуративной точки на сторону, противоположную вершине угла этого компонента. Например, в системе, изображаемой точкой M , содержание A равно Mk %, B — Mm % и C — Mn %; $Mk + Mm + Mn = 100$ % (см. рис. 12, а).

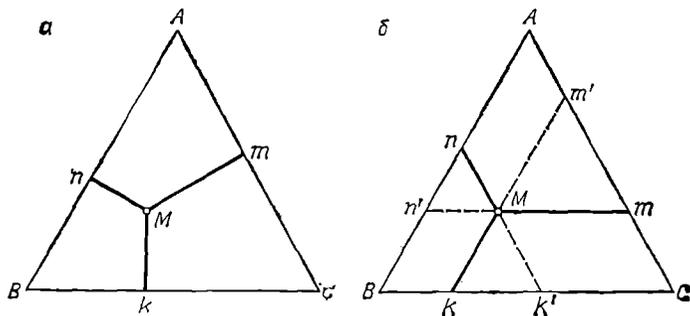
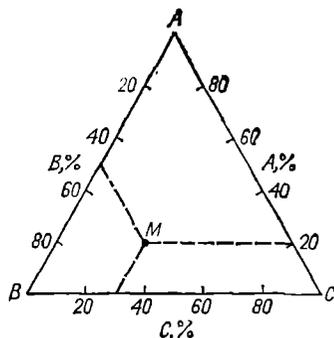


Рис. 12. Изображение состава тройной смеси.

Рис. 18. Способ отсчета состава смеси.

Чаще пользуются способом Розебома, при котором за 100 % принимают длину стороны треугольника. 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 могут изображать содержание соответствующих компонентов



в системе. Например, в системе, изображаемой точкой M (рис. 12, б), отрезок Mk определяет содержание компонента A , Mm — компонента B и Mn — компонента C . Вместо отрезков Mk , Mm и Mn можно взять соответственно равные им отрезки Mk' , Mm' и Mn' . Если, например, отсчитывать содержание компонента A в смеси по стороне AC (рис. 13), то содержание B — по AB , содержание C — по BC . Точка M характеризует смесь, в которой 20 % A , 50 % B и 30 % C .

Так как стороны равносторонних треугольников пропорциональны их высотам, то состав тройной смеси, независимо от способа отсчета (см. рис. 12, а или б), изображается на треугольной диаграмме одной и той же точкой.

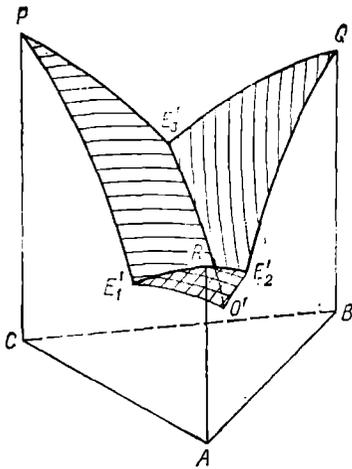
Из геометрических свойств треугольника вытекают следующие два важных свойства треугольных диаграмм: 1) луч, проведенный из вершины треугольника к противоположной стороне, является множеством фигуративных точек систем, в которых отношение между концентрациями компонентов, отвечающих двум другим вершинам треугольника, остается постоянным; 2) прямая, проведенная внутри треугольника параллельно его стороне, является множеством фигуративных точек систем с неизменным содержанием компонента, отвечающего противоположной вершине треугольника.

Для треугольной диаграммы также остаются справедливыми правило соединительной прямой и правило рычага.

ПОЛИТЕРМА ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ

Составы трехкомпонентной системы, состоящей из воды A и двух солей B и C с одинаковым ионом, можно изобразить точками в треугольнике ABC . Таким образом, будут зафиксированы два из четырех независимых параметров — концентрации двух солей. Третий параметр — температуру — можно откладывать по оси, перпендикулярной к плоскости треугольника. Восстановим из каждой точки треугольника перпендикулярные отрезки, длины которых соответствуют температурам насыщения растворов, имеющих составы, изображаемые точками оснований перпендикуляров. Кривые поверхности насыщения (рис. 14), являющиеся множеством верхних концов перпендикулярных отрезков, образуют пространственную фигуру внутри треугольной призмы. Такая пространственная диаграмма,

Рис. 14. Поллитерма тройной системы



дающая зависимость состояния системы и состава насыщенных растворов от температуры, называется *поллитермой*. В этой диаграмме давления пара не отображены. На рис. 15 показана та же поллитерма и ее ортогональная проекция на основание (в перспективе), а на рис. 16 — ортогональная проекция поллитермы на основание и центральная проекция* на одну из граней призмы ($CC'B'B$). На эту грань точка плавления льда R и все другие точки, лежащие на ребре AA' , не проектируются.

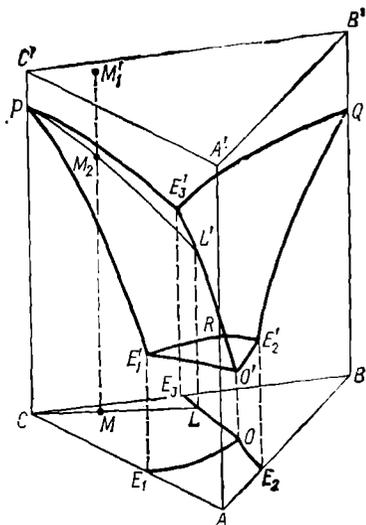
Как видно из рис. 14 и 15, на боковых гранях призмы изображаются диаграммы двойных систем; на грани над стороной основания AB — диаграмма растворимости соли B в воде, на грани над стороной основания AC — диаграмма растворимости соли C в воде, на грани над стороной CB — диаграмма плавкости в безводной системе солей B и C . Точки E_1' , E_2' и E_3' — эвтектические точки соответствующих двойных систем. Прибавление к этим двойным эвтектикам третьего компонента вызывает уменьшение растворимости и соответствующее понижение эвтектической температуры. Точка O' внутри призмы — эвтектическая точка всей системы. В ней раствор находится в равновесии со льдом и с обеими солями B и C . Ниже этой точки жидкая фаза в системе существовать не может.

Поверхности насыщения $PE_1'O'E_3'$, $QE_2'O'E_3'$ и $RE_1'O'E_2'$ отделяют находящуюся над ними область ненасыщенных растворов от областей под ними, где существуют твердые фазы. Так, на поверхности $PE_1'O'E_3'$ раствор насыщен солью C и под этой поверхностью насыщенный раствор находится в равновесии с избытком твердой фазы C ; под поверхностью $QE_2'O'E_3'$ кристаллизуется соль B , а под $RE_1'O'E_2'$ — лед. Линии пересечения этих поверхностей $E_1'O'$, $E_2'O$ и $E_3'O'$ являются кривыми насыщения раствора двумя твердыми фазами — льдом и солью C ($E_1'O'$), льдом и солью B ($E_2'O'$) и обеими солями ($E_3'O'$). В точке O' кристаллизуются одновременно все три компонента. (Поверхности, разделяющие области существования различных твердых фаз, на рис. 14—16 не показаны.)

Допустим, что дана система M_1 — ненасыщенный раствор, содержащий соли B и C (см. рис. 15). Проекции фигуративной точки системы M_1 обозначаются точками M_1' на вертикальной грани и M — на основании призмы (см. рис. 16). При охлаждении системы ее

* Центральная (коническая) проекция точки, лежащей внутри призмы, на ее грань получается путем проведения через эту точку прямой, лежащей в плоскости, параллельной основанию призмы и проходящей через ребро, противоположное плоскости данной грани (обычно через ребро воды AA'). См. также рис. 34 и 35.

Рис. 15. Политерма тройной системы и ее проекция на основание призмы.



фигуративная точка будет передвигаться на политерме вниз по линии $M_1'M_1'$, в вертикальной проекции — по $M_1''M_5''$, а в горизонтальной проекции будет оставаться неподвижной в точке M , так как состав системы не изменяется. По достижении системой точки M_2 (M_2') раствор окажется насыщенным солью C , так как точка M_2 находится на поверхности насыщения этой солью ($PE_1'O'E_3'$ — см. рис. 15), а на проекции политермы соответствующие точки M_2' и M лежат в полях кристаллизации соли C ($PE_1'O'E_3'$ и CE_1OE_3 — см. рис. 16). По мере дальнейшего

охлаждения будет происходить выделение в твердую фазу соли C , и раствор будет обедняться этой солью, оставаясь все время насыщенным ею. Поэтому фигуративная точка раствора будет перемещаться по поверхности $PE_1'O'E_3'$. Это перемещение должно происходить по линии, на которой соотношение между двумя другими компонентами, не выпадающими из раствора, — солью B и льдом — остается постоянным. Такому условию соответствует линия PL' (PL''), лежащая в вертикальной плоскости, проходящей через ребро CC' и точку M_2 . Следом этой плоскости на горизонтальной проекции является прямая CL , называемая *лучом кристаллизации*.

Итак, при охлаждении насыщенного раствора его фигуративная точка будет перемещаться из M_2 (M_2') в L' (L'') по линии PL' (PL''). На горизонтальной проекции это движение будет происходить по лучу кристаллизации от M к L .

Одновременно фигуративная точка твердой фазы будет передвигаться вниз по ребру $C'C$ от S_2' к S_3' , а на горизонтальной проекции оставаться неподвижной в точке C . По достижении температуры t_L (см. рис. 16) точка раствора окажется в L'' (L) на линии совместного насыщения солями C и B , и с этого момента начнется выделение в осадок также и соли B . Поэтому по мере охлаждения системы от t_L до t_0 и движения точки системы от M_3' к M_4' точка состава осадка будет передвигаться уже не по ребру $C'C$, а по линии $S_3'S_4'$, лежащей на грани $C'BV'$; след этой линии в горизонтальной проекции — CS_4' : по мере увеличения в осадке количества соли B точка его состава движется по направлению к B от C до S_4' . Одновременно точка раствора, насыщенного обеими солями, движется по $L''O''$ (LO). По достижении эвтектической температуры в точке M_4' начинается выделение в осадок также и льда. До полного замерзания системы ее точка M_4' остается неподвижной, так как ниже температуры t_0

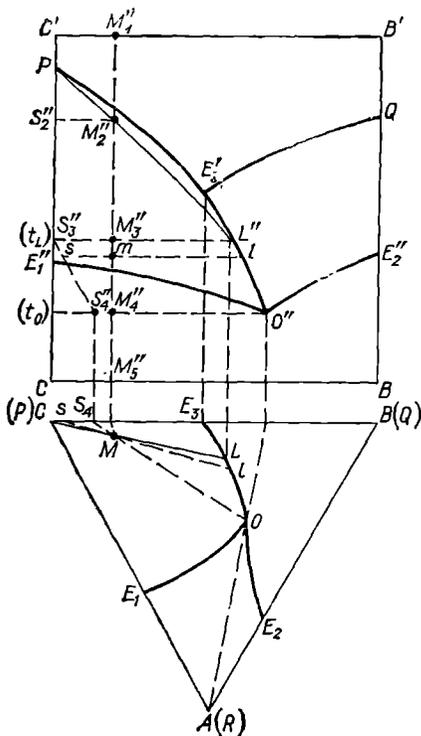


Рис. 16. Проекция политермы тройной системы.

жидкой фазы не существует и замерзание происходит при постоянной температуре t_0 . При этом точка жидкой фазы также остается неподвижной в эвтектической точке O'' , а точка осадка, обогащающегося третьим компонентом — льдом, — перемещается от S_4 внутрь призмы по линии S_4M ($S_4''M_4''$). Когда система полностью затвердеет, точка системы и точка осадка совпадут в точке M (M_4''). Дальнейшее охлаждение соответствует перемещению точки затвердевшей системы от M_4'' к M_5'' .

Таким образом, по мере охлаждения системы и движения ее от M_1'' к M_5'' точка раствора движется по линии $M_1''M_2''L''O''$ в вертикальной проекции или по линии MLO в горизонтальной проекции; точка осадка — соответственно по линиям $S_2''S_3''S_1''M_4''M_5''$ и CS_4M . Согласно правилу соединительной

прямой, точки системы, осадка и жидкой фазы как на политерме, так и на ее проекциях в любой момент времени находятся на одной прямой. Так, когда точка системы находится в m (см. рис. 16), точка жидкой фазы — в l , точка осадка — в s .

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ПОЛИТЕРМЫ

Для практических целей обычно пользуются не проекциями политермы, а ее изотермическими сечениями. При пересечении кривых поверхностей равновесия политермы горизонтальной плоскостью на уровне определенной температуры получают кривые линии — изотермы растворимости, лежащие внутри плоского треугольника.

На рис. 17 показано изотермическое сечение политермы при температуре ниже точки E_3' (см. рис. 14) совместного плавления солей, но выше точки R кристаллизации льда, т. е. выше 0°C . Здесь линии bE и Ec — кривые растворимости солей B и C . Точка b — растворимость чистой соли B в отсутствие соли C ; точка c — растворимость соли C в отсутствие соли B . $AbEc$ — область ненасыщенных растворов. BbE — поле кристаллизации соли B ; здесь находятся точки систем, состоящих из смеси кристаллов соли B с раствором, насыщенным этой солью. CcE — поле кристаллизации соли C . В точке E раствор насыщен солями B и C ; из такого раствора кристаллизуются одновременно обе соли. Точку E на изотермической диаграмме

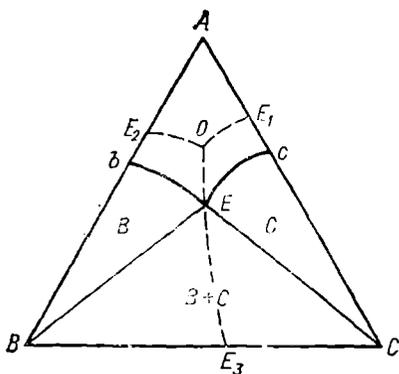


Рис. 17. Изотермическое термы.

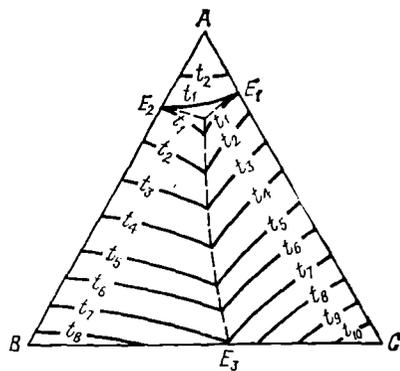


Рис. 18. Изотермы растворимости.

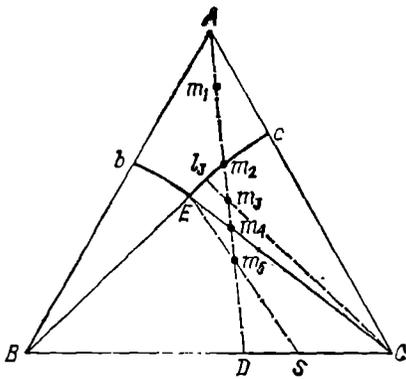
рамме называют *эвтонической*; раствор, состав которого изображен этой точкой, и смесь кристаллизующихся из него солей также называют *эвтоническими*. Область BEC — поле кристаллизации смеси солей B и C ; здесь твердые фазы, состоящие из B и C , находятся в равновесии с эвтоническим раствором E . Пунктирные линии на рис. 17 соответствуют проекции политермы на треугольное основание.

Вместо того чтобы пользоваться отдельными изотермическими сечениями, можно в одном треугольнике изобразить несколько изотерм (рис. 18).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ИСПАРЕНИИ РАСТВОРА

Если начальный состав ненасыщенного раствора изображается точкой m_1 (рис. 19), то при его испарении соотношение между растворенными компонентами B и C в системе будет оставаться неизменным, так как удаляется только компонент A — вода. Поэтому по мере испарения фигуративная точка остающейся системы будет двигаться вдоль *луча испарения* AD , проведенного из точки воды A через точку состава раствора m_1 . Этот луч пересекает линию Ec растворимости соли C и поле кристаллизации этой соли. Когда точка системы достигнет положения m_2 , раствор окажется насыщенным солью C , и при дальнейшем испарении воды эта соль будет выкристаллизовываться. По мере удаления соли C в твердую фазу, состав которой изображается точкой C в вершине треугольника, раствор будет обедняться этой солью, оставаясь все время насыщенным ею. Поэтому при движении точки системы от m_2 к m_4 точка раствора будет передвигаться по изотерме растворимости от m_2 к E . В любой момент времени точка раствора (например, l_3) будет оставаться на одной соединительной прямой с точкой системы (m_3) и точкой твердой фазы (C). Прямые, проведенные в поле кристаллизации соли C из точки C , — лучи кристаллизации соли C (например, Cl_3). Вообще прямые отрезки, проведенные между точками двух сопряженных (находящихся в равновесии) фаз, называют *связующими прямыми* или *кон-*

Рис. 19. Изотерма растворимости в системе В—С—А.



нодами; таковыми являются и лучи кристаллизации.

Когда точка системы достигнет положения m_4 , точка раствора передвинется в эвтоническую точку E , и раствор окажется насыщенным также и солью B ; при дальнейшем испарении кроме соли C в осадок будет переходить также и соль B . При этом состав раствора будет оставаться неизменным, эвтоническим, и точка его E

будет неподвижна до полного высыхания системы. Эвтоническая точка является конечным пунктом изменения состава насыщенного раствора, где происходит окончательное его высыхание при изотермическом испарении. Осадок будет обогащаться солью B , и поэтому точка его состава начнет перемещаться из C по стороне треугольника BC . Когда система будет в точке m_5 , то, так как состав раствора остается в E , состав осадка изобразится точкой S . При полном высыхании системы точка системы и точка осадка совпадут в D ; раствор исчезнет.

Согласно правилу рычага, в любой момент времени количества составных частей системы обратно пропорциональны длине отрезков прямой от точки системы до точек этих составных частей. Так, когда система находится в точке m_5 , то:

$$\frac{\text{Количество испаренной воды}}{\text{Количество оставшейся системы (раствора и осадка)}} = \frac{m_5 m_b}{m_1 A}$$

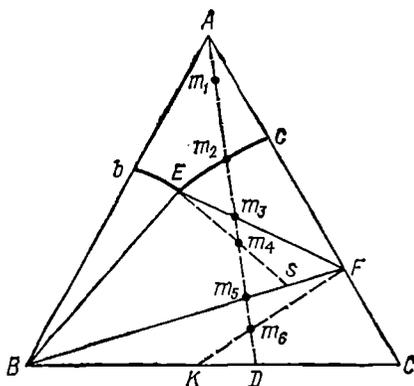
$$\frac{\text{Количество осадка}}{\text{Количество раствора}} = \frac{E m_b}{m_b S}$$

$$\frac{\text{Количество соли } C \text{ в осадке}}{\text{Количество соли } B \text{ в осадке}} = \frac{BS}{CS}$$

СИСТЕМЫ С КРИСТАЛЛОГИДРАТАМИ

Часто соль кристаллизуется не в безводной, а в гидратированной форме. На изотермической диаграмме (рис. 20) состав кристаллогидрата соли C изображается точкой F , лежащей на стороне треугольника AC . В треугольнике ABF процесс изотермического испарения будет идти в той же последовательности, как рассмотрено выше, с той лишь разницей, что в поле FcE будет кристаллизоваться не соль C , а ее кристаллогидрат F и в поле BFE будет происходить совместная кристаллизация безводной соли B и кристаллогидрата F . В поле BCF жидкая фаза отсутствует, вода как компонент входит

Рис. 20. Изотерма растворимости в системе, в которой существует кристаллогидрат.



в твердое соединение F ; здесь — область смесей кристаллогидрата с безводными солями B и C .

При изотермическом испарении воды из раствора состава m_1 вначале, в точке m_2 , он становится насыщенным кристаллогидратом F , который начинает выделяться в осадок. В точке m_3 раствор станет насыщенным также солью B , и при дальнейшем испарении в осадок

будут переходить одновременно кристаллогидрат F соли C и безводная соль B . Когда система окажется в точке m_4 , состав осадка изобразится точкой s , лежащей на линии BF — смеси соли B и кристаллогидрата F . По достижении системой состояния m_5 раствора в ней не останется: состав осадка и состав системы в точке m_5 совпадут. Далее может происходить обезвоживание затвердевшей системы, т. е. удаление воды из твердого кристаллогидрата, смешанного с безводной солью B , и превращение его в безводную соль C . По мере движения точки системы от m_5 к D состав твердой смеси безводных солей будет перемещаться от вершины B по линии смеси безводных солей BC . Когда система окажется в точке m_6 , она будет состоять из некоторого количества кристаллогидрата F и смеси безводных солей B и C , состав которой изображается точкой K . Когда кристаллогидрат полностью исчезнет, останется система, состоящая из смеси безводных солей — точка D .

системы с двойными солями

В тройных водных системах могут существовать не только кристаллогидраты солей, входящих в систему, но и двойные соли, безводные и гидратированные. Эти соединения существуют в определенных температурных интервалах, вне которых они разрушаются, но могут появиться другие. В некоторых случаях двойные соли являются устойчивыми во всех диапазонах температур — от эвтектических до температур совместного плавления с безводными солями.

Если при частичном растворении двойной соли небольшим количеством воды в образующемся насыщенном растворе соотношение солей такое же, как в твердой двойной соли, ее называют *конгруэнтно растворяющейся*. В этом случае при испарении воды из раствора, приготовленного из двойной соли или соответствующих (стехиометрических) количеств отдельных ее компонентов, кристаллизуется эта же двойная соль. Примером могут служить алюмокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Другие двойные соли растворяются *инконгруэнтно*. При этом состав солевой массы образующегося раствора не совпадает с составом двойной соли, а при изотермическом испарении насыщенного

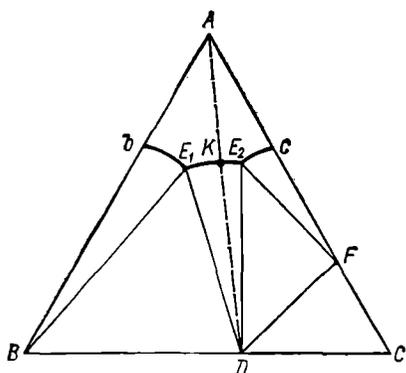


Рис. 21. Изотерма растворимости в системе, в которой существует безводная двойная соль.

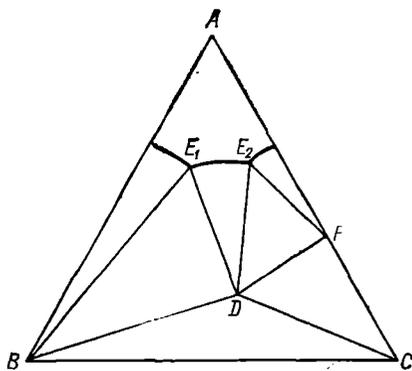


Рис. 22. Изотерма растворимости в системе, в которой существует гидратированная двойная соль.

раствора, соответствующего составу двойной соли, кристаллизуется не двойная соль, а одна из входящих в нее солей. Примером является карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, при обработке которого ограниченным количеством воды в раствор переходит главным образом хлорид магния, а основная масса хлорида калия остается в твердой фазе.

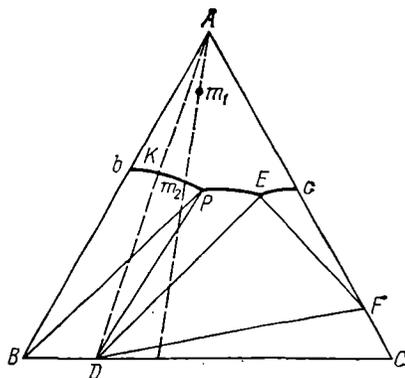
В условиях стабильности двойной соли на изотермической диаграмме появляется линия равновесия раствора, насыщенного этой солью, с твердой двойной солью. Кривая растворимости двойной соли пересекается с кривыми растворимости простых солей или их кристаллогидратов. На рис. 21 изображена изотерма растворимости в системе, в которой существует безводная двойная соль состава D , образованная компонентами B и C . Здесь bE_1 — линия насыщения безводной солью B , cE_2 — линия насыщения кристаллогидратом F соли C , E_1E_2 — линия насыщения двойной солью D . Как видим, в этом случае имеются две эвтонические точки E_1 и E_2 . Область E_1E_2D — поле кристаллизации двойной соли, BE_1D — поле совместной кристаллизации безводной соли B и двойной соли, FE_2D — поле совместной кристаллизации двойной соли и кристаллогидрата F . Внутри DFC жидкая фаза отсутствует. Здесь существуют только твердые фазы C , D и F . Если двойная соль гидратирована, то точка ее состава D лежит внутри треугольника (рис. 22).

Луч испарения, проведенный из точки воды A к точке состава двойной соли D , может пересечь линию растворимости двойной соли (см. рис. 21) или одной из простых солей, например соли B (рис. 23). При изотермическом испарении воды из раствора, состав солевой массы которого соответствует составу двойной соли, в первом случае в твердую фазу будет выделяться двойная соль, причем состав насыщенного раствора не будет изменяться и его фигуративная точка K останется неподвижной до полного высыхания раствора, хотя она и не является инвариантной. Во втором случае раствор станет насыщенным вначале солью B , которая и начнет выделяться в осадок,

Рис. 23. Изотерма растворимости с инконгруэнтной точкой превращения.

причем соотношение солей в растворе будет изменяться.

На диаграмме рис. 21 обе точки E_1 и E_2 , в каждой из которых раствор находится в равновесии с двумя твердыми фазами, конгруэнтные. На диаграмме рис. 23 лишь одна из таких точек — E — конгруэнтная, эвтоническая. Точка же P инконгруэнтная — это точка перехода, или превращения.



Геометрическим признаком конгруэнтности эвтонической точки служит нахождение ее внутри треугольника, образованного точкой A и точками солей, равновесных с эвтоническим раствором. Действительно, на рис. 21 линия AD разделяет треугольник системы ABC на два треугольника, соответствующие системам ABD и ADC . Эвтоника E_1 находится внутри треугольника ABD , а E_2 — внутри ADC . Обе эвтоники конгруэнтные, так как при испарении раствора любого начального состава после достижения им эвтонического состава соотношение солей в последнем будет тождественно соотношению солей в выпадающем осадке; система высохнет до конца без изменения состава раствора, фигуративная точка которого останется неподвижной в эвтонической точке.

То же можно сказать и относительно эвтонической точки E на рис. 23. Точка же P на этой диаграмме инконгруэнтная — она находится за пределами треугольника ABD . Если начальный раствор имеет состав m_1 , то при испарении он окажется насыщенным солью B в точке m_2 . Выделение в осадок соли B приведет к обеднению ею раствора, и точка раствора по мере кристаллизации соли B будет перемещаться по кривой растворимости от m_2 к P . По достижении точки превращения P раствор окажется насыщенным также и двойной солью D , которая и начнет выделяться в осадок. Но так как относительное содержание компонента B в двойной соли больше, чем в солевой массе раствора в точке P (точка P правее луча AD), то по мере выделения в осадок двойной соли раствор стал бы обедняться солью B и оказался бы по отношению к ней ненасыщенным, если бы не растворение ранее выпавшей соли B . Последнее обстоятельство компенсирует преимущественное исчезновение соли B из раствора в виде двойной соли; состав раствора останется неизменным в точке P , пока не растворится вся ранее выделившаяся соль B . Таким образом, в точке P произойдет превращение осадка соли B в осадок двойной соли D .

Дальнейшее выделение в осадок соли D повлечет обеднение раствора солью B в относительно большей мере, чем солью C . Поэтому состав раствора начнет изменяться — его фигуративная точка будет перемещаться по линии насыщения PE в сторону E , где содержание

B меньше. По достижении эвтонической точки *E* раствор станет насыщенным также кристаллогидратом *F* соли *C*, который начнет кристаллизоваться совместно с двойной солью. При этом солевые массы выделяющегося осадка и раствора будут тождественными, и состав раствора не будет изменяться до полного его высыхания — точка *E* конгруэнтная.

Таким образом, точка превращения *P*, в отличие от эвтонической точки *E*, в общем случае не является конечным пунктом изотермического испарения. Однако возможны случаи, когда испаряющийся раствор по достижении состава *P* может высохнуть до конца и без дальнейшего изменения своего состава, несмотря на инконгруэнтность точки *P*. Такие случаи наблюдаются, если солевая масса исходного раствора богаче солью *B*, чем двойная соль (луч кристаллизации идет левее *AD*). Тогда в начале кристаллизации соли *B* выделится больше, чем затем растворится в процессе кристаллизации двойной соли, и раствор высохнет, прежде чем состав его начнет изменяться.

СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В некоторых системах при кристаллизации в твердую фазу вместо индивидуальных химических соединений выделяется твердый раствор — кристаллы, состав которых непрерывно изменяется 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 существуют два ряда смешанных кристаллов, а помимо них также и индивидуальные твердые фазы, безводные или гидратированные.

На рис. 24 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* *, соответствует равновесию с твердыми фазами, лежащими на линии *солидуса* *. Когда твердые фазы безводны, линия солидуса совпадает со стороной треугольника *BC*. Каждой точке на линии ликвидуса соответствует точка на линии солидуса, дающая состав смешанных кристаллов, в равновесии с которыми находится раствор. Между сопряженными точками составов ликвидуса и солидуса, находящимися в равновесии, проводятся связующие прямые.

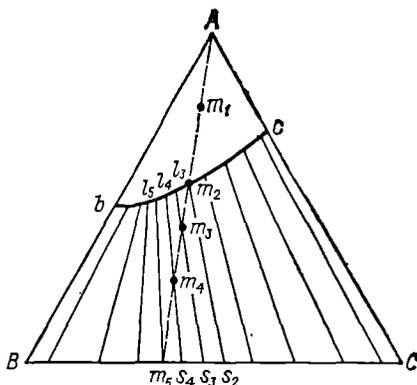
При изотермическом испарении раствора состава m_1 фигуративная точка системы движется по лучу Am_5 . По достижении точки m_2 раствор становится насыщенным, и из него начинается выделение твердой фазы — смешанных кристаллов $B + C$ состава s_2 . По мере дальнейшего испарения непрерывно изменяются и состав раствора, и состав кристаллов. Когда система изображается точкой m_3 , состав раствора — l_3 , осадка — s_3 . В момент окончательного высыхания

* Лат. *liquidus* — жидкий, *solidus* — твердый.

Рис. 24. Изотерма системы, в которой существует непрерывный ряд смешанных кристаллов.

системы ее состав совпадает с составом осадка в точке m_b , состав раствора в момент высыхания — l_5 .

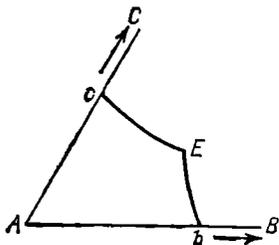
Непрерывное изменение составов раствора и осадка может прекратиться, если состав солевой массы их станет одинаковым. В этом случае направление луча кристаллизации совпадает с направлением связующей прямой. В диаграмме, изображенной на рис. 24, это может наблюдаться для растворов, в составе которых сильно преобладает содержание одной из солей — B или C . Растворы промежуточного состава будут высыхать раньше, чем прекратится изменение составов раствора и осадка.



ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ В ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ОСЯХ КООРДИНАТ

Растворимость в трехкомпонентных системах можно изображать не только с помощью равностороннего треугольника, но и другими способами.

На рис. 25 показан водный угол A изотермической диаграммы растворимости двух солей — B и C , — изображенной в равностороннем треугольнике (ср. рис. 19). Если расширить этот угол до прямого, то треугольник превратится в равнобедренный прямоугольный (рис. 26). Преимущество пользования таким треугольником заключается в возможности применения прямоугольной масштабной сетки, например миллиметровой бумаги. Следует только учитывать, что масштаб стороны BC здесь отличается от масштаба сторон AB и AC , на которых концентрации солей откладываются в массовых или мольных процентах. Вообще для изображения изотермы растворимости тройной системы можно пользоваться любым прямоугольным треугольником с различной длиной катетов. В этом случае их масштабы будут также различными. Это особенно удобно, когда система состоит из компонентов с сильно различающейся растворимостью. Такие диаграммы обладают полной барцентричностью — они принципиально не отличаются от построенных в равностороннем треугольнике, содержат те же элементы и методы пользования ими аналогичны рассмотренным выше.



Иногда пользуются способом Схрейнемакера, в котором также применяют

Рис. 25. Водный угол диаграммы.

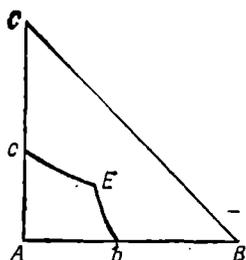


Рис. 26. Изотерма растворимости тройной системы в равностороннем прямоугольном треугольнике.

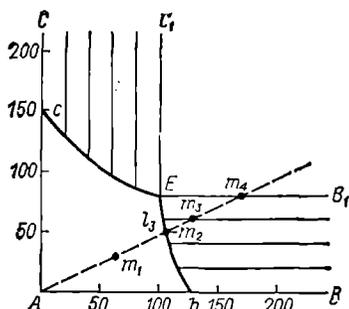


Рис. 27. Изотерма растворимости в прямоугольных осях координат.

прямоугольные оси координат. Концентрации солей выражают содержанием количеств солей (в граммах или молях) в определенном количестве воды (обычно в 100 или 1000 г или моль воды) * Начало координат (точка A , рис. 27) отвечает чистой воде, точки же чистых солей лежат на осях B и C и удалены в бесконечность. Эта система координат не обладает барицентричностью, поэтому правило рычага для такой диаграммы неприменимо. На изображенной изотермической диаграмме растворимость чистой соли B равна 125 г, а соли C — 150 г в 1000 г воды. Состав эвтонического раствора (точка E): 100 г B + 80 г C в 1000 г воды. Область $AbEc$ — поле ненасыщенных растворов, $BbEB_1$ — поле кристаллизации соли B (здесь раствор, насыщенный солью B , находится в равновесии с избытком этой соли в твердой фазе), $CcEC_1$ — поле кристаллизации соли C . Параллельные линии в этих полях — связующие прямые между фигуративными точками насыщенных растворов и сопряженных с ними твердых фаз. Эти линии, например заключенные между bB и EB_1 , сходятся в бесконечности в точке B (B_1). Область внутри угла B_1EC_1 — поле совместной кристаллизации солей B и C ; здесь твердые фазы находятся в равновесии с эвтоническим раствором.

При изотермическом испарении раствора содержание солей в системе не изменяется, соотношение между ними остается постоянным; следовательно, точка остающейся системы будет перемещаться по лучу испарения, проведенному из начала координат A через точку начального состава системы m_1 . По достижении положения m_2 раствор станет насыщенным одной из солей, в рассматриваемом случае — солью B . При дальнейшем испарении эта соль будет выделяться в осадок, причем состав раствора будет изменяться и точка раствора будет передвигаться по линии насыщения от m_2 к E . Согласно правилу соединительной прямой, когда система находится в точке m_3 , раствор — в l_3 , осадок — в B (в бесконечности). Когда система

* Количество раствора, содержащее определенное число молей соли в 1000 моль воды, называют мольной единицей (МЕ). Например, если раствор содержит 80 моль NaCl на 1000 моль H_2O , состав 1 МЕ будет 80 NaCl + 1000 H_2O , а ее масса $80 \cdot 58,44 + 1000 \cdot 18 = 22675 \text{ г} = 22,68 \text{ кг}$.

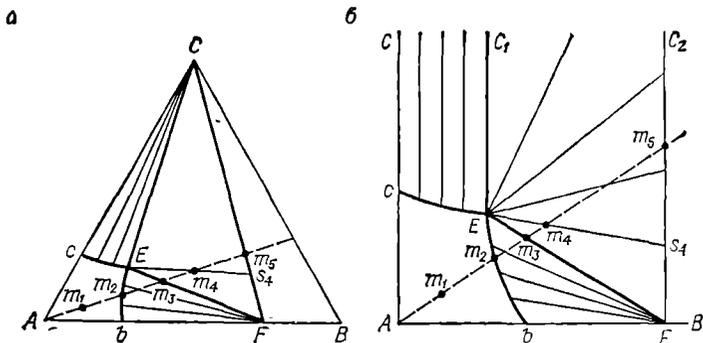


Рис. 28. Изотермы растворимости в системе, в которой существует кристаллогидрат.

передвинется в точку m_4 , раствор станет эвтоническим; дальнейшее испарение воды приведет к кристаллизации обеих солей без изменения состава раствора.

На рис. 28, а изотерма растворимости системы, в которой существует кристаллогидрат F соли B , изображена в треугольной диаграмме. На рис. 28, б та же система изображена в прямоугольных координатах. Линии AC , EC_1 и FC_2 сходятся в точке C , удаленной в бесконечность. При изотермическом испарении по достижении точкой системы m_1 положения m_2 начинает кристаллизоваться кристаллогидрат F . В точке m_3 к выделяющемуся в твердую фазу кристаллогидрату присоединяется соль C : состав жидкой фазы становится эвтоническим, а состав осадка перемещается из точки состава кристаллогидрата F по линии FC_2 в сторону увеличения содержания соли C , т. е. по направлению к C_2 . Когда система находится в точке m_4 , состав осадка — в s_4 . Когда система передвинется в m_5 , раствор исчезнет, останется только осадок, состоящий из смеси кристаллогидрата F и безводной соли C . В дальнейшем может происходить обезвоживание твердого кристаллогидрата в этой смеси. Таким образом, на диаграмме рис. 28, б правее линии FC_2 жидкая фаза отсутствует.

На рис. 29 изображены изотермы растворимости для тройной системы в более сложном случае, когда при данной температуре и определенных концентрациях раствора в твердом виде могут существовать помимо безводных солей кристаллогидрат F соли B или двойная гидратированная соль D , растворяющаяся конгруэнтно. Значение отдельных полей диаграмм обозначено буквами в скобках. Внутри угла C_2DB_2 находятся точки систем, в которых жидкая фаза отсутствует. Каждой площади, линии и точке в треугольной диаграмме соответствует площадь, линия и точка (находящаяся иногда в бесконечности) в прямоугольной диаграмме, для которой поэтому остается справедливым рассмотренный выше признак конгруэнтности или инконгруэнтности инвариантных точек. Эвтоники E_1 и E_2 конгруэнтные, так как каждая из них находится внутри треугольника, образованного соответствующими соединениями, находящимися в равновесии (на диаграмме в прямоугольных координатах).

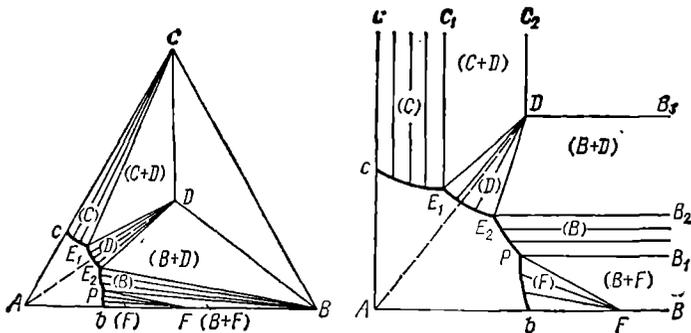


Рис. 29. Изотермы растворимости в системе, в которой существуют кристаллогидрат и гидратированная двойная соль.

натах точка C треугольника ADC и точка B треугольника ADB лежат в бесконечности). Точка перехода P инконгруэнтная, поскольку точки воды A , кристаллогидрата F и безводной соли B , находящихся в равновесии в точке P , лежат на одной прямой AB , и точка P оказывается за пределами образованного ими треугольника AFB (совпадающего с линией AB).

Если двойная соль безводна, то точка ее состава D на диаграмме в прямоугольных координатах лежит в бесконечности (рис. 30). Линия AD имеет наклон, соответствующий соотношению компонентов C и B в двойной соли. Линии E_1D_1 и E_2D_2 , ограничивающие поле кристаллизации двойной соли, идут параллельно AD и сходятся в бесконечности, где точки D , D_1 и D_2 совпадают. Диаграмма рис. 30, *a* относится к случаю, когда двойная соль растворяется конгруэнтно. На диаграмме рис. 30, *б* — случай инконгруэнтности двойной соли: точка перехода P лежит за пределами треугольника DAB . Очевидно, что при изотермическом испарении воды из системы, для которой луч испарения Am проходит под меньшим углом к оси абсцисс, чем луч AD , т. е. когда в системе относительно больше компонента B , чем в двойной соли, система высохнет целиком в инкон-

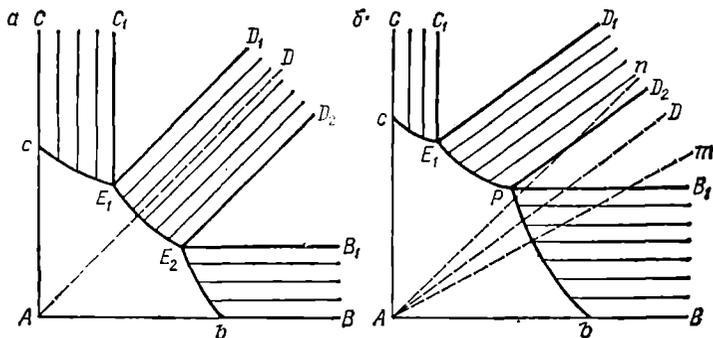


Рис. 30. Изотермы растворимости в системах, в которых двойная соль безводна.

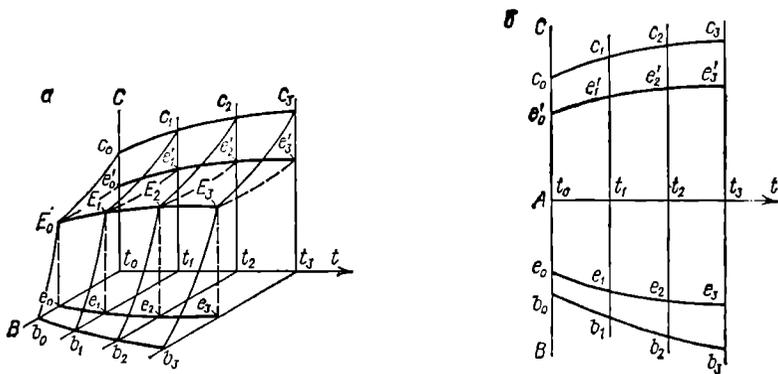


Рис. 31. Политерма тройной системы и ее проекции.

груэнтной точке P . В этом случае точка системы, двигаясь вдоль луча испарения Am , не может попасть в область $D_1E_1PD_2$, т. е. состав раствора по достижении точки P уже не может изменяться. Если же луч испарения An проходит под большим углом, чем AD , то состав раствора по достижении точки P не останется постоянным, а будет изменяться по линии PE_1 и станет неизменным лишь после того, как достигнет эвтонической точки E_1 (ср. рис. 23).

Для решения вопросов, связанных с процессами растворения и кристаллизации при нагревании и охлаждении системы, пользуются политермическими диаграммами. Если из точки начала координат прямоугольной диаграммы провести третью ось, перпендикулярную к плоскости изотермической диаграммы, и откладывать на этой оси температуры, а в соответствующих им параллельных плоскостях построить изотермические диаграммы, получится политермическая пространственная диаграмма тройной системы в прямоугольных осях координат. На рис. 31, a показана такая политерма, а на рис. 31, b — ее проекции на плоскости, образованные осью температур и осями концентраций. Здесь точки b_0, b_1, b_2, b_3 — растворимости чистой соли B при температурах t_0, t_1, t_2, t_3 ; точки c_0, c_1, c_2, c_3 — растворимости чистой соли C ; E_0, E_1, E_2, E_3 — эвтонические точки совместной кристаллизации солей B и C , а e_0, e_1, e_2, e_3 и e'_0, e'_1, e'_2, e'_3 — проекции этих точек на координатные плоскости. Кривые b_0b_3, c_0c_3 являются соответственно политермами растворимости солей B и C , а кривая E_0E_3 и ее проекции e_0e_3 и $e'_0e'_3$ — эвтоническими линиями. Все эти кривые показывают зависимость соответствующих величин от температуры. Политермические поверхности

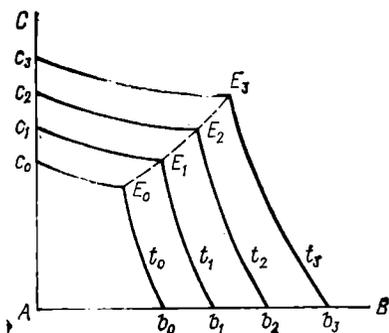


Рис. 32. Проекция изотермических сечений политермы тройной системы.

$b_0b_3E_3E_0$ и $c_0c_3E_3E_0$ отделяют область ненасыщенных растворов, находящуюся между этими поверхностями и координатными плоскостями, от наружных областей, где насыщенные растворы находятся в равновесии с твердыми фазами.

На проекциях политермы на плоскости в пересечении которых лежит ось температур (см. рис. 31, б), изотермы растворимости сливаются с перпендикулярами к оси температур, что ограничивает практическое применение диаграммы такого типа. Поэтому часто пользуются проекцией политермы на плоскость, нормальную к оси температур (рис. 32). В этом случае политермическая диаграмма получается путем нанесения на плоский чертеж нескольких изотерм t_0, t_1, t_2, t_3 и т. д. (ср. рис. 18).

ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Наибольшее число фаз, которые могут совместно существовать в четырехкомпонентной системе в случае ее инвариантности, равно шести. Для водных солевых систем этими фазами будут пар, раствор и четыре твердые фазы.

ПРОСТАЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

Изотермическая диаграмма простой четырехкомпонентной системы (невзаимной системы, между компонентами которой невозможны реакции обмена или вытеснения), состоящей из воды и трех солей с общим ионом, может быть изображена с помощью правильного тетраэдра (рис. 33), т. е. пространственной фигуры, ограниченной четырьмя плоскими равносторонними треугольниками. Вершины тетраэдра соответствуют чистым компонентам, точки на ребрах — двухкомпонентным системам, а точки внутри тетраэдра — четырехкомпонентным системам. Длина каждого ребра тетраэдра принимается за 100 %.

Если за точку воды принять вершину A , то на противоположной ей грани BCD будут лежать точки безводных систем, состоящих из трех солей. На остальных гранях изобразятся изотермы растворимости двух солей с одинаковым ионом, рассмотренные ранее. На рис. 33 изображена 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

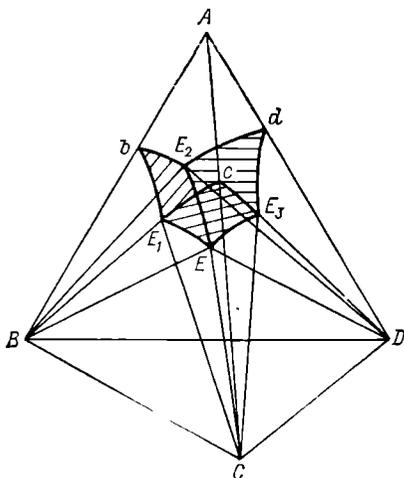


Рис. 33. Пространственная изотерма растворимости простой четырехкомпонентной системы.

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 тремя солями. Эвтонические линии E_1E , E_2E и E_3E — линии насыщения раствора двумя солями. Поверхности bE_1EE_2 , cE_1EE_3 и dE_2EE_3 отделяют область ненасыщенных растворов от областей растворов, насыщенных одной из солей с избытком этой соли в твердой фазе. Точки внутри пирамиды, основанием которой служит грань BCD , а вершиной — точка E , соответствуют смесям эвтонического раствора E с избытком солей B , C и D в твердой фазе. Внутри объемов $CBEE_1$, $CDEE_3$, $BDEE_2$ находятся системы, состоящие из раствора, насыщенного двумя из солей с избытком этих солей в твердой фазе.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ ПРОЕКЦИЯ ИЗОТЕРМЫ ПРОСТОЙ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Для практических целей пользуются центральной проекцией пространственной изотермы. На рис. 34 показан способ центрального проектирования пространственной изотермы из вершины воды A (центр или полюс проекции), а на рис. 35 — полученная проекция.

Секущая плоскость AKD , проведенная через ребро AD (см. рис. 34) и фигуративную точку ненасыщенного раствора m , оставляет на поверхности насыщения солью D след dk , а при пересечении с основанием трехгранной пирамиды прямую DK — луч кристаллизации. Точка m_2 , изображающая солевой состав * системы и являющаяся проекцией точки состава системы m , лежит в поле кристаллизации соли D (см. рис. 34 и 35); эта соль и будет выделяться в осадок при изотермическом испарении раствора. На проекции изотермы (см. рис. 35) в полях кристаллизации каждой соли проведены лучи кристаллизации. Стрелками обозначено направление движения фигуративных точек солевого состава растворов при их испарении.

Фигуративные точки на проекции диаграммы (рис. 35) выражают только солевой состав системы. Поэтому, пока раствор при изотермическом испарении остается ненасыщенным и его солевой состав не изменяется, фигуративная точка солевого состава раствора на проекции диаграммы остается неподвижной в m_2 . По достижении насыщения солью D точка состава солевого состава раствора движется по лучу

* Здесь и далее — это условное название части системы без растворителя, т. е. безводной части системы, которая может содержать не только соли, но и кислоты, гидроксиды и проч.

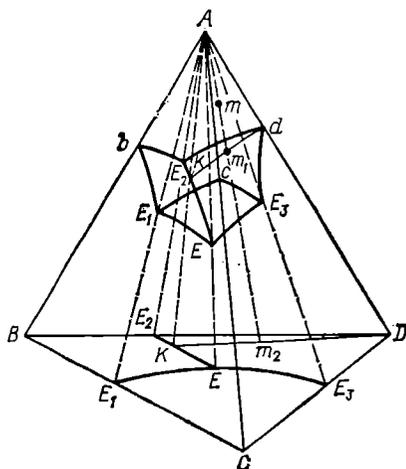


Рис. 34. Способ центрального проектирования пространственной изотермы.

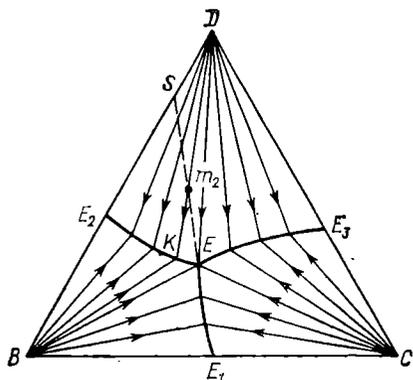


Рис. 35. Центральная проекция пространственной изотермы.

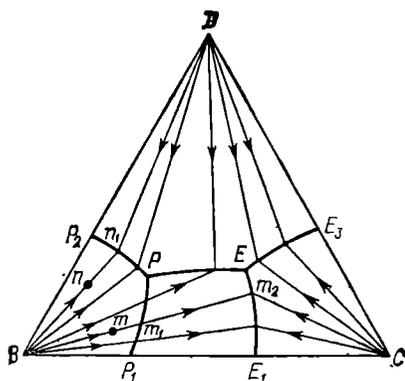


Рис. 36. Центральная проекция изотермы простой четверной системы в случае, когда одна из солей (B) образует кристаллогидрат.

кристаллизации от m_2 к K . Здесь раствор становится насыщенным также солью B . При дальнейшем испарении точка солевого состава движется от K к эвтонике E , по достижении которой раствор становится насыщенным всеми тремя солями и состав его больше не изменяется до полного высыхания. Соотношение солей B , C и D в осадке, выделяющемся в этой последней стадии испарения, равно их соотношению в эвтоническом растворе.

Точка состава осадка, образующегося при испарении раствора, остается всегда на одной прямой с точками состава солевой массы раствора и солевой массы всей системы. Так, пока солевой состав раствора изменяется по линии m_2K , точка осадка остается неподвижной в вершине треугольника D . Когда солевой состав раствора изменяется по линии KE , точка осадка движется от D к s по стороне треугольника DB . При высыхании эвтонического раствора точка состава осадка движется от s к m_2 и совпадает с последней при полном обезвоживании системы.

Если при данной температуре в системе могут существовать кристаллогидраты или двойные соли, то на проекции изотермы появляются поля кристаллизации этих соединений. Точка состава кристаллогидрата совпадает с точкой безводной соли B в вершине треугольника, так как диаграмма не показывает содержания воды в системах. Поэтому, например, точка B и примыкающее к ней поле кристаллизации на диаграмме рис. 35 могут принадлежать или безводной соли B , или ее кристаллогидрату — в зависимости от того, какая из этих фаз выделяется при данной температуре.

Рис. 36 соответствует случаю, когда при неизменной температуре могут кристаллизоваться и безводная соль B , и ее кристаллогидрат — в зависимости от состава жидкой фазы. Поле кристаллизации кристаллогидрата BP_1PP_2 примыкает к вершине B . Область P_1PEE_1 — поле кристаллизации безводной соли B . Лучи кристаллизации в поле безводной соли B являются продолжением лучей кристаллизации в поле кристаллогидрата, так как исходят из одной

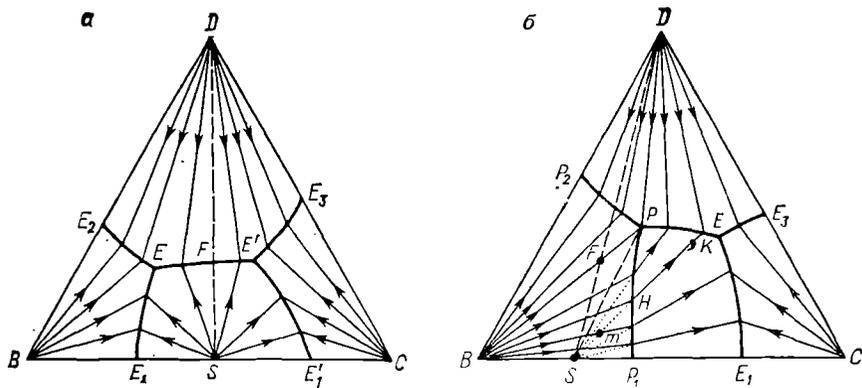


Рис. 37. Центральная проекция изотермы растворимости в простой четверной системе: *a* — с конгруэнтно растворяющейся двойной солью; *b* — с inconгруэнтно растворяющейся двойной солью.

вершины (полюса) B . При изотермическом испарении раствора с солевой массой m в осадок сначала будет выделяться кристаллогидрат соли B . По достижении точки раствора при движении ее вдоль луча кристаллизации точки m_1 начнется превращение выделившегося кристаллогидрата в безводную соль (растворение кристаллогидрата при одновременной кристаллизации безводной соли). До окончания обезвоживания кристаллогидрата точка солевого состава раствора останется неподвижной в m_1 ; затем, при дальнейшем испарении, к осадку обезвоженной соли B будет добавляться безводная соль B , кристаллизующаяся по мере перемещения точки солевого состава раствора от m_1 к m_2 . По достижении m_2 начнется одновременная кристаллизация соли C , и точка солевого состава раствора двинется по m_2E к точке E , в которой будет происходить совместное выделение всех трех солей до полного высыхания раствора.

Если начальный состав раствора определяется точкой n , то вслед за выделением в твердую фазу кристаллогидрата соли B при перемещении точки раствора из n в n_1 начнется одновременная кристаллизация соли D и состав раствора будет перемещаться от n_1 к P . По достижении точки P выделившийся кристаллогидрат начнет обезвоживаться — по мере испарения воды из системы он будет исчезать (растворяться), а B и D кристаллизуются (точка P inconгруэнтная). После полного растворения кристаллогидрата будет продолжаться кристаллизация смеси B и D — точка солевого состава раствора будет перемещаться по линии PE . В точке E начнется выделение в осадок также и соли C .

На рис. 37 изображены проекции изотермы в случае существования двойной соли S , образованной компонентами B и C . Поля кристаллизации двойной соли — $E_1EE'E'_1$ (рис. 37, *a*) и P_1PEE_1 (рис. 37, *b*). Когда точка солевого состава системы, из которой испаряется вода, лежит внутри этих полей, происходит кристаллизация

двойной соли. Так как лучи кристаллизации исходят всегда из точки состава выделившейся в осадок твердой фазы, то в данном случае эти лучи на диаграмме проведены из точки двойной соли S .

Рис. 37, *а* относится к случаю, когда двойная соль растворяется конгруэнтно. Если точка состава раствора лежит в треугольнике BSD , испарение его оканчивается в эвтонике E ; если же в треугольнике CSD — раствор окончательно высыхает в точке E' . В точке F , хотя она и не является инвариантной, происходит окончательное высыхание растворов, точки солевого состава которых лежат на линии DS .

На рис. 37, *б* эвтоническая точка E конгруэнтная, а точка превращения P — инконгруэнтная. В точке P выделившиеся ранее кристаллы B растворяются, а в осадок переходят двойная соль S и соль D — кристаллы B превращаются в кристаллы двойной соли. Последовательность процесса кристаллизации при изотермическом испарении зависит от первоначального положения фигуративной точки солевой массы раствора.

Если эта точка лежит в треугольнике BFD , то сначала кристаллизуется соль B или D (в зависимости от того, в поле какой соли лежит точка раствора), затем при движении точки раствора по линии P_2P происходит совместная кристаллизация B и D . По достижении точки P образовавшиеся кристаллы B начинают растворяться, а в осадок переходят двойная соль S и соль D . Процесс закончится в точке P , так как раствор высохнет до полного превращения B в двойную соль (отношение $B : C$ в исходном растворе больше, чем в двойной соли).

Если точка раствора лежит в треугольнике DFP , то процесс идет сначала так же, как в предыдущем случае, но вследствие того, что здесь в солевой массе раствора отношение $B : C$ меньше, чем в двойной соли, превращение выделившейся соли B в двойную соль закончится раньше, чем раствор высохнет; затем будет продолжаться кристаллизация соли D и двойной соли S при движении точки раствора по PE . По достижении эвтоники E начнется дополнительная кристаллизация C , после чего раствор высохнет до конца, не изменяя своего состава.

Когда начальная точка раствора находится в треугольнике BFS , то выделяются кристаллы B , которые затем, при движении точки раствора по P_1P , вновь растворяются, а в осадок переходит двойная соль S . По достижении раствором точки P кристаллы B растворились еще не полностью, и их растворение продолжается, причем в осадок переходит не только соль S , но и D . Раствор высыхает еще до полного исчезновения соли B из осадка, который будет состоять из солей B , D и двойной соли S . Когда точка исходного раствора находится в треугольнике SFP , процесс идет аналогичным образом. Однако в этом случае в точке P раствор не высохнет до исчезновения соли B из осадка, и при дальнейшем движении фигуративной точки раствора по линии PE будет происходить совместная кристаллизация солей S и D , а при окончательном высыхании в точке E — также и соли C .

Если фигуративная точка солевого состава раствора m расположена в области SPP_1 , то вначале кристаллизуется соль B . По достижении линии P_1P движение точки солевой массы раствора идет вдоль этой линии, причем выделившаяся ранее соль B растворяется, а двойная соль S кристаллизуется. Этот процесс продолжается, пока точка раствора не попадет в точку H , лежащую на пересечении линии, соединяющей точки S и m с линией P_1P . К этому моменту точка состава осадка переместится из B в S , т. е. в осадке не останется свободной соли B — она целиком превратится в двойную соль S . Таким образом, по достижении составом раствора точки H заканчивается растворение соли B и дальше идет кристаллизация одной соли S — точка раствора движется вдоль луча кристаллизации HK в поле двойной соли. Далее процесс идет как обычно: по достижении точки K к выделившейся в осадок соли S присоединяется соль D (или C , если бы точка K оказалась на линии E_1E), и в точке E раствор окончательно высыхает, превращаясь в смесь солей C , D и S .

водная диаграмма

Рассмотренные диаграммы не дают представления о содержании воды в системе. Оно может быть показано с помощью водной диаграммы, которая строится путем восстановления перпендикуляров к плоскости проекции изотермической диаграммы в отдельных 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, солевая масса которого изображается точкой основания перпендикуляра *. Очевидно, точки чистой воды, лежащие на всех перпендикулярах, удалены в бесконечность. Точки, дающие содержание воды в насыщенных растворах, можно соединить кривыми поверхностями. Получится про-

* Количество раствора, в котором содержится 1 моль суммы солей, называю-
ют солевой единицей (СЕ).

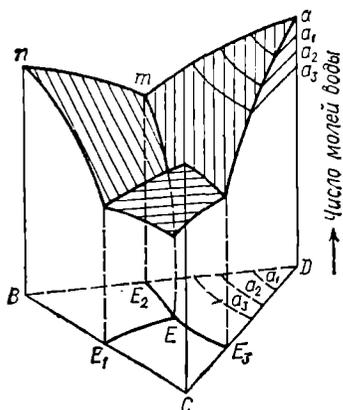


Рис. 38. Пространственная водная диаграмма.

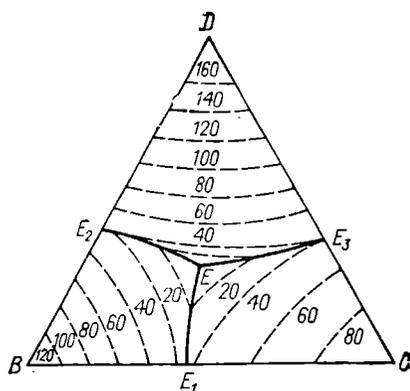


Рис. 39. Изогидры в центральной проекции простой четверной системы.

пространственная водная диаграмма (рис. 38). Для выполнения расчетов строят не пространственную диаграмму, а ее проекцию на одну из вертикальных плоскостей, например на плоскость $BnmaD$.

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 (см. рис. 38). Проекция линий пересечения этих плоскостей с кривыми поверхностями насыщения на основную диаграмму (пунктирные линии на рис. 39) называют *изогидрами*, т. е. линиями равного содержания воды в насыщенных растворах на 100 эквивалентов или молей суммы солей. Цифрами обозначено число молей воды.

ИЗОТЕРМА ПРОСТОЙ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ В ПРЯМОУГОЛЬНЫХ КООРДИНАТАХ

Пользуясь принципом построения изотермической диаграммы растворимости тройной системы в плоском прямоугольном треугольнике (см. рис. 26), можно изотерму простой четверной системы из воды A и трех солей B, C и D изобразить в лежащей на одной из боковых граней пирамиде, боковые грани которой имеют прямой угол у ее вершины (неправильный тетраэдр). На рис. 40 изображена такая пространственная изотерма для случая, когда в системе отсутствуют кристаллогидраты, двойные и тройные соли. Вдоль трех координатных осей, пересекающихся под прямыми углами, отложены концентрации солей в системе (в процентах). Масштабы этих осей могут быть неодинаковыми. Вершина пирамиды A является ее водным углом. Отдельные элементы пространственной фигуры тождественны рассмотренным выше элементам аналогичной фигуры в правильном тетраэдре (ср. рис. 33).

В качестве рабочей диаграммы служат ортогональные проекции пространственной фигуры на три координатные плоскости (рис. 41).

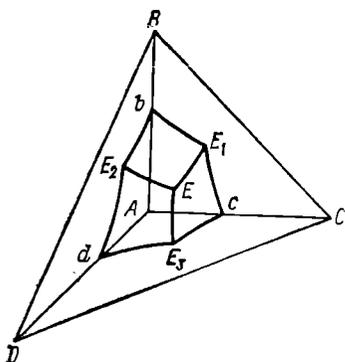


Рис. 40. Изотерма простой четверной системы в прямоугольных координатах.

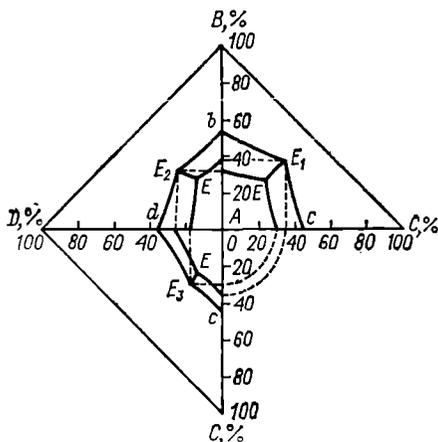


Рис. 41. Ортогональные проекции изотермы простой четверной системы на координатные плоскости прямоугольной системы координат.

Эти проекции отражают и содержание воды в системе, так что нет необходимости строить вспомогательную водную диаграмму.

Построение диаграммы растворимости в прямоугольных осях координат при выражении состава в процентах (массовых или мольных) позволяет использовать и графический метод расчета процессов растворения, кристаллизации, смещения, упарки с применением правила рычага.

ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА СОЛЕЙ

В четверной системе из воды и двух солей, не имеющих общего иона (т. е. в системе, содержащей взаимную пару солей), устанавливается равновесие между четырьмя солями, например: $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. В дальнейшем будем пользоваться общим уравнением реакции



где B и C — катионы; X и Y — анионы.

Если в систему входят ионы разной валентности, то при расчетах и графических построениях условно принимают кратные (двух-, трехкратные и т. д.) значения мольных масс в соответствии с обменной реакцией. Например, для взаимной системы солей, образованной хлоридом магния и сульфатом калия ($\text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4$), за моль хлорида калия принимают $2\text{KCl}(\text{K}_2\text{Cl}_2)$.

Пространственная изотерма растворимости водной взаимной системы солей (рис. 42) аналогична рассмотренной выше для простой четверной системы. Отличие заключается в том, что изотерма взаимной системы солей изображается с помощью пирамиды, боковые грани которой образованы равносторонними треугольниками, а основание — квадратом (в то время как для изображения изотермы простой четверной системы используют пирамиду с треугольным основанием). Фигуративная точка воды A лежит в вершине пирамиды, а точки четырех солей — по углам квадратного основания, причем

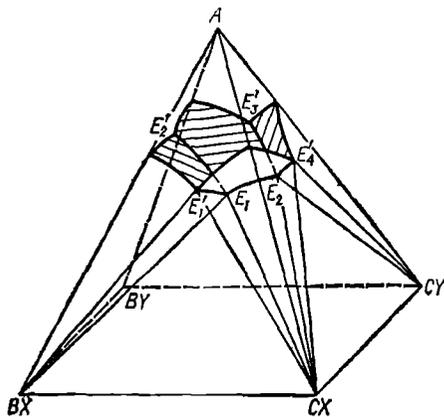


Рис. 42. Пространственная изотерма растворимости взаимной системы солей.

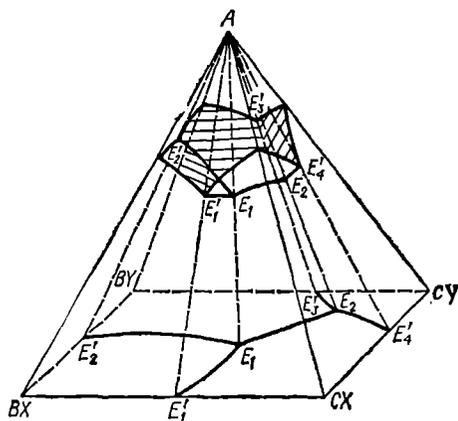


Рис. 43. Построение центральной проекции пространственной изотермы растворимости взаимной системы солей.

на каждой стороне квадрата расположены составы систем, состоящих из двух безводных солей с одинаковым ионом. При этом на треугольных гранях пирамиды изображаются изотермы тройных систем, состоящих из двух солей с общим ионом и воды, а в плоскости основания — составы безводных солевых смесей.

В отличие от изотермы простой четверной системы (см. рис. 33) в пространственной изотерме взаимной системы имеются не три, а четыре поверхности насыщения раствора каждой из солей, входящих в систему. Поэтому имеются не одна, а две тройные эвтоники E_1 и E_2 , в которых раствор насыщен тремя солями. В случае, изображенном на рис. 42, в эвтонике E_1 раствор насыщен солями BX , CX и BY , а в эвтонике E_2 — солями CX , CY и BY . Точки, лежащие на линии E_1E_2 , соответствуют растворам, насыщенным солями CX и BY . В этой диаграмме точки систем, содержащих раствор с избытком осадка, состоящего из трех солей, находятся внутри треугольных пирамид, в углах основания которых лежат точки состава этих трех солей, а вершинами являются соответствующие им тройные эвтоники.

На рис. 43 показан способ построения центральной проекции изотермы растворимости взаимной системы солей, а на рис. 44 — вид квадратной диаграммы Иенеке, полученной в результате такого построения. На этой диаграмме точки растворимости 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_1 и E_2 — внутри квадрата. Линии внутри квадрата — это линии совместной кристаллизации солей, поля которых соприкасаются.

Все точки квадратной диаграммы дают лишь состав солевой массы системы; содержание воды в ней по такой диаграмме определить нельзя.

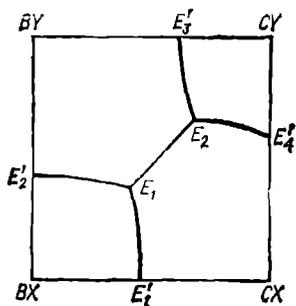


Рис. 44. Квадратная диаграмма растворимости взаимной системы солей.

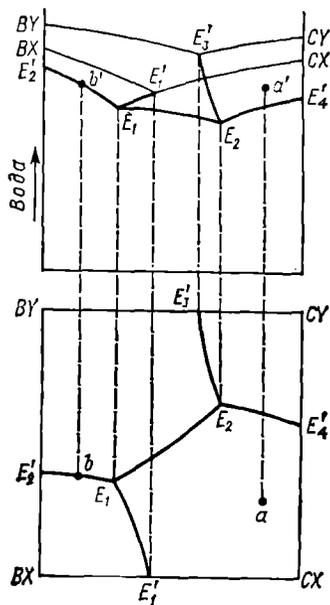


Рис. 45. Квадратная и водная диаграммы растворимости взаимной системы солей.

Для этой цели следует нанести на диаграмму линии изогидр или построить водную диаграмму (ср. рис. 38, 39). Обычно рядом или над квадратной диаграммой строят проекционную водную диаграмму (рис. 45). Ординаты точек, лежащих на проекциях поверхностей насыщения этой диаграммы, отвечают числу *индексов Иенке*, т. е. числу молей воды на 100 (или 1) моль суммы солей (на 100 или 1 эквивалентов суммы солей) в насыщенных растворах; состав солевой массы этих растворов изображается соответственными точками на квадратной диаграмме (например, точка *a* — состав солевой массы насыщенного раствора, содержание воды в котором дается точкой *a'*; то же для точек *b* и *b'*).

Проекция водной диаграммы может быть изображена на любой секущей плоскости, перпендикулярной квадрату. Для выполнения количественных расчетов иногда наиболее удобно строить водную диаграмму на секущей плоскости, проведенной по лучу кристаллизации.

КВАДРАТНАЯ ДИАГРАММА ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ СОЛЕЙ

Любая точка, лежащая в квадратной диаграмме водной взаимной системы солей (рис. 46), 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 K₂). Долю каждого иона в смеси катионов или анионов выражают в процентах — за 100 % принимают сумму катионов, равную сумме анионов. В точках систем, лежащих на линии *BX* — *CX*, содержание иона *X* равно 100 %, а иона *Y* — 0 %. Точки на линии *BY* — *CY*, наоборот, соответствуют системам, в которых содержится 100 % иона *Y* и 0 % иона *X*. Точки же внутри квадрата отвечают системам, в которых содержится и ион *X* и ион *Y*, причем по правилу рычага их количества обратно пропорциональны расстояниям от точки системы до соответствующих сторон квадрата. Так, для точки *m* (рис. 46):

$$\frac{\text{Количество иона } Y}{\text{Количество иона } X} = \frac{sm}{rm} = \frac{\text{Отрезок } y}{\text{Отрезок } x}$$

Очевидно также, что для этой же точки *m*:

$$\frac{\text{Количество иона } B}{\text{Количество иона } C} = \frac{qm}{pm} = \frac{\text{Отрезок } b}{\text{Отрезок } c}$$

Так как сторона квадрата принята за 100 %, то $b + c = x + y = 100\%$ и ионный состав для точки *m* можно определить следующим образом:

Количество катиона <i>B</i>	$\frac{b}{100}$ %
Количество катиона <i>C</i>	$\frac{c}{100}$ или $(100-b)$ %
Всего катионов	100 %
Количество аниона <i>X</i>	$\frac{x}{100}$ %
Количество аниона <i>Y</i>	$\frac{y}{100}$ или $(100-x)$ %
Всего анионов	100 %

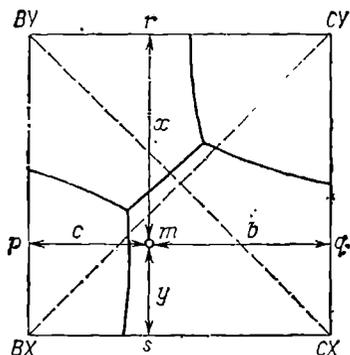


Рис. 46. Определение состава солевой системы по данной фигуративной точке.

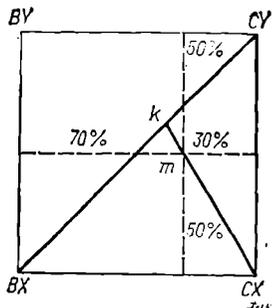


Рис. 47. Нахождение фигуративной точки по заданному составу системы.

Зная ионный состав системы, можно определить и ее условный солевой состав.

Так как общее число молей всех солей, входящих в систему, равно количеству катионов или анионов, т. е. 100 %, то проще всего выразить солевой состав в индексах Йенеке, т. е. в молях каждой соли на 100 моль суммы солей (в мольных процентах солевого состава системы). Допустим, что $b < x$. Тогда можно условно связать b % иона B с b % иона X — получим b % (мол.) соли BX ; оставшиеся $(x - b)$ % X связываем с равным количеством $(c - y)$ % C — получим $(x - b)$ или $(c - y)$ % CX ; оставшееся количество C , равное $c - (c - y) = y$ %, связываем с y % Y — получим y % CY . В результате состав системы условно выразится концентрациями трех солей: b % BX , $(c - y)$ % CX и y % CY . В том случае, когда $b > x$, состав выразится так: x % BX , c % CY и $(y - c)$ % BY .

Поясним это на числовом примере. Пусть в системе содержится: 60 % катиона B и 40 % катиона C ; 70 % аниона X и 30 % аниона Y . Связав 60 % иона B с 60 % иона X , получим 60 % соли BX , причем останется $70 - 60 = 10$ % X , которые могут быть связаны с 10 % C — получится 10 % CX и останется $40 - 10 = 30$ % C , которые с 30 % Y дадут 30 % CY . Состав системы будет: 60 % BX , 10 % CX и 30 % CY .

Точка этой системы находится внутри треугольника $BX-CX-CY$. Однако этот состав является условным, так как эта же точка находится и внутри другого треугольника $BX-CX-BY$. Следовательно, состав системы может быть выражен и этими тремя солями. Связав 30 % B и 30 % Y и выполнив подсчет, аналогичный предыдущему, получим состав системы: 30 % BY , 30 % BX и 40 % CX . Других вариантов нет. Любой из этих составов однозначно определяет положение точки системы на диаграмме.

Фигуративную точку системы можно найти на диаграмме не только по заданному ионному составу, но и непосредственно по солевому составу, пользуясь правилом соединительной прямой и правилом рычага. Если солевой состав задан содержанием в % (мол.) трех солей: α BX , β CY и γ CX , то можно разбить систему на две части — $(\alpha + \beta)$ смеси BX и CY и γ CX . Точка k смеси BX и CY лежит на диагонали квадрата, соединяющей точки этих солей (рис. 47), на расстояниях от концов диагонали, обратно пропорциональных величинам α и β . Искомая точка m системы, состоящей из двух частей — k и CX , лежит на прямой, соединяющей точки k и CX , на расстояниях от этих точек, обратно пропорциональных величинам $(\alpha + \beta)$ и γ .

Например, если система содержит 30 % BX , 50 % CY и 20 % CX , то ее можно рассматривать как систему, состоящую из 80 % смеси $BX + CY$ и 20 % CX . Положение точки k на линии $BX-CY$ определяется из соотношения

$$\frac{\text{Расстояние от } BX \text{ до } k}{\text{Расстояние от } CY \text{ до } k} = \frac{50}{30}$$

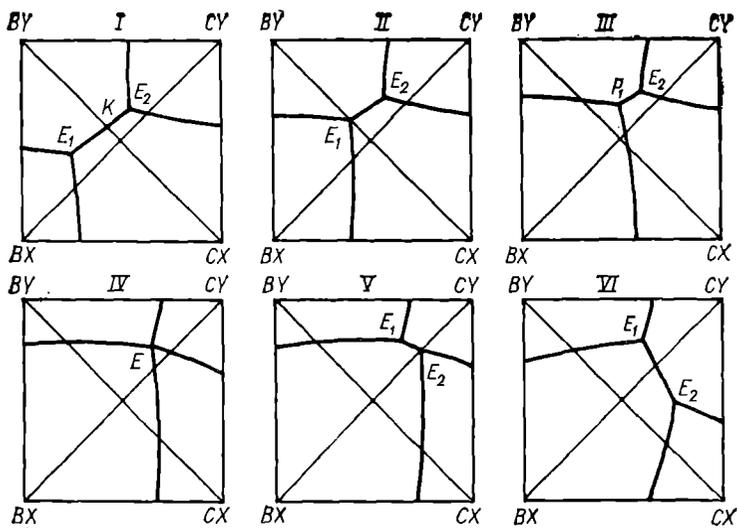


Рис. 48. Вид квадратных диаграмм взаимной системы солей для разных температурных условий.

откуда следует, что расстояние от точки BX до точки k равно $\frac{5}{8}$ длины диагонали. Положение искомой точки m определяется из соотношения

$$\frac{\text{Расстояние от } k \text{ до } m}{\text{Расстояние от } CX \text{ до } m} = \frac{20}{80}$$

из которого следует, что длина km равна $\frac{2}{10}$ длины линии, соединяющей точки k и CX .

Для нахождения этой же точки m по ионному составу вычисляем его по заданному солевому составу. Так как сумма катионов, равная сумме анионов, принята за 100 %, то ионный состав будет таким: 30 % B и 70 % C ; 50 % X и 50 % Y . Определив по этим числам место точки m на рис. 47, обнаружим, что она совпадает с точкой, найденной по солевому составу.

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. В качестве примера на рис. 48 приведены квадратные диаграммы одной и той же взаимной системы солей при разных температурах. В случае *I* эвтоническая линия E_1E_2 , являющаяся границей соприкосновения полей кристаллизации солей BY и CX , пересекается диагональю $BY - CX$. Это характеризует стабильность при данной температуре именно этих солей; 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 солевой массы системы будет находиться на диагонали $BY - CX$, пересекающей поля кристаллизации только солей BY и CX . Поэтому при

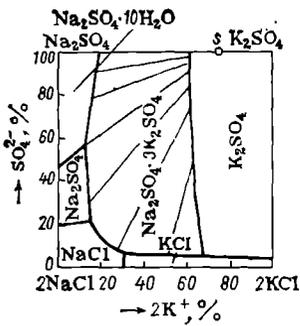


Рис. 49. Растворимость в системе $2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl}$ при 25°C .

изотермическом испарении воды из раствора могут кристаллизироваться только эти две соли — сначала одна из них, а затем, по достижении солевой массой системы точки K , соответствующей насыщению раствора обеими солями, будет происходить одновременная кристаллизация солей $B\Upsilon$ и CX . При изотермическом испарении растворов, солевая масса

которых отвечает точкам, лежащим на стабильной диагонали $B\Upsilon - CX$, системы будут высыхать в точке K полностью, 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. Для данной системы существует температурный интервал, в котором одна из тройных точек является инконгруэнтной точкой превращения. В случае I система находится вне этого температурного интервала. В случае II вследствие изменения температуры эвтоника E_1 передвинулась до стабильной диагонали, а при дальнейшем изменении температуры оказалась внутри не соответствующего ей треугольника $B\Upsilon - C\Upsilon - CX$, т. е. превратилась в инконгруэнтную точку P_1 (случай III). Случай II соответствует температуре одной из границ интервала превращения. В случае III температура системы находится внутри интервала превращения — точка P_1 является точкой превращения, в которой, при изотермическом испарении, происходит растворение ранее выпавшей соли BX и кристаллизация солей $B\Upsilon$ 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 $C\Upsilon$.

Рассмотренная квадратная диаграмма представляет собой проекцию пространственной изотермы и поэтому является изотермической диаграммой. Для решения вопросов, связанных с растворимостью в системе при разных температурах, на одну квадратную диаграмму наносят изотермы для различных температур. Примером может служить рис. 142, на котором дана растворимость в водной системе $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$ при $5, 25, 50$ и 100°C . Метод нанесения нескольких изотерм на один плоский график практикуется независимо от конструкции диаграммы (ср. рис. 32).

Если в системе при данной температуре в твердых фазах могут существовать гидратированные и двойные соли, на диаграмме

имеются поля, соответствующие каждому из этих соединений. На рис. 49 дана диаграмма растворимости в системе $2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl}$ при 25°C , в которой помимо простых безводных солей могут кристаллизироваться мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и глазерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$. Лучи кристаллизации в поле глазерита исходят из точки его состава s , расположенной за пределами поля (ср. рис. 37, б).

В осадках, находящихся в равновесии с раствором, одновременно могут присутствовать лишь твердые фазы, поля которых на диаграмме соприкасаются. Так, в равновесии с раствором при 25°C не может находиться смесь твердых солей K_2SO_4 и NaCl или KCl и Na_2SO_4 и т. п.

ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В КВАДРАТНОЙ ДИАГРАММЕ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ИСПАРЕНИИ

Рассмотрим сначала один из простых случаев — кристаллизация при отсутствии в системе кристаллогидратов, двойных или тройных солей и твердых растворов и при условии, что обе тройные точки конгруэнтные (рис. 50). Если начальный состав солевой массы ненасыщенного раствора характеризуется точкой m , то при изотермическом испарении воды положение этой точки на диаграмме не изменится, пока раствор не станет насыщенным солью CX (точка m — в поле кристаллизации CX). При дальнейшем испарении воды будет кристаллизоваться соль CX и точка солевой массы раствора будет перемещаться вдоль прямого луча кристаллизации CX — m по отрезку mm_1 . В точке m_1 раствор станет насыщенным двумя солями — CX и BX , и при дальнейшем удалении воды будут кристаллизоваться обе эти соли, а точка солевой массы раствора будет перемещаться по линии m_1E_1 ; одновременно состав осадка будет изменяться вдоль отрезка CX — s . Когда раствор скажется эвтоническим и точкой его солевой массы будет E_1 , состав осадка изобразится точкой s , так как точка солевой массы системы m и точки солевых масс раствора E_1 и осадка s всегда находятся на одной прямой.

При дальнейшем испарении воды из эвтонического раствора E_1 , насыщенного тремя солями — CX , BX и BY , будут одновременно кристаллизоваться эти три соли в таком же соотношении, в каком они находятся в растворе. Поэтому состав раствора не будет больше изменяться до конца кристаллизации, т. е. до полного удаления воды из системы. Состав же осадка будет изменяться от s до m — в конце кристаллизации точка состава осадка совпадет с точкой солевой массы системы m .

Рассмотрим теперь случай изотермического испарения воды из системы, в которой одна из тройных точек P_1 инконгруэнтная (рис. 51). В этом случае, как и в предыдущем, точка m солевой массы системы в продолжение всего процесса испарения будет неподвижной. Пока вода испаряется из ненасыщенного раствора, точка его солевой массы совпадает с точкой солевой массы системы m ; в период кристаллизации соли CX она будет передвигаться по прямой mm_1 , затем, в период совместной кристаллизации двух солей

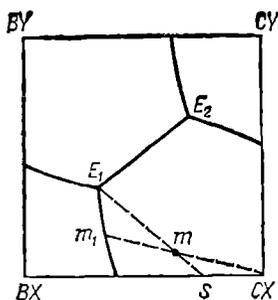


Рис. 50. Пути кристаллизации в квадратной диаграмме.

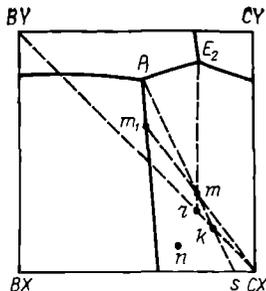
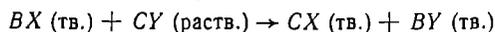


Рис. 51. Пути кристаллизации в квадратной диаграмме при инконгруэнтности одной из тройных точек.

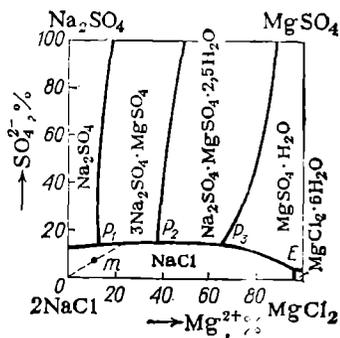
CX и BX , — по линии m_1P_1 . Когда состав солевой массы раствора окажется в точке P_1 , состав осадка, состоящего из двух солей — CX и BX , изобразится точкой s . Так как точка P_1 лежит вне треугольника $CX - BX - BY$, то она инконгруэнтная. По достижении солевым составом раствора этой точки, в которой соприкасаются поля кристаллизации солей CX , BX и BY , начинает кристаллизоваться третья соль — BY . Но по мере кристаллизации в точке P_1 солей CX и BY , находящаяся в осадке ранее выкристаллизовавшаяся соль BX будет растворяться, компенсируя убыль ионов из раствора, поэтому состав его не изменяется. Иначе говоря, в этот период кристаллизации осуществляется реакция:



Состав солевой массы раствора, изображаемый точкой P_1 , должен оставаться неизменным, и поэтому состав кристаллизующегося здесь осадка должен совпадать с составом солевой массы раствора, т. е. также изображаться точкой P_1 . Но эта точка лежит за пределами треугольника солей $CX - BX - BY$, из которых состоит осадок, и поэтому раствор P_1 не может быть составлен из этих солей. При взаимодействии же кристаллов BX с находящимися в растворе ионами соли CY соотношение между ионами в жидкой фазе сохраняется неизменным.

Итак, по мере перехода из осадка в раствор соли BX точка солевого состава раствора остается неизменно в P_1 , а точка состава осадка движется по отрезку sk . Точка k находится на диагонали $CX - BY$, и по достижении ее осадок будет состоять только из этих двух солей, соль же BX 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 kr . По достижении точки E_2 раствор окажется насыщенным тремя солями — CX , BY и CY , которые и будут кристаллизоваться до полного его высыхания. На этом последнем этапе состав осадка будет изменяться по отрезку rm и в точке m совпадет с составом солевой массы затвердевшей системы.

Рис. 52. Растворимость в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 100°C .



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

Затвердевшая система будет состоять из трех солей CX , BX и BY внутри треугольника которых находится точка n .

В заключение проследим ход кристаллизации при изотермическом испарении воды из более сложной системы, в которой существуют кристаллогидраты и двойные соли. На рис. 52 изображена квадратная диаграмма водной взаимной системы Na^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} при 100°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 испарения при полном высыхании системы и любом начальном составе исходного раствора.

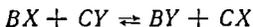
Если состав солевой массы исходного раствора изображается точкой m , то при выпарке этого раствора при 100°C сначала он насытится хлоридом натрия, в поле которого лежит точка m . После дальнейшего выпаривания, сопровождающегося кристаллизацией NaCl — галита, из раствора начнет вместе с NaCl кристаллизоваться также двойная соль $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ — вантгоффит. Когда состав солевой массы раствора окажется в точке P_2 , дальнейшее выпаривание воды вызовет кристаллизацию вместе с галитом двойной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — левеита, при одновременном растворении ранее выделившегося вантгоффита. После его исчезновения 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 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 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 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — до полного высыхания 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, соответствующих равновесному состоянию в любой момент времени. Например, в рас-

смотренной выше водной системе $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 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

Рассмотрим, как отображается на квадратной диаграмме процесс обменного разложения солей по реакции:



Если растворить в воде эквивалентные количества солей BX и CY , то точка солевого состава раствора m окажется на пересечении диагоналей диаграммы. Эта точка для случая, изображенного на рис. 53, находится в поле кристаллизации соли CX . Поэтому при изотермическом выпаривании приготовленного раствора из него после насыщения будет кристаллизоваться соль CX , а состав солевого состава раствора будет перемещаться по отрезку ma . В точке a раствор станет насыщенным также солью BY . Поэтому, если процесс осуществляется с целью получения из солей BX и CY соли CX , то по достижении раствором точки a его следует прекратить и отделить выделившуюся соль CX .

Выход соли CX (т. е. масса CX , получаемая на единицу массы одной или обеих исходных солей) может быть увеличен, если ее кристаллизацию вести не по пути ma , а по более длинному отрезку nE . Для этого необходимо, приготовляя раствор, взять исходные соли не в стехиометрическом соотношении, а в таком, чтобы состав раствора отобразился точкой n , т. е. ввести в процесс избыток соли CY . Соотношение исходных солей определится по правилу рычага отношением отрезков $\text{BX} - n$ и $\text{CY} - n$. Так как отношение отрезка nE к $\text{CX} - n$ больше, чем отрезка ma к $\text{CX} - m$, то при кристаллизации по nE масса полученных кристаллов CX на единицу массы исходных солей BX и CY будет большей, чем при осуществлении процесса по пути ma .

В предыдущем примере маточный раствор после выделения полученной твердой соли остался неиспользованным. Рассмотрим теперь 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. 54. Сначала выбирают соотношение солей BY и CX в реакционной смеси, соответствующее точке I ; она находится в поле кристаллизации соли BX , которую в этом случае можно получить

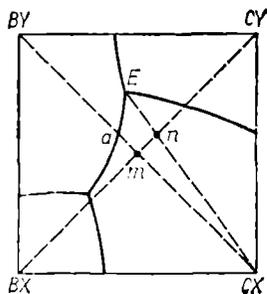


Рис. 53. Процесс обменного разложения солей в квадратной диаграмме.

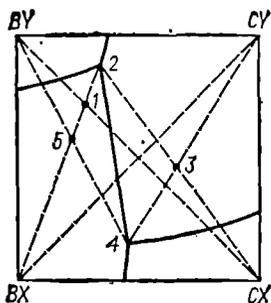


Рис. 54. Циклический процесс обменного разложения солей в изотермических условиях.

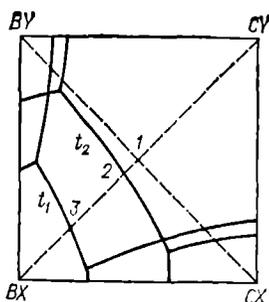


Рис. 55. Обменное разложение солей с изменением температуры системы от t_1 до t_2 .

с наибольшим выходом при кристаллизации по пути 1—2. После отделения кристаллов ВХ остается маточный раствор состава 2. Из него требуется выделить с максимальным выходом соль СУ. Для этого к раствору следует добавить исходный компонент СХ в таком количестве, чтобы точка смеси оказалась в положении 3. Тогда можно выделить в твердую фазу наибольшую массу СУ на пути кристаллизации 3—4. Теперь к маточному раствору 4 можно добавить такое количество ВУ, чтобы смесь изобразилась точкой 5, лежащей на наиболее длинном луче кристаллизации ВХ, что обеспечивает наибольший выход этой соли. После ее выделения при движении фигуративной точки системы на участке 5—2 система вновь окажется в точке 2, и цикл повторяется по пути 2—3—4—5. В этом цикле кристаллизация солей достигается или введением исходных реагентов в ограниченное количество воды или выпаркой избыточной воды — необходимо обеспечить определенное содержание воды в системе к концу каждого этапа цикла.

В других случаях обменное разложение выгоднее вести при разных температурах кристаллизации отдельных солей. Например, кристаллизацию можно осуществлять, выпаривая из системы воду при повышенной температуре t_2 или при охлаждении раствора до температуры t_1 . На рис. 55 показаны две изотермы t_1 и t_2 . Для того, чтобы осуществить реакцию $ВУ + СХ \rightarrow ВХ + СУ$, можно выкристаллизовать некоторую массу СУ, обрабатывая эквимолекулярную смесь ВУ и СХ ограниченным количеством воды. При температуре t_1 кристаллизация СУ пойдет по пути 1—3. Затем, отделив СУ, можно нагреть маточный раствор до t_2 и выделить некоторое количество ВХ; этот процесс изобразится движением фигуративной точки на участке 3—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 ВХ к оставшемуся маточному раствору 2 можно добавить новую порцию эквимолекулярной смеси ВУ и СХ, вновь охладить систему до t_1 для выделения СУ и т. д.

При использовании природного минерального сырья для получения удобрений и других солей обычно приходится перерабатывать многокомпонентные системы, содержащие 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. Нередко этим влиянием пренебречь нельзя.

Графическое изображение и расчеты многокомпонентных систем осуществляют 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 солевой 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 этой 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. (Да и в простых системах могут идти реакции, приводящие к образованию сложных комплексов, двойных и тройных солей, кристаллогидратов; поэтому название «простые» системы не вполне удачно.)

Для выбора многомерной геометрической фигуры * и метода построения ее проекций В. П. Радищев предложил делить многокомпонентные системы на *классы* и *виды*. Если обозначить дробью K/A отношение числа катионов к числу анионов, то системами первого класса будут такие, для которых в этом отношении наименьшим числом является единица (например: $1/1$, $1/2$, $3/1$, $1/5$ и т. п.), системами второго класса — двойка ($2/2$, $3/2$, $2/5$ и т. п.), системами шестого класса — шестерка ($6/7$, $8/6$ и т. п.) и т. д. Таким образом, в пределах каждого класса могут существовать системы с любым числом компонентов. Только системы первого класса являются простыми.

Внутри каждого класса различными соотношениями K/A определяются виды систем. Для строения каждого вида характерно отно-

* Для «построения» такой фигуры требуется многомерное «фазовое пространство системы», которое является математической абстракцией; его не следует смешивать с реальным трехмерным пространством.

шение числа взаимных пар солей к общему числу простых солей в системе $B \ N = R$, называемое *полнотой взаимодействия*. С ростом компонентности для всех систем значение R увеличивается (кроме простых, т. е. систем первого класса, для которых $R = 0$), но в пределах класса системы остаются сходными по своему строению. Поэтому 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 \rightarrow тетраэдр \rightarrow пентагон ...).

ЛИТЕРАТУРА

- Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
- Карапетьянец М. Х. Химическая термодинамика. 3-е изд. М.: Химия, 1976. 584 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.
- Кашкаров О. Д. Графические расчеты солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1960. 440 с.
- Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. 3-е изд. Л.: Химия, 1972. 276 с.
- Михеева В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
- Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высшая школа, 1980, 166 с.
- Перельман Ф. М. Изображение химических систем с любым числом компонентов. М.: Наука, 1965. 100 с.
- Посыпайко В. И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем. М.: Наука, 1978. 256 с.

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Глава 3

ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

СВОЙСТВА ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Фосфор существует в нескольких аллотропических модификациях, различающихся молекулярной структурой, химическими и физическими свойствами, в том числе цветом. Основные модификации фосфора: белый, красный и черный. Наибольшее значение имеет α -форма *белого фосфора*, получаемая при конденсации паров. Это бесцветное воскообразное вещество, кристаллизующееся в кубической сингонии; его плотность при 20 °С 1,828 г/см³, температуры плавления и кипения при атмосферном давлении соответственно 44,1 и 280,5 °С. Ниже —76,9 °С α -форма превращается в низкотемпературную β -форму белого фосфора, имеющую гексагональную решетку; с повышением давления температура перехода возрастает.

Белый фосфор сильно ядовит, обладает специфическим запахом, светится в темноте. В воде практически нерастворим (при 25 °С в водном растворе всего $3,3 \cdot 10^{-4}$ %), растворяется в сероуглероде, в жидких аммиаке, диоксиде серы, в бензоле и др. На воздухе он легко окисляется и может самовоспламениться; во избежание этого его хранят под водой. В присутствии незначительных количеств примесей — красного фосфора, соединений железа и др. — белый фосфор приобретает желто-бурую окраску, поэтому технический продукт называют желтым фосфором.

Красный фосфор образуется при нагревании жидкого фосфора без доступа воздуха при 250—300 °С. Он существует в нескольких модификациях, отличающихся друг от друга и от белого фосфора молекулярной структурой, цветом (от темно-красного до коричневого и фиолетового), плотностью (2,16—2,31 г/см³). Красный фосфор не ядовит, на воздухе не загорается, не растворяется в сероуглероде и других жидкостях, в которых растворяется белый фосфор, при нагревании возгоняется. Его пары идентичны парам белого фосфора.

При высоких температурах и очень высоких давлениях (200 °С, 1200—1700 МПа) белый фосфор превращается в кристаллический *черный фосфор*. Последний является стабильной модификацией и при обычных условиях (25 °С, 0,1 МПа); модификации белого и красного фосфора метастабильные, но из-за чрезвычайно малой скорости фазовых переходов они существуют практически неограниченное время.

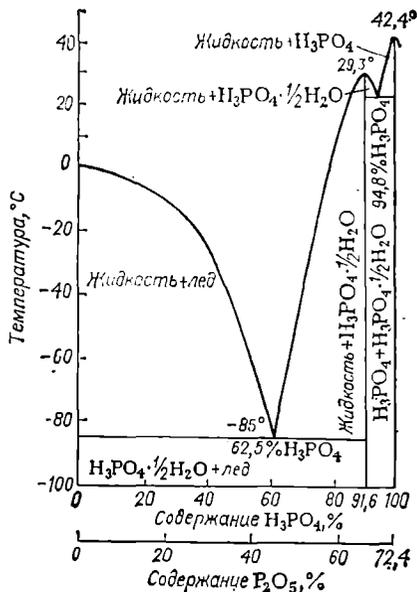
Рис. 56. Диаграмма состояния системы $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

В жидком и парообразном состоянии до 800°C молекулы белого фосфора четырехатомны (P_4), выше этой температуры происходит распад на двухатомные (P_2), а выше 2000°C — на атомы. При нормальных условиях наиболее стабильны полимерные молекулы, образованные из связанных между собой тетраэдров P_4 .

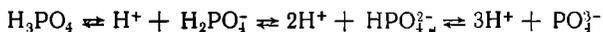
Плотность жидкого фосфора при 100 и 280°C равна соответственно $1,7$ и $1,5 \text{ г/см}^3$, а давление пара $0,475$ и $101,3 \text{ кПа}$. Испарение фосфора сопровождается полимеризацией его молекул в газовой фазе и образованием твердого красного фосфора, давление пара над которым меньше, чем над жидким. При длительном нагревании масса жидкого фосфора постепенно уменьшается, а масса твердого увеличивается. Этим пользуются в технике для производства красного фосфора, не прибегая к большим давлениям.

При сжигании фосфора образуется пентаоксид фосфора (фосфорный ангидрид) P_2O_5 . Пары его полимеризованы, молекулы имеют формулу P_4O_{10} . Реакция окисления фосфора многоступенчатая, поэтому в образующемся пентаоксиде фосфора P_4O_{10} в небольших количествах могут присутствовать тетраоксид P_4O_8 или $(\text{PO}_2)_n$, триоксид $\text{P}_4\text{O}_6(\text{P}_2\text{O}_3)$, а также субоксиды $\text{P}_4\text{O}_4(\text{PO})$, $\text{P}_4\text{O}_2(\text{P}_2\text{O})$, P_4O . В обычных условиях пентаоксид фосфора — белое кристаллическое вещество; он чрезвычайно гигроскопичен и поэтому является одним из наиболее интенсивных осушителей газов. При нагревании возгоняется (при 360°C давление пара равно $0,1 \text{ МПа}$). Известна стеклообразная модификация с меньшим давлением пара, возгоняющаяся при более высоких температурах.

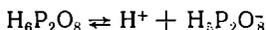
Низшим оксидам фосфора отвечают следующие кислоты: фосфорноватистая (фосфиновая) H_3PO_2 , фосфористая (фосфоновая) H_3PO_3 , фосфорноватая $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$. При гидратации пентаоксида фосфора образуются ортофосфорная кислота H_3PO_4 ($72,4\%$ P_2O_5) и конденсированные фосфорные кислоты. Наибольшее значение в технике имеет ортофосфорная кислота, которую обычно называют фосфорной. Это бесцветные гигроскопические кристаллы, плавятся при $42,35^\circ\text{C}$, превращаясь в сиропобразную жидкость, которая легко переохлаждается с образованием стекла. Фосфорную кислоту производят в виде водных растворов разных концентраций. На рис. 56 изображена политермическая диаграмма состояния системы



$\text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Ортофосфорная кислота в водных растворах диссоциирует:



В разбавленных растворах H_3PO_4 — слабая кислота, константы ее диссоциации при 25 °С: $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 8 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,8 \times 10^{-13}$. Однако концентрированные растворы вследствие образования димера, диссоциирующего по схеме



обладают весьма большой кислотностью. Например, при 25 °С растворы с концентрацией 30 и 55 % P_2O_5 имеют рН —0,25 и —1,1.

Давление пара над фосфорной кислотой (в кПа):

Концентрация P_2O_5 , % (масс.)	0	21,8	36,2	45,7	52,1	59,0	71,7
Давление пара при 25 °С	3,17	2,86	2,22	1,53	0,91	0,53	0,003
при 100 °С	101,3	93,8	75,6	52,1	39,5	23,9	0,34

В паре над растворами фосфорной кислоты находится только H_2O , заметное количество P_4O_{10} появляется лишь выше 200 °С. Температура кипения 100 %-ной ортофосфорной кислоты под давлением 0,1 МПа 255 °С. В системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ существует азеотроп, содержащий около 92 % P_2O_5 и кипящий при 864 °С.

Конденсированные полимерные фосфорные кислоты представляют собой полианионные агрегаты, образующиеся в результате возникновения между тетраэдрами PO_4 связей P—O—P . Эти кислоты подразделяются на *полифосфорные* с общей формулой $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, имеющие линейное строение, и на *циклические метафосфорные* с общей формулой $(\text{HPO}_3)_n$. К полифосфорным кислотам относятся *пирофосфорная (дифосфорная) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, триполифосфорная $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, тетраполифосфорная $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$* и другие, содержащие до 12 атомов фосфора в цепи. К метафосфорным кислотам относятся *триметафосфорная $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, тетраметафосфорная $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$* и др. В метафосфорных кислотах отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1$, 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-, тетраметафосфорные и другие кислоты. Соотношение между их количествами зависит от общей концентрации P_2O_5 , а из-за наличия метафосфорных кислот — и от времени (метода получения), так как гидратация метафосфорных кислот происходит медленно.

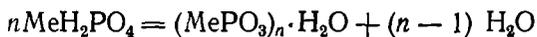
Полифосфорная кислота в технике известна и под другими названиями. Кислоту с концентрацией 72,4—76 % P_2O_5 называют *суперфосфорной*. При 76 % P_2O_5 она содержит 49 % P_2O_5 в виде ортофосфорной, 42 % — в виде пирофосфорной, 8 % — в виде триполифосфорной и 1 % — в виде тетраполифосфорной кислот. Плотность 76 %-ной кислоты 1,92 г/см³, температура замерзания около 0 °С. Кислоту, содержащую 79—89 % P_2O_5 , иногда называют

астрофосфорной, а 83—98 % P_2O_5 — ультрафосфорной (в ней до 80 % P_2O_5 находится в полимерных формах).

Конденсированные фосфорные кислоты гигроскопичны, имеют различную консистенцию — от вязких сиропобразных жидкостей до стекол, разбивающихся при ударе или растрескивающихся при контакте с водой. Так, вязкость кислот с концентрацией 76,4 и 79,8 % P_2O_5 при 20 °С равна соответственно 0,97 и 14, а при 80 °С — 0,06 и 0,27 Па·с. Поэтому 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 днабазовой плиткой или гуммированных емкостях; для хранения и транспортировки полифосфорной кислоты можно использовать резервуары и цистерны из нержавеющей стали.

Трехосновная ортофосфорная кислота образует три ряда солей: *монометаллфосфаты* (с анионом $H_2PO_4^-$), *диметаллфосфаты* (с анионом HPO_4^{2-}) и *триметаллфосфаты* (с анионом PO_4^{3-}). Наибольшей растворимостью в воде обладают одно-, а наименьшей — трехзамещенные соли. Фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы; двух-, а особенно трехзамещенные фосфаты щелочноземельных металлов малорастворимы. Например, кальций образует с фосфорной кислотой: *монокальцийфосфаты* (*дигидроортофосфаты*) — одноводный $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и *безводный* $Ca(H_2PO_4)_2$; *дикальцийфосфаты* (*гидроортофосфаты*) — *двухводный* $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и *безводный* $CaHPO_4$; *трикальцийфосфаты* — *одноводный* $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ и *безводный* $Ca_3(PO_4)_2$. В системе $MgO-P_2O_5-H_2O$ кристаллизуются *мономagneзийфосфаты* $Mg(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, а также кристаллогидраты ди- и тримагнезийфосфата.

При нейтрализации полифосфорных кислот образуются соответствующие *полимерные* или *конденсированные фосфаты*. К ним относятся *метафосфаты* с кольцеобразным строением, *цепеобразные полифосфаты* и более сложные их комбинации, имеющие ячеистую структуру (*изофосфаты* и *ультрафосфаты*). В линейных полифосфатах и в метафосфатных кольцах содержатся двусвязанные тетраэдры с общими вершинными атомами кислорода. Ультрафосфатами называют структуры, в которых имеются группы PO_4 с тремя общими вершинами. Ультрафосфаты очень легко гидролизуются водой. Конденсированные фосфаты называют также *дегидратированными*, так как они могут быть получены при термической обработке кислых ортофосфатов, например:



Состав метафосфатов может быть выражен общей формулой $Me_nP_nO_{3n}$, а полифосфатов — $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$ или $Me_nH_2P_nO_{3n+1}$. Формулы фосфатов иногда выражают оксидами. Например, $2H_3PO_4 = 3H_2O \cdot P_2O_5$; $Ca(H_2PO_4)_2 = CaO \cdot 2H_2O \cdot P_2O_5$; $2CaHPO_4 = 2CaO \cdot H_2O \cdot P_2O_5$; $2CaNaP_2O_6 = 2CaO \cdot Na_2O \cdot 3P_2O_5$ и т. п. Для ортофосфатов отношение суммы оксидов металлов и воды к P_2O_5 $R = 3$. Для конденсированных фосфатов $R \neq 3$.

Технический желтый фосфор согласно Государственному стандарту СССР должен содержать 99,9 % основного вещества, растворяющегося в сероуглероде, и 0,1 % нерастворимого остатка (а при растворении в бензоле соответственно 99,5 и 0,5 %). Его используют преимущественно для получения фосфорной кислоты. Около 15 % производимого желтого фосфора перерабатывают в сульфиды и хлориды, необходимые для органического синтеза; в нитриды, фосфиды, гидриды и в красный фосфор. Последний потребляется спичечной промышленностью — он является компонентом смеси, наносимой на боковые поверхности спичечных коробок.

Фосфорную кислоту, основное количество которой производят путем кислотной переработки природных фосфатов, расходуют на изготовление фосфорнокислых солей (или смесей солей), являющихся удобрениями — *фосфатов кальция, аммония, калия*, а также продуктов, потребляемых пищевой, керамической, стекольной, текстильной и другими отраслями промышленности. Фосфатные соли натрия — ди- и тринатрийфосфаты, мета- и полифосфаты — применяют для изготовления моющих средств, для умягчения воды, для борьбы с накипеобразованием, в пищевой промышленности. Фосфаты цинка, смесь фосфатов марганца и железа (мажеф) используют для защиты стальных изделий от коррозии (фосфатирование).

Свыше 90 % добываемых фосфорных руд перерабатывают в минеральные удобрения. Основные однокомпонентные фосфорные удобрения — *простой и двойной суперфосфаты*; их главной составной частью является *одноводный монокальцийфосфат*. Например, в простом суперфосфате доля связанного в монокальцийфосфат фосфора достигает 60—75 % (от общего количества фосфора), в двойном суперфосфате — 75—85 %. Качество суперфосфата оценивается по содержанию в нем фосфатных соединений (в пересчете на P_2O_5), которые могут переходить в почвенные растворы, т. е. по сумме водо- и цитратнорастворимого P_2O_5 .

Государственным стандартом СССР предусмотрен выпуск простого суперфосфата нескольких сортов. Из апатитового концентрата изготавливают гранулированный простой суперфосфат высшего и первого сортов, содержащий соответственно не менее 20 и 20 ± 1 %, усвояемого P_2O_5 , не более 2,3 и 2,5 % свободного P_2O_5 , не более 3,5 и 4 % влаги. Выпускают также суперфосфаты, содержащие водорастворимые соединения бора, молибдена, марганца и др. (см. гл. 6). Гранулометрический состав простого суперфосфата: фракция 1—4 мм — не менее 80 %, менее 1 мм — не более 5 % (для высшего сорта — не более 4 %); не допускается наличие гранул диаметром свыше 6 мм. Статическая прочность гранул на раздавливание — не менее 1,2 МПа (12 кгс/см²); для продукта высшего сорта — не менее 1,8 МПа. Продукт должен быть рассыпчатым и не слеживаться при транспортировке и хранении.

Допускается выпуск порошкообразного суперфосфата (P_2O_5 усв — 20 ± 1 %, P_2O_5 своб — не более 7 % при отгрузке и не более 5 % через 5 сут). В суперфосфате, изготовленном из фосфитов Каратау, после нейтрализации избыточной кислотности продукта аммиаком должно содержаться 15 ± 1 % P_2O_5 усв, не более 0,5 % P_2O_5 своб и 3 % гигроскопической влаги. Аммонизированный суперфосфат негигроскопичен и содержит наряду с фосфором еще один питательный элемент — азот (1,5—2,5 %).

Значительно более концентрированным фосфорным удобрением является двойной суперфосфат, содержащий 42—50 % P_2O_5 усв и выпускаемый в СССР только в гранулированном виде.

В зависимости от вида сырья и способа производства продукт должен соответствовать следующим требованиям (ГОСТ 16306—80):

	Марка А	Марка Б, 1-й сорт	Марка Б, 2-й сорт
Массовая доля, %:			
P_2O_5 усв	49±1	46±1	43±1
P_2O_5 своб, не более	2,5	4,5	5
воды, не более	3	4	4
Массовая доля гранул, %, размером:			
менее 1 мм, не более	4	4	5
1—4 мм, не менее	85	85	80
более 6 мм	Не допускается		
Статическая прочность гранул, МПа, не менее	1,8	1,8	1,5

Суперфосфаты отгружают потребителям в железнодорожных вагонах насыпью или в упакованном виде — в пятислойных бумажных битумированных (марка БМ), влагопрочных (ВМ) или ламинированных полиэтиленом (ПМ), а также в полиэтиленовых мешках массой 35 ± 1 и 50 ± 1 кг.

В качестве удобрений, наряду с водорастворимыми, применяют и водонерастворимые фосфаты — *фосфоритную муку* (размолотые природные руды), *фосфатные металлургические шлаки*, *плавленные магниевые 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. Указанные продукты не должны содержать больших количеств вредных примесей — соединений фтора, мышьяка, свинца.

Ниже приведены некоторые технические требования к кормовым фосфатам (ГОСТ 23999—80):

	Монокальцийфосфат		Дикальцийфосфат	Трикальцийфосфат	
	1-й сорт	2-й сорт		высший сорт	1-й сорт
Массовая доля, %:					
P_2O_5 , растворимого в 0,4 % HCl, не менее	55	50	46	41	28
воды, не более	4	4	4	4	4
фтора, не более	0,2	0,2	0,03	0,2	0,2
мышьяка, не более	0,006	0,006	0,006	0,0002	0,0002
свинца, не более	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

ФОСФАТНОЕ СЫРЬЕ И МЕТОДЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Исходным сырьем для производства соединений фосфора являются природные фосфатные руды — *апатиты* (магматического происхождения) и *фосфориты* (осадочного происхождения). Мировые запасы

фосфатных руд представлены преимущественно фосфоритами, количество апатита не превышает 6 % достоверных запасов, а его доля добычи составляет около 15 %. Известно 187 природных фосфорсодержащих минералов, но только минералы апатитовой группы, образующие достаточно мощные месторождения, входят в состав агрономических руд, т. е. руд, используемых для получения удобрений. Основными минералами являются: фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гидроксидапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, хлорапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, карбонат-apatит $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$, франколит (штаффелит) $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$, курскит $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2(\text{OH})_{1,2}$, а также фторкарбонатапатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F}, \text{OH})_3$. Обычно часть кальция в фосфатных минералах замещена другими элементами — Sr, Ba, Mg, La, Mn, Fe и пр.

Апатиты в небольших количествах входят в состав многих изверженных горных пород, но промышленно ценные, концентрированные месторождения встречаются редко. В настоящее время эксплуатируются месторождения комплексных апатитсодержащих руд — апатито-нефелиновых, апатито-магнетитовых.

Крупнейшее в мире месторождение апатита в виде апатито-нефелиновых руд находится в СССР, в Хибинской тундре на Кольском полуострове. Рудные тела имеют линзообразную или пластообразную форму, их мощность (толщина слоя) достигает 200 м. Рядовая апатито-нефелиновая руда содержит (в %): фторапатита 40—42, нефелина $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$ 38—40, эгирина NaFeSiO_6 8—10, сфена CaTiSiO_5 3—4, титаномагнетита $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$ 2—3, полевого шпата $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ 2—5, прочих минералов 1—2. Химический состав руды (в %): P_2O_5 16,5—18,5; Al_2O_3 12—14; SiO_2 23—23,5; CaO 25—26; $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ 5—5,5; TiO_2 1,5—1,8; $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$ 8,5; SrO 1,2; F 1,1—1,2. Размер зерен апатита в руде — от 0,1 до 12 мм (игольчатых — до 20 мм и более). Физико-химические и флотационные свойства компонентов руды существенно различаются, и это позволяет при флотационном обогащении получать высококачественный концентрат с высокой степенью извлечения целевого продукта (92—93 %). Чистый кальцийфторапатит содержит 42,22 % P_2O_5 , 55,59 % CaO , 3,77 % F. Вследствие частичного изоморфного замещения природный минерал содержит в среднем 40,7 % P_2O_5 и 2,8—3,4 % F.

Согласно ГОСТу апатитовый концентрат должен содержать не менее 39,4 % P_2O_5 , $1 \pm 0,5$ % влаги, не более 3 % оксидов трехвалентных металлов (Al, Fe, La); остаток на сите № 016К (1480 отверстий на 1 см^2) не должен превышать 11,5 %.

Нефелиновые «хвосты», образующиеся при флотационном извлечении апатита из руды, могут быть переработаны с получением нефелинового и сфенового концентратов, содержащих соответственно 29—30 % Al_2O_3 и до 30 % TiO_2 . Пока используется лишь часть нефелинового концентрата в производстве алюминия (и попутно других продуктов), стекла, керамики, коагулянта для очистки воды. Сфеновые концентраты могут найти применение в производстве диоксида титана.

Из других месторождений апатитовых руд наиболее перспективным является Ошурковское (в Сибири).

Фосфориты образовались в результате выделения фосфатов кальция из морской воды; они содержат помимо фосфатных минералов зерна кварца SiO_2 , кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, глауконита [водный силикат типа $(\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}; \text{RO} - \text{MgO}, \text{CaO}, \text{FeO}; \text{R}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$], лимонита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, алюмосиликатов, частицы глины и пр. Фосфат кальция входит в фосфориты обычно в форме очень мелких зерен фторапатита или фторкарбонатапатита, поэтому обогащение фосфоритов затруднено.

Фосфориты залегают в земной коре в виде сплошных пластов (пластовые месторождения) и в виде отдельных камней-желваков (желваковые месторождения) серого, коричневого и черного цветов, встречающихся россыпью или сцементированных глиной, известняком и т. п. Встречаются также залежи ракушечных фосфоритов, называемых оболочками (оболоч — морское животное, раковина которого содержит 35—36 % P_2O_5). Пластовые фосфориты содержат 18—36 % P_2O_5 и 2—3 % R_2O_3 , желваковые фосфориты отличаются худшим качеством — 12—29 % P_2O_5 и 5—15 % R_2O_3 . Наличие в желваковой руде пустой породы еще более снижает содержание P_2O_5 . Для повышения качества руд производят их обогащение.

На территории СССР находятся более 200 месторождений фосфоритов. Наибольшее значение имеют: самое крупное в мире Каратауское (бассейн Каратау в Южном Казахстане включает 45 месторождений, но основные запасы сосредоточены на пяти из них — Чулактау, Джанатас, Аксай, Кокджон и Коксу), Чилисайское и Актюбинское (Казахстан), месторождения ракушечных фосфоритов Прибалтийского бассейна (Кингисеппское, Маарду, Тоолсе и др.) и месторождения желваковых фосфоритов Русской платформы (Егорьевское, Вятско-Камское и др.). Химический состав (основные компоненты) некоторых фосфатных руд и их концентратов приведен в табл. 6.

Освоение Хибинского месторождения сыграло большую роль в развитии промышленности минеральных удобрений СССР. И в настоящее время именно на основе апатитового концентрата, превосходящего по качеству лучшие природные фосфаты мира, в нашей стране производят большую часть фосфорсодержащих удобрений. Для получения удобрений в СССР используют также каратаусские и кингисеппские фосфориты, ковдорский апатитовый концентрат; из некоторых других фосфатов изготавливают фосфоритную муку, которую применяют главным образом непосредственно в качестве медленнодействующего удобрения и лишь частично для химической переработки.

Задача химической переработки природных фосфатов на удобрения заключается в получении таких фосфатных соединений, из которых фосфор легко усваивается растениями. При этом важно, чтобы продукты содержали возможно большие P_2O_5 и минимальное количество балластных и в особенности вредных компонентов. Кроме

116 Таблица 6. Составы некоторых природных фосфатов (в %)

Фосфат	P ₂ O ₅	CaO	MgO	R ₂ O ₃	CO ₂	F	Нерастворимый в соляной кислоте остаток
Хибинский апатитовый концентрат	39,4	52	0,1—0,2	1—2	—	2,8—3,1	0,2—1,5
Ковдорская апатит-магнетитовая руда	7	16	14	31	—	0,9	
Ковдорский апатитовый флотоконцентрат	36—39	49—53	2—5	0,6—1,9	1,3—3,6	0,8—1,2	0,4—2,7
Ошурковский апатит руда	3,5—5,5	12—15	5—7	14—18	0,2—0,6	0,3—0,6	
флотоконцентрат	37,6	50,2	0,5	1,8	2,9	2,8	
Каратауский фосфорит руда	16—28	27—44	0,4—4,2	2,1—3,5	2—9	1,5—2,3	
флотоконцентрат (Чулактау)	27,5	41	2,1	2,2	3,8	2,9	13
Чилисайский фосфорит, флотоконцентрат	23—24	39	0,7	3,6	5,3		19
Вятский фосфорит мытый флотоконцентрат	23—25 28—28,2	36—39 44—45		7—9 3,7—4,5	4,4—5 5,7—6,8	2,5—3 2,2—3,2	15,6 4,3—6,4
Егорьевский фосфорит мытый флотоконцентрат	21—23 28,5	33—35 43,2		10—12 5,5	4,1—5,3 5	2—2,6 2,9	17—18 5
Кингисеппский фосфорит руда	6—6,5	8,9	0,3—2	1—2,5	1—2,5	0,5—0,6	75—80
флотоконцентрат	27—28	36—44	1,8—3,5	1,2—1,3	6—7	1,7—2,5	8—12
Марокканский фосфорит	33—35	51—53	0,2—0,8	0,5—0,7	2,5—3,1	2,1—4,2	3—4
Алжирский фосфорит	26—31	48—50	0,4—0,6	0,5—1,5	4—5	2,3—2,8	1,5—5
Флоридский фосфорит (США)	30—36	45—50	0,1—1	1,4—3,7	1,5—4,4	3,3—4	7—10

того, удобрения должны обладать хорошими физическими свойствами (негигроскопичные и неслеживающиеся порошки или гранулы), обеспечивающими легкость их хранения и использования.

Химическая переработка природных фосфатов осуществляется тремя основными путями. Наиболее распространенным приемом является разложение фосфатов кислотами — серной, фосфорной, азотной и др.

Для кислотного разложения пригодны природные фосфаты, не содержащие значительных количеств карбоната кальция, карбоната и силикатов магния, соединений железа и алюминия. Все эти примеси затрудняют переработку фосфатов и ухудшают качество удобрений. Особенно вредны примеси железосодержащих минералов, легко разлагаемых кислотами, например, таких, как глауконит, лимонит.

Другим приемом является восстановление фосфатов углеродом в присутствии диоксида кремния с извлечением элементарного фосфора и его последующей переработкой в фосфорную кислоту и ее соли. Этот способ позволяет перерабатывать менее качественное сырье, однако чрезмерное повышение содержания в последнем соединений железа и алюминия, щелочных металлов, диоксида кремния сказывается отрицательно на технико-экономических показателях процесса.

Третий путь — термическая обработка фосфатов, например щелочное разложение при сплавлении и спекании с солями щелочных и щелочноземельных металлов, гидротермическая переработка в присутствии водяного пара.

Природные фосфаты наряду с фосфором содержат и другие ценные компоненты, например фтор. Флоридский, алжирский, марокканский фосфориты содержат до 0,018 % U_3O_8 , хибинский апатитовый концентрат — около 1 % La_2O_3 и 2,7 % SrO . При кислотной переработке фосфатов указанные примеси могут быть частично утилизированы. При термической переработке фосфатов или при получении из них элементарного фосфора эти компоненты пока не извлекаются, а остаются в основных или побочных продуктах производства.

ФОСФОРИТНАЯ МУКА

Получение фосфоритной муки измельчением природных фосфатов — самый простой способ их переработки. Фосфоритная мука является дешевым, но малоэффективным удобрением, так как содержит фосфор в форме, трудно извлекаемой растениями. Все же на кислых почвах тонкоизмельченные фосфориты некоторых месторождений успешно применяют в качестве медленнодействующего удобрения — при взаимодействии с почвенными растворами P_2O_5 из фосфоритной муки постепенно переходит в усвояемые растениями формы. Фосфоритную муку используют также для получения двойного суперфосфата и как нейтрализующую добавку к простому суперфосфату. Поэтому для ее производства пригодны только те природные фосфаты, которые способны растворяться в кислых почвенных растворах и в слабой

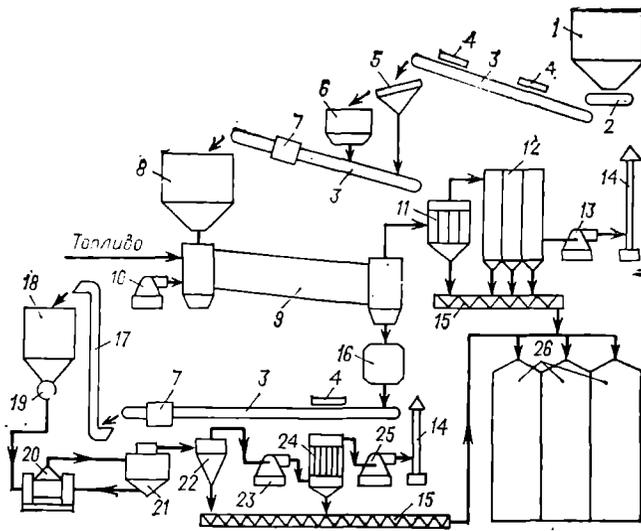


Рис. 57. Схема производства фосфоритной муки:

1 — бункер для мытого фосфорита; 2 — пластинчатый питатель; 3 — ленточный конвейер; 4 — магнитный железотделитель; 5 — неподвижный плоский наклонный грохот; 6 — молотковая дробилка для крупного дробления руды; 7 — ленточные весы; 8 — бункер для дробленой руды; 9 — барабанная сушилка; 10 — дутьевой вентилятор для воздуха; 11 — батарейный циклон; 12 — электрофильтр; 13 — дымосос; 14 — выхлопная труба; 15 — шнековый конвейер; 16 — отбойно-центробежная дробилка для мелкого дробления руды; 17 — элеватор; 18 — промежуточный бункер для дробленого фосфорита; 19 — дисковый питатель; 20 — шаровая мельница для тонкого помола фосфорита; 21 — воздушный сепаратор молотого фосфорита; 22 — циклонный пылеотделитель; 23 — эксгаузер; 24 — рукавный фильтр; 25 — вентилятор для отсоса воздуха; 26 — силосные башни для фосфоритной муки.

фосфорной кислоте (в основном содержащие фторкарбонатапатит). Апатитовый концентрат в указанных целях не применяют — фтор-apatит магматического происхождения практически нерастворим в слабых кислотах.

В СССР выпускают три сорта фосфоритной муки, отличающиеся содержанием P_2O_5 в сухом веществе: 1-й сорт — $29 \pm 1\%$, 2-й сорт — $23 \pm 1\%$ и 3-й сорт — $20 \pm 1\%$. Содержание влаги не должно превышать $1,5\%$, тонкость помола должна обеспечивать остаток на сите с размером отверстий $0,18$ мм не более 10% .

Производство фосфоритной муки организовано на базе желваковых фосфоритов Егорьевского и Вятско-Камского месторождений (промывка исходной руды с последующим измельчением), Полпинского месторождения (промывка и флотационное обогащение), ракушечниковых фосфоритов Кингисеппского месторождения (измельчение и флотационное обогащение).

Производство фосфоритной муки без обогащения сводится к следующим операциям (рис. 57): предварительное крупное дробление мытой руды с помощью молотковых или щековых дробилок; сушка фосфорита во вращающихся прямооточных барабанах дымовыми газами ($550-750^\circ C$) до остаточной влажности около 2% ; последующее среднее дробление (на валковых или молотковых дробилках) и мелкий помол (в шаровых или кольцевых мельницах). Размолотый

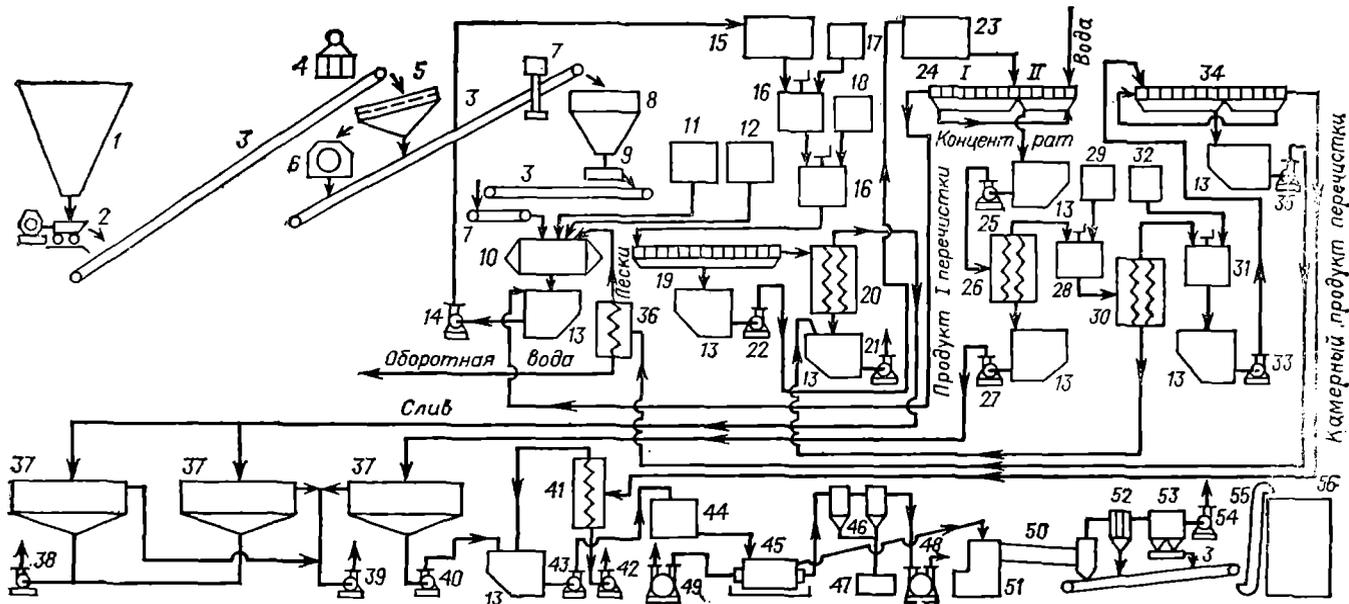


Рис. 58. Схема производства флотированной фосфоритной муки:

1 — бункер для руды; 2 — качающийся питатель; 3 — ленточный транспортер; 4 — магнитный сепаратор; 5 — грохот; 6 — молотковая дробилка; 7 — ленточные весы; 8 — бункер; 9 — тарельчатый питатель; 10 — шаровая мельница мокрого помола; 11 — бак для реагента — раствора соды; 12 — бак для реагента — жидкого стекла; 13 — зумпф (сборник); 14 — насос для перекачки слива из шаровых мельниц; 15 — делитель для слива с мельниц; 16 — контактный чан; 17 — бак для реагента — керосина; 18 — бак для реагента — таллового масла; 19 — флотационная машина для основной флотации; 20 — двухспиральный классификатор для хвостов основной флотации; 21 — насос для перекачки песков в хвостохранилище; 22 — насос для перекачки черного концентрата с основной флотации; 23 — делитель суспензии черного концентрата; 24 — флотационные машины для первой и второй переистных флотаций; 25 — насос для концентрата второй переистки (анионной флотации); 26 — двухспиральный классификатор для концентрата второй переистки; 27 — насос для перекачки на сгущение слива классификатора (концентрата анионной флотации); 28 — контактный чан для песковой флотации; 29 — бак для серной кислоты; 30 — классификатор; 31 — контактный чан для песков; 32 — бак для катионного реагента; 33 — насос для перекачки суспензии на катионную флотацию и переистку; 34 — флотационная машина для катионной флотации и переистки; 35 — насос для концентрата катионной флотации; 36 — классификатор для концентрата катионной флотации; 37 — отстойник-сгуститель; 38 — насос для перекачки суспензии в хвостохранилище; 39 — насос для перекачки слива из сгустителей в бак оборотной воды цикла анионной флотации; 40 — насос для перекачки сгущенного концентрата; 41 — классификатор для обезвоживания концентрата катионной флотации; 42 — насос для перекачки слива в бак оборотной воды цикла катионной флотации; 43 — насос для флотационного концентрата; 44 — делитель суспензии; 45 — вакуум-фильтр; 46 — барометрический конденсатор; 47 — барометрический сборник воды; 48 — вакуум-насос; 49 — воздухоудка для отдувки продукта с фильтра; 50 — сушильный барабан; 51 — топка; 52 — циклон для очистки дымового газа от пыли; 53 — электрофильтр; 54 — дымосос; 55 — элеватор; 56 — силосный склад для фосфоритной муки.

материал в воздушном сепараторе отделяют от крупных фракций, возвращаемых на измельчение.

На рис. 58 показана схема производства фосфоритной муки, включающая флотационное обогащение руды. Процесс осуществляют в три стадии. В первой — основной флотации измельченной руды — получают промежуточный концентрат в результате отделения основной массы пустой породы — хвостов. После классификации и отстаивания хвосты (пески) откачивают в хвостохранилище, а жидкую среду — слив из сгустителей — используют в качестве оборотной воды на последующих стадиях процесса. Промежуточный концентрат основной флотации направляют на вторую стадию — первую и вторую перечистные флотации, осуществляемые с помощью анионоактивных собирателей. Обедненная фракция первой перечистки возвращается на основную флотацию, а обогащенная подвергается вторичной перечистке с получением концентрата и хвостов, направляемых на третью стадию — катионную флотацию и перечистку. Концентраты второй и третьей перечисток после сгущения фильтруют и высушивают.

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 ($\text{pH} = 2-4,5$) 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 переработкой в удобрения — это даст возможность улучшить качество продукции, утилизировать извлекаемые в цикле обогащения полезные компоненты (например, соединения магния) и избежать сброса кислых отходов. ✓

ФОСФОР И ТЕРМИЧЕСКАЯ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

✓ Фосфор получают электротермическим способом — восстановлением его из природных фосфатов углеродом, которое осуществляют при высоких температурах в электрических печах. При конденсации паров фосфора, удаляемых из электропечей, образуется жидкий фосфор, из которого при охлаждении до температуры окружающей среды может быть получен твердый продукт. Путем окисления (сжигания) жидкого фосфора или его паров получают пентаоксид фосфора, а при гидратации последнего — фосфорную кислоту. Полученная

таким способом кислота называется *термической* фосфорной кислотой (ТФК).

✓ Более экономичным, а потому и более распространенным является производство фосфорной кислоты экстракцией ее из фосфатов серной кислотой (или другими кислотами). В этом случае продукт носит название *экстракционной* фосфорной кислоты (ЭФК).

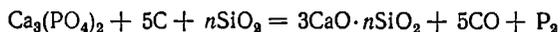
✓ Преимущество электротермической переработки фосфатов — возможность получать концентрированную фосфорную кислоту (вплоть до 100 % P_2O_5) с высокой степенью чистоты при использовании практически любых фосфатов, в том числе и низкокачественных. Для кислотной же переработки применяют высококачественные фосфаты, но даже в этом случае экстракционная фосфорная кислота получается сравнительно невысокой концентрации и сильно загрязнена примесями. Кормовые и технические фосфаты, как и реактивы, которые должны быть достаточно чистыми, проще получать из термической фосфорной кислоты, которая, однако, значительно дороже экстракционной. Около 92 % себестоимости термической фосфорной кислоты составляет стоимость фосфора, достаточно высокая из-за большого расхода электроэнергии при его получении. Для получения же концентрированных фосфорсодержащих удобрений применяют главным образом дешевую экстракционную кислоту.

Согласно ГОСТу 10678—76 термическую фосфорную кислоту выпускают двух марок — А (для пищевых целей) и Б (техническую) с содержанием не менее 73 % H_3PO_4 (52,9 % P_2O_5). В технической кислоте 1- и 2-го сортов регламентируется содержание примесей (в %, не более): хлоридов 0,01 и 0,02, сульфатов 0,015 и 0,02, нитратов 0,0005 и 0,001, железа 0,001 и 0,15, тяжелых металлов (Pb) 0,002 и 0,005, мышьяка 0,006 и 0,008. Кислота, выпускаемая для пищевых целей, должна содержать (в %) не более: мышьяка 0,0003, свинца 0,0005, NO_3^- 0,0003.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРА

Для производства фосфора используют трехкомпонентную шихту, состоящую из фосфорита, флюса (кремнезема) и восстановителя (кокса). Эту шихту перерабатывают в электрических руднотермических печах. Фосфорная печь является химическим реактором, в котором идут процессы плавления и химического взаимодействия. Реакционное пространство печи по высоте условно можно разделить на четыре зоны: верхняя — зона нагрева шихты и твердофазных реакций; ниже — зона плавления минералов, растворения твердых, высокоплавких компонентов в расплаве и образования фосфатно-кремнистой жидкой фазы; еще ниже — углеродистая зона, где осуществляется основная химическая реакция восстановления фосфата кальция в присутствии SiO_2 ; и в самом низу — зона шлака и феррофосфора.

✓ В общем виде восстановление фосфата кальция до фосфора углеродом в присутствии кремнезема может быть представлено реакцией:

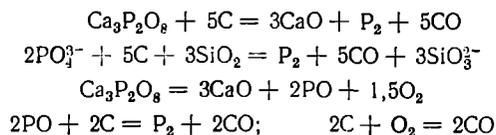


Эта эндотермическая реакция, идущая с большим поглощением теплоты (около 1600 кДж), осуществляется при 1400—1600 °С.

Действительный механизм восстановления фосфата кальция весьма сложен, а сам процесс многостадийный. Согласно современным представлениям этот механизм сводится к следующему. Фосфат кальция поступает в расплав в результате плавления или растворения в фосфорно-кремнистом расплаве исходных фосфатных минералов. В расплаве $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ частично диссоциирует на ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} , P^{5+} , O^{2-} . Кроме того, возможен распад части фосфата кальция с образованием PO и PO_2 :



Таким образом, в расплаве появляются подвижные фосфорсодержащие частицы (молекулы, ионы), которые диффундируют к поверхности углерода. Вследствие интенсивного газовыделения и значительных конвективных потоков в зоне реакции создаются благоприятные условия взаимодействия углерода с расплавом. Взаимодействие с углеродом возможно по реакциям:



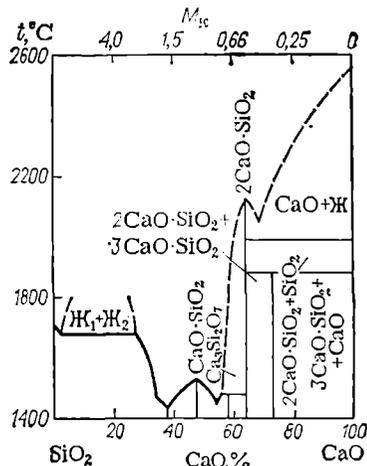
Первая реакция связана с диффузией к поверхности углерода молекул недиссоциированного фосфата кальция. Для ее развития необходимо удаление CaO из зоны контакта, так как накопление оксида кальция ведет к торможению реакции. Скорость восстановления по второй реакции существенно зависит от скорости подвода SiO_2 в зону контакта с углеродом. Последние три реакции описывают процесс, идущий через термическую диссоциацию $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ с образованием низших оксидов фосфора.

Так как нет данных о количественном соотношении между различными фосфорсодержащими частицами и о скоростях их реакций с углеродом, то не представляется возможным судить о преобладающем значении какой-либо одной из приведенных реакций. Необходимо, однако, отметить определяющую роль SiO_2 или силикат-ионов в процессе восстановления фосфора. Она заключается в связывании CaO , что ускоряет диссоциацию фосфата и позволяет удалить из зоны реакции тугоплавкий оксид кальция ($t_{\text{пл}} = 2580^\circ\text{C}$) в виде относительно легкоплавких силикатов кальция, которые легко выводятся из печи в виде жидкого шлака.

Итак, схема восстановления складывается из следующих процессов: 1) нагревание исходных материалов (шихты) и удаление из них влаги; 2) поступление в расплав фосфата кальция и оксида кремния; 3) распад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на более простые частицы и ионы; 4) диффузия их к поверхности углерода; 5) диффузия силикатных частиц к поверхности углерода; 6) взаимодействие с углеродом с образованием P_2 , CO и CaO ; 7) удаление из зоны реакции CaO в виде силикатов кальция (с ионами SiO_3^{2-}).

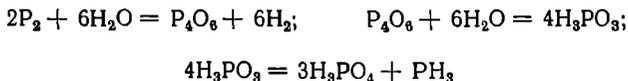
Скорость взаимодействия фосфата кальция с углеродом определяется температурой, модулем кислотности M_K (массовым отноше-

Рис. 59. Диаграмма состояния системы CaO—SiO₂.

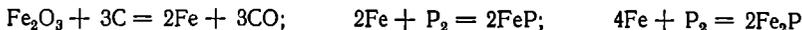


нием SiO₂:CaO) и качеством исходных материалов. По модулю кислотности и содержанию P₂O₅ судят о составе шихты, расплава в печи и шлака. Как видно из рис. 59, на котором показана диаграмма состояния системы CaO—SiO₂, в области значений M_к от 0 до 2 существуют ортосиликат кальция 2CaO·SiO₂ (t_{пл} = 2127 °С), диортосиликат кальция (полуторный силикат кальция) 3CaO·2SiO₂ (t_{пл} = 1475 °С) и метасиликат кальция CaO·SiO₂ (t_{пл} = 1547 °С). Модуль кислотности метасиликата кальция, содержащего 51,7 % SiO₂ и 48,3 % CaO, равен 1,07. Минимальная же температура плавления в рассматриваемой системе соответствует M_к = 0,82 и равна 1447 °С. Современные печные агрегаты большой мощности работают на шихте с модулем кислотности 0,85—0,89. При этом получается более чистый фосфор, а расход электроэнергии сравнительно меньше. При работе же с M_к, превышающем указанные пределы (при избытке SiO₂), возрастает содержание P₂O₅ в шлаке, т. е. увеличиваются потери фосфора.

Восстановление фосфора из фосфата кальция сопровождается побочными процессами, обусловленными присутствием в шихте примесей: разложением карбонатов и сульфатов, образованием сероводорода из сульфидов и сульфатов и др. Наличие в сырье влаги приводит к образованию в верхней зоне печи фосфина PH₃, т. е. к потере некоторого количества фосфора. Прямой синтез PH₃ из элементов при высоких температурах невозможен, но в диапазоне температур 400—1000 °С пары воды (а также CO₂) интенсивно реагируют с паробразным фосфором с образованием P₄O₆, H₃PO₄ и PH₃:

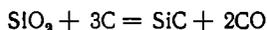


В результате восстановления содержащихся в исходном сырье соединений железа и идущих в печи процессов обмена образуются фосфиды железа FeP и Fe₂P:

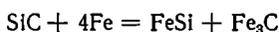


Выпускаемая из печи смесь фосфидов железа, называемая феррофосфором, содержит 15—28 % P. Его удаляют из печи в виде расплава.

Взаимодействие кремнезема с углеродом приводит к образованию элементарного кремния, монооксида и карбида кремния:



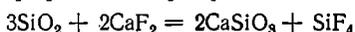
Реагируя с железом, они образуют ферросилиций



Около 40 % от восстановленного кремния переходит в ферросплав, а 60 % удаляется из печи в виде пыли, появление которой связано с образованием SiO, распадающегося в верхней зоне, печи:



Уменьшение количества свободного SiO₂ в шлаке возможно также вследствие взаимодействия его с CaF₂, находящимся в составе перерабатываемых природных фосфатов:



В результате этой реакции из шлака в газовую фазу удаляется некоторое количество фтора.

Высокие температуры в печи способствуют возгонке оксидов щелочных металлов. Их удаление достигает 15 % от общего количества, содержащегося в сырье.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛТОГО ФОСФОРА

Схема производства желтого фосфора включает: прием исходного сырья (фосфорита, кварцита, кокса), операции по его складированию в штабели, термическую подготовку руды, приготовление шихты, восстановление фосфата в электропечах, очистку отходящего из печи газа и конденсацию из него паров фосфора, подачу готового продукта на склад.

В СССР для получения фосфора используют фосфориты бассейна Каратау, характеризующиеся сравнительно невысоким содержанием P₂O₅ (21—23 %), высоким (до 10 %) содержанием CO₂, непостоянством состава, малой прочностью и наличием примесей — глинистых сланцев, соединений щелочных металлов, серы и др. В качестве флюса используют главным образом кремнистые породы месторождения Джанатас бассейна Каратау (содержащие около 80 % SiO₂, до 2 % P₂O₅, 4 % и более Fe₂O₃), а также высококачественные кварциты с содержанием SiO₂ больше 92 % и Fe₂O₃ меньше 2 %. В качестве восстановителя применяют доменный кокс с 80—85 % углерода; зольность его около 12 %, содержание серы 0,7 %.

От качества составляющих шихту компонентов во многом зависят технико-экономические показатели процесса. Исходные материалы должны быть однородными по размеру частиц. Содержание в них карбонатов и вредных примесей (Fe₂O₃, K₂O, органических веществ, влаги и др.) должно быть минимальным. Повышенное содержание карбонатов увеличивает расход энергии на их диссоциацию и расход кокса на восстановление выделяющегося CO₂ до CO.

С целью улучшения качества фосфатное сырье подвергают предварительной обработке. Руду с размерами кусков 10—70 мм обжигают в шахтных щелевых печах, а мелочь (с размерами кусков меньше 10 мм) дополнительно размалывают, окомковывают со связующим (например, глиной) и прокаливают полученные окатыши (гранулы) на конвейерных обжиговых машинах. Мелкие фракции фосфорита, образующиеся на горных предприятиях при его добыче, дроблении и сортировке, подвергают агломерации — спеканию частиц на агломерационной машине. Она представляет собой подвижную ленту, состоящую из спекательных тележек, на которые загружают сначала слой подстилочного материала — «постель» (фракцию готового агломерата с размерами кусков 5—8 мм), а на него шихтовый материал — предварительно увлажненные и окомкованные мелкие фракции фосфорита в смеси с «возвратом» (некондиционным агломератом) и коксом, подмешиваемым в количестве 6—8 % от массы сухой шихты. Температуру спекания поддерживают в пределах 1200—1300 °С за счет горения содержащегося в шихте кокса, который зажигают с помощью специального горна. Образующийся на агломерационной машине спек дробят, разделяют на фракции грохочением и охлаждают. Агломерат — фракцию с размером кусков 8—50 мм — направляют в шихтовальное отделение печного цеха для переработки. Фракцию 5—8 мм используют для создания «постели», а фракцию 0—5 мм («возврат») смешивают с материалом, идущим на агломерацию.

Кремнистые фосфатные породы, используемые как флюсы, и кокс предварительно высушивают.

Шихту для получения фосфата готовят на весовой станции, где компоненты после контрольного отсева мелких фракций дозируются (в соответствии с данными химического анализа) на конвейер для транспортировки к электропечам. При расчете состава шихты соотношение фосфорита (Φ) и кварцита (K) определяют по выбранному модулю кислотности и содержанию в них CaO , MgO , SiO_2 и Al_2O_3 :

$$\frac{K}{\Phi} = \frac{M_K [\text{CaO} + \text{MgO}]_{\Phi} - [\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3]_{\Phi}}{[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3]_K - M_K [\text{CaO} + \text{MgO}]_K}$$

При этом учитывают, что для связывания MgO требуется дополнительное количество SiO_2 , а Al_2O_3 подобно SiO_2 является флюсом.

Дозировку кокса ведут с учетом реакций восстановления фосфата, диоксида углерода (до CO на 80 %), оксида железа (на 80 %) и разложения воды с образованием CO и H_2 (на 90 %); избыток углерода принимают равным 10 %.

Восстановление фосфата кальция до фосфора осуществляют в трехфазных электрических печах (рис. 60). На отечественных заводах используют руднотермические печи с круглой ванной, оснащенные самоспекающимися электродами диаметром 1,4—1,7 м, расположенными по вершинам равностороннего треугольника. Цилиндрический кожух печи сваривают из углеродистой листовой стали толщиной 20—25 мм. Наружную поверхность кожуха охлаждают

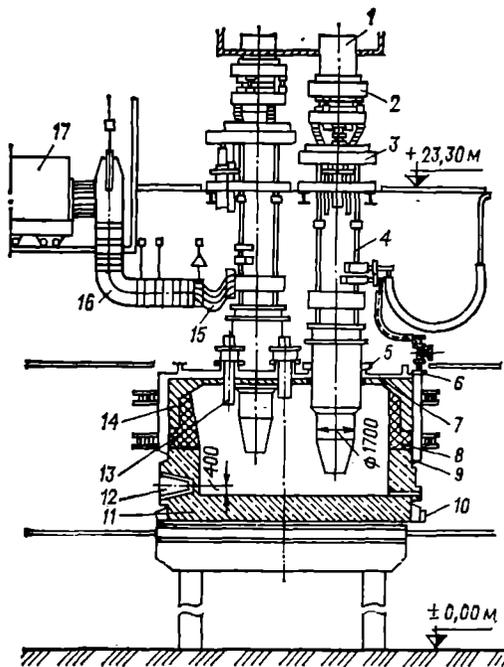


Рис. 60. Электрическая печь для получения фосфора мощностью 80 МВ·А:

1 — электрод; 2 — механизм для перепуска электрода; 3 — гидравлический подъемник; 4 — электрододержатель; 5 — установка уплотняющих сальников; 6 — система водяного охлаждения; 7 — крышка; 8 — футеровка; 9 — кожух; 10 — летка для феррофосфора; 11 — подина; 12 — летка шлаковая; 13 — загрузочный патрубок; 14 — свод; 15 — гибкий токопровод; 16 — короткая сеть; 17 — печной трансформатор.

водой. Для футеровки нижней зоны ванны печи, в которой находятся жидкие феррофосфор и шлак с температурой до 1500 °С, используют доменные угольные блоки. Верхнюю часть печи футеруют шамотным кирпичом. Арочный свод изготовляют из жаропрочного армированного бетона. Центральная часть свода снабжена встроенными

змеевиками для охлаждающей воды. Работа печи под небольшим давлением (см. ниже) требует ее герметизации — попадание газа в атмосферу цеха может привести к тяжелым отравлениям людей. Для герметизации ванны печи на свод устанавливают трехсекционную крышку, изготовленную из немагнитной стали. Через крышку и свод проходят электроды, имеющие сухое сальниковое уплотнение. Электрододержатели, расположенные над крышкой печи, перемещаются по вертикали с помощью гидроподъемников с реечными синхронизаторами. Перепуск электродов дистанционный, пружинногидравлический. Самоспекающийся электрод представляет собой цилиндрическую оболочку из стали толщиной 3 мм, расположенную вертикально и заполняемую сверху сырой электродной массой — смесью термоантрацита, пекового кокса, графитовых добавок, каменноугольной смолы и каменноугольного пека. Углеродистый материал нижней части электрода, находящейся в реакционной зоне, постепенно расходуется, принимая участие в процессе как восстановитель. По мере расходования электрода его опускают (со скоростью 2—3 мм/ч); при этом электродная масса сначала вследствие разогревания расширяется, а затем из-за коксования связующего спекается, т. е. затвердевает и превращается в монолит. Сверху к оболочке электрода по мере его опускания приваривают новые звенья — обечайки, и заполняют их электродной массой.

Каждая печь оснащена тремя трансформаторами, соединенными шинами с независимыми источниками питания энергией. Подача ее к электродам осуществляется с помощью короткой сети, состоящей

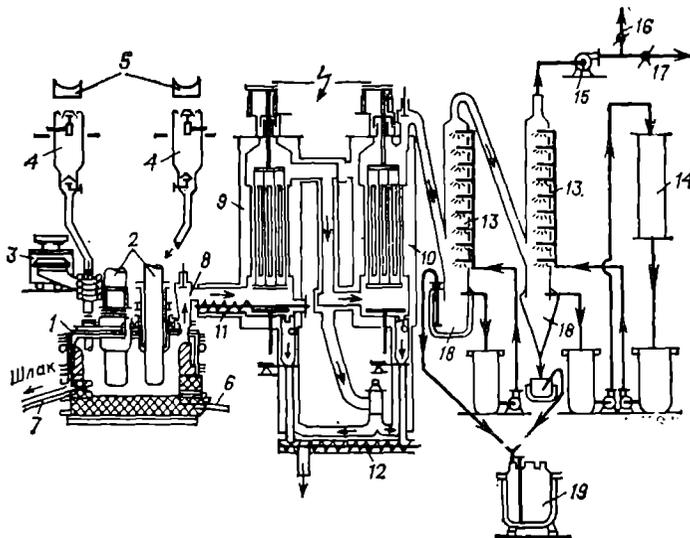


Рис. 61. Схема производства желтого фосфора:

1 — электропечь; 2 — электроды; 3 — трансформатор; 4 — загрузочные бункеры; 5 — транспортер; 6 — лотка для феррофосфора; 7 — лотка для шлака; 8 — газоотсекатель; 9 и 10 — электрофильтры; 11 — шнек для пыли; 12 — разгрузочный шнек для пыли; 13 — конденсатор; 14 — парожекционная установка для охлаждения циркулирующей воды; 15 — газодувка; 16 — труба факельного сжигания газа; 17 — газопровод; 18 — сборник жидкого фосфора; 19 — отстойник жидкого фосфора.

из неподвижной части (шинного пакета) и подвижной части (гибких лент и трубок электрододержателя).

В СССР современные фосфорные печи имеют мощность 48—80 МВ·А. Производительность наиболее крупных печных агрегатов достигает 5 т/ч чистого фосфора при расходе электроэнергии около 15 000 кВт·ч/т. Диаметр ванны (плавильного пространства) печи РКЗ-72 ФМ1* равен 10,2 м, высота — 6,6 м. Ведутся работы по интенсификации действующих печей (например, печи мощностью 72 МВ·А работают на мощности 80 МВ·А) и по созданию новых печей мощностью 100—250 МВ·А.

При получении 1 т фосфора образуется 2500—3000 м³ (н. у.)** печного газа с теплотворной способностью около 10500 кДж/м³, 25—27 кг соединений фосфора, 10—12 т шлака. Отходящий печной газ содержит: 0,2—2,15 г/м³ паров фосфора, 60—85 % (об.) СО, 3,4—16,5 % (об.) СО₂, 6—10% (об.) N₂ примеси Н₂S и др.

Схема производства желтого фосфора изображена на рис. 61. Для подачи шихты в электропечь 1 над ней расположены загрузочные бункеры 4, из которых шихта распределяется равномерно по площади сечения печи. В загрузочные бункеры шихта подается с помощью транспортера 5. Во избежание подсоса воздуха, что привело бы к сгоранию фосфора, в печи и во всей аппаратуре, по которой проходит печной газ, поддерживают небольшое давление 0,3—0,6 кПа.

* РКЗ-72 ФМ1 расшифровывается так: руднотермическая, круглая, закрытая, мощность 72 МВА, фосфорная, модернизированная, 1-й модернизации.

** Н. у. — нормальные условия.

Бункеры постоянно заполнены шихтой и закрыты крышками, а в нижнюю их часть непрерывно подается азот, который служит буфером, не допускающим проникновения вредного печного газа в атмосферу цеха.

Феррофосфор, собирающийся под шлаком, периодически (1—2 раза в сутки) сливается из печи через летку 6 в ковш, стоящий на железнодорожной колее, и отвозится на розлив в изложницы, из которых извлекается после застывания в слитки. Его применяют в металлургии в качестве легирующей добавки.

Через две другие летки 7, расположенные немного выше, непрерывно выпускают шлак. Его сливают по желобу в разборные чугунные кокилы, установленные на железнодорожной платформе, и отвозят для переработки в строительные материалы или же выпускают из летки в грануляционный барабан, куда подают воду. В последнем случае удаляют из цеха в виде гранул. Гранулированный шлак используют в производстве цементов. Из него, а также непосредственно из шлакового расплава изготовляют различные строительные материалы — шлаковую пемзу, минеральную вату, облицовочные плитки и др.

Вследствие огнеопасности, взрывоопасности и вредности производства фосфора все процессы, связанные с выпуском из печи и удалением шлака и феррофосфора, загрузкой электродной массы и другие, механизированы и автоматизированы.

Выходящий из печи газ поступает через газоотсекатель 8 в электрофильтры 9 и 10, где из него извлекается уносимая из печи пыль. Электрофильтры работают под напряжением 40 000—80 000 В. Во избежание конденсации фосфора температуру в электрофильтрах поддерживают на уровне 280—300 °С. С этой целью электрофильтры и газоподъем между ними заключены в футерованные кирпичом кожухи, внутри которых с помощью теплоизолированного вентилятора циркулирует горячий топочный газ. Его получают сжиганием в специальной топке части печного газа после выделения из него фосфора. Температура в электрофильтрах регулируется автоматически — при недостатке теплоты сжигается дополнительное количество газа, а избыток его выбрасывается в трубу. Пыль, оседающая в газоходе, сбрасывается шнеком 11 в камеру, здесь же собирается пыль, уловленная в электрофильтрах. Из камеры пыль удаляется шнеком 12. Далее пыль можно репульпировать в воде и удалять в виде водной суспензии — «коттрельного молока». Коттрельная пыль может быть переработана на минеральные удобрения.

Из электрофильтров газ с температурой 250—300 °С поступает в конденсаторы фосфора 13 — орошаемые циркулирующей водой вертикальные стальные башни. Конденсационная установка состоит из двух ступеней — «горячей» и «холодной». Газ в первом по ходу «горячем» конденсаторе движется снизу вверх по спиральной траектории и охлаждается в результате испарения разбрызгиваемой форсунками воды, а также за счет оборотной воды, орошающей наружную поверхность аппарата. В «горячем» конденсаторе сжигается 99 % фосфора, содержащегося в печном газе. Вода для охлаждения

газа и смыва фосфора циркулирует по замкнутому контуру: сборник фосфора — насосы — трубопроводы — форсунки — конденсатор — сборник фосфора. Обратная вода, орошающая наружную поверхность конденсатора, собирается в поддоне и направляется для охлаждения на градирню.

Для повышения степени извлечения фосфора печной газ из «горячего» конденсатора поступает в «холодный», где циркулирует вода, охлаждаемая с помощью парожекционной установки (ПЭУ) 14. Здесь температура газа понижается с 27 до 17 °С. Общая степень извлечения фосфора достигает 99,95 %.

Циркулирующая в конденсаторах вода постепенно подкисляется вследствие гидратации содержащихся в газе кислотных оксидов и гидролиза SiF_4 с образованием H_2SiF_6 . Для уменьшения коррозии аппаратов эту воду на некоторых заводах нейтрализуют содой или аммиаком. Периодически ее отводят на станцию нейтрализации и заменяют новой.

Из конденсаторов печной газ удаляется газодувкой 15. Она поддерживает заданное избыточное давление в системе печь—газовый тракт с помощью байпасного газохода и автоматического регулятора давления. Освобожденный от фосфора газ используют в качестве топлива при термической подготовке сырья или сжигают на «свече» 16.

В связи с тем, что в электрофильтрах пыль улавливается не полностью, часть ее попадает в конденсирующийся фосфор. Поэтому жидкий фосфор-сырец подвергают отстаиванию от шлама при 60—70 °С в больших стальных резервуарах с мешалками и обогревающими рубашками. Плотность шлама меньше плотности жидкого фосфора, и он всплывает. Над шламом находится слой воды, предохраняющий фосфор от контакта с воздухом. Разгрузку отстойников производят с помощью погружных насосов, перекачивающих фосфор на склад, а шлам — на переработку путем сжигания с получением шламовой фосфорной кислоты или путем дистилляции с паром с получением чистого фосфора. Переработка шлама трудна и рациональные методы ее пока не найдены. На многих заводах шлам не перерабатывают, а захороняют.

При производстве фосфора образуется значительное количество сточных вод — это переливы из ванн конденсаторов, из отстойников, хранилищ фосфора, вода от промывки аппаратуры и железнодорожных цистерн из-под фосфора и др. Сточные воды насыщены растворенным фосфором и содержат взвеси фосфора, фосфорного шлама и солей (фосфатов, фторидов), а также растворенные соли. Эти воды подвергают очистке. Сначала вода отстаивается от шлама, который направляют в переработку, затем ее нейтрализуют известковым молоком, подвергают вторичному отстаиванию от образовавшихся осадков и возвращают на повторное использование.

Склад фосфора оборудован стальными резервуарами с большой вместимостью (300 м³ вмещает 400 т фосфора). Они снабжены погружными насосами и меевиками для обогрева горячей водой. После сильного охлаждения перед разгрузкой в них подают острый пар. Эти резервуары размещают на открытых площадках на бетонирован-

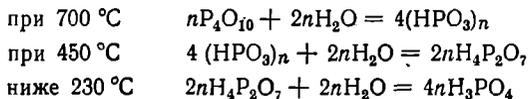
ных поддонах, углубленных в землю примерно на 1,5 м. Перевозку фосфора осуществляют в железнодорожных цистернах из нержавеющей стали с паровой рубашкой. Его перевозят в застывшем состоянии под слоем воды (зимой — под слоем льда) и разогревают паром перед разгрузкой, которую осуществляют передавливанием жидкого фосфора горячей водой или сифонированием.

Выход фосфора обычно составляет около 86 %, так как часть его теряется со шлаком, феррофосфором, отходящим газом, коттрельным молоком (пылью), шламом и сточными водами. В зависимости от качества исходного сырья и способов его подготовки расход материалов и энергии на 1 т готового продукта сильно колеблется. Так, при переработке фосфоритов класса 10—50 мм, содержащих 23,9 % P_2O_5 , на 1 т фосфора расходуется 10,5 т фосфорита, 2,8 т кварцита и 1,5 т кокса. При переработке мелких фракций фосфатного сырья класса 0—10 мм, содержащих примерно 20 % P_2O_5 , предварительно подвергшихся агломерации, получены следующие данные (на 1 т фосфора):

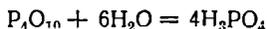
Расходные коэффициенты		Побочные продукты и отходы	
Фосфатное сырье	13,3 т	Шлак	9,6 т
Кремнистое сырье	0,5 т	Феррофосфор	0,15 т
Кокс	2,8 т	Газ печной (н. у.)	2700 м ³
Электродная масса	70 кг	Пыль	0,2 т
Вода оборотная	540 м ³	Шлам с 30 % влаги	0,15 т
Пар	3 т		
Сжатый воздух (н. у.)	150 м ³		
Инертный газ — азот (н. у.)	500 м ³		
Электроэнергия	14 200 кВт·ч		

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Термическую фосфорную кислоту получают окислением (сжиганием) элементарного фосфора ($P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$) и гидратацией образующегося при этом пентаоксида фосфора. Гидратация P_4O_{10} идет последовательно до мета-, пиро- и ортофосфорной кислоты:



Суммарное уравнение гидратации:



Количество теплоты, выделяющейся при сжигании 1 кг фосфора, составляет 23614 кДж, при гидратации — 3035 кДж (или 1017 кДж на 1 кг H_3PO_4). Дополнительное количество теплоты выделяется при разбавлении H_3PO_4 водой до концентрации продукционной кислоты. Техническая термическая кислота содержит не менее 73 % H_3PO_4 .

Термическую фосфорную кислоту можно получать двумя способами — одноступенчатым и двухступенчатым. Первый основан на сжигании отходящего из печи фосфорсодержащего газа (без предварительной конденсации паров фосфора) с гидратацией образующегося P_2O_5 . Несмотря на простоту этого способа, его в нашей стране не применяют, так как из-за малой концентрации паров фосфора в печ-

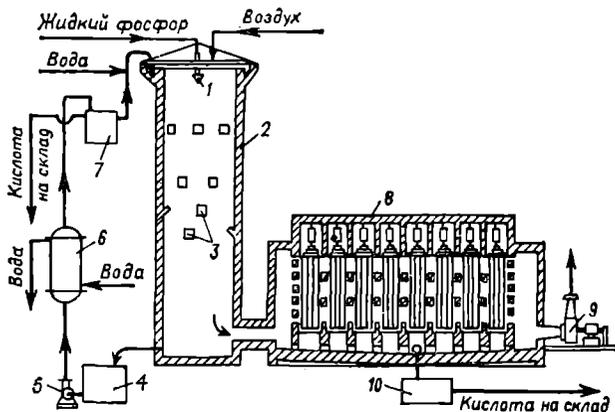


Рис. 62. Схема производства термической фосфорной кислоты в циркуляционной однобашенной системе:

1 — форсунка для фосфора; 2 — башня сжигания; 3 — выступы для разбрызгивания кислоты; 4 — сборник кислоты; 5 — насос; 6 — кожухотрубный теплообменник; 7 — расходомерный сборник; 8 — электрофильтр; 9 — хвостовой вентилятор; 10 — сборник котельной кислоты.

ном газе требуется очень громоздкое, крупногабаритное оборудование для его переработки, а содержащиеся в газе примеси (пыль) загрязняют получаемую фосфорную кислоту. Существенным недостатком этого способа является и необходимость синхронной работы фосфорной печи и системы получения фосфорной кислоты.

На отечественных заводах термическую фосфорную кислоту производят двухстадийным способом, т. е. конденсируют из газа фосфорной печи фосфор, а затем перерабатывают его в кислоту. При этом кислота получается чистой, и появляется возможность использования высококалорийного газа, остающегося после конденсации фосфора.

При окислении фосфора и гидратации P_4O_{10} выделяется большое количество теплоты, которую пока не утилизируют. По методу отвода теплоты системы производства делят на циркуляционные (с отводом теплоты охлаждающей водой) и испарительные (с отводом теплоты испаряющейся водой). Наибольшее распространение получили циркуляционные системы: циркуляционная однобашенная система с электрофильтром или со скруббером и циркуляционная двухбашенная система. Последнюю используют наиболее широко. Испарительные системы относят к перспективным. В отличие от циркуляционных они не нуждаются в насосно-холодильном оборудовании и, следовательно, требуют меньших энергетических затрат. Однако существенным их недостатком является значительный объем отходящего газа, образующийся при испарении в башне гидратации воды, и потому необходимость установки крупногабаритных электрофильтров для улавливания кислоты.

На рис. 62 приведена схема получения термической фосфорной кислоты в циркуляционной однобашенной системе. Жидкий фосфор с помощью паронжекторной форсунки 1 распыляется и сжигается в потоке воздуха в башне 2, по внутренней стенке которой стекает

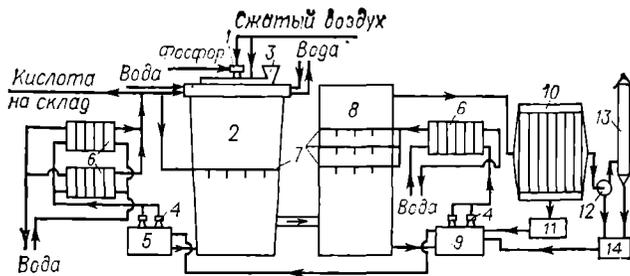


Рис. 63. Схема производства термической фосфорной кислоты в циркуляционной двухбашенной системе:

1 — форсунка; 2 — башня сжигания; 3 — улитка для подачи вторичного воздуха; 4 — погружные насосы; 5 — сборник циркулирующей кислоты башни сжигания; 6 — пластинчатые теплообменники; 7 — коллекторы кислотных форсунок; 8 — башня охлаждения-гидратации; 9 — сборник циркулирующей кислоты башни охлаждения-гидратации; 10 — электрофильтр; 11 — сборник «котельной» кислоты; 12 — хвостовой вентилятор; 13 — выхлопная труба; 14 — сборник конденсата.

кислота, собирающаяся в сборнике 4. Башня имеет форму усеченного конуса (немного суживается книзу), что обеспечивает равномерное омывание стенки пленкой стекающей кислоты. Это предохраняет стенку от разрушающего действия горячего фосфорного пламени. Теоретическая температура горения фосфора около 3500 °С. Однако сжигание фосфора обычно производят в двухкратном избытке воздуха, при котором температура горения снижается до 2100—1800 °С. Дальнейшее охлаждение газа идет вследствие испарения воды из кислоты. Избыток воздуха необходим и для предотвращения образования низших оксидов фосфора, переходящих при гидратации в фосфорноватистую и фосфористую кислоты, загрязняющие продукт. Из-за высокой температуры газа (800—1000 °С) при гидратации P_2O_5 сначала образуется парообразная метафосфорная кислота, которая при дальнейшем охлаждении и гидратации превращается в туманообразную ортофосфорную кислоту. На внутренней поверхности стенки башни имеются выступы 3, способствующие разбрызгиванию кислоты. Стальная башня футерована полиизобутиленом, диабазовой плиткой и графитизированными блоками. При производительности системы по сжигаемому фосфору 1 т/ч диаметр башни в средней части 3 м, высота 13 м.

Из сборника 4 насосом 5 кислота подается на охлаждение в кожухотрубные теплообменники 6 и затем в сборник 7, из которого часть ее поступает на склад, остальное количество вновь идет на орошение башни, в которую она поступает через кольцевой желоб (чашу перелива) у верхнего ее края. Газы из башни уходят охлажденными до 160 °С; для очистки от тумана фосфорной кислоты они просасываются через электрофильтр 8 хвостовым вентилятором 9 и выбрасываются в атмосферу. Кислоту из электрофильтра («котельная» кислота) через сборник 10 подают на склад.

На рис. 63 приведена схема производства фосфорной кислоты в циркуляционной двухбашенной системе, имеющей производительность 2,5—3 т/ч (по фосфору). Жидкий фосфор перекачивается из

хранилищ погружным насосом по обогреваемому фосфорпроводу в дозатор, из которого выдавливается подаваемой насосом водой в форсунку 1 башни сжигания 2. Распыление фосфора производится поступающим в форсунку первичным сжатым воздухом, нагретым паром до 70—80 °С. Вторичный воздух засасывается в башню сжигания через улитку 3. Выделяющаяся при окислении фосфора теплота поглощается обратной водой, поступающей с градирни на крышку башни, и циркулирующей с помощью погружных насосов 4 фосфорной кислотой, которая через сборник 5 и теплообменник 6 подается с температурой 46—50 °С через чашу перелива на верх башни и сливается по ее стенке тонким слоем. Кроме того, кислота разбрызгивается расположенными внутри башни в три яруса 28 кислотными форсунками 7. Она поглощает пентаоксид фосфора, образовавшийся при сжигании фосфора. Часть кислоты, охлажденной в теплообменниках 6, отводится на склад готовой продукции. В башне сжигания абсорбируется до 60 % P_4O_{10} , а остальное количество улавливается в башне охлаждения-гидратации 8 кислотой, циркулирующей через сборник 9 и теплообменник 6, в которых кислота охлаждается до 25—27 °С. Кислота из сборника 9 присоединяется к кислоте, циркулирующей через сборник 5.

Температура газа, входящего в башню охлаждения, 85—100 °С, а выходящего — 45—55 °С. После этой башни газ содержит 50 г/м³ (н. у.) P_2O_5 в виде тумана фосфорной кислоты. Его улавливают в электрофилтре 10. Общая степень улавливания 99,9 %. Кислота из электрофилтра стекает в сборник 11, а из него в сборник 9. Хвостовой вентилятор 12 обеспечивает засасывание вторичного воздуха в башню сжигания, просасывание газа через систему и выброс его в атмосферу через выхлопную трубу 13. Содержание P_2O_5 в газе на выхлопе меньше 80 мг/м³ (н. у.). Конденсат из хвостового вентилятора и выхлопной трубы стекает в сборник 14.

Башни сжигания и охлаждения имеют стальной корпус, футерованный полиэтиленом, диабазовой плиткой и кислотоупорным кирпичом. Средний диаметр башни сжигания 5 м, высота 13 м. Башня охлаждения имеет диаметр 3,2 м, высоту 15 м и снабжена двумя рядами насадки из колец Рашига. Электрофилтр питается постоянным током с напряжением 40—90 тыс. В.

Описанная система имеет производительность 60 тыс. т 100 %-ной H_3PO_4 в год. В ней перерабатывается 2,5—3 т/ч фосфора. Расход его на 1 т H_3PO_4 составляет около 0,32 т.

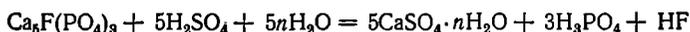
СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

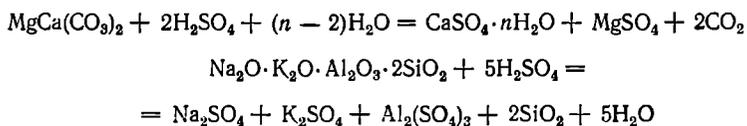
При разложении природных фосфатов кальция кислотами образуются фосфорная кислота и соответствующие соли кальция. При использовании кислот, соли кальция которых хорошо растворимы (например, соляной или азотной), последующая переработка полученных растворов в удобрения должна сопровождаться выделением или связыванием части кальция (см. гл. 7) для предотвращения химических

превращений, вызывающих образование неусвояемых или трудноусвояемых растениями фосфатных соединений. В отличие от этого при сернокислотном разложении фосфатов выделяющийся малорастворимый сульфат кальция переходит в твердую фазу; он может присутствовать в удобрении в качестве балласта или может быть отделен от раствора. В первом случае получают так называемый простой суперфосфат, во втором — фосфорную кислоту, которую в отличие от термической называют *экстракционной*.

При обработке природного фосфата серной кислотой фторапатит разлагается по реакции:



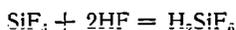
Одновременно происходит разложение и других содержащихся в фосфатном сырье минералов: кальцита, доломита, алюмо- и железосиликатов, например:



Диоксид кремния реагирует с HF, образуя SiF₄:



Часть SiF₄ выделяется в газовую фазу, другая — превращается в гексафторкремниевую кислоту, остающуюся в растворе:



Природные фосфаты, содержащие большие количества кислото-растворимых соединений магния, алюминия, железа, непригодны для сернокислотной переработки. Особенно вредны примеси железосодержащих минералов. Растворимость фосфатов железа в фосфорнокислотных растворах относительно невелика и уменьшается при снижении концентрации P₂O₅, при повышении температуры и степени нейтрализации фосфорной кислоты. В результате кристаллизации FePO₄·2H₂O и FeH₃(PO₄)₂·2,5H₂O из образующихся при разложении фосфоритов пересыщенных растворов часть P₂O₅ переходит в трудноусвояемые растениями формы. По указанной причине в процессах сернокислотной обработки фосфатов не используют, например, железосодержащие фосфориты Егорьевского и Вятско-Камского месторождений.

Предварительное прокаливание таких фосфоритов при 850—1050 °С уменьшает скорость растворения примесей соединений железа и алюминия в серной и фосфорной кислотах; скорость разложения фосфатов при этом остается достаточно высокой. Однако даже длительное прокаливание не устраняет полностью отрицательного влияния примесей на качество готового продукта и технологические показатели производства. Поэтому в процессах сернокислотного разло-

Рис. 64. Изотермы растворимости сульфата кальция в фосфорной кислоте при 80 °С:

А — ангидрит; П — полугидрат; Г — гипс.

жения обычно применяют высококачественные руды и концентраты, характеризующиеся массовым отношением Fe_2O_3 : P_2O_5 не более 0,08.

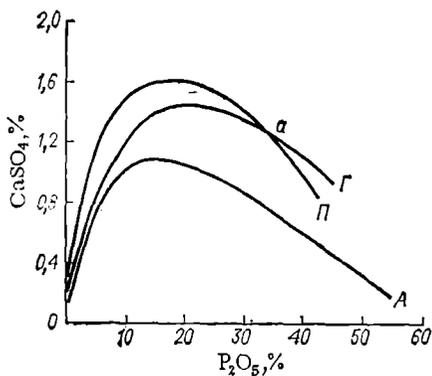
Основой для выбора технологических параметров процессов сернокислотного разложения природных фосфатов являются свойства системы

$\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, в которой сульфат кальция может существовать в трех формах: одной безводной (ангидрита CaSO_4) и двух кристаллогидратов (полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и дигидрата, или гипса, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Температурные и концентрационные области кристаллизации указанных форм определяются соотношениями их растворимостей в фосфорной кислоте или соотношениями давлений паров воды над раствором и давлений диссоциации обратимых реакций превращения гипса в полугидрат или ангидрит и полугидрата в ангидрит.

В качестве примера на рис. 64 представлены изотермы растворимости сульфата кальция при 80 °С. Как видно, с увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимости всех трех модификаций сначала возрастают, достигают максимума при 16—22 % P_2O_5 и затем уменьшаются. Минимальной растворимостью при 80 °С обладает ангидрит, который, следовательно, является равновесной твердой фазой. Метастабильный гипс в растворах с концентрацией ниже 33,3 % P_2O_5 (точка *a* пересечения изотерм метастабильных кристаллогидратов) превращается непосредственно в ангидрит; в более концентрированных растворах сначала происходит конверсия гипса в менее растворимый полугидрат, после чего последний дегидратируется до ангидрита. Эти превращения протекают путем постепенного растворения менее стабильной фазы и одновременной кристаллизации из растворов более стабильной.

На рис. 65 приведена политермическая диаграмма, характеризующая направление и последовательность фазовых превращений сульфата кальция в системе $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Стабильными твердыми фазами в системе являются гипс (ниже кривой *ab*) и ангидрит (выше этой кривой). В области, расположенной над кривой *cd*, полугидрат, который большей частью является первой кристаллизующейся 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* и *ab* стабильной формой также является ангидрит, но здесь полугидрат превращается в ангидрит не



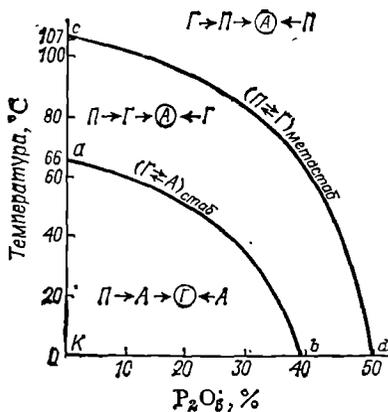


Рис. 65. Схема превращений кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты:

A — CaSO₄; Π — CaSO₄·0,5H₂O; Γ — CaSO₄·2H₂O.

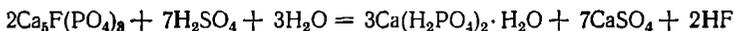
непосредственно, а сначала оводняется до гипса. Кривая *cd* является множеством точек сосуществования этих метастабильных фаз при разных температурах. Аналогично кривая *ab* является множеством точек сосуществования стабильных гипса и ангидрита.

Таким образом, выбор температурных и концентрационных условий сернокислотного разложения

природных фосфатов необходимо осуществлять с учетом особенностей выделения и последующих взаимопревращений модификаций сульфата кальция. Последнее наиболее важно в технологии экстракционной фосфорной кислоты.

СУПЕРФОСФАТ

Суперфосфат, который называют также простым суперфосфатом (в отличие от более концентрированного двойного суперфосфата), получают разложением природных фосфатов — апатитового концентрата или фосфоритной муки — серной кислотой. Количество последней уменьшено по сравнению с необходимым для связывания всего содержащегося в природном фосфате кальция с таким расчетом, чтобы в результате получить смесь монокальцийфосфата и сульфата кальция согласно суммарному уравнению:



В производстве суперфосфата при смешении фосфатного сырья и серной кислоты сначала образуется суспензия, которая по мере протекания химических реакций и кристаллизации из раствора образующихся соединений постепенно загустевает и твердеет (схватывается) в сплошную массу. Полученный при ее измельчении суперфосфат представляет собой порошок или зерна серого цвета. Он состоит из нескольких твердых фаз и пропитывающей их жидкой фазы. В твердых фазах находятся фосфаты кальция (в основном монокальцийфосфат), магнезия, железа, алюминия, CaSO₄ с примесью CaSO₄·0,5H₂O (при переработке апатитового концентрата также SrSO₄), остатки неразложившихся минералов, входящих в состав исходного фосфата, кремнегель SiO₂·nH₂O и др. Содержание твердых фаз составляет 65—72 %, в том числе 50—55 % CaSO₄ (и SrSO₄). Жидкая фаза состоит из водного раствора фосфорной кислоты, насыщенного монокальцийфосфатом и содержащего ионы Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, F⁻, SiF₆²⁻ и др.

В мировой практике суперфосфат выпускают в следующих видах: 1) порошкообразный не нейтрализованный, содержащий до 5 % свободного P_2O_5 ; 2) порошкообразный нейтрализованный карбонатом кальция (мелом, известняком) или фосфатом кальция (фосфоритной мукой); 3) гранулированный (обычно нейтрализованный); 4) аммонизированный (нейтрализованный аммиаком). Порошкообразный не нейтрализованный суперфосфат гигроскопичен и сильно слеживается в результате кристаллизации из жидкой фазы монокальцийфосфата. Менше слеживается охлажденный и хорошо вызревший суперфосфат, в котором кристаллизация закончилась. Почти не слеживается нейтрализованный и гранулированный суперфосфат.

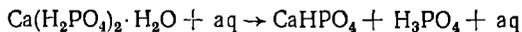
Основными операциями в производстве простого суперфосфата являются *смешение* апатитового концентрата или фосфоритной муки с серной кислотой и отверждение (схватывание) получаемой суспензии в камерах — *созревание* или *вызревание* суперфосфата. Окончательное *дозревание* его происходит при вылеживании и дообработке на складе, который в данном случае в большей мере является химическим цехом, чем хранилищем продукта. Выделяющиеся из смесителей сырья и из суперфосфатных камер фтористые газы улавливаются и перерабатываются на фторсодержащие и другие продукты (см. Получение солей фтора в гл. 3).

Существует много способов производства суперфосфата, различающихся конструкцией смесителей и суперфосфатных камер. Эти способы можно разделить на периодические, полунепрерывные и непрерывные. В первом случае и смешение реагентов, и созревание суперфосфатной массы осуществляются в периодически действующих аппаратах; во втором для смешения фосфата с серной кислотой применяют непрерывнодействующие смесители, а суперфосфатные камеры работают с периодической загрузкой и выгрузкой материала; в третьем же обе эти основные операции осуществляются в непрерывнодействующих аппаратах. В СССР суперфосфатные заводы работают непрерывным способом с использованием трех-четырёхкамерных смесителей и кольцевых вращающихся камер (см. рис. 74 и 75).

По мере развития производства концентрированных фосфорных и сложных удобрений удельная доля простого суперфосфата в мировом ассортименте минеральных удобрений уменьшается.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРФОСФАТА

Растворимость в системе $CaO—P_2O_5—H_2O$. Ортофосфаты кальция инконгруэнтны по отношению к насыщенным ими водным растворам. Так, монокальцийфосфат при взаимодействии с водой разлагается на свободную фосфорную кислоту и дикальцийфосфат:



Степень разложения зависит от относительного количества соли и воды. Поэтому о растворимости монокальцийфосфата можно говорить лишь условно. Постоянным является только количество воды, которое необходимо для перевода определенного количества соли в раствор при данной температуре.

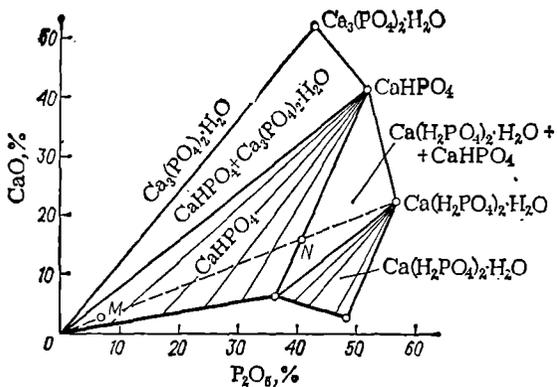


Рис. 66. Изотерма растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 80°C .

Рассмотрим в качестве примера диаграмму растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 80°C (рис. 66). Инконгруэнтность раствора по отношению к монокальцийфосфату иллюстрируется положением луча растворения (пунктир), проведенного из

точки воды (начало координат) в точку состава этой соли. Луч лежит вне поля кристаллизации чистого монокальцийфосфата. В левой части диаграммы он проходит через поле кристаллизации CaHPO_4 , а в правой — через поле смесей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$. Изотермы этой системы при более низких температурах сохраняют тот же характер, что и при 80°C .

На рис. 67 изображены изотермы растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах. Содержание CaO на кривых растворимости монокальцийфосфата уменьшается, а на кривых растворимости дикальцийфосфата повышается с увеличением концентрации P_2O_5 в растворе. В растворе, насыщенном одновременно моно- и дикальцийфосфатом, с понижением температуры содержание P_2O_5 несколько уменьшается, а содержание CaO увеличивается очень незначительно.

На рис. 68 дана зависимость степени разложения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при обработке этой соли водой от соотношения между количеством соли и воды. Кривая построена для 80°C по данным изотермы растворимости (см. рис. 66). При обработке соли относительно большим количеством воды степень разложения быстро растет с увеличением отношения соль : вода. Если это соотношение равно 0,1 (точка *M* на рис. 68 и 66), разложение достигает 62,5 % и далее растет очень медленно. В точке *N*, соответствующей границе поля кристаллизации CaHPO_4 (см. рис. 66), отношение соль : вода равно 2,06, и степень разложения достигает максимума (75,1 %). При дальнейшем увеличении этого отношения система перемещается в поле совместной кристаллизации моно- и дикальцийфосфата, и степень разложения монокальцийфосфата постепенно уменьшается до нуля. С понижением температуры степень разложения при прочих равных условиях уменьшается.

Разложение фосфата. При получении суперфосфата разложение основного компонента фосфатного сырья — фторапатита протекает в две стадии. Вначале идет реакция фосфата с серной кислотой и образуется свободная фосфорная кислота:

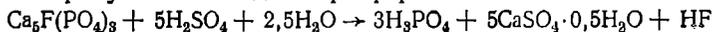
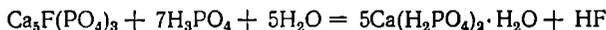


Рис. 67. Изотермы растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$.

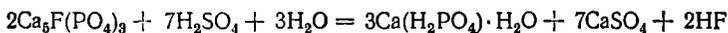
Эта реакция начинается сразу же после смешения реагентов и заканчивается в течение 20—40 мин в период созревания (твердения) суперфосфатной массы в камере. При этом сначала сульфат кальция выделяется в осадок в форме полугидрата, но очень быстро, в течение нескольких минут, превращается в безводный ангидрит, в форме которого главным образом и находится в готовом суперфосфате. Это объясняется высокой температурой реакционной массы в суперфосфатной камере (110—120 °С) и большой концентрацией P_2O_5 в жидкой фазе (42—46 % в конце первой стадии процесса). При этих условиях стабильной формой сульфата кальция является ангидрит (см. рис. 65).

После полного израсходования серной кислоты начинается вторая стадия процесса — разложение оставшегося апатита накопившейся фосфорной кислотой по реакции

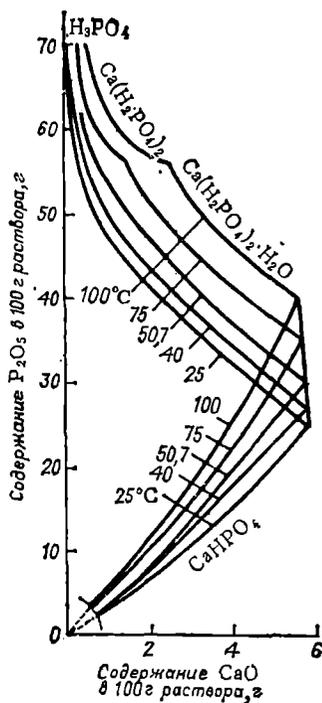


Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе, при пересыщении которого начинает кристаллизоваться. Из диаграммы равновесия в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 67) видно, что при концентрации P_2O_5 в растворе 42—46 % и температуре выше 100 °С (что соответствует условиям в начале второй стадии процесса) из раствора кристаллизуется одноводный монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При стехиометрическом соотношении компонентов согласно суммарному уравнению



в первой стадии процесса реагируют 70 %, а во второй — остальные 30 % апатита. В первой стадии по мере кристаллизации сульфата кальция реакционная масса постепенно затвердевает — образуется структурная сетка из микрокристаллов сульфата кальция, заполненная большим количеством жидкой фазы. Схватывание реакционной массы происходит еще до полного израсходования серной кислоты, в присутствии которой образование монокальцийфосфата невозможно; поэтому причиной затвердевания массы является только кристаллизация сульфата кальция. Вторая стадия процесса начинается в период камерного созревания суперфосфатной массы и завершается при до-



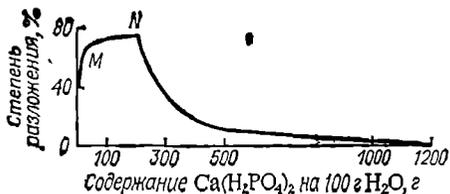


Рис. 68. Разложение $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ водой при 80°C .

зревании продукта на складе в течение длительного времени (6—25 сут, в зависимости от сорта сырья, режима производства и условий созревания). Разложение других минералов, входящих в состав фосфата, увеличивает расход серной кислоты и уменьшает содержание P_2O_5 в продукте. Однако присутствие небольших количеств карбонатов кальция и магния благоприятно отражается на протекании реакции разложения, так как интенсивная экзотермическая реакция между карбонатом и серной кислотой повышает температуру массы, а выделение диоксида углерода, как и водяного пара, способствует перемешиванию реагентов и придает рыхлую, пористую структуру суперфосфатной массе, затвердевающей в камере, что облегчает последующую выгрузку.

Содержащиеся в фосфате соединения железа (лимонит, бурый железняк и др.) и алюминия (нефелин, каолины) реагируют с серной и фосфорной кислотами; при этом в твердую фазу по мере уменьшения концентрации фосфорной кислоты выделяются соответствующие фосфаты, главным образом в форме $\text{RPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Повышенное содержание в сырье кислоторастворимых соединений железа и алюминия вредно отражается на качестве суперфосфата. Фосфаты железа и алюминия являются лишь частично цитратно-растворимыми, а так как они связывают часть фосфорной кислоты, то содержание водорастворимого P_2O_5 в суперфосфате понижается. Поскольку фосфаты железа и алюминия образуют устойчивые пересыщенные растворы, из которых кристаллизуются очень медленно, при хранении суперфосфата, полученного из сырья, содержащего большие количества R_2O_3 , постепенно понижается доля водорастворимого и увеличивается доля цитратно-растворимого P_2O_5 . Это явление называется *ретроградацией* P_2O_5 (или суперфосфата). В связи с меньшей растворимостью соответствующих фосфатов железа ретроградация в большей мере вызывается оксидом железа, чем алюминия. Если содержание оксида железа в суперфосфате не превышает 8 % от количества P_2O_5 , то ретроградация не наблюдается.

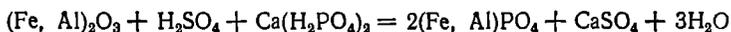
Н о р м а с е р н о й к и с л о т ы. От состава фосфатного сырья зависит норма серной кислоты, расходуемой для его разложения. При переработке апатитового концентрата в соответствии с приведенным выше суммарным уравнением стехиометрическая норма серной кислоты определяется соотношением $7\text{H}_2\text{SO}_4 : 3\text{P}_2\text{O}_5$, равным 1,61 ч. H_2SO_4 на 1 ч. P_2O_5 *. При содержании в апатитовом концентрате 39,4 % P_2O_5 стехиометрическая норма H_2SO_4 составляет $39,4 \times 1,61 = 63,4$ ч. на 100 ч. сырья. С целью ускорения разложения

* Здесь и далее имеются в виду массовые части.

Рис. 69. Общий вид зависимости степени разложения фосфата от концентрации исходной серной кислоты (изохрона).

и с учетом наличия примесей практическую норму кислоты принимают более высокой: 68—72 ч.

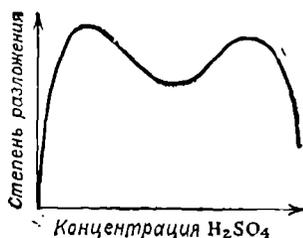
При переработке фосфоритов норму серной кислоты рассчитывают по составу сырья, исходя из следующих молярных соотношений: 1 моль P_2O_5 эквивалентен $7:3 = 2,33$ моль H_2SO_4 , а 1 моль CO_2 и Fe_2O_3 (или Al_2O_3) — 1 моль H_2SO_4 . Последнее соотношение берется по реакции:



В соответствии с этим расход H_2SO_4 в массовых единицах на одну единицу P_2O_5 в сырье составляет 1,61, на единицу CO_2 — 2,23, Fe_2O_3 — 0,61, Al_2O_3 — 0,96.

Механизм и скорость процесса. Температура и концентрация вводимой в процесс серной кислоты сильно отражаются на структуре и физических свойствах продукта. Скорость разложения фосфата зависит от концентрации серной кислоты, состава и степени пересыщения жидкой фазы суперфосфата продуктами реакции. На рис. 69 показан общий вид зависимости степени разложения фосфата за определенное время (изохрона) от концентрации исходной серной кислоты при периодических условиях смешения. С увеличением концентрации разбавленных растворов и уменьшением концентрации крепких растворов степень, а следовательно, и скорость разложения фосфата увеличиваются. Однако, начиная с некоторых концентраций кислоты (малых и больших), изменяется состав выделяющегося сульфата кальция и уменьшаются размеры его кристаллов, что вызывает отложение последних на поверхности зерен фосфата и снижение степени разложения. Поэтому полная зависимость степени разложения от концентрации кислоты изображается кривой, которая имеет два максимума и между ними один минимум. Положение максимумов зависит от вида сырья, температуры, времени и др. Скорость и достигаемая степень разложения фосфата кислотой низкой концентрации (левый максимум) высоки; но применение такой кислоты недопустимо, так как с ней вводится слишком большое количество воды и вместо твердого продукта получается несхватывающаяся пульпа.

При получении суперфосфата из апатита концентрацию серной кислоты в зависимости от способа смешения поддерживают в диапазоне 60—69 %. Например, при разложении апатита в периодических условиях серной кислотой концентрацией выше 63 % выделяются кристаллы полугидрата сульфата кальция и ангидрита в форме мелких иголок длиной 5—7 и шириной 1—2 мкм, которые отлагаются на поверхности зерен фосфата, образуя плотный шламовый покров. Это затормаживает реакцию, в результате чего суперфосфатная масса плохо схватывается, содержащаяся в ней жидкая фаза остается на поверхности твердых частиц и получается продукт с плохими физиче-



скими свойствами, не рассыпчатый, а «мажущий». При концентрациях серной кислоты ниже 63 % выделяются более крупные кристаллы сульфата кальция (10—15 мкм). Они образуют пористую рыхлую корку на зернах фосфата, в меньшей степени затрудняющую диффузию к ним кислоты; поэтому реакция идет быстро, и получается сухой рассыпчатый продукт.

Повышение концентрации исходной серной кислоты целесообразно, так как при этом влажность продукта (имеется в виду условная, определяемая сушкой при 105 °С, влажность суперфосфата; на самом деле в жидкой фазе находится водный раствор фосфорной кислоты и монокальцийфосфата) уменьшается и возрастает содержание в нем P_2O_5 . Уменьшение влажности суперфосфата на 1 % соответствует увеличению содержания P_2O_5 на ~0,2 %. Однако чрезмерное повышение концентрации серной кислоты, как уже упомянуто выше, вызывает образование на зернах фосфата плотных непроницаемых корок сульфата кальция и снижение скорости разложения сырья. Таким образом, существует область оптимальных концентраций кислоты, границы которой зависят от температуры и условий смешения. Оптимальные концентрация, температура и норма серной кислоты устанавливаются для каждого сорта фосфатного сырья опытным путем.

Применение серной кислоты концентрации 67—69 % допустимо при непрерывном смешении реагентов, когда они вводятся в уже частично прореагировавшую реакцию смесь — суспензию (пульпу). В этом случае в жидкой фазе устанавливается определенное соотношение серной и фосфорной кислот, условия кристаллизации сульфата кальция улучшаются, и схватившаяся (затвердевшая) масса получается рыхлой. В частности, при выработке суперфосфата из апатитового концентрата непрерывным способом применяют серную кислоту концентрации 68 % с температурой 50—60 °С. Летом температуру кислоты устанавливают на 5 °С ниже, чем зимой.

Состав жидкой фазы суперфосфатной массы сильно влияет на скорость протекания отдельных стадий процесса и определяет допустимую продолжительность пребывания суспензии в смесителе. Последняя должна быть небольшой во избежание загустевания и потери текучести, но достаточной для достижения определенной степени разложения сырья. Чем выше начальная концентрация серной кислоты, тем большая степень разложения апатита должна поддерживаться в суспензии, вытекающей из смесителя, и тем меньше должно быть отношение $H_2SO_4 : H_3PO_4$ в жидкой фазе, чтобы на зернах фосфата не образовывались непроницаемые корки сульфата кальция. При начальной концентрации серной кислоты 68 % оптимальное время пребывания суспензии в смесителе составляет 5—7 мин. Одним из критериев нормального протекания взаимодействия реагентов является температура суспензии, выходящей из смесителя; она должна быть на уровне 110—115 °С.

Первая стадия разложения фосфата — его взаимодействие с серной кислотой — протекает быстро, тем более, что вначале расходятся мелкие частицы фосфата, а активность раствора (концентра-

ция ионов водорода) 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 замедляется. Это обусловлено, помимо уменьшения активности жидкой фазы, тем, что во второй фазе процесса разлагаются наиболее крупные зерна фосфата, на поверхности которых могут быть шламовые покровы из кристаллов сульфата кальция.

Уменьшение поверхности контакта фаз и замедление обменной диффузии между ионами водорода и кальция, лежащей в основе кислотного разложения фосфатов, являются главными причинами торможения процесса. Последний полностью прекращается после того, как жидкая фаза суперфосфатной массы становится насыщенной двумя солями — моно- и дикальцийфосфатом (см. рис. 67). Образование геля, основным компонентом которого является дикальцийфосфат, приводит к появлению на зернах фосфата пленок, полностью подавляющих их взаимодействие с фосфорной кислотой. По указанным причинам дальнейшее вызревание суперфосфата идет очень медленно, уже во время хранения на складе. Возможность его ускорения и степень завершенности процесса, т. е. достигаемая степень разложения сырья, связаны с регулированием фазового состава *фосфатного комплекса* суперфосфата, т. е. состава смеси из жидкой и твердой фаз, представленных фосфорной кислотой и фосфатами кальция.

Фазовый состав и дозревание суперфосфата. Фазовый состав фосфатного комплекса суперфосфата, получаемого из апатитового концентрата, может быть определен с помощью диаграммы растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 67). Это 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 кремнефториды, фторкомплексы алюминия и пр. Поэтому без большой погрешности вторую стадию процесса получения суперфосфата можно рассматривать как растворение в фосфорной кислоте гидроксидапатита $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ с постепенной нейтрализацией первого иона водорода фосфорной кислоты. Степень нейтрализации определяется отношением P_2O_5 , связанного в виде монокальцийфосфата, к общему содержанию P_2O_5 в жидкой фазе. По окончании первой стадии процесса степень нейтрализации равна нулю — жидкая фаза представлена раствором фосфорной кислоты. Во второй стадии, когда фосфорная кислота реагирует с оставшимся фосфатом, жидкая фаза, состоящая из раствора фосфорной кислоты и монокальцийфосфата, может находиться в равновесии с твердыми моно- или дикальцийфосфатом. С увеличением степени разложения фосфата степень нейтрализации растет, а с увеличением исходной нормы серной кислоты она уменьшается (так как большая часть кальция связывается в сульфат).

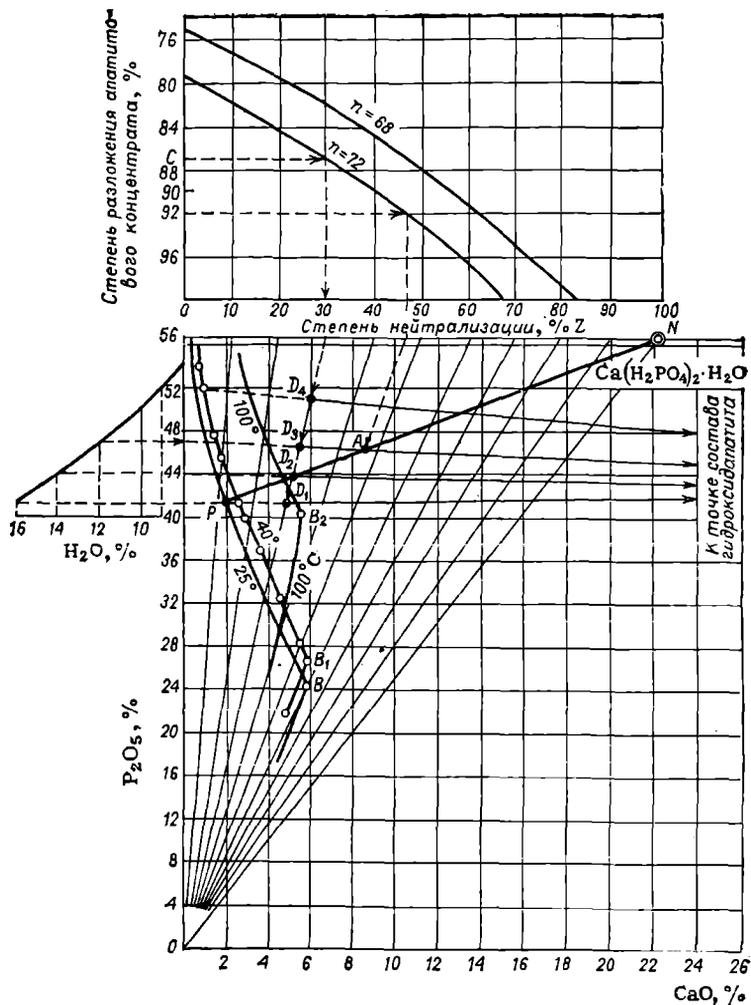


Рис. 70. Номограмма для определения фазового состава фосфатного комплекса суперфосфата из апатитового концентрата.

В нижней части рис. 70 приведены изотермы системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ для 25, 40 и 100 °С. Пучок лучей, исходящих из начала координат диаграммы, представляет шкалу степени нейтрализации. Луч 100 %-ной нейтрализации заканчивается в точке *N*, дающей состав монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (56,34 % P_2O_5 и 22,22 % CaO). В верхней части рисунка дана зависимость степени нейтрализации от степени разложения апатитового концентрата при двух нормах серной кислоты (*n*), а слева — вспомогательный график зависимости между концентрацией P_2O_5 в жидкой фазе к началу второй стадии процесса и конечной влажностью готового

суперфосфата (при норме серной кислоты 72 ч.). На рис. 70 нанесены лучи растворения гидроксидапатита в фосфорной кислоте разных концентраций. Эти лучи исходят из точки состава гидроксидапатита (42,39 % P_2O_5 и 55,82 % CaO), находящейся за пределами диаграммы.

Точки составов фосфатного комплекса лежат на пересечении лучей растворения и степени нейтрализации. Например, при норме серной кислоты 72 ч., степени разложения апатита 92 % и влажности суперфосфата 12 % состав фосфатного комплекса изобразится точкой *A* (46,2 % P_2O_5 и 8,5 % CaO). Эта точка находится в поле кристаллизации $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ при 25—100 °С. Следовательно, в приведенном примере фосфатный комплекс суперфосфата состоит из жидкой фазы (раствор фосфорной кислоты и монокальцийфосфата) и монокальцийфосфата в твердой фазе. С помощью луча кристаллизации, проведенного из точки *N* через точку *A*, подсчитывают по правилу рычага соотношение между количествами жидкой и твердой фаз в комплексе при различных температурах. Точки пересечения луча кристаллизации с изотермами (например, точка *P* для 25 °С) определяют состав жидкой фазы при соответствующей температуре.

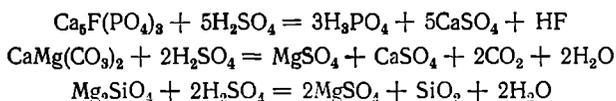
По практическим данным при указанной норме серной кислоты (72 ч.) степень разложения апатита в камерном суперфосфате, т. е. в свежем суперфосфате, выгружаемом из камеры созревания, составляет в среднем 87 % (точка *C* на рис. 70), а степень нейтрализации жидкой фазы равна 30 %. Луч степени нейтрализации жидкой фазы суперфосфата пересекает лучи растворения при влажности суперфосфата 16, 14, 12 или 9 % соответственно в точках D_1 , D_2 , D_3 или D_4 . Из положения этих точек можно заключить, что при влажности суперфосфата 16 % фосфатный комплекс при 100 °С и выше совсем не содержит твердого монокальцийфосфата (точка D_1 лежит в поле ненасыщенных растворов), а при влажности 14 % содержит его очень мало (точка D_2 находится близко к 100-градусной изотерме). Чем меньше влажность, тем больше образуется кристаллического монокальцийфосфата в фосфатном комплексе камерного суперфосфата. Охлажденный до 40—25 °С камерный суперфосфат содержит твердый монокальцийфосфат и при влажности 16 %.

Вызревание суперфосфата, полученного из апатитового концентрата, ускоряется при понижении температуры до 40—50 °С. Это объясняется тем, что при охлаждении внешнего слоя жидкости, обволакивающей частицы неразложившегося фосфата, кристаллизуется насыщающий раствор монокальцийфосфат и увеличиваются как температурный, так и концентрационный градиенты — реакция ускоряется. Кроме того, в результате кристаллизации $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ степень нейтрализации остающейся жидкой фазы уменьшается, а следовательно, активность ее увеличивается, одновременно происходит передвижение жидкой фазы (микроремешивание). При охлаждении устраняется также возможность возникновения пассивирующих корок дикальцийфосфата, а если они уже образовались, пока суперфосфатная масса была в камере, то создаются условия для их растворения. Все это способствует ускорению процесса дозревания суперфосфата. Охлаждают суперфосфат, распыляя

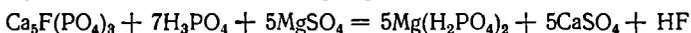
его в воздухе при подаче из камеры в склад и периодически перебрасывая (перелопачивая) на складе с помощью грейферов или экскаваторов. Происходящее при этом испарение влаги также способствует охлаждению и доразложению.

При оптимальных условиях производства суперфосфата из апатитового концентрата (норма серной кислоты 69—70 ч., ее концентрация 68 %, температура 55 °С, продолжительность смешения реагентов 6 мин, время вызревания в камере 1 ч) среднесуточный прирост усвояемого P_2O_5 в первые 5 сут хранения суперфосфата при 40—50 °С составляет 0,3 %, в следующие 5 сут — около 0,1 % и в следующие 10 сут — 0,045 %. Общий прирост усвояемого P_2O_5 за 20 сут достигает 2 %.

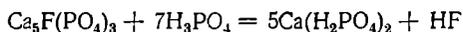
Суперфосфат из фосфоритов Каратау. Получение суперфосфата из фосфоритов Каратау имеет специфические особенности вследствие наличия в них примесей доломита и магнезильных силикатов. В присутствии соединений магния разложение фосфата серной кислотой протекает в три стадии. В первой стадии идет реакции



в результате которых образуется раствор, содержащий фосфорную кислоту и сульфат магния. Во второй стадии фосфат разлагается фосфорной кислотой, но так как в растворе находится сульфат магния, то образуется не монокальцийфосфат, а мономагнийфосфат:

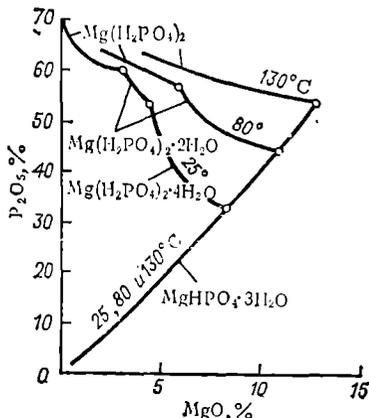


Вторая стадия завершается полным превращением $MgSO_4$ в $Mg(H_2PO_4)_2$. В третьей стадии оставшееся фосфатное сырье разлагается фосфорной кислотой, содержащей мономагнийфосфат, с образованием монокальцийфосфата:



В конце второй стадии фосфатный комплекс состоит из MgO , P_2O_5 и H_2O . Как видно из диаграммы растворимости в системе $MgO-P_2O_5-H_2O$ (рис. 71), мономагнийфосфат растворим значительно больше, чем монокальцийфосфат в системе $CaO-P_2O_5-H_2O$. Хотя моно- и димагнийфосфаты инконгруэнтны по отношению к насыщенным водным растворам, т. е. разлагаются с выделением в твердую фазу менее кислых фосфатов, степень разложения фосфатов магния относительно меньше, чем фосфатов кальция (при одинаковом соотношении между солью и водой). При 25—80 °С мономагнийфосфат растворяется без разложения при массовом отношении $Mg(H_2PO_4)_2 : H_2O < 0,287$; при большем значении этого отношения мономагнийфосфат разлагается, и в твердой фазе появляется димагнийфосфат; разложение же монокальцийфосфата происходит уже при отношении $Ca(H_2PO_4)_2 : H_2O > 0,01$. Как и для солей кальция, с увеличением концентрации P_2O_5 растворимость димагнийфосфата растет, а мономагнийфосфата — уменьшается (см. рис. 71), но в отличие от монокальцийфосфата степень разложения водой мономагнийфосфата почти не зависит от температуры.

Рис. 71. Изотермы растворимости в системе $MgO-P_2O_5-H_2O$ при 25, 80 и 130 °С.



Вследствие большой растворимости мономагнийфосфата по окончании второй стадии реакции жидкая фаза остается ненасыщенной им — он полностью находится в растворе, и степень нейтрализации фосфорной кислоты оказывается весьма высокой. Мономагнийфосфат образует с фосфорной кислотой буферную смесь, диссоциируя на Mg^{2+} и $H_2PO_4^-$, что подавляет диссоциацию фосфорной кислоты на H^+ и $H_2PO_4^-$. По этим причинам разложение сырья резко замедляется уже во второй стадии процесса, а скорость его в третьей стадии становится совсем незначительной. Учитывая вышеизложенное, а также то, что гигроскопичный мономагнийфосфат ухудшает физические свойства суперфосфата из фосфоритов Каратау, целесообразно предварительно обогащать их для удаления части соединений магния. Содержание MgO должно быть не больше 6—8% от количества P_2O_5 . При достаточно высокой степени разложения фосфорита Каратау образующийся в третьей стадии процесса монокальцийфосфат высаливается в твердую фазу более растворимым мономагнийфосфатом. В суперфосфатной камере полностью протекает первая и частично вторая стадии разложения, последняя завершается при дозревании продукта на складе, где начинается третья стадия процесса. Для суперфосфата из каратауского фосфорита оптимальная температура доразложения на складе более высокая (65—80 °С), чем для суперфосфата из апатита или фосфоритов, не содержащих магния. Охлаждение суперфосфатной массы в этом случае не ускоряет, а замедляет процесс дозревания. Причина этого указана выше — большая степень нейтрализации жидкой фазы, не уменьшающаяся при понижении температуры вследствие большой растворимости мономагнийфосфата.

Порошкообразный простой суперфосфат, полученный из фосфорита Каратау, содержащего 27,5 % P_2O_5 , 6,6 % CO_2 и 2,5 % R_2O_3 , и 68 %-ной серной кислоты при норме 64 ч. и степени разложения сырья 90 %, имеет следующий примерный состав (в %): P_2O_5 общ 15,6; P_2O_5 бусв 14,0; P_2O_5 своб 5,0; H_2O 10,5.

Показатели производства. О полноте разложения фосфатного сырья при производстве суперфосфата судят по коэффициенту разложения — отношению количества усвояемого P_2O_5 к общему количеству P_2O_5 в суперфосфате. Коэффициент разложения тем больше, чем больше норма серной кислоты. При норме 68—72 ч. коэффициент разложения в камерном суперфосфате из апатитового концентрата равен 83—88 %, и суперфосфат содержит значительное количество свободной фосфорной кислоты (11—12 %).

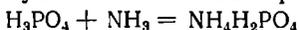
Коэффициент разложения в суперфосфате после складского дозревания достигает 93—95 %, причем содержание свободной фосфорной кислоты снижается до ~5 %.

Отношение количества полученного суперфосфата к количеству затраченного на его производство фосфата называется *выходом суперфосфата*. Так как содержащийся в фосфате P_2O_5 целиком переходит в суперфосфат, то выход может быть выражен отношением процентного содержания P_2O_5 в фосфате к общему P_2O_5 в продукте. Выход свежеприготовленного суперфосфата из апатитового концентрата составляет 1,94—2,01, из фосфоритов — 1,5—1,9. При хранении на складе выход несколько понижается вследствие испарения части воды.

Гигроскопичность продукта и его нейтрализация. Суперфосфат с высокой свободной кислотностью (более 5 % P_2O_5) при 20 °С в тех случаях, когда относительная влажность воздуха составляет 70—100 %, поглощает атмосферную влагу. Это объясняется небольшим (1,33—1,81 кПа) давлением водяного пара над насыщенными растворами монокальцийфосфата в фосфорной кислоте (жидкая фаза суперфосфата) — оно ниже парциального давления паров воды при той же температуре и соответствующих значениях влажности атмосферного воздуха (1,63—2,33 кПа). Поглощенная влага растворяет некоторое количество монокальцийфосфата, вызывая его разложение на дикальцийфосфат и фосфорную кислоту. Выделение же дополнительного количества свободной фосфорной кислоты еще больше увеличивает гигроскопичность суперфосфата.

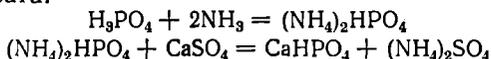
Такой суперфосфат обладает плохими физическими свойствами — слеживается, замазывает высевные устройства, заедает в бункерах механических сеялок; кроме того, он вызывает коррозию механизмов и тары и уменьшает всхожесть семян при совместном внесении. Поэтому свободную кислотность вызревшего суперфосфата нейтрализуют, обрабатывая его добавками, легко разлагаемыми фосфорной кислотой. Обычно нейтрализацию совмещают с гранулированием. В качестве добавок применяют фосфоритную муку из наиболее легко разлагаемых фосфоритов, например эстонских, костяную муку, известь, мел, известняк, обесфторенные фосфаты (с. 182) и др. Добавки, содержащие фосфор, обогащают продукт. Так, при внесении эстонского фосфорита снижение содержания свободного P_2O_5 на 1 % эквивалентно приросту усвояемого P_2O_5 в среднем на 0,42 %. При нейтрализации фосфорной кислоты суперфосфата соединениями кальция образуется дополнительное количество монокальцийфосфата. Содержание твердых компонентов в суперфосфате при этом увеличивается, и его физические свойства улучшаются. Однако чрезмерное снижение кислотности суперфосфата может привести к образованию малорастворимого в воде дикальцийфосфата, а избыток извести — к ретроградации с образованием трудноусвояемого трикальцийфосфата. К местной ретроградации может привести и плохое перемешивание реагентов. Поэтому требуется тщательно смешивать суперфосфат с добавками.

Аммонизация. Одним из способов улучшения качества суперфосфата является его аммонизация — нейтрализация свободной кислотности аммиаком. Аммонизированный суперфосфат представляет собой сухой негигроскопичный, несслеживающийся порошок. Содержащийся в нем азот — полезный питательный элемент. При нейтрализации газообразным аммиаком свободной фосфорной кислоты сначала образуется моноаммонийфосфат:

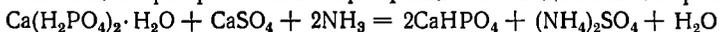


Вследствие выделения теплоты нейтрализации температура массы повышается до 80—90 °С, и суперфосфат несколько подсушивается. Содержание водорастворимого P_2O_5 в нем при этом не уменьшается.

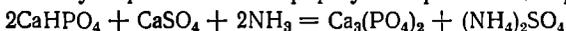
При более сильной аммонизации образуется диаммонийфосфат, который взаимодействует с сульфатом кальция с образованием дикальцийфосфата:



Монокальций фосфат также превращается в дикальцийфосфат:



В результате такой глубокой аммонизации содержание водорастворимого P_2O_5 в суперфосфате значительно уменьшается, но содержание усвояемого P_2O_5 изменяется мало. При дальнейшей аммонизации происходит ретроградация P_2O_5 — переход дикальцийфосфата в трудно усвояемую растениями форму — трикальцийфосфат:



Поэтому при нейтрализации суперфосфата аммиаком получают продукт, содержащий всего около 2 % азота. В производстве аммонизированного суперфосфата с более высоким содержанием азота (до 8 %) используют жидкие аммиаки (см. Жидкие азотные удобрения в гл. 4).

Аммонизацию суперфосфата осуществляют во вращающемся барабане — аммонизаторе, вводя в него непрерывно суперфосфат и газообразный аммиак прямококом. Норма аммиака составляет 2 % от массы суперфосфата, а степень его поглощения 97—99 %. Образовавшиеся при аммонизации крупные комки суперфосфата отсеиваются на сите и измельчаются.

Особенно эффективна аммонизация суперфосфата из фосфорита Каратау. Здесь происходит почти полное высаливание фосфатов кальция и магния и при охлаждении до 25 °С кристаллизуются не только монокальцийфосфат, но и фосфаты магния и аммония с образованием кристаллогидратов различных двойных и тройных солей. Поэтому аммонизированный суперфосфат из фосфорита Каратау при охлаждении превращается в продукт с хорошими физическими свойствами.

ПРОИЗВОДСТВО СУПЕРФОСФАТА

Суперфосфатный цех включает: склад фосфатного сырья и хранилища серной кислоты; операционное отделение, в котором фосфат разлагают серной кислотой (там же производится поглощение вы-

1 — транспортер для аналитического концентрата; 2 — бункер; 3 — шнековый питатель; 4 — ковшевой элеватор; 5 и 9 — шнеки; 6 — обратный шнек для набитки аналитического концентрата; 7 — бункер весового дозатора; 8 — весовой дозатор; 10 — смеситель; 11 — контрольные весы для проверки весового дозатора; 12 — бункер контрольных весов; 13 — резервуар для серной кислоты; 14 — центробежный кислотный насос; 15 — напорный бак для кислоты; 16 — кислотный смеситель; 17 — напорный бак для воды; 18 — газотемнитель для оксидов азота; 19 — конденсатор для кислоты; 20 — шестой расходомер кислоты; 21 — сульфатная камера; 22 — фрезер; 23 — транспортер камерного сульфосфата; 24 — распределитель сульфосфата на окладе.

Рис. 72. Схема производства сульфосфата:

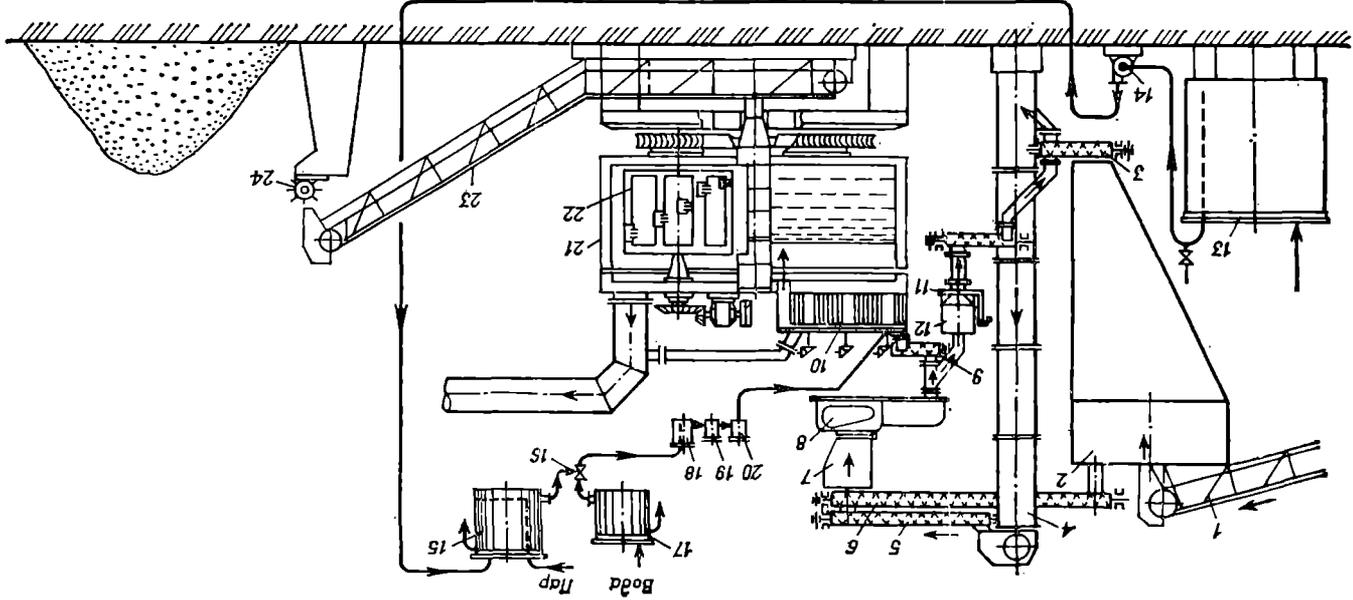
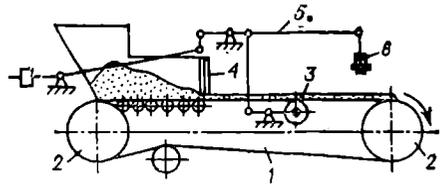


Рис. 73. Схема весового дозатора:

1 — ленточный транспортер; 2 — барабан; 3 — весовой ролик; 4 — регулирующая заслонка; 5 — коромысло весов; 6 — груз.



деляющихся фтористых газов); склад суперфосфата, где продукт подвергается дообработке и дозревает во время выležивания. Схема производства суперфосфата непрерывным способом изображена на рис. 72.

Поступающий на завод апатитовый концентрат (или фосфоритную муку) выгружают из железнодорожных вагонов и с помощью различных транспортных механизмов — электромеханических лопат, ленточных транспортеров, шнеков, элеваторов и других — или пневматическим способом подают в склад сырья шатрового или силосного типа, а из него — в расходный бункер и далее в бункер весового дозатора. Во избежание зависания материала в силосах производят аэрацию — через пористые плитки, уложенные в днище силоса, подают сжатый воздух. Дозировку фосфата производят с помощью весового дозатора, схема которого изображена на рис. 73. Он представляет собой ленточный транспортер 1, натянутый на барабаны 2; рабочая часть транспортера опирается на весовой ролик 3, который связан системой рычагов с весовым коромыслом 5. Вес ленты с находящимся на ней фосфатом уравнивается грузом 6. С помощью регулирующей заслонки 4 устанавливают расход фосфата, поступающего на ленту дозатора из бункера, так, чтобы коромысло весов с грузом слабо колебалось около среднего положения. При отклонении от этого положения производят регулировку питания заслонкой.

Одноступенчатые механические дозаторы обладают инерционностью, что обуславливает относительно малую точность дозирования материала. Предпочтительны двухступенчатые дозаторы с электромагнитными вибрационными и шнековыми питателями, которые имеют незначительную инерцию и высокую точность. Фосфоритная мука Каратау обладает большой текучестью, поэтому для ее дозирования наиболее пригодны снабженные электронным регулятором порционные весы, отвешивающие порции муки в течение 40—45 с.

Серная кислота непрерывно разбавляется водой; разбавление

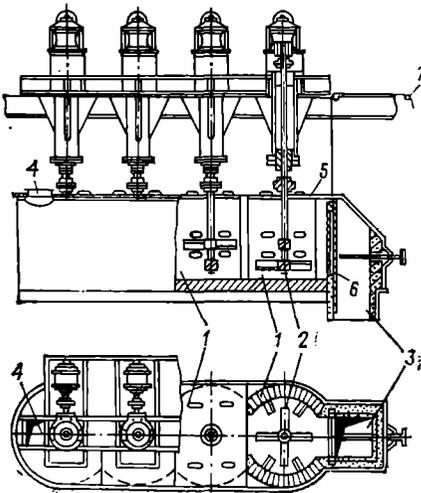


Рис. 74. Четырехкамерный смеситель:

1 — сообщающиеся камеры; 2 — мешалки; 3 — передняя коробка; 4 — входное отверстие; 5 — съемная крышка; 6 — чугунный шибер; 7 — трос ручной лебедки для подъема и опускания шибера.

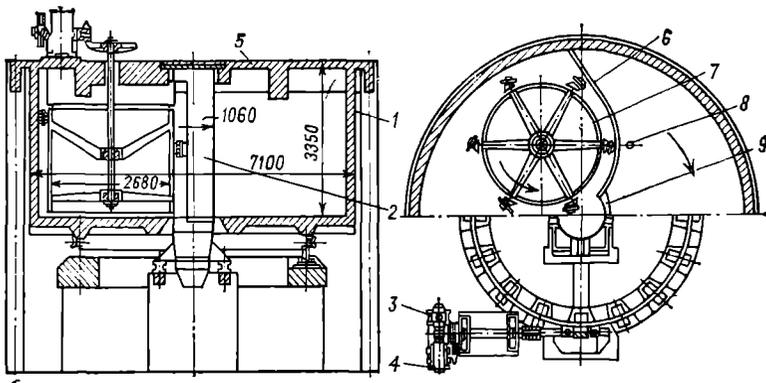


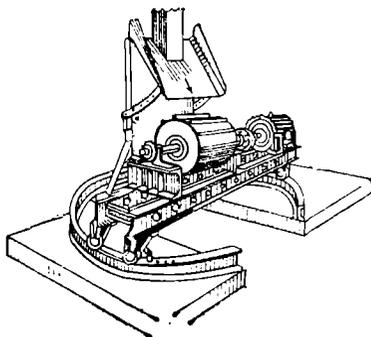
Рис. 75. Непрерывно действующая суперфосфатная камера:

1 — цилиндрический корпус камеры; 2 — центральная труба; 3 — электромотор; 4 — редуктор; 5 — крышка камеры; 6 — перегородка; 7 — фрезер; 8 — место подачи суспензии; 9 — эксцентрик.

контролируется концентратомером по плотности кислоты. Затем через расходомер она поступает на смешение с апатитовым концентратом.

На отечественных заводах для смешения апатитового концентрата с кислотой применяют вертикальные трех- или четырехкамерные смесители непрерывного действия (рис. 74). Объем суспензии (пульпы) регулируют шибером так, чтобы обеспечить продолжительность ее перемешивания в течение 5—7 мин (при работе на каратауском фосфорите — 2—3 мин). Из смесителя суспензия перетекает в суперфосфатную камеру (рис. 75). Она представляет собой вертикальный железобетонный цилиндрический корпус 1, имеющий стальной кожух и футеровку из диабазовых плиток. Камера опирается на 16 роликовых опор, на которых она вращается вокруг неподвижной чугунной трубы 2, проходящей через сальниковое уплотнение в днище камеры. Вращение осуществляется с помощью электромотора 3 через редуктор 4; в течение 1—2 ч камера делает один оборот (направление вращения показано на плане стрелкой). Железобетонная крышка камеры 5 неподвижна — между камерой и крышкой имеется уплотнение из листовой резины. К крышке подвешена неподвижная вертикальная чугунная перегородка 6, примыкающая к центральной трубе и отделяющая зону загрузки от зоны выгрузки. Около этой перегородки со стороны выгрузки находится фрезер 7. Это вращающаяся на вертикальном валу стальная конструкция («карусель»), на которой укреплены крылья с ножами из хромистого чугуна. Фрезер подвешен к крышке камеры и вращается в направлении, противоположном вращению камеры с частотой 0,13—0,17 с⁻¹ (8—10 об/мин).

Суспензия из смесителя непрерывно поступает в камеру по трубе, вставленной в отверстие 8 в крышке. По мере вращения камеры суперфосфатная масса схватывается и подходит к фрезеру готовой



для выгрузки. За один оборот фрезер срезает слой суперфосфата толщиной 5—25 мм. Срезанный ножами фрезера суперфосфат попадает в центральную трубу через имеющуюся в ней широкую щель и падает по трубе на транспортер, передающий продукт на склад. Чтобы уменьшить сопротивление вращению вследствие трения суперфосфатной массы о неподвижную стенку центральной трубы, у наружной стенки этой трубы в зоне загрузки расположен деревянный эксцентрик 9. Его назначение — создать у стенки центральной трубы свободный объем, необходимый для расширения суперфосфатной массы в процессе созревания. Ее плотность, равная в начале схватывания $1,5 \text{ т/м}^3$, уменьшается ко времени выгрузки до $1,1 \text{ т/м}^3$. При переработке фосфоритов, содержащих карбонаты, давление на стенки камеры меньше, так как суперфосфатная масса более пориста; ее плотность составляет $0,8—0,9 \text{ т/м}^3$. Выделяющиеся при реакции газы удаляются через отверстие в крышке камеры в вентиляционную трубу, по которой отсасываются в абсорбционную систему.

Производительность стандартной (в СССР) камеры, имеющей диаметр кожуха 7,1 м и высоту 2,9 м, при частоте вращения один оборот за 80—90 мин и при высоте слоя суперфосфатной массы 1,5—2 м составляет 40—50 т суперфосфата в час.

При подаче на склад суперфосфат несколько охлаждают, разбрасывая его. Для этой цели применяют небольшой (длиной 0,7—1 м, диаметром 0,6—0,8 м) быстро вращающийся (частота вращения $17—24 \text{ с}^{-1}$ или 1000—1450 об/мин) горизонтальный барабан с продольными лопастями (рис. 76). Падая на наружную поверхность барабана, суперфосфат отбрасывается лопастями и разбивается на мелкие частицы, которые, оседая в кучу, охлаждаются окружающим воздухом с 70—90 до 30—60 °С. Суперфосфат вылеживается в нескольких кучах. Обычно склад оборудован грейферными кранами или другими транспортными механизмами, с помощью которых в течение срока хранения продукт периодически перелопачивают, т. е. пересыпают кучи с места на место. Это способствует его охлаждению и более быстрому дозреванию.

Несмотря на это, срок вылеживания суперфосфата на складе составляет обычно 2—3 недели. При значительной производительности суперфосфатных заводов (1000—3000 т/сут) требуются очень большие склады, намного превышающие по своим габаритам производственные цехи (операционные отделения). В связи с этим одной из важных задач суперфосфатной промышленности является изыскание средств сокращения сроков дозревания суперфосфата на складах.

Ниже приведен примерный материальный баланс производства простого суперфосфата на 1000 кг апатитового концентрата:

Расход		%		Приход		%	
Апатитового концентрата	1000	50,0	Газов и пара, выделившихся при разложении	106	5,3		
Серной кислоты башенной	895	44,8	Паров воды, выделившихся при дозревании суперфосфата на складе	18	0,9		
Воды для разбавления серной кислоты	105	5,2	Продукта	1876	93,8		
Итого	2000	100,0	Итого	2000	100,0		

Расходные коэффициенты на 1 т порошкообразного суперфосфата составляют 0,53—0,55 т апатитового концентрата и 0,37—0,38 т серной кислоты (100 %-ной).

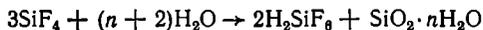
Затраты на производство суперфосфата определяются главным образом стоимостью сырья, которая составляет 89—93 % себестоимости продукта (доля энергетических затрат — всего 0,1—0,5 %, затрат на содержание оборудования — 2,5—3 %, на заработную плату — около 1 %, остальное — накладные расходы).

Возможно производить обогащенный суперфосфат, заменяя часть серной кислоты фосфорной. Например, при замене 10—16 % башенной серной кислоты (75—76 % H_2SO_4) экстракционной фосфорной (30—32 % P_2O_5) при суммарной норме кислот 71—73 ч. 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.

УЛАВЛИВАНИЕ ФТОРИСТЫХ ГАЗОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУПЕРФОСФАТА

Выделяющийся при разложении природных фосфатов фторид водорода взаимодействует с содержащимся в сырье кремнеземом, образуя тетрафторид кремния SiF_4 и гексафторкремниевую кислоту H_2SiF_6 . Последняя остается в суперфосфате, связываясь катионами металлов в малорастворимые соли — кремнефториды (гексафторсиликаты). Из общего количества фтора, содержащегося в фосфатном сырье, в суперфосфате остается 55—60 %, остальное удаляется с вентиляционными газами в виде SiF_4 . Очистка газообразных продуктов реакции в производстве суперфосфата необходима для предотвращения выбросов значительных количеств токсичных фторсодержащих газов в атмосферу, она одновременно позволяет получить в качестве побочного продукта гексафторкремниевую кислоту. При охлаждении газов SiF_4 взаимодействует с парами воды:



Эта реакция лежит в основе абсорбции отводимых из смесителя и суперфосфатной камеры фтористых газов. Концентрация фтора в газах, поступающих в абсорбционную систему, невелика (15—35 г/м³). Эти газы должны иметь температуру не ниже 65 °С, в про-

тивном случае SiF_4 гидролизуеться находящейся в газе водой, и выделяющаяся гелеобразная кремниевая кислота будет оседать в газоходе в виде шлама, пропитанного гексафторкремниевой кислотой, что приведет к необходимости частой чистки газоходов.

Количество фтора, извлекаемое в газовую фазу при получении суперфосфата, зависит от состава фосфатного сырья и от многих других условий. Оно тем больше: 1) чем меньше в фосфате примесей соединений щелочных металлов, магния, алюминия и железа, связывающих фтор в виде фторидов, остающихся в суперфосфате; 2) чем выше концентрация исходной серной кислоты (и соответственно концентрация фосфорной кислоты в жидкой фазе суперфосфатной массы в начальных стадиях процесса) и чем выше температуры в смесителе и камере, так как это приводит к увеличению равновесного парциального давления SiF_4 в газовой фазе.

Помимо этого, увеличению выхода фтора в газовую фазу способствуют повышение нормы серной кислоты, интенсификация перемешивания, увеличение разрежения в системе, введение активного диоксида кремния и др. Основное количество SiF_4 (около 80 %) выделяется на стадии смешения фосфата с серной кислотой. Структурирование массы, естественно, подавляет диффузию газов, вследствие чего в камере выделяется около 20 % фтора (от количества, переходящего в газ на обеих стадиях). Фтористые газы выделяются и при дозревании суперфосфата на складе; улавливание их практически неосуществимо, и они загрязняют атмосферу склада, что ухудшает санитарные условия в нем.

Водная абсорбция фтористых газов практически сводится к поглощению гуманообразной H_2SiF_6 , образовавшейся в результате гидролиза SiF_4 . На суперфосфатных заводах ее обычно проводят в двести ступени. Сначала газ промывают в механических абсорберах — горизонтальных секционированных емкостях (камерах) с разбрызгивающими валками, где улавливается до 90 % фтора, затем в полых башнях, где поглощается оставшая часть фтористых соединений. Нижняя часть башни выполнена из кислотоупорного бетона и служит приемником для гексафторкремниевой кислоты. Башни орошают водой, и образовавшийся здесь слабый раствор H_2SiF_6 подают в механические абсорберы; они стальные, гуммированные или футерованные кислотоупорными плитками по слою изобутилена или асбестового картона на кислотоупорном цементе. Применения абсорберов с неподвижной насадкой в данном случае избегают из-за возможности забивки ее кремниевой кислотой.

Устройство стального механического абсорбера показано на рис. 77. Разбрызгиватель представляет собой вал с лопастями, расположенный поперек отделения камеры в нескольких сантиметрах над зеркалом жидкости, так что лопасти погружены в жидкость на 30—35 мм. Частота вращения валов 6—7 с^{-1} (350—400 об/мин). Интенсивность разбрызгивания регулируется поднятием или опусканием валов с помощью подвижных подшипников. Слабая гексафторкремниевая кислота подается в камеру с конца, противоположного входу газа, и движется противотоком ему. Она вытекает вместе со шламом кремниевой кислоты, частично оседающим на дно камеры. Поэтому периодически камеру очищают от осевшего геля.

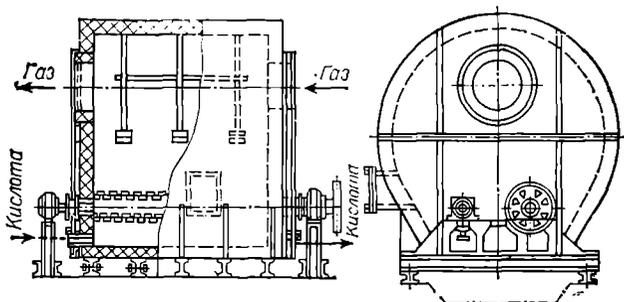


Рис. 77. Механический абсорбер.

Полые башни круглого или квадратного сечения, имеющие полезную высоту до 10 м и орошаемые с помощью форсунок, удобнее в эксплуатации, чем камеры с механическими разбрызгивателями, так как площадь основания у них меньше и поэтому их легче очищать от осевшей кремниевой кислоты. Однако их эффективность невелика.

Концентрация получаемой кислоты на разных заводах различна — от 8—10 до 20—25 % H_2SiF_6 . На отечественных заводах получают кислоту невысокой концентрации. Для лучшего улавливания H_2SiF_6 обычно газ пропускают последовательно через несколько абсорберов (два-три), работающих по противоточной схеме орошения. Например, при трехступенчатой схеме очистки из первого по ходу газа абсорбера отводят гексафторкремниевую кислоту концентрации 8—10 % H_2SiF_6 , концентрация растворов 2- и 3-й ступеней составляет соответственно 1,5—2,5 и 0,05—0,2 % H_2SiF_6 . Суммарный объем абсорбционной системы определяется производительностью суперфосфатного цеха из расчета 0,5 м³ на 1 т суперфосфата в час. Степень улавливания H_2SiF_6 достигает 98—99 %. Отходящие из абсорбционной установки газы содержат 0,07—0,1 г фтора в 1 м³; они выбрасываются вентилятором в атмосферу. По санитарным нормам содержание фтора в атмосфере населенных мест не должно превышать 0,005 мг/м³ [предельно допустимая концентрация (ПДК) фтора в атмосфере производственных помещений — 0,05 мг/м³ в пересчете на HF]. На суперфосфатных заводах на каждую тонну суперфосфата вентилятор должен отсасывать 250—300 м³ газа. Используют вентиляторы с чугунным ротором, нижняя часть их корпуса железобетонная, верхняя — стальная, внутри они покрыты диабазовой обмазкой или асбовинилом.

Транспортирование растворов H_2SiF_6 осуществляют с помощью центробежных насосов, изготовленных из хромоникельмолибденовой стали, графитопласта, фаолита, или гуммированных насосов, по резиновым или полиэтиленовым трубопроводам. Для защиты от коррозии стальных резервуаров (циркуляционных и производственных сборников) их футеруют кислотостойкими керамическими или пластмассовыми материалами, или гуммируют.

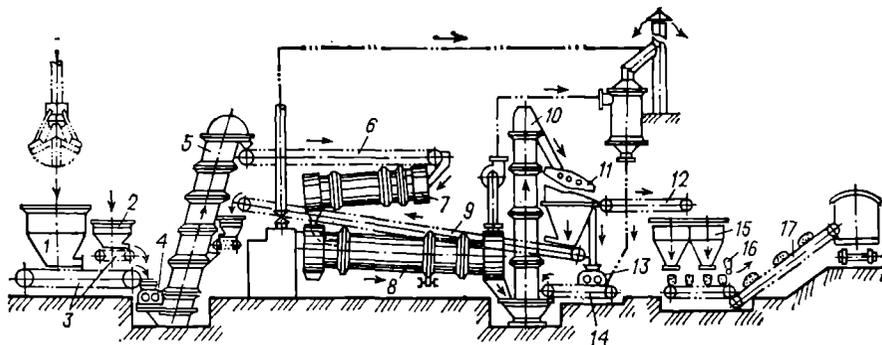


Рис. 78. Схема получения гранулированного суперфосфата:

1 — бункер для суперфосфата; 2 — бункер для нейтрализующей добавки; 3 — ленточные питатели; 4 — валковая дробилка; 5 и 10 — элеваторы; 6 — транспортер гранулятора; 7 — гранулятор; 8 — сушильный барабан; 9 — ретурный транспортер; 11 — грохот; 12 — транспортер готового продукта; 13 — дробилка; 14 и 17 — транспортеры; 15 — бункеры для готового продукта; 16 — зашивочная машина.

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ И АММОНИЗИРОВАННЫЙ СУПЕРФОСФАТЫ

В настоящее время промышленность СССР выпускает суперфосфат главным образом в гранулированном виде. Гранулированный высушенный суперфосфат, в отличие от порошкообразного, не комкуется и не слеживается, обладает повышенным содержанием P_2O_5 и пониженной 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 почвенной воде меньшая часть водорастворимого P_2O_5 реагирует с находящимися в почве полуторными оксидами, превращаясь в труднорастворимые фосфаты, а количество P_2O_5 , используемого растениями, увеличивается.

Обычно к суперфосфату, направляемому на грануляцию, добавляют нейтрализующие вещества — молотый известняк, мел и другие; при этом одновременно с грануляцией снижается свободная кислотность продукта.

Технологическая схема гранулирования суперфосфата изображена на рис. 78. Суперфосфат и нейтрализующая добавка из бункеров 1 и 2, снабженных дозаторами, по ленточным питателям 3 поступают в валковую дробилку 4, где измельчаются и перемешиваются. Затем смесь поступает в элеватор 5, куда также непрерывно подается ретур — мелкая фракция гранулированного суперфосфата, возвращаемая после отсева. Элеватор, а затем транспортер 6 подают смесь в гранулятор 7. Это вращающийся барабан, в котором происходит закатка увлажненного порошкообразного материала в гранулы. Воду, необходимую для увлажнения материала до 16 %, подают внутрь гранулятора через разбрызгивающие форсунки. Суперфосфат проходит через гранулятор, имеющий диаметр 1,4 м и длину 7,5 м и вращающийся с частотой $0,125\text{ с}^{-1}$ (7,5 об/мин), в течение 7 мин. Образовавшиеся влажные гранулы поступают

в сушильный барабан 8 диаметром 2,2 м и длиной 14 м, с частотой вращения $0,08 \text{ с}^{-1}$ (5 об/мин), где высушиваются до влажности 3—5 %. Температура продукта в процессе сушки не должна превышать $95 \text{ }^\circ\text{C}$, 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. Топочные газы входят в сушилку с температурой $600 \text{ }^\circ\text{C}$, а уходят из нее при $100\text{—}120 \text{ }^\circ\text{C}$.

В процессе сушки улетучиваются соединения фтора (в виде приблизительно эквивалентной смеси $2\text{HF} + \text{SiF}_4$). Их выделение тем меньше, чем глубже был нейтрализован суперфосфат перед сушкой, так как при понижении концентрации свободной H_3PO_4 в жидкой фазе суперфосфата парциальное давление SiF_4 уменьшается. Обычно при сушке выделяется 10—17 % фтора, оставшегося в суперфосфате; степень выделения фтора возрастает с повышением температуры и увеличением длительности сушки. В среднем абсолютное содержание фтора в гранулированном продукте меньше на 0,1—0,15 %, чем в исходном суперфосфате. Газы из сушилки удаляются при помощи дымососа и проходят циклонный пылеуловитель, затем промываются в абсорбционной башне водой для улавливания газообразных соединений фтора, после чего выбрасываются через трубу в атмосферу.

Фтористые газы, выделяющиеся при сушке гранулированного суперфосфата, поглощаются с меньшей полнотой, чем газы из смесителей и суперфосфатных камер, так как значительная часть соединений фтора находится в этих газах в виде трудноулавливаемого аэрозоля.

Образующиеся при абсорбции растворы содержат большие количества суперфосфатной пыли, использование их затруднено; поэтому такие растворы направляют на обезвреживание (нейтрализацию мелом) или возвращают в гранулятор для увлажнения суперфосфата.

Высушенный продукт подается элеватором 10 в грохот 11, где рассеивается на фракции. Частицы крупнее 4 мм поступают в дробилку 13 и после измельчения транспортером 14 возвращаются в элеватор, подающий материал на рассев. Фракция с размером частиц 2—4 мм транспортером 12 подается в бункера готового продукта 15, а мелкая фракция (20—30 % от общего количества) поступает на ретурный транспортер 9 и идет на смешение с суперфосфатом, направляемым на грануляцию. Из бункеров готового продукта гранулированный суперфосфат загружается насыпью в вагоны или затаривается в мешки, которые подаются транспортером к зашивочной машине 16. Зашитые мешки транспортером 17 грузятся в вагоны.

Для получения 1 т гранулированного суперфосфата расходуют 1,015—1,025 т простого суперфосфата.

В аппаратуре для производства гранулированного суперфосфата можно получать и смешанные гранулированные удобрения. В этом

случае в гранулятор кроме суперфосфата подают соответствующие компоненты тукосмеси.

Можно осуществлять процесс грануляции суперфосфата без его увлажнения и сушки, с помощью наклонных чаш или дисков, планетарных смесителей и т. п. Например, разработан следующий способ грануляции вызревшего суперфосфата. Сначала его в течение 2 мин пластифицируют в двухвалковом смесителе, затем окатывают в гранулы во вращающемся барабане. Гранулы припудривают с поверхности 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 добавлять к суперфосфату 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 0,15—0,25 % В, 1—2 % Мп или 0,1—0,15 % Мо.

Получение гранулированного суперфосфата из фосфоритов Каратау сочетают с его аммонизацией. Это позволяет исключить его увлажнение и сушку, а также расход известняка на предварительную нейтрализацию. Применение аммонизированного гранулированного суперфосфата в среднеазиатских республиках, почвы которых содержат более 20 % карбоната кальция, дает хорошие результаты.

Нейтрализация суперфосфата, полученного из фосфоритов Каратау, аммиаком до $\text{pH} = 4 \div 4,5$ не приводит к уменьшению содержания усвояемого P_2O_5 . Содержание водорастворимого P_2O_5 снижается на 12—18 % и составляет 73—82 % от усвояемого. За счет теплоты, выделяющейся при аммонизации, влажность продукта уменьшается на 4—5 %. При аммонизации суперфосфата из фосфоритов Каратау аммиакатами аммиачной селитры или карбамида можно получить сложное гранулированное удобрение с хорошими физическими и агрохимическими свойствами, содержащее 20—21 % питательных веществ, в том числе 5—6 % азота.

Аммонизацию вызревшего суперфосфата газообразным аммиаком производят в аммонизаторах-грануляторах — горизонтальных вращающихся барабанах. Затем продукт поступает на склад, где он в течение 3—4 сут охлаждается до 28—32 °С; с этой целью его перелопачивают 3—4 раза грейферным краном. Охлажденный продукт рассеивают и затаривают.

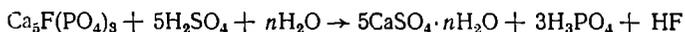
Степень использования аммиака составляет 93—96 %. Выхлопной газ из аммонизатора, содержащий 5—8 г/м³ NH_3 , направляется на водную абсорбцию. Образующуюся аммиачную воду (2—2,5 % NH_3) используют для разбавления серной кислоты, поступающей в производство суперфосфата.

Для получения 1 т аммонизированного гранулированного суперфосфата расходуют 1,02 т кислого суперфосфата и ~190 кг аммиака. Готовый продукт содержит (в %): P_2O_5 общ 16—16,8; P_2O_5 усв 15—15,5; P_2O_5 вод 11,5—12; N 1,5—2,5, P_2O_5 свод не более 0,5 и влаги 3.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ФОСФАТОВ

В отличие от термического, метод получения фосфорной кислоты, основанный на разложении природных фосфатов серной кислотой по реакции



и последующем отделении жидкой фазы от сульфатного осадка, называют экстракционным или мокрым. Это наиболее распространенный метод получения фосфорной кислоты, используемой в производстве удобрений, кормовых и технических фосфатов.

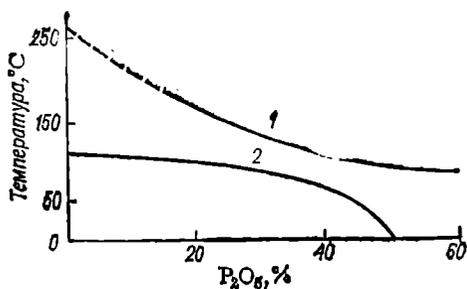
Основным условием успешного осуществления процесса серно-кислотной экстракции является выделение сульфата кальция в виде достаточно крупных, легко отделяемых и хорошо отмываемых от фосфорной кислоты кристаллов. Достигается это подбором рационального аппаратного оформления отдельных стадий процесса и поддержанием определенного технологического режима экстракции, т. е. совокупностью концентрационных, температурных и других параметров, обеспечивающих осаждение требуемой формы сульфата кальция (гипса, полугидрата или ангидрита) и получение продукционных растворов фосфорной кислоты заданной концентрации.

В процессе экстракции необходимо получать подвижную суспензию сульфата кальция в фосфорнокислотном растворе, которую возможно перемешивать и транспортировать. Между тем при непосредственном смешении природного фосфата с концентрированной серной кислотой образуется густая суспензия, разделить которую практически невозможно. Для обеспечения ее подвижности массовое соотношение между жидкой и твердой фазами (Ж/Т) поддерживается в пределах от 2 : 1 до 3,5 : 1 благодаря рециркуляции так называемой «оборотной» кислоты — смеси части продукционной кислоты с растворами, образующимися при отмывке сульфатного осадка (фосфогипса).

Природные фосфаты, содержащие большие количества кислото-растворимых примесей, непригодны для серно-кислотной экстракции. Так, при использовании железосодержащих желваковых фосфоритов в процессе экстракции образуются растворы, пересыщенные фосфатами железа; выделение последних приведет к повышенным потерям экстрагированного P_2O_5 с фосфогипсом. При получении фосфорнокислотных растворов, содержащих 2—3 % SO_4^{2-} , возможно использование сырья с массовым соотношением Fe_2O_3 / P_2O_5 до 0,12, но обычно применяют фосфаты, в которых указанное соотношение не превышает 0,08.

Для процесса экстракции характерно накопление в растворах примесей, переходящих из фосфатного сырья. Концентрации примесей определяются как составом сырья, так и распределением соответствующих компонентов между жидкой, газовой и твердой фазами. Наличие в производственных растворах примесей катионов щелочных металлов, магния, алюминия, железа и анионов SO_4^{2-} ,

Рис. 79. Влияние температуры и концентрации P_2O_5 в растворе на практическую гидратированность отделяемого осадка сульфата кальция.



F^- , SiF_6^{2-} может существенно изменять свойства сульфатного осадка и продукционной кислоты.

Основой для выбора температурных и концентрационных параметров процесса экстракции являются данные о границах существования различных модификаций сульфата кальция и скорости их взаимопревращений в фосфорнокислотных растворах; эти сведения для чистых растворов были рассмотрены выше. Однако в реальных растворах экстракционной фосфорной кислоты фактические границы областей кристаллизации гипса, полугидрата сульфата кальция и ангидрита и особенно скорости протекания фазовых превращений существенно изменяются. Так, в чистых растворах фосфорной кислоты концентрации 10—25 % P_2O_5 при 80 °С полугидрат, который большей частью является первой кристаллизующейся фазой системы, превращается в гипс за 1—5 ч. Присутствие затравки гипса, примесей фосфата железа, кремнезема значительно ускоряет этот процесс. Образовавшийся гипс существует в виде метастабильной формы (стабильная фаза — ангидрит, см. рис. 65) в течение нескольких месяцев при концентрациях P_2O_5 ниже 10 % или нескольких суток при 25 % P_2O_5 . Соответственно в условиях экстракции при концентрации жидкой фазы суспензий 25—30 % P_2O_5 , температуре 70—80 °С и времени пребывания массы в реакторе 5—8 ч отделяемый осадок будет представлен метастабильным дигидратом, а не стабильным ангидритом.

Таким образом, степень гидратации сульфата кальция, отделяемого при экстракции, может не соответствовать стабильным формам и зависит от конкретных условий осуществления процесса. На рис. 79 изображена диаграмма, показывающая практическую степень гидратации сульфата кальция в зависимости от режима экстракции — температуры и концентрации фосфорной кислоты. В области ниже кривой 2 сульфат кальция отделяется в виде гипса, выше кривой 1 — в виде ангидрита, а между этими линиями — в виде полугидрата.

В соответствии с этим различают три режима экстракции фосфорной кислоты: дигидратный, полугидратный и ангидритный. Наиболее распространен дигидратный режим, который осуществляют при 65—80 °С, получая кислоту с концентрацией до 30—32 % P_2O_5 . Нашел применение и полугидратный режим, осуществляемый при 90—105 °С и позволяющий производить кислоту, содержащую до 50 % P_2O_5 . Все шире распространяются комбинированные полугидратно-дигидратные способы экстракции, в которых сначала выделяют полугидрат, а затем, охлаждая и разбавляя суспензию, пере-

кристаллизуют его в гипс. Такие способы дают возможность получать концентрированную (до 50 % P_2O_5) кислоту при высокой степени использования сырья. Ангидритный режим пока не применяли, опасаясь усиленной коррозии аппаратуры при повышенных температурах и плохой фильтруемости фосфорной кислоты и промывных растворов через слой мелких кристаллов безводного сульфата кальция. Ведутся исследования, позволяющие надеяться, что эти трудности будут преодолены.

Форма и размеры образующихся при экстракции кристаллов сульфата кальция, определяющие фильтрующие свойства слоя этого материала, а следовательно, и эффективность отмывки его от фосфорной кислоты, зависят от температуры и концентрации кислоты, степени и условий снятия пересыщения. Они также зависят от соотношения концентраций в растворе ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и концентраций примесей магния, алюминия, фтора. При избытке Ca^{2+} гипс выделяется в форме тончайших игл длиной 20—80 мкм; при избытке SO_4^{2-} , напротив, размеры кристаллов гипса достигают 100 мкм в ширину и нескольких сотен микрометров в длину.

Для получения крупнокристаллического однородного осадка гипса необходимо, чтобы молярное отношение $SO_3 : CaO$ в жидкой фазе было по возможности постоянным, в пределах 1,5—4,0. При кристаллизации полугидрата оно должно быть близким к стехиометрическому, а для ангидрита равным 10—15. Соответственно для указанных модификаций оптимальным является содержание в растворе 1,5—2,5; 0,8—1,2 и 2,5—4,5 % SO_3 . Необходимо, чтобы кристаллизация гипса происходила из слабопересыщенных растворов. Эти условия обеспечиваются интенсивным перемешиванием суспензии, ее рециркуляцией (возвратом в зону загрузки исходных реагентов), предварительным смешением серной и оборотной фосфорной кислот и другими приемами. При полугидратном режиме экстракции, напротив, поддерживают высокие пересыщения, способствующие образованию компактных шарообразных сростков кристаллов.

На кристаллизацию сульфата кальция влияют и присутствующие в растворе примеси. Наиболее существенно влияние примесей соединений алюминия и фтора, образующих в растворе фторкомплексные ионы типа $(AlF_n)^{(3-n)+}$; последние, сорбируясь на определенных гранях кристаллов, обуславливают выделение более изометричных пластинчатых кристаллов гипса и шестигранных призм полугидрата, легко срастающихся в агломераты.

Поддержание оптимального содержания сульфатов в жидкой фазе суспензий является важным условием достижения высокой степени извлечения P_2O_5 в продукционную кислоту. При снижении концентрации сульфатов уменьшаются скорость и степень разложения фосфатных минералов, одновременно возрастает внедрение фосфата кальция в кристаллическую решетку сульфата кальция, обусловленное близостью значений радиусов ионов SO_4^{2-} и HPO_4^{2-} («захват P_2O_5 »). Повышение концентрации свободной серной кислоты снижает захват P_2O_5 , но вызывает кристаллизацию сульфата кальция на поверхности зерен фосфата с образованием плотных шламовых

покровов, препятствующих диффузии и разложению. Поэтому на практике оптимальный сульфатный режим выбирают, ориентируясь на достижение минимальных суммарных потерь за счет недоразложения сырья, захвата P_2O_5 и неполноты отмывки осадка на вакуум-фильтре.

При оптимальных условиях экстракции скорость разложения фосфатных минералов достаточно велика, а продолжительность процесса определяется скоростями кристаллизации и роста кристаллов сульфата кальция. Практически продолжительность экстракции для разных видов сырья и режимов колеблется в пределах 4—8 ч — это обеспечивает (разумеется, при соблюдении оптимальных условий осаждения) образование достаточно крупных, легко отделяемых на фильтре кристаллов и позволяет избежать отрицательного влияния кратковременных колебаний дозировки реагентов на показатели процесса. Необходимая длительность процесса обеспечивается выбором соответствующего реакционного объема (экстрактора), через который реакционная масса (суспензия) протекает медленно, но при энергичном перемешивании. В качестве реакционного объема используют один, два или большее число реакторов. Устанавливают, например, однобачковый экстрактор в виде большого прямоугольного резервуара, разделенного перегородками на несколько секций, снабженных мешалками; или каскад из 2—8 цилиндрических экстракторов, разделенных на секции или не имеющих перегородок; в последнем случае мешалки не только перемешивают суспензию, но и обеспечивают ее циркуляцию и перемещение по определенному направлению.

Экстракторы должны быть защищены от действия горячей фосфорной кислоты (коррозии) и от истирания перемешиваемой суспензией (эрозии). Стальные корпуса экстракторов футеруют по слою резины или полиизобутилена кислотоупорным кирпичом или графитовыми блоками. В процессе работы поверхность футеровки покрывается слоем осадка, который защищает ее от истирания. Валы и лопасти мешалок, а также детали вакуум-фильтра, трубопроводы и насосы для перекачки суспензии и фосфорной кислоты изготавливают из сталей ЗИ-35 и ЭИ-943, для относительно слабых кислот — из сталей ЭИ-448 и Х18Н10Т. Наилучшими насосами для суспензии являются погружные центробежные вертикальные насосы.

Фосфатное сырье, серную и оборотную фосфорную кислоты с помощью дозирующих устройств и насосов подают в первую секцию экстрактора (возможно распределение серной кислоты между секциями или аппаратное разделение зон разложения фосфата в фосфорной кислоте и кристаллизации сульфата кальция при обработке образовавшихся суспензий монокальцийфосфата серной кислотой). В первую секцию возвращают также значительную часть суспензии из предпоследней или последней секции — это позволяет снизить пересыщение и улучшить условия кристаллизации сульфата кальция. Выделяющиеся при разложении сырья фтористые газы из газового пространства экстракторов отсасываются в систему абсорбции, где улавливаются водными растворами H_2SiF_6 . Теплота идущих в процессе экстракции реакций отводится путем отбора водяных паров в систему абсорбции (воздушное охлаждение) или в систему вакуум-испарения, куда мощными насосами подается циркулиру-

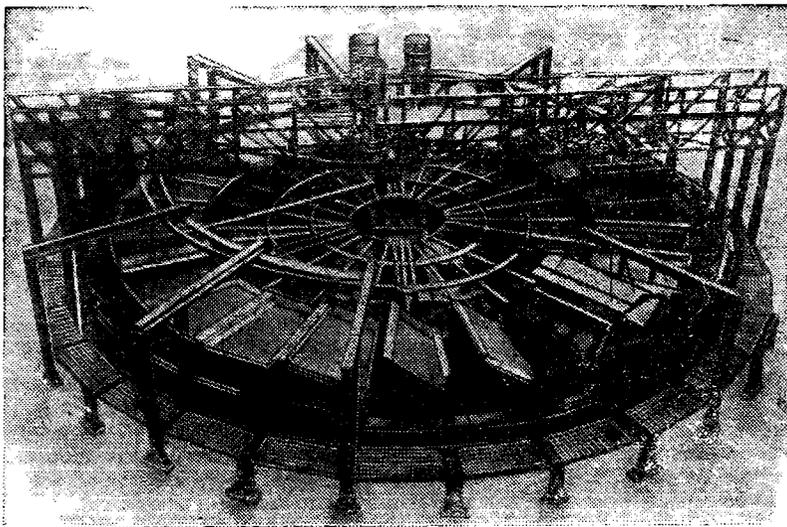


Рис. 80. Карусельный лотковый вакуум-фильтр.

ющая суспензия (вакуумное охлаждение). Возможно также предварительное разбавление серной кислоты и ее охлаждение в графитовых теплообменниках водой, но при этом должна быть уменьшена подача воды на отмывку осадка (с. 167).

Из последней секции экстрактора суспензию кристаллов сульфата кальция в растворе фосфорной кислоты направляют на разделение этих компонентов. При отделении фосфогипса от жидкой фазы реакционной массы образуется основной фильтрат, а при противоточной промывке фосфогипса водой — промывной фильтрат. Часть основного фильтрата отводят в качестве готового продукта, а часть смешивают с промывным фильтратом и возвращают на экстракцию в виде оборотного раствора. В зависимости от числа промывок образуется несколько фильтратов разной концентрации. По их числу называют схему фильтрации — например, четырех-, пятифильтратная и т. д.

Отделение и промывку фосфогипса производят на наливных ленточных, конвейерно-лотковых (карусельных) и других вакуум-фильтрах. Одно из главных требований к фильтрам — обеспечение хорошей отмывки осадка от фосфорной кислоты. Фильтры погружного типа, например барабанные вакуум-фильтры, требуют организации нескольких ступеней фильтрации с промежуточной репульпацией осадка для его отмывки. Фильтры наливного типа позволяют совмещать основную фильтрацию с промывкой, что существенно упрощает этот узел и облегчает его эксплуатацию.

Наиболее часто на экстракционных системах большой мощности применяют карусельный лотковый вакуум-фильтр (рис. 80). Он со-

стоит из 24 отдельных лотков, на их днищах уложена фильтровальная ткань. Лотки установлены на каретках с колесами, движущимися по круговым рельсам. С помощью двух шайб, образующих головку фильтра, — подвижной, вращающейся вместе с лотками, и неподвижной — фильтраты отсасываются в соответствующие вакуум-сборники. После прохождения зон фильтрации и промывок каждый лоток с помощью направляющих автоматически опрокидывается для выгрузки лепешки фосфогипса. Фильтровальная ткань промывается водой и подсушивается воздухом. Затем лоток вновь принимает рабочее положение и перемещается в зону основной фильтрации. Воду, используемую для регенерации фильтровальной ткани, подают затем на предпоследнюю или последнюю зону промывки осадка — это сокращает потери P_2O_5 и позволяет создать на экстракционных системах замкнутую систему водооборота.

При отделении сульфата кальция на вакуум-фильтрах с 1 м^2 фильтрующей поверхности за час снимают 500—800 кг осадка гипса или 1000—1400 кг полугидрата (в пересчете на сухой). Гигроскопическая влажность фосфогипса 15—40 %. Количество фосфогипса (сухого) составляет 1,2—1,6 т на 1 т переработанного природного фосфата, в зависимости от сорта фосфата и степени гидратации сульфата кальция. При переработке апатита выход полугидрата равен 1,4, гипса — 1,6 т. Отмытый сульфатный осадок удаляют в «сухом» виде с помощью транспортеров, автомашин и т. д., или репульпируют в воде и перекачивают в шламонакопители с помощью насосов.

В настоящее время в мировой промышленной практике реализованы несколько десятков вариантов процесса серноокислотной экстракции, различающихся режимом осаждения сульфата кальция и аппаратным оформлением отдельных узлов технологической схемы: дозировки исходных реагентов, получения реакционной суспензии, регулирования ее температуры, обезвреживания отходящих фторсодержащих газов, разделения суспензии и отмывки сульфатного осадка, его удаления в отвал. Указанные различия обусловлены как спецификой конкретных режимов осуществления процесса (дигидратный, полугидратный, полугидратно-дигидратный или, наоборот, дигидратно-полугидратный, когда выделенный первоначально гипс затем рекристаллизуют в полугидрат), так и поиском оптимального конструктивно-технологического оформления отдельных стадий.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДИГИДРАТНЫМ СПОСОБОМ

В мировой практике (в том числе и в нашей стране) производство экстракционной фосфорной кислоты базируется преимущественно на дигидратном способе, относительно простом и надежном в эксплуатации. Наиболее распространенная в СССР технологическая система имеет проектную производительность 110 тыс. т P_2O_5 в год (330—360 т/сут). Она включает однобачковый прямоугольный десятисекционный экстрактор с футерованным железобетонным корпусом (рабочий объем 740 м^3) или двухбачковый экстрактор (два соединенных верхним перетоком цилиндрических реактора), карусельный лотковый

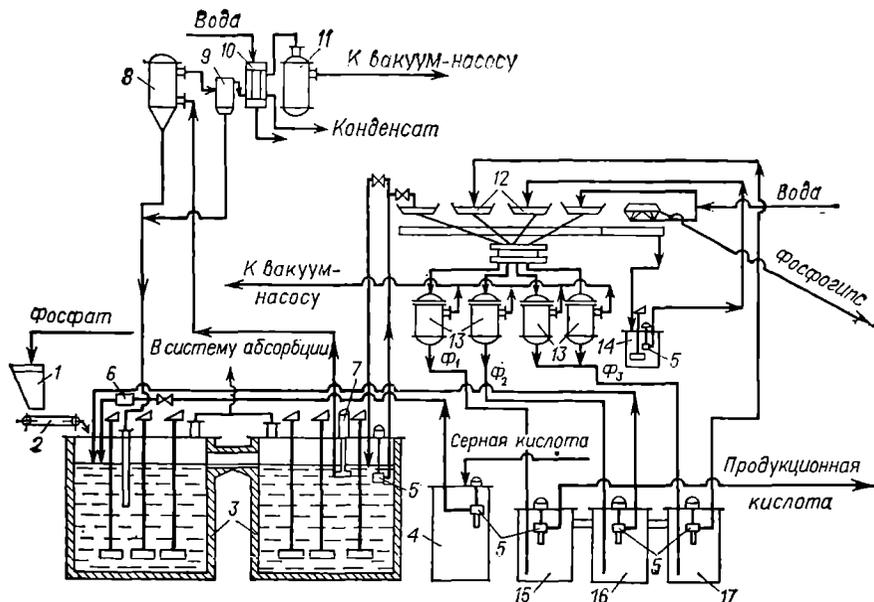


Рис. 81. Схема производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме: 1 — бункер для фосфатного сырья; 2 — ленточный весовой дозатор; 3 — двухкамерный экстрактор; 4 — хранилище серной кислоты; 5 — погружные насосы; 6 — расходомер серной кислоты; 7 — циркуляционный погружной насос; 8 — испаритель; 9 — брызгоуловитель; 10 — конденсатор; 11 — барботажный нейтрализатор; 12 — лотки карусельного вакуум-фильтра; 13 — сепараторы (ресиверы); 14 — промежуточный сборник суспензии, образующейся при регенерации фильтровальной ткани; 15, 16, 17 — барометрические сборники: для первого (основного) фильтрата (15), для оборотной фосфорной кислоты (16), для производной кислоты (17).

вакуум-фильтр с активной (находящейся под вакуумом) фильтрующей площадью поверхности 80 м^2 (общая площадь поверхности — 100 м^2) и комплект вспомогательного оборудования. Имеется тенденция дальнейшего увеличения мощности систем экстракции с повышением рабочего объема экстракторов (свыше 1500 м^3) и площади фильтров (135 м^2 и более).

На рис. 81 изображена принципиальная схема производства фосфорной кислоты (28—32 % P_2O_5) из апатитового концентрата. (Из каратауского фосфорита по аналогичной схеме получают кислоту с концентрацией 20—22 % P_2O_5). Разложение фосфата производят в экстракторе рабочим объемом около 900 м^3 (при коэффициенте заполнения 0,8). Экстрактор включает два цилиндрических реактора (диаметр 13 м, высота 5,3 м), изготовленных из хромоникельмолибденовой стали ЗИ-35 или из стали 3, защищенной кислотостойкими материалами. Каждый реактор оснащен одной центральной пропеллерной и восемь турбинными мешалками, расположенными по периферии. В первый реактор из бункера 1 через весовой дозатор 2 непрерывно вводят апатитовый концентрат. Сюда же с помощью погружных насосов подают обратную фосфорную кислоту из барометрического сборника 16, циркуляционную суспензию после ва-

куум-испарительной установки (кратность циркуляции $8 \div 12 : 1$) и серную кислоту. (Последнюю возможно частично или полностью вводить во второй реактор.) Соотношение между массами жидкой и твердых фаз, т. е. $J T$, в суспензии, находящейся в экстракторе, поддерживают равным $1,7 \div 2,5$. Из первого реактора суспензия перетекает во второй, откуда основную ее часть мощными погружными насосами 7 (установлено два насоса производительностью по $600 \text{ м}^3/\text{ч}$) подают в вакуум-испаритель 8. Последний представляет собой резервуар, где с помощью вакуум-насоса поддерживают пониженное давление. Вследствие этого поступающая в него жидкость оказывается перегретой и закипает, причем из нее выпаривается некоторое количество воды. Это приводит к понижению температуры на $3\text{—}5^\circ\text{C}$ (резкое снижение температуры недопустимо). Газы из вакуум-испарителя через брызгоуловитель 9 отводят в поверхностный конденсатор 10, где конденсируются пары воды и улавливается часть соединений фтора. Окончательную очистку газа от фтора осуществляют в барботажном нейтрализаторе (вакуум-испарительная установка может включать также орошаемые башни для абсорбции фтористых газов).

Более простым является воздушное охлаждение за счет отвода из экстрактора больших количеств газовой фазы, содержащей водяной пар. При этом подача суспензии в вакуум-испарители на высоту $10\text{—}12 \text{ м}$ с помощью мощных насосов не нужна, но усложняется очистка газов от фтора в системе абсорбции.

Продукционная суспензия поступает на карусельный лотковый фильтр, где гипс отделяется и промывается по трехфилтратной схеме. Фильтр с площадью активной поверхности 80 м^2 имеет лотки с габаритами: длина — $3,27 \text{ м}$, ширина — $0,97 \text{ м}$ у внутреннего и $1,92 \text{ м}$ у наружного края, глубина — $0,2 \text{ м}$. Фильтрующим материалом служат стойкие в фосфорной кислоте синтетические ткани — лавсановая и др.

Газожидкостная смесь разделяется в сепараторах, в которых с помощью вакуум-насоса поддерживается разрежение $65\text{—}85 \text{ кПа}$. Первый филтрат Φ_1 отправляется в сборник готовой продукции, а часть его по переливу поступает в барометрический сборник оборотной кислоты 16. Сюда же поступает и второй филтрат Φ_2 , полученный при промывке осадка третьим филтратом Φ_3 . Филтрат Φ_3 образуется при промывке осадка суспензией, получаемой при регенерации фильтровальной ткани (сборник 14), и свежей горячей ($60\text{—}70^\circ\text{C}$) водой. Промытый гипс сбрасывается с лотка в сборник, из которого в виде суспензии удаляется в отвал. Концентрация P_2O_5 в филтратах: Φ_1 — $28\text{—}32\%$, Φ_2 — $22\text{—}25\%$, Φ_3 — $5\text{—}10\%$.

Предпочтительно использование для экстракции 93% -ной серной кислоты. При этом улучшается баланс воды в технологическом процессе — создается возможность ввести большее количество воды для промывки гипса. В результате уменьшаются потери фосфорной кислоты с фосфогипсом, идущим в отвал, и количество кислых сточных вод, которые необходимо обезвреживать.

Увеличение концентрации серной кислоты не изменяет содержания P_2O_5 в получаемой фосфорной кислоте, которое предопределяется оптимальными условиями кристаллизации гипса, рассмотренными выше. При использовании более концентрированной серной кислоты, однако, существенно возрастает (вследствие увеличения теплоты разбавления) количество теплоты, которую требуется отводить.

При получении фосфорной кислоты дигидратным способом выделение фтора (преимущественно в виде SiF_4) в газовую фазу невелико — 3—5 % от содержащегося в фосфатном сырье (около 80 % переходит в продукционную кислоту, 15—17 % — в фосфогипс). Соответственно концентрация фтора в отводимых из экстрактора газах, в зависимости от способа охлаждения и производительности вентилятора, составляет 0,2—2,5 г/м³. Установленные в цехах экстракции системы абсорбции предназначены преимущественно для очистки отбросных газов — образующиеся при этом слабые растворы H_2SiF_6 направляют на станцию нейтрализации или используют для отмывки фосфогипса.

Технологический выход P_2O_5 , т. е. степень перехода P_2O_5 из сырья в фосфорную кислоту ($K_{\text{вых}}$), составляет 95—96 % при переработке апатита и колеблется в пределах 71—94 % для разных сортов фосфорита:

$$K_{\text{вых}} = 100 - [P_2O_5 \text{ общ}] \cdot G \cdot 100 / [P_2O_5 \text{ фосфата}]$$

Здесь $P_2O_5 \text{ общ}$ и $P_2O_5 \text{ фосфата}$ — общее содержание P_2O_5 в фосфогипсе и сырье соответственно, %; G — гипсовое число, т. е. выход сухого фосфогипса на единицу фосфата.

Технологический выход обычно на 2—3 % ниже *коэффициента извлечения P_2O_5 в раствор ($K_{\text{извл}}$, %)*. Это объясняется неполной отмывкой фосфогипса от фосфорной кислоты:

$$K_{\text{извл}} = 100 - ((P_2O_5 \text{ общ}) - [P_2O_5 \text{ вод}]) \cdot G \cdot 100 / [P_2O_5 \text{ фосфата}]$$

Здесь $P_2O_5 \text{ вод}$ — содержание водорастворимого P_2O_5 в фосфогипсе.

Коэффициент отмывки гипса ($K_{\text{отм}}$, %) обычно составляет 97—99 %:

$$K_{\text{отм}} = 100 - [P_2O_5 \text{ вод}] \cdot G \cdot 100 \cdot 100 / ([P_2O_5 \text{ фосфата}] K_{\text{извл}})$$

Очевидно, что:

$$K_{\text{вых}} = K_{\text{извл}} K_{\text{отм}} / 100$$

Товарный выход P_2O_5 в кислоту (с учетом механических потерь) при дигидратном режиме экстракции составляет 93—95 %, соответственно на 1 т продукционного P_2O_5 затрачивается 2,73—2,65 т апатита (1075—1045 кг P_2O_5) и 2,48—2,45 т моногидрата серной кислоты (при стехиометрической норме на связывание CaO , т. е. 0,915 т на 1 т апатита). Расходные коэффициенты при переработке фосфоритов больше, чем при переработке апатита: по фосфату в 1,5—2,3 раза; по P_2O_5 , содержащемуся в фосфате, в 1,02—1,27 раза; по серной кислоте в 1,2—1,7 раза.

Стоимость сырья в общих затратах на производство экстракционной фосфорной кислоты составляет 70—80 %. В зависимости от стоимости сырья, а также степени его использования себестоимость фосфорной кислоты в пересчете на 1 т P_2O_5 колеблется от 110 до 160 руб. и выше.

Экстракционная фосфорная кислота, полученная из апатита дигидратным способом, содержит (в %): P_2O_5 25—32; SO_3 1,8—2,8; CaO 0,1—0,4; Al_2O_3 0,3—0,4; Fe_2O_3 0,3—0,5; F 1,7—2.

Очистка кислоты от фтора может быть произведена осаждением H_2SiF_6 солями натрия, калия, бария. При этом, однако, получают низкокачественные кремнефторидные соли, загрязненные сульфатом кальция и фосфатными соединениями. Предпочтительнее извлечение

фтора при концентрировании фосфорной кислоты, значительно облегчающем ее последующую переработку в удобрения.

Как указывалось выше, на 1 т перерабатываемого природного фосфата образуется до 1,6 т фосфогипса. Проблема утилизации этого отхода пока окончательно не решена. Его вывозят или перекачивают в виде водной суспензии за пределы завода и складировуют на специально отведенных участках — накопителях.

Фосфогипс содержит небольшие количества недоотмытой фосфорной кислоты; он может применяться для гипсования солонцовых почв или перерабатываться в штукатурный алебастр и в литые строительные детали. Термическим разложением в составе цементной шихты его можно превратить в цементный клинкер и в диоксид серы; таким путем можно регенерировать серную кислоту, затраченную на разложение фосфата. Фосфогипс может также служить источником сульфат-иона (взамен серной кислоты) при получении сульфата аммония (см. гл. 4). Однако пока эти методы не нашли широкомасштабного распространения и с их помощью утилизируют лишь небольшое количество фосфогипса. Организация его переработки — неотложная технико-экономическая и экологическая задача.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПОЛУГИДРАТНЫМ И ПОЛУГИДРАТНО-ДИГИДРАТНЫМ СПОСОБАМИ

Разработка полугидратных способов явилась результатом поиска путей получения концентрированной фосфорной кислоты непосредственно в процессе экстракции. Практика их освоения показала, что они обладают как достоинствами (высокая интенсивность реакторного и фильтрационного оборудования, повышение концентрации продукционной кислоты до 35—48 % P_2O_5 , уменьшение массы отбросного сульфатного осадка), так и недостатками (повышенная агрессивность реакционных сред, увеличение потерь P_2O_5 и фтора, зарастание поддона вакуум-фильтра и тракта удаления схватившимся в результате частичной гидратации нестабильным полугидратным осадком).

В настоящее время в СССР эксплуатируются две схемы полугидратного процесса. Основным является процесс, осуществляемый идентично описанному выше дигидратному с введением всех реагентов в первую секцию реактора. Осаждение полугидрата протекает при содержании в жидкой фазе 35—38 % P_2O_5 и 1—1,5 % SO_3 , температуре 95—105 °С. Другой вариант включает предварительное разложение апатита в 3—4-кратном избытке концентрированной (45—48 % P_2O_5) фосфорной кислоты (смеси первого фильтрата и циркулирующей суспензии) при 95—102 °С; образовавшаяся суспензия, содержащая монокальцийфосфат, обрабатывается затем 92—93 % серной кислотой. Аппаратурное разделение стадий разложения апатита и кристаллизации полугидрата позволяет достигать высокой степени вскрытия сырья (на 97—98,5 %) и получать концентрированную (45—48 % P_2O_5) продукционную кислоту, содержащую (в %): CaO 0,2—0,4; SO_3 0,5—0,8; (Fe, Al) $_2O_3$ 1—1,2; F 1—1,1 или 0,2—0,3 (при обесфторивании жидкой фазы пульпы содой).

В полугидратных процессах приходится отмывать водой и удалять из цеха нестабильный осадок сульфата кальция. Но переход его в дигидрат, особенно при добавке в водную суспензию небольшого количества стабилизатора [например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$], происходит медленно, что позволяет удалять его с помощью гидротранспорта, т. е. перекачивать суспензию по трубам. Вследствие более высоких температуры и концентрации P_2O_5 в жидкой фазе, в полугидратных процессах степень выделения фтора в газовую фазу значительно больше, чем в дигидратных и составляет 15—50 %; его возможно утилизировать. В целом технологический выход P_2O_5 в полугидратных процессах на 1—2 % меньше, чем в дигидратных, соответственно уменьшается и товарный выход.

В последнее время в мировой практике нашли широкое распространение полугидратно-дигидратные процессы, позволяющие достигать очень высокого (98—98,5 %) выхода P_2O_5 в кислоту и получать отбросный гипс с небольшим (менее 0,1 %) содержанием водорастворимого P_2O_5 , пригодный для последующей переработки. В отличие от полугидратного способа, где путем поддержания высокой температуры стремятся осадить стабильный, медленно гидратирующийся полугидрат, в комбинированных процессах условия гидратации целенаправленно регулируют, добываясь выделения крупнокристаллического (200—500 × 40—80 мкм) гипса с небольшим содержанием захваченного P_2O_5 . Первые варианты комбинированного процесса включали осаждение полугидрата при смешении фосфорита с оборотной фосфорной и серной кислотами при 90—95 °С, охлаждение суспензии до 50—65 °С и гидратацию полугидрата с введением затравочных кристаллов гипса, серной кислоты и активного диоксида кремния для связывания фторид-ионов, которые в сочетании с ионами Al^{3+} замедляют оводнение. Длительность гидратации — 5—16 ч, осадок после отмывки содержит 1,8—1,9 моль H_2O на 1 моль CaSO_4 , 0,3 % общего P_2O_5 (в дигидратном процессе 0,5—1,5 %) и всего 0,02—0,08 % водорастворимого P_2O_5 . Поскольку осаждение полугидрата и его гидратация осуществляются в растворах примерно одинакового состава, описанный способ позволяет получать фосфорную кислоту концентрации не более 32 % P_2O_5 . На производство 1 т P_2O_5 затрачивается 2,95 т фосфорита (1,03 т P_2O_5), 2,72 т H_2SO_4 , 0,25 т пара, 160 кВт·ч электроэнергии.

Более перспективны разработанные в последние годы полугидратно-дигидратные способы с промежуточным отделением продукционной кислоты. Осаждение полугидрата осуществляют при 85—95 °С в растворах концентрации 40—50 % P_2O_5 , суспензию фильтруют, центрифугируют или отстаивают, отбирая в качестве продукции концентрированную кислоту; осадок репульпируют в растворах, содержащих 10—25 % P_2O_5 и 5—10 % H_2SO_4 , и осуществляют гидратацию полугидрата при 55—75 °С.

При производстве полугидратным и полугидратно-дигидратным способами концентрированной (35—50 % P_2O_5) фосфорной кислоты абсорбцию фтористых газов, представляющих собой смесь SiF_4 с небольшими количествами HF , осуществляют с получением про-

дукционной гексафторкремниевой кислоты. В этом случае концентрация фтора в газах достигает 2—10 г/м³, для его извлечения применяют описанные выше камеры с разбрызгивающими валками (см. рис. 77), абсорберы с плавающей шаровой (АПН) или кольцевой (АПКН) насадкой (см. рис. 87, а), абсорберы Вентури. Последние просты по устройству, могут эксплуатироваться при высоких скоростях газа (20—30 м/с), обладают небольшим гидравлическим сопротивлением (400—600 Па) и нашли широкое применение.

Следует, однако, отметить, что эксплуатируемые системы очистки газов от соединений фтора в производствах, перерабатывающих природные фосфаты в экстракционную фосфорную кислоту и другие продукты, пока не обеспечивают достижения требуемой ПДК в воздухе у поверхности Земли и для рассеяния газов в атмосфере используют высокие выхлопные трубы (до 180 м). Устройство более сложных абсорбционных систем привело бы к удорожанию производства в 1,3—1,5 раза. Уменьшение вредных выбросов в атмосферу возможно при использовании газооборотных циклов, т. е. при возврате выхлопного газа в основной производственный процесс. Например, в цехе экстракционной фосфорной кислоты выхлопной газ из абсорбционной установки, т. е. влажный воздух с остаточным содержанием фтора до 60 мг/м³, может быть возвращен в экстрактор, где он соприкасается с горячей реакционной суспензией и поддерживает на требуемом уровне ее температуру, нагреваясь и насыщаясь испаряющейся водой. Таким образом отводится теплота реакции. Затем, значительно увлажненный газ с содержанием фтора ~ 3 г на 1 м³ сухого воздуха вновь поступает в абсорбционную систему, где из него удаляется основная масса соединений фтора и водяного пара, а его температура вновь понижается за счет подачи на абсорбцию охлажденной гексафторкремниевой кислоты.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Для производства двойного суперфосфата, аммофоса, нитроаммофоски требуется фосфорная кислота концентрации 45—55 % P₂O₅, а для получения полифосфатов аммония и жидких удобрений — 72—83 % P₂O₅. В таких случаях экстракционную кислоту подвергают выпариванию. Так как над чистой фосфорной кислотой любых концентраций (вплоть до 98 %-ной H₃PO₄) пар состоит только из воды, теоретически выпариванием можно получить растворы очень высокой концентрации. Практически выпарка осложняется коррозией материалов аппаратуры, которая сильно увеличивается с повышением температуры и концентрации кислоты. Кроме того, выпарку затрудняет выделение осадков — содержащихся в кислоте примесей, растворимость которых с увеличением концентрации кислоты уменьшается. Осадки инкрустируют греющие поверхности, ухудшая теплопередачу.

На отечественных системах экстракции проектной мощностью 110 тыс. т P₂O₅ в год для концентрирования кислоты от 28—30 до 52—55 % P₂O₅ обычно устанавливают 3—4 однокорпусных вакуум-выпарных аппарата (рис. 82) с выносной греющей камерой, обогреваемой паром (130 °С). С помощью вакуум-насоса внутри аппарата поддерживают разрежение ~0,09 МПа. Это позволяет осуществлять выпаривание при сравнительно низких (80—90 °С) температурах. Корпус аппарата гуммирован, нагревательная камера графитовая (графитовые блоки с просверленными каналами для кислоты и пара, площадь теплообменной поверхности ~158 м²). Для уменьшения

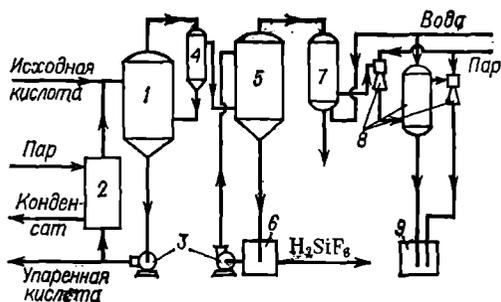


Рис. 82. Схема вакуум-выпарной установки для концентрирования фосфорной кислоты:

1 — корпус выпарного аппарата (испаритель); 2 — греющая камера; 3 — циркуляционные насосы; 4 — брызгоуловитель; 5 — абсорбер фтористых газов (промывная башня); 6 — барометрический сборник раствора H_2SiF_6 ; 7 — поверхностный конденсатор; 8 — двухступенчатая эжекторная установка; 9 — барометрический бак (затвор).

инкрустации подогревателя процесс осуществляют при интенсивной принудительной циркуляции (кратность циркуляции 100—150) концентрированной кислоты, непрерывно добавляя к ней слабую кислоту. Благодаря этому концентрация циркулирующего раствора после смешения мало изменяется. Растворимость примесей в такой кислоте значительно меньше, чем в исходной. Поэтому при смешении содержащиеся в слабой кислоте примеси кристаллизуются. Их предпочтительно вначале отделять в отстойнике и лишь после этого направлять кислоту в выпарной аппарат. Упаренную кислоту отбирают из циркуляционного контура непрерывно.

На внутренних поверхностях греющих трубок отлагаются примеси, состоящие из сульфата кальция и кремнефторидов. Это требует частых промывок аппарата водой — через трое суток. При более длительной работе инкрустации становятся плотными, и их приходится удалять механическим способом с последующей промывкой греющей поверхности 4—5 % раствором H_2SiF_6 .

С увеличением концентрации экстракционной фосфорной кислоты возрастает давление пара растворенной в ней гексафторкремниевой кислоты. Вследствие этого при упарке фосфорной кислоты до концентрации 52—57 % P_2O_5 в газовую фазу выделяется 80—90 % содержащегося в исходном растворе фтора (в виде приблизительно эквивалентной смеси $2HF + SiF_4$); содержание фтора в продукционной кислоте уменьшается до 0,5—0,8 %. Поскольку удаляемые из испарителя газы содержат большие количества водяных паров, для уменьшения их конденсации абсорбцию фтора осуществляют горячими (60—70 °C) растворами H_2SiF_6 ; очищенный от фтора водяной пар отсасывается с помощью двухступенчатой парозежекторной установки, снабженной барометрическим конденсатором (см. рис. 82).

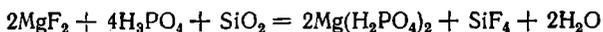
Упаренная кислота (полученная из апатита) имеет плотность 1650—1750 кг/м³, ее примерный состав (в %): P_2O_5 52—54, SO_3 3,4—4,2; (Fe, Al)₂O₃ 1,2—1,3; SiO₂ 0,1—0,4; F 0,5—0,8.

Для выпарки экстракционной фосфорной кислоты используют также барботажные концентраторы — камеры из кислотоупорного материала, в которых выпаривание производится при барботаже через поверхностный слой кислоты горячих топочных газов. Теплопередающая поверхность здесь отсутствует, теплопередача осуще-

ствляется при непосредственном соприкосновении горячих газов и кислоты; при этом выделяющиеся осадки остаются во взвешенном состоянии и выносятся из аппарата вместе с кислотой, которая затем очищается отстаиванием. Топочные газы вводятся в камеру с температурой 650—900 °С и остывают в ней до 110—120 °С, нагревая кислоту почти до этой же температуры. Особенно интенсивно работают концентраторы с погружным горением природного газа; погружные горелки выполняют из графита. Уходящий из барботажных концентраторов и аппаратов с погружным горением газ уносит значительное количество тумана фосфорной кислоты, который необходимо улавливать в электрофильтрах. При очистке отходящих газов, содержащих 8,5—9 г/м³ фтора (после разбавления воздухом перед электрофильтром — около 3 г/м³), получают растворы H₂SiF₆ с высоким содержанием P₂O₅; использование их затруднено. Образование тумана, кроме того, увеличивает потери P₂O₅ и является причиной загрязнения окружающей среды.

Такие аппараты большей частью применяют для получения суперфосфорной кислоты — в этом случае на выпарку подают растворы концентрации 54—55 % P₂O₅ (после вакуум-упарки). Для этой цели возможно использование и вакуум-выпарных аппаратов при подаче в греющую камеру пара высокого давления (~3 МПа).

Фосфорная кислота, полученная экстракцией из небогатых фосфоритов, содержащих соединения магния (доломит), при выпарке обычным способом до концентрации 37—38 % P₂O₅ после охлаждения ниже 30—40 °С загустевает и теряет текучесть. Причиной этого является разложение при выпарке MgSiF₆ с удалением газообразного SiF₄ и образованием коллоидного раствора MgF₂; при его охлаждении система загустевает в вязкую малоподвижную массу (гель). Добавка к выпариваемой кислоте активного диоксида кремния (например, кремнегеля) облегчает химическое взаимодействие MgF₂ с фосфорной кислотой — при повышенной температуре идет реакция



в результате которой фтор удаляется в виде SiF₄ и образуется растворимый мономagneзийфосфат. Это позволяет выпаривать кислоту до концентрации 50—53 % P₂O₅ без ее последующего загустевания.

ДВОЙНОЙ СУПЕРФОСФАТ

При разложении природных фосфатов фосфорной кислотой получается двойной суперфосфат, содержащий в отличие от простого суперфосфата в основном фосфатные соединения (монокальцийфосфат и некоторое количество свободной фосфорной кислоты). Присутствие сульфата кальция в двойном суперфосфате может присутствовать лишь при разложении фосфата экстракционной фосфорной кислотой, содержащей сульфат-ион, или при наличии сульфата в исходной руде. Так как для производства двойного суперфосфата обычно применяют экстракционную фосфорную кислоту, то часть исходного природного фосфата разлагают серной кислотой для

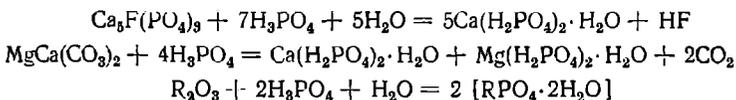
получения фосфорной кислоты, а другую часть — фосфорной кислотой для получения готового продукта.

Двойной суперфосфат (за рубежом его часто называют тройным) содержит в 2—3 раза больше P_2O_5 , чем простой: $P_2O_{5\text{ в с в}}$ 42—50 % (в зависимости от качества сырья), $P_2O_{5\text{ общ}}$ 45—56 %, $P_2O_{5\text{ в вод}}$ 38—42 % и $P_2O_{5\text{ в св об}}$ 1,5—5 %.

Двойной суперфосфат получают камерным методом (подобно простому суперфосфату) и бескамерными (поточными) методами. Камерный двойной суперфосфат вылеживается и дообработывается на складе. Бескамерными методами обычно получают сразу гранулированный продукт (без складского дозревания). Известен также камерно-поточный способ, когда камерный двойной суперфосфат, полученный из легкоразлагаемой фосфоритной муки, без дообработки передается на грануляцию и сушку.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА

Разложение фосфорной кислотой минералов, содержащихся в природных фосфатах, происходит по следующим основным реакциям:



Стехиометрическую норму фосфорной кислоты для определенного фосфатного сырья рассчитывают с учетом указанных реакций и наличия нейтрализующих (CaO , MgO , R_2O_3) и кислотных (H_2SO_4) примесей в исходном растворе экстракционной фосфорной кислоты. В процессе получения двойного суперфосфата можно выделить две основные стадии. На первой стадии при непрерывном смешении фосфата и фосфорной кислоты взаимодействие протекает в подвижной суспензии, жидкая фаза которой содержит фосфорную кислоту и растворимые продукты реакции. Этот этап разложения, идущий вначале быстро, но постепенно замедляющийся вследствие нейтрализации фосфорной кислоты, заканчивается, когда жидкая фаза насыщается фосфатами кальция. Его длительность в производственных условиях может изменяться от нескольких секунд (камерно-поточный способ) до 3—10 мин (камерный процесс) и 1—3 ч (поточные способы).

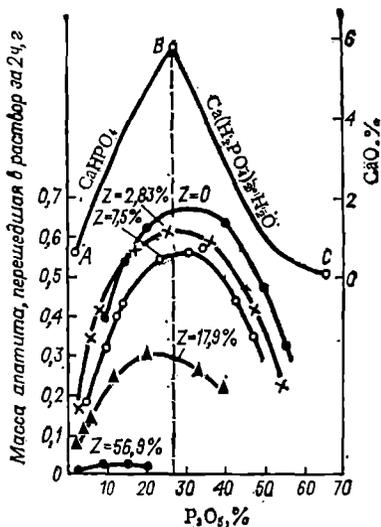
На второй стадии разложение фосфата сопровождается кристаллизацией продуктов реакции, вследствие чего составы жидкой и твердой фаз реакционной массы постепенно изменяются. Выделение фосфатов кальция, отлагающихся частично на зернах фосфата, затрудняет доступ к ним ионов H^+ , и процесс разложения резко замедляется. Последовательность кристаллизации твердых фаз идентична рассмотренной выше применительно ко второй стадии производства простого суперфосфата, она зависит от концентрации исходной кислоты (следовательно, и от начального отношения $T : Ж$ в суспензии) и от температуры. Например, при разложении апатита фосфорной кислотой с концентрацией 55 % P_2O_5 при 75 °С из жидкой

Рис. 83. Сопоставление изохрон растворения апатита в частично нейтрализованных растворах фосфорной кислоты (при различной степени нейтрализации Z) с изотермой системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 40°C (линия ABC).

фазы должен вначале кристаллизоваться $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а затем его смесь с CaHPO_4 .

Скорость растворения фосфатов в ненасыщенных продуктах реакции растворов, содержащих фосфорную кислоту, лимитируется диффузией наименее подвижного иона кальция от разрушающейся поверхности зерна фосфата в жидкую фазу. Основанием для такого утверждения является факт соответствия кривых растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ и изохрон растворения апатита (рис. 83).

При небольшой степени нейтрализации максимум скорости растворения апатита практически совпадает с положением узловой точки B на диаграмме растворимости. Концентрация ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе, образующемся у поверхности зерен фосфата, для точки B наибольшая, а следовательно, и движущая сила диффузии этих ионов в растворе также наибольшая. Поэтому для достижения на первом этапе процесса высокой степени разложения целесообразно было бы применять фосфорную кислоту такой начальной концентрации, которая приводит к получению насыщенного раствора, близкого по составу к узловым точкам, равновесным с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 . Например, для максимального разложения апатита в момент насыщения жидкой фазы при 75°C фосфорная кислота должна была бы иметь начальную концентрацию $33,6\%$ P_2O_5 . Даже в этом случае степень разложения апатита окажется небольшой — $36,5\%$ при норме кислоты 110% от стехиометрической. Как видно, определяющими для достижения высокой степени разложения фосфата в готовом продукте являются условия осуществления второго этапа процесса. Применительно к последнему установлено, что в интервале температур $30-75^\circ\text{C}$ наибольшая скорость разложения апатита достигается в растворах концентрации $46-47\%$ P_2O_5 , равновесных с монокальцийфосфатом. Производственные режимы получения двойного суперфосфата выбирают с учетом указанных обстоятельств. Например, при получении двойного суперфосфата из апатитового концентрата камерным способом оптимальную концентрацию фосфорной кислоты выбирают таким образом, чтобы к моменту достижения коэффициента разложения около 60% жидкая фаза камерного суперфосфата содержала $46-47\%$ P_2O_5 . Этому условию отвечает начальная концентрация кислоты 55% P_2O_5 , при которой максимальный (равновесный) коэффициент разложения сырья в конце первого этапа при $75-100^\circ\text{C}$ не



может превысить 10 % и скорость разложения относительно мала. Лишь на части второго этапа состав жидкой фазы соответствует максимальной скорости разложения, но когда коэффициент разложения апатита достигает ~60 %, суперфосфатная суспензия затвердевает и реакция резко замедляется. Дальнейшее разложение идет в течение длительного времени при вылеживании камерного продукта на складе (15—30 сут), причем оптимальная температура дозревания составляет 40—60 °С, ее понижение или повышение замедляет доразложение апатита. Фосфориты Каратауского и Кингисеппского месторождений разлагают в камерном процессе кислотой концентрации 45—50 % P_2O_5 .

В бескамерных способах фосфориты обрабатывают при 50—100 °С фосфорной кислотой концентрации 28—40 % P_2O_5 , что в большей мере соответствует оптимальным условиям для первого этапа процесса. Но такая низкая начальная концентрация фосфорной кислоты неблагоприятна для второго этапа разложения, которое в растворах, равновесных с $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4$ (точка В, рис. 83) или с $CaHPO_4$, практически не идет. Процесс завершается при сушке реакционной массы. Удаление из нее воды способствует переходу системы в область, равновесную с монокальцийфосфатом, и дальнейшему разложению апатита. В процессе сушки из реакционной массы кристаллизуется монокальцийфосфат, и степень нейтрализации жидкой фазы уменьшается, а активность ее увеличивается.

ПРОИЗВОДСТВО ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА

На рис. 84 изображена технологическая схема производства двойного суперфосфата камерным способом, который аналогичен камерному производству простого суперфосфата и по последовательности операций, и по используемому оборудованию. Апатитовый концентрат

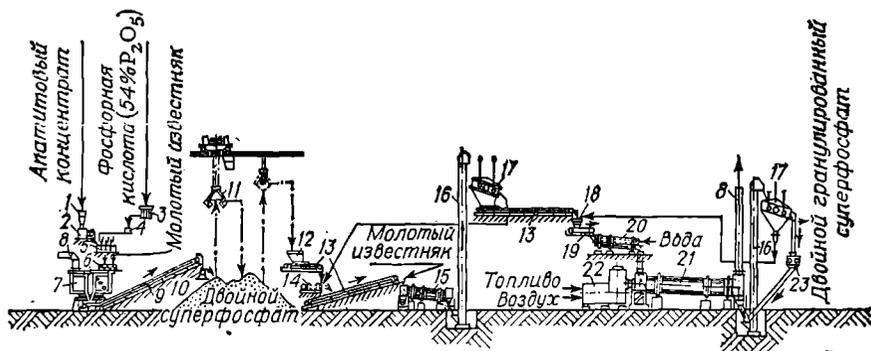


Рис. 84. Схема производства гранулированного двойного суперфосфата из апатитового концентрата камерным способом:

1 — бункер; 2 — дозатор; 3 — напорный бак; 4 — расходомер; 5 — смеситель; 6 — шнековый смеситель суспензии с молотым известняком; 7 — суперфосфатная камера; 8 — газопровод для отвода отходящих газов на улавливание соединений фтора в абсорберах; 9 — ленточный конвейер камерного суперфосфата; 10 — разбрызгиватель камерного суперфосфата; 11 — грейферный кран; 12 — бункер для двойного суперфосфата; 13 — ленточный конвейер; 14 — дезинтегратор; 15 — нейтрализационный барабан; 16 — элеватор; 17 — грохот; 18 — бункер для нейтрализованного суперфосфата; 19 — ленточный питатель; 20 — гранулятор; 21 — сушильный барабан; 22 — топка; 23 — дробилка.

трат и концентрированную фосфорную кислоту непрерывно подают в смеситель, к образовавшейся суспензии добавляют небольшое количество молотого известняка (до 3 % от массы апатита). Благодаря этому схватившаяся в камере суперфосфатная масса («пирог») обладает большей рыхлостью и пористостью (вследствие выделения из известняка диоксида углерода) и легче выгружается из камеры с помощью фрезера. Время пребывания массы в смесителе 3—6 мин, в камере 1—1,5 ч, температура в смесителе 70—80 °С, в камере 90—100 °С. При использовании типовых отечественных камер (диаметром 7,1 м) часовые расходы реагентов составляют (в т): апатита 12—13, фосфорной кислоты (52—54 % P_2O_5) 22—24, известняка 0,4. Высота «пирога» в камере 1,2—2 м. Возможна добавка к фосфорной кислоте концентрированной серной; это позволяет уменьшить удельный (на единицу продукции) расход фосфорной кислоты, несколько снизить ее концентрацию (до 51—52 % P_2O_5). Степень разложения апатитового концентрата в камере не превышает 70 %.

Камерный двойной суперфосфат подвергается тем же операциям дообработки, что и простой, — дозревает при охлаждении и перелопачивании на складе, при этом степень разложения повышается до 77—80 %. Затем его нейтрализуют молотым известняком или другими добавками для снижения свободной кислотности до 1—2 % и гранулируют. Полученный камерным способом (при норме фосфорной кислоты 110 кг P_2O_5 на 100 кг апатита) двойной суперфосфат содержит 48—50 % усвояемого P_2O_5 . На производство 1 т усвояемого P_2O_5 в гранулированном двойном суперфосфате затрачивается 320—330 кг апатита и 810—820 кг фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5).

Камерный способ требует применения упаренной экстракционной фосфорной кислоты. Его недостатком, как и в производстве простого суперфосфата, является необходимость длительного вылеживания продукта; это связано со значительными затратами на сооружение громоздких складов, с расходом труда и энергии на неоднократное периодическое перемещение продукта на складе и с загрязнением атмосферы фтористыми газами.

При использовании вместо апатитового концентрата фосфоритной муки Каратауского или Кингисеппского месторождений длительность складского дозревания может быть сокращена до 5 сут или оно может быть вообще исключено: камерный суперфосфат подвергают измельчению, смешивают с ретуром, гранулируют и сушат. В процессе сушки степень разложения фосфорита возрастает от 60—70 до 80—85 %. Товарную фракцию гранул нейтрализуют аммиаком, охлаждают и получают продукт, содержащий: 45—47 % общего, 42,5—44,5 % усвояемого, 37—38 % водорастворимого, 3—5,5 % свободного P_2O_5 и 1,5—2 % азота. На производство 1 т P_2O_5 затрачивается 824—835 кг фосфорной кислоты, 271—280 кг фосфоритной муки (в пересчете на P_2O_5) и 35 кг NH_3 .

Выделение соединений фтора при получении двойного суперфосфата камерным и камерно-поточным способами, основанными на использовании упаренной фосфорной кислоты, невелико. Так, в про-

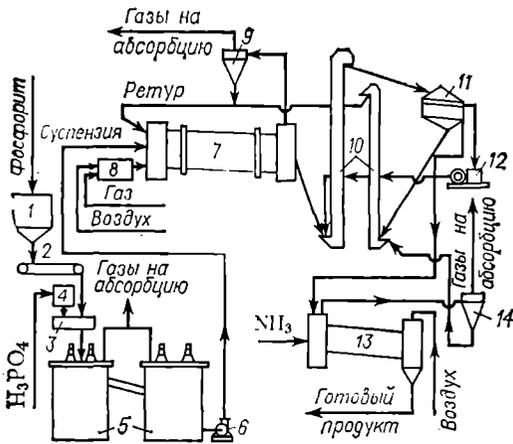


Рис. 85. Поточная схема производства гранулированного двойного суперфосфата из фосфоритной муки и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты:
 1 — бункер для фосфорита; 2 — ленточный весовой дозатор; 3 — смеситель; 4 — дозатор фосфорной кислоты; 5 — реакторы; 6 — насос; 7 — аппарат БГС; 8 — топка; 9 и 14 — циклоны; 10 — элеваторы; 11 — грохот; 12 — дробилка; 13 — аммонизатор.

извлечения 52—54 % P_2O_5 (0,6—0,8 % F) в газовую фазу выделяется 22—32 % фтора (12—15 % в смесителе, камере и на складе, 10—15 % при сушке гранул, их расसेве, дроблении, охлаждении), 70—80 % остается в готовом продукте. Концентрация фтора в удаляемых из смесителей и камер газам (преимущественно в виде SiF_4) составляет всего 0,15—0,2 г/м³. Газы, выделяющиеся при сушке гранул (смесь $2HF + SiF_4$), содержат много пыли. Поэтому получаемые при абсорбции SiF_4 слабые растворы H_2SiF_6 не используют. Оборудование узлов абсорбции в операционном отделении и отделении грануляции идентично такому в производстве простого суперфосфата.

Большее распространение в СССР получили методы производства двойного суперфосфата по так называемым поточным схемам. На рис. 85 показана одна из поточных схем производства двойного суперфосфата на основе экстракционной фосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата, и легко разлагающегося кингисеппского фосфорита. Фосфорит из бункера 1 через ленточный весовой дозатор 2 подается в смеситель 3. Сюда же поступает через дозатор 4 фосфорная кислота концентрации 28—36 % P_2O_5 . При использовании упаренной экстракционной кислоты (52—54 % P_2O_5) ее разбавляют до 34—36 % P_2O_5 абсорбционными растворами, получаемыми при промывке отходящих из аппаратуры газов от уносимой ими пыли двойного суперфосфата. Из смесителя суспензия непрерывно поступает в реакторы 5, объем которых обеспечивает перемешивание в них реакционной массы в течение 60—90 мин. При 70—90 °C за это время фосфорит разлагается на ~50 %. Дальнейшему его разложению препятствует образующаяся на зернах фосфата плохо проникаемая корка дикальцийфосфата. Затем суспензия перекачивается насосом 6 в аппарат БГС—барabanный гранулятор-сушилку 7, в который из топки 8 поступает топочный газ с температурой 550—650 °C. Температура уходящего из гранулятора газа 115—130 °C. Он очищается от пыли сначала в циклоне 9, затем при промывке в абсорбционной установке.

изводстве двойного суперфосфата из апатита (содержание фтора ~3%) и упаренной фосфорной кислоты концен-

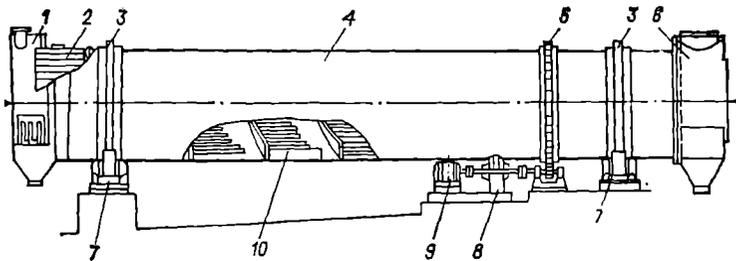


Рис. 86. Барабанный гранулятор-сушилка (БГС):

1 — камера подачи топочных газов; 2 — лопатки передней части аппарата; 3 — бандажи; 4 — корпус; 5 — зубчатый венец; 6 — выгрузочная камера; 7 — роликовые стаяины; 8 — редуктор; 9 — электродвигатель; 10 — обратный шнек.

Аппарат БГС (рис. 86) представляет собой слегка наклонный вращающийся барабан (диаметром 4—5 м, длиной 12—30 м), в котором теплоноситель и гранулы движутся параллельными потоками. Внутри расположены устройства, создающие завесу из свободно падающих высушиваемых гранул (приемно-винтовая и подъемно-лопастная насадки), а также обратный шнек, возвращающий часть гранул с конца аппарата в переднюю его зону (внутренний ретур), что резко уменьшает количество внешнего ретура. Суспензия распыляется сжатым воздухом (0,7—0,8 МПа) с помощью установленных на передней стенке БГС пневматических форсунок непосредственно на завесу падающих мелких гранул. На их поверхности происходит кристаллизация из раствора, в результате чего гранулы укрупняются. Затем они высушиваются в потоке дымового газа, поступающего из топки, где сжигается топливо.

Сухие гранулы, выходящие из БГС, имеют температуру 100—105 °С. Как показано на схеме (см. рис. 85), они элеватором 10 подаются на грохот 11, на котором отделяется фракция, соответствующая кондициям на продукт (1—4 мм). Более крупная фракция после измельчения на дробилке 12 вновь возвращается на грохот, а мелкая — в аппарат БГС в качестве внешнего ретура. Ретурное число (отношение массы ретура к массе продукта) находится в пределах 1—2.

Коэффициент разложения фосфорита в высушенном двойном суперфосфате достигает 80—85 %. Для уменьшения кислотности его нейтрализуют, опудривая гранулы во вращающемся барабане мелом, или аммонизируют (см. рис. 85). В барабанный аммонизатор 13 аммиак подают через коллектор под слой гранул. Для удаления выделяющейся при аммонизации теплоты в барабан с противоположного конца поступает воздух, подаваемый в несколько зон охлаждения, находящихся между зонами аммонизации. Температура выгружаемого из аммонизатора продукта 40—45 °С. Уносимая воздухом пыль улавливается в циклоне 14, а затем при промывке от соединений фтора и аммиака в абсорбционной установке. Пыль из циклонов 9 и 14 присоединяется к ретуру. После аммонизации содержание

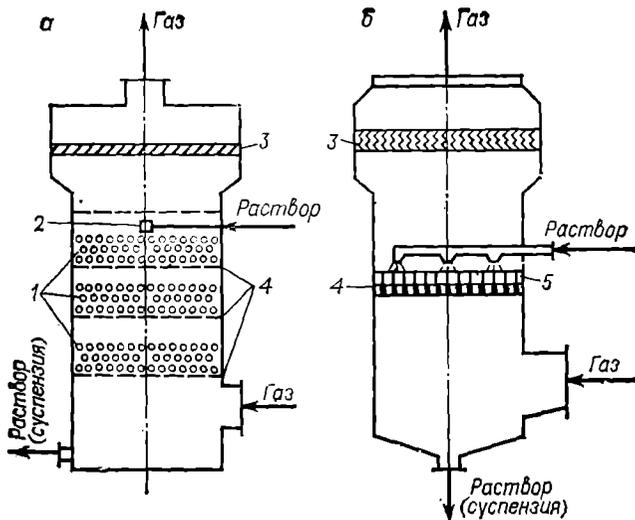


Рис. 87. Схемы абсорбера с шаровой насадкой (а) и пенного абсорбера со стабилизатором (б):

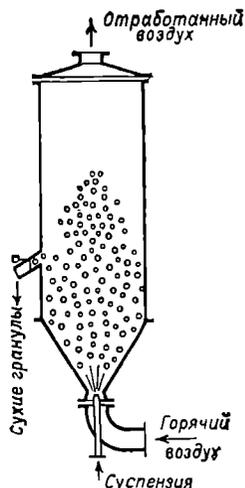
1 — слой шаров; 2 — оросительное устройство (форсунка); 3 — брызгоуловитель; 4 — решетка; 5 — стабилизатор пенного слоя.

свободной фосфорной кислоты в продукте снижается до 4—5 % P_2O_5 (43—47 % усвояемого P_2O_5).

При сушке суспензии в поточных способах производства двойного суперфосфата в газовую фазу выделяется (в виде смеси HF и SiF_4) 50—55 % фтора, содержащегося в фосфорите и экстракционной фосфорной кислоте. Большие количества удаляемых газов и высокое содержание в них пыли существенно усложняют абсорбцию фтора, ухудшают качество получаемой гексафторкремниевой кислоты. Системы очистки отходящих газов включают циклоны (для улавливания пыли) и абсорберы. При трехступенчатой схеме абсорбции обычно применяют механические абсорберы (см. рис. 77) и абсорберы Вентури. При очистке запыленных газов, а также в случае выделения в результате гидролиза SiF_4 осадка кремнегеля хорошие результаты дает использование абсорберов с псевдооживленным слоем шаровой насадки (АПН, рис. 87, а) или пенных абсорберов со стабилизаторами пенного слоя (ПАСС, рис. 87, б) и решетками провального типа. В качестве стабилизатора, установка которого позволяет повысить скорость газа в аппарате, применяют сотовую решетку из вертикальных пластин. Для более полной очистки выхлопных газов в последнюю ступень абсорбции возможно подавать известковое молоко — это позволяет снизить концентрацию фтора в отбросном газе в 2—3 раза.

Одним из прогрессивных способов высушивания суспензии при производстве двойного суперфосфата по поточной схеме является сушка во взвешенном (кипящем) слое с одновременной грануляцией продукта. Аппарат для сушки суспензии (рис. 88) не имеет

Рис. 88. Схема аппарата для высушивания и грануляции суспензии во взвешенном (кипящем) слое.



решетки, поддерживающей взвешенный слой. Его нижняя часть выполнена в виде пневматической форсунки, через которую поступают суспензия и горячий воздух. В низу конусной части аппарата при больших скоростях воздуха происходит частичная сушка распыленной суспензии. По мере увеличения сечения аппарата скорость воздуха уменьшается, и находящиеся внутри гранулы образуют взвешенный слой. Подсушенная распыленная суспензия в виде мелких влажных частиц оседает на гранулах, размеры которых вследствие этого увеличиваются. В центральной части аппарата образуется фонтанирующий поток гранул, которые отбрасываются к стенкам и около них движутся книзу. При такой циркуляции гранул их размеры постепенно увеличиваются, но так как часть гранул непрерывно выводится из аппарата через перелив, то устанавливается стационарный режим, соответствующий их определенному среднему размеру (с довольно узким диапазоном) и определенной высоте слоя в аппарате. Скорость формирования гранул регулируется изменением скорости подачи суспензии. Осуществляя непродолжительное (30—40 мин) высушивание двойного суперфосфата при более высоких температурах (130—140 °С), можно достичь более глубокой его дегидратации, при которой монокальцийфосфат превращается в менее растворимые полифосфаты. При повышенном содержании питательного вещества (60—65 % $P_2O_{5\text{общ}}$, 52—56 % $P_2O_{5\text{усв}}$, 18—22 % $P_2O_{5\text{бвод}}$) такое удобрение будет медленнодействующим, позволяющим длительное время сохранять в почве запас фосфора.

Известны бескамерные циклические способы производства двойного суперфосфата, в которых разложение природного фосфата ведут в 3—5-кратном избытке фосфорной кислоты при концентрации жидкой фазы 45—50 % P_2O_5 ; выделившийся осадок монокальцийфосфата отделяют, нейтрализуют, гранулируют и сушат, а насыщенный этой солью раствор возвращают на стадию разложения, куда одновременно добавляют свежую фосфорную кислоту концентрации 53—58 % P_2O_5 . Эти способы позволяют достигать очень высокой (98—99 %) степени разложения сырья, но характеризуются большим, чем описанные выше, расходом фосфорной кислоты на 1 т усвояемого P_2O_5 ; к тому же фильтрация способных кристаллизоваться суспензий затруднена. Промышленного применения указанные приемы пока не нашли.

КОРМОВЫЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

Фосфаты кальция, натрия, аммония, наряду с некоторыми другими минеральными солями, используют для подкормки скота и птицы. При недостатке фосфора в естественных кормах подкормка фосфа-

тами значительно увеличивает продуктивность животноводства — ускоряет рост скота, улучшает качество мяса, жирность молока.

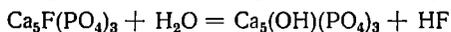
Кормовые фосфаты отличаются от удобрильных тем, что в них регламентируется содержание не только полезных компонентов, но и вредных для животных примесей — соединений фтора, мышьяка, тяжелых металлов. Содержание этих примесей, кроме фтора, и в удобрильных солях обычно не превышает норм, допускаемых для кормовых средств. Содержание же фтора, переходящего из фосфатного сырья, значительно больше допускаемого, поэтому фосфорные удобрения, за некоторыми исключениями, не могут служить кормовыми фосфатами. Последние вырабатывают специально, причем методы их получения основаны на необходимости удаления фтора из природных фосфатов или из продуктов их переработки, а также на использовании термической фосфорной кислоты. Для того, чтобы кормовые фосфаты хорошо усваивались животными, они должны быть или водорастворимыми, или растворяться в слабых кислотах; пригодными считаются те, которые растворяются в 0,4 %-ной соляной кислоте. Естественно, все кормовые фосфаты возможно использовать и как удобрения.

В СССР в качестве минеральных подкормок в наибольших количествах применяют фосфаты кальция — костяную муку, обесфторенный фосфат (трикальцийфосфат), кормовой монокальцийфосфат, кормовой преципитат (дикальцийфосфат), 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. Количество фтора не регламентируется.

ОБЕСФТОРЕННЫЕ ФОСФАТЫ

Так называемые обесфторенные фосфаты получают путем термической обработки природных фосфатов, сопровождающейся удалением из них фтора в газовую фазу в виде смеси HF и SiF₄ с преобладанием HF. Наиболее быстро и полно обесфториваются фосфаты при термическом разложении в присутствии водяного пара. Гидротермическая обработка апатита при 1400—1550 °C приводит вначале к замещению фтора в кристаллической решетке минерала гидроксидом:

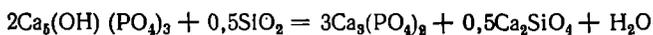


Затем образовавшийся гидроксид апатит распадается:

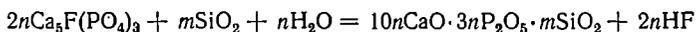


Продуктами распада являются лимоннорастворимые тетракальцийфосфат и α -трикальцийфосфат. Трикальцийфосфат существует в двух модификациях — α и β , точка перехода которых равна 1180 °C. Ниже этой температуры стабильна неусвояемая кристаллическая β -модификация, выше — усвояемая (лимонно- и цитратнорастворимая) α -модификация. Сохранить аморфную α -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 гидроксида апатита по реакции:



Суммарная реакция гидротермического разложения апатита в присутствии кремнезема условно 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 % лимонно-растворимого P_2O_5 .

В СССР осуществляют обесфторивание апатитового концентрата спеканием шихты, содержащей только 2 % кремнезема. Технологическая схема этого процесса изображена на рис. 89. Шихту, смоченную водой (влажность 12—14 %), подвергают спеканию во вращающейся печи при 1450—1550 °С. Газы, выходящие из печи при 400—800 °С, несколько охлаждают 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. Тонкость его помола должна быть такой, чтобы остаток на сите с отверстиями 0,15 мм был не больше 10 %. 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 ведут также с небольшой добавкой фосфорной кислоты (~ 15 кг P_2O_5 на 1 т продукта). В этом случае в ка-

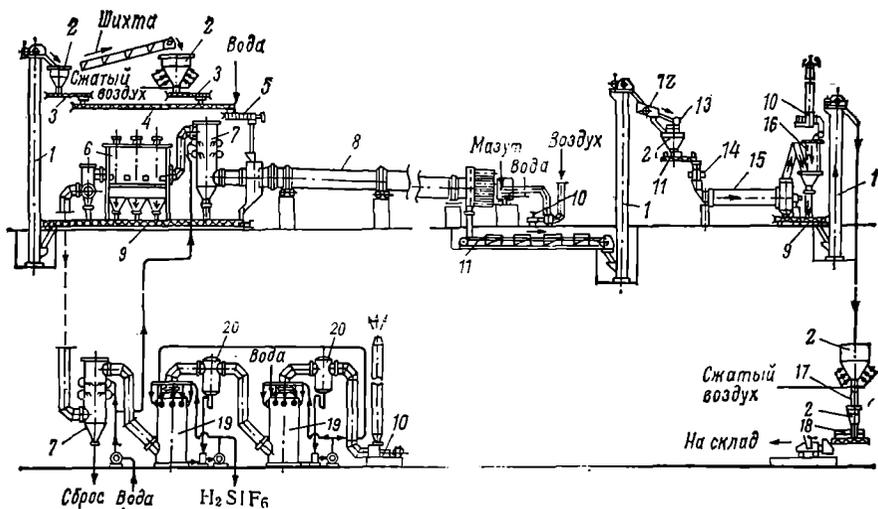


Рис. 89. Схема производства обесфторенного фосфата из апатитового концентрата:

1 — элеватор; 2 — бункер; 3 — шнековый питатель; 4 — шнековый смеситель; 5 — увлажнитель; 6 — электрофильтр; 7 — скруббер; 8 — вращающаяся п. лья; 9 — шнек; 10 — вентилятор; 11 — пластинчатый транспортер; 12 — грохот; 13 — дробилка; 14 — пилатель; 15 — шаровая мельница; 16 — рукавный фильтр; 17 — автоматические весы; 18 — зашивочная машина; 19 — абсорбер для фтористых газов; 20 — брызгоуловитель.

честве промежуточных веществ образуются монокальцийфосфат, мета- и пирофосфаты кальция, которые, взаимодействуя в присутствии водяного пара с апатитом, ускоряют его обесфторивание.

Гидротермическое обесфторивание спеканием каратауских и других фосфоритов, содержащих много примесей, которые образуют низкотемпературные эвтектики, возможно лишь при введении в шихту значительных количеств известняка. Это необходимо для уменьшения содержания жидкой фазы в прокаливаемой шихте, тогда она сохраняет свою сыпучесть и не налипает на стенки печи. Вследствие этого концентрация P_2O_5 в продукте понижена. Обесфторивание таких фосфатов при $1500-1600^\circ C$ рациональнее вести методом плавления в энерго-технологических 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 выходе из печи плав быстро охлаждают водой, причем образуются мелкие стекловидные гранулы. Гранулированный плав высушивают и размалывают. Теплоту отходящих из печи газов используют в паровом котле-утилизаторе и в нагревателе поступающего в печь воздуха. Затем газы, охлажденные до $200-300^\circ C$, очищают от пыли в электрофильтре и направляют в абсорбционную систему для улавливания HF и SiF_4 . Полученный таким способом обесфторенный фосфат из каратауской фосфоритной муки содержит $28-30\%$ усвояемого P_2O_5 и меньше $0,1\%$ фтора.

В последние годы в СССР для производства обесфторенных фосфатов применяют содержащий примеси силиката магния апатитовый концентрат Ковдорского месторождения (см. табл. 6).

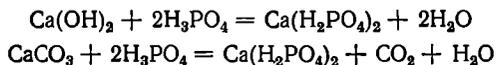
Кормовой обесфторенный фосфат, получаемый из апатитового концентрата, должен содержать не больше 0,2 % фтора, не меньше 41 % P_2O_5 , растворимого в 0,4 %-ной соляной кислоте, и не менее 48 % CaO.

ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ (ПРЕЦИПИТАТ)

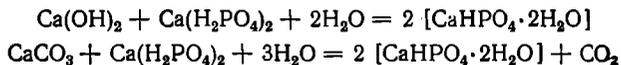
В обесфторенных фосфатах соотношение CaO P_2O_5 несколько больше оптимального для минеральной подкормки. Это соотношение лучше в дикальцийфосфате.

Кормовой дикальцийфосфат, как и удобрительный, производят, обрабатывая фосфорнокислые растворы известью или известняком. Преципитат обладает хорошими физическими свойствами (практически негигроскопичен) и высокой агрохимической эффективностью на большинстве почв. Несмотря на эти достоинства, удобрительный преципитат производят в сравнительно небольших количествах, так как фосфорную кислоту выгоднее перерабатывать в водорастворимые удобрения (двойной суперфосфат, аммофос и др.). Например, в производстве двойного суперфосфата фосфорная кислота используется для вскрытия природных фосфатов с извлечением из них P_2O_5 , соответственно уменьшаются ее удельный расход и стоимость единицы усвояемого P_2O_5 в удобрении по сравнению с таковой в преципитате. Поэтому удобрительный преципитат получают главным образом из фосфорнокислых растворов, являющихся отходом производства желатина на костеперерабатывающих заводах. Для отделения органического вещества обезжиренных костей их обрабатывают 2—5 %-ной соляной кислотой, растворяя основное вещество кости — трикальцийфосфат. Образующийся при этом фосфорнокислый раствор, содержащий монокальцийфосфат и хлорид кальция, преципитируют.

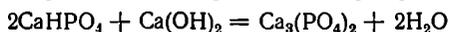
Известь и известняк при введении в раствор фосфорной кислоты вначале полностью растворяются, образуя монокальцийфосфат:



В слабокислой среде, при постепенной нейтрализации фосфорной кислоты, монокальцийфосфат инконгруэнтно разлагается с выделением осадка двухводного дикальцийфосфата. Кроме того, монокальцийфосфат реагирует с новыми порциями извести или известняка, также образуя дикальцийфосфат:



Избыток извести сверх стехиометрического отношения CaO : P_2O_5 в дикальцийфосфате и соответственно увеличение pH раствора свыше 6,3 приводит к образованию трикальцийфосфата:



Избыток известняка не вызывает разложения дикальцийфосфата.

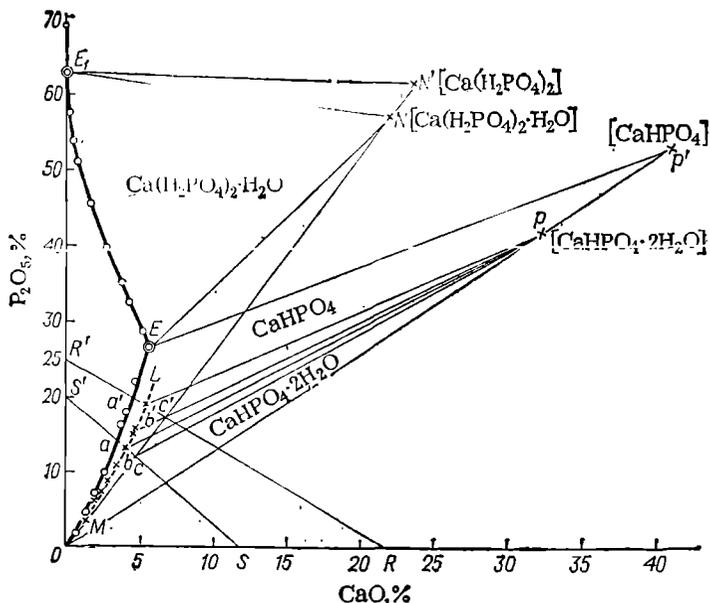
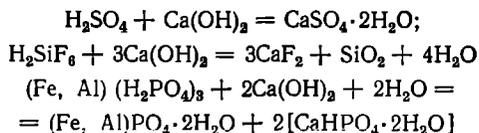


Рис. 90. Диаграмма осаждения дикальцийфосфата из фосфорной кислоты: $0E$ — стабильная, ML — метастабильная ветвь изотермы системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 40°C .

При использовании для получения преципитата растворов экстракционной фосфорной кислоты по мере их нейтрализации происходит разложение примесей:



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.

В системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ниже 36°C стабилен двухводный дикальцийфосфат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брушит), а выше этой температуры — безводный CaHPO_4 (монетит). Но безводная соль выделяется из раствора лишь выше 60°C , а ниже этой температуры осаждается $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ как метастабильная фаза, постепенно переходящая в CaHPO_4 . Безводный CaHPO_4 содержит больше P_2O_5 , чем $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но он хуже растворим и хуже усваивается растениями и животными.

На рис. 90 на диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ показаны условия преципитирования фосфорной кислоты концентрации 20 % P_2O_5 (точка S') известковым молоком, содержащим 12 % CaO (точка S), и кислоты концентрации 25 % P_2O_5 (точка R') суспензией извест-

няка с отношением $J/T = 1,5$ (концентрация CaO около 22 % — точка R). В процессе преципитирования, т. е. по мере добавления к фосфорнокислому раствору извести или известняка, фигуративные точки состава систем перемещаются от точек S' и R' вдоль соединительных прямых $S'S$ и $R'R$. В равновесных условиях жидкая фаза должна стать насыщенной безводным дикальцийфосфатом CaHPO_4 в точках a и a' . Практически насыщение наступает позже — в точках b и b' на метастабильной ветви ML 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 (точки c и c' на линии, соответствующей соотношению компонентов в монокальцийфосфате).

Как указано выше, кристаллизация дикальцийфосфата происходит вследствие инконгруэнтного разложения монокальцийфосфата (луч растворения которого ONN' проходит вне поля его кристаллизации). В точках c и c' степень разложения монокальцийфосфата составляет соответственно 32,6 и 36,1 %. Образующаяся при кристаллизации дикальцийфосфата свободная фосфорная кислота вызывает интенсивное разложение оставшегося, еще непрореагировавшего карбоната.

По условиям равновесия в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ фосфорная кислота должна осаждаться полностью как известью, так и известняком. На практике в конце преципитирования частицы известняка и особенно извести покрываются трудно проницаемой 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 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 °С; 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 °С дикальцийфосфат отщепляет воду и переходит в пиррофосфат кальция ($2\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$), в котором P_2O_5 находится в трудноусвояемой форме.

При получении кормового дикальцийфосфата фосфорнокислые растворы предварительно очищают от вредных примесей. Например,

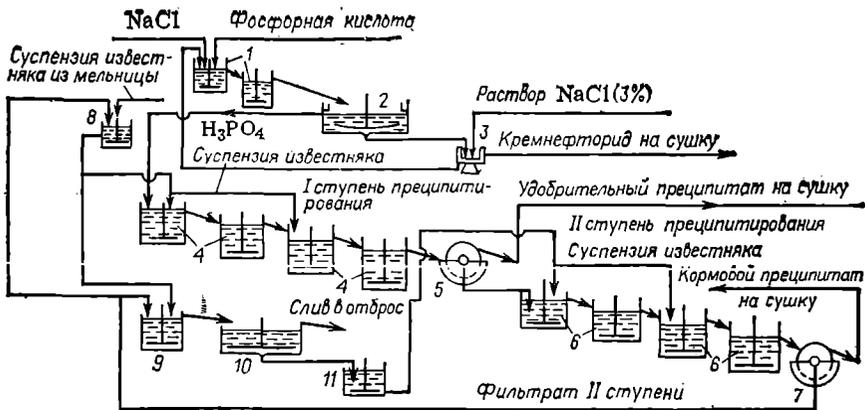


Рис. 91. Схема производства удобрительного и кормового преципитата двухступенчатым способом:

1 — реакторы для осаждения кремнефторида натрия; 2 — сгуститель для отстаивания фосфорной кислоты от кремнефторида натрия; 3 — центрифуга для отделения кремнефторида натрия; 4 — преципитаторы первой ступени; 5 — вакуум-фильтр для удобрительного преципитата; 6 — преципитаторы второй ступени; 7 — вакуум-фильтр для кормового преципитата; 8 — смеситель для разбавления суспензии известняка; 9 — промежуточный сборник суспензии; 10 — сгуститель для слива избытка жидкости из суспензии; 11 — сборник суспензии известняка.

свинец и мышьяк, если их содержание в растворах превышает допустимое, осаждают сероводородом. В большинстве случаев очистку можно совместить с частичным преципитированием раствора, при котором получается удобрительный преципитат, содержащий соосажденные с ним примеси, в том числе и соединения фтора (если они не отделены заранее). После его отделения оставшийся фосфорнокислый раствор подвергают дальнейшему преципитированию, получая более чистый кормовой преципитат. Схема такого двухступенчатого процесса изображена на рис. 91.

В 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). Во второй ступени расходуется остальное количество известняка и осаждается кормовой преципитат. После высушивания он содержит 42—45 % $P_2O_{5\text{б.у.с.}}$, менее 0,2 % F, 0,7 % SO_3 и 0,5 % Fe_2O_3 (As — следы). Оставшийся после преципитирования раствор направляется вначале на разбавление известняковой суспензии для утилизации содержащегося в нем незначительного количества P_2O_5 , а затем, после сгущения этой суспензии, сливается как отброс.

Предпочтительнее получать кормовой дикальцийфосфат из термической фосфорной кислоты, либо из экстракционной предварительно очищенной от вредных примесей в цикле упарки или с помощью органических экстрагентов. В этом случае нет необходимости фильтровать суспензию и можно использовать концентрированную (50—55 % P_2O_5) фосфорную кислоту. Последнюю смешивают с сепарированным мелом, массу измельчают и высушивают. Именно

такие схемы эксплуатируются в настоящее время в СССР — с использованием термической фосфорной кислоты получают продукт, содержащий не менее 46 % P_2O_5 , растворимого в 0,4 %-ной HCl, и не более 0,03 % F, 0,006 % As, 0,002 % Pb.

Можно получать кормовой преципитат и из суперфосфата. При обработке суперфосфата водой после отделения твердого остатка получают раствор монокальцийфосфата, который преципитируют двухступенчатым способом или полностью перерабатывают на кормовой преципитат, предварительно обесфторив. Обесфторивание можно осуществить в процессе выщелачивания суперфосфата, добавляя к его водной суспензии хлорид калия. При этом значительная доля фтора осаждается в виде кремнефторида калия, и после отделения твердых фаз в водной вытяжке отношение $P_2O_5 : F > 133$, что позволяет при одноступенчатом преципитировании получить продукт, содержащий около 0,2 % F.

Для получения кормового преципитата таким способом следует использовать длительно вылежавшийся на складе суперфосфат. По мере вылеживания, вместе с ростом степени разложения фторапатита в результате завершения процесса его кислотного разложения, уменьшается содержание в суперфосфате водорастворимых соединений фтора — частично вследствие удаления его летучих соединений, частично из-за образования труднорастворимых фторкомплексов алюминия. Из суперфосфата, хранившегося больше двух месяцев, может быть получена водная вытяжка, в которой отношение $P_2O_5 : F$ будет настолько большим, что специального ее обесфторивания не потребуется.

монокальцийфосфат

Высококачественной подкормкой для жвачных животных является кормовой монокальцийфосфат; обладая кислой реакцией, он одновременно служит консервантом 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 экстракционную кислоту смешивают с мелом и ретуром в двухвальном шнековом смесителе, который в этом случае является реактором-нейтрализатором. Полученные здесь гранулы подвергают кратковременному высушиванию топочным газом в сушильном барабане. Материал проходит через сушилку в течение 15—20 мин во избежание образования при более длительном нагреве значительных количеств плохо растворимых полифосфатов. Затем его охлаждают до 30—40 °С в потоке воздуха в барабанном холодильнике 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 получают при термическом обесфторивании двойного суперфосфата, вырабатываемого из апатито-

вого 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 % полезного P_2O_5 и не более 0,2 % F.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ФОСФАТЫ

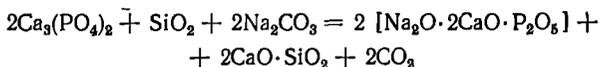
Термическая обработка природных фосфатов, а также спекание при высоких температурах их смесей с солями щелочных металлов (содой, смесью сульфата натрия с углем) или сплавление их с кварцитом, с силикатами магния, со щелочными алюмосиликатами приводит к образованию веществ, называемых *термическими фосфатами*, в которых P_2O_5 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 % P_2O_5 , в зависимости от состава исходного фосфата, причем усвояемая часть составляет 90—98 % от общего количества P_2O_5 .

Продукты спекания природных фосфатов со щелочами 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 $3CaO \cdot P_2O_5$, а затем другие соединения, усвояемые растениями. Выше рассмотрен процесс получения обесфторенных фосфатов, которые применяют как в качестве кормовых средств так и в качестве удобрений.

Щелочное разложение фосфатов отличается простотой технологического процесса и позволяет обойтись без затраты кислот, необходимых при других способах получения фосфорных удобрений, а также дает возможность использовать без обогащения низкокачественное сырье, содержащее значительные количества примесей, в том числе и оксидов трехвалентных металлов.

При спекании смеси, состоящей из трикальцийфосфата, диоксида кремния и соды, образуются натрийкальцийфосфаты и ортосиликат кальция:



Фосфаты и силикат кальция образуют силикофосфаты типа $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ или $Na_2O \cdot 4CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$; при избытке CaO и недостатке или отсутствии SiO_2 возможно образование тетракальцийфосфата $4CaO \cdot P_2O_5$. Все эти соединения также растворимы в лимонной кислоте и цитрате аммония, и поэтому содержащийся в них P_2O_5 усваивается растениями.

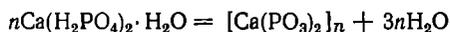
Производство термофосфата заключается в спекании смеси измельченного природного фосфата и соды во вращающихся печах при 1100—1200 °С и в последующем охлаждении, дроблении и размоле полученного клинкера до частиц размером 0,15 мм.

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.

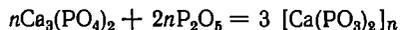
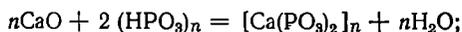
Применение в качестве добавок серпентинов, змеевиков (породы, содержащие водный силикат магния) и других магниевых минералов позволяет понизить температуру плавления фосфатов до 1250—1350 °С. Преимуществами получаемых при этом магниевых плавленных фосфатов являются также повышенное содержание P_2O_5 (так как атомная масса магния меньше, чем кальция) и присутствие полезного для растений магния. Они обладают очень хорошими физическими свойствами.

В качестве удобрений применяют также основные металлургические шлаки — побочные продукты при выплавке стали из чугуна, полученного из руд, содержащих фосфор; они аналогичны плавленым фосфатам. Шлак, получаемый при выплавке стали по томазовскому процессу, называется *томашшлаком*, а по основному мартеновскому способу — *основным мартеновским шлаком*. Производство удобрений заключается в дроблении и измельчении затвердевшего шлака. Томашшлак 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.

К этой же группе удобрений принадлежит *метафосфат кальция* $[Ca(PO_3)_2]_n$, или $[CaO \cdot P_2O_5]_n$. Чистый метафосфат кальция содержит 71,7 % P_2O_5 , технический продукт — до 65 % усвояемого P_2O_5 . Высокая концентрация питательного элемента является его главным достоинством. Он растворим в нейтральном растворе цитрата аммония, а под действием воды медленно превращается в водорастворимый монокальцийфосфат. Метафосфат кальция может быть получен обезвоживанием однозамещенного ортофосфата кальция при 275—300 °С



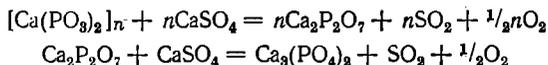
или взаимодействием P_2O_5 (а также паров метафосфорной кислоты) с известью либо с три- или дикальцийортофосфатами при 1000—1200 °С по реакциям:



В США метафосфат кальция производят в шахтной печи. Печь загружают кусовым фосфоритом, через который пропускают горячие газы, полученные при сжигании фосфора в камере горения, расположенной у основания печи. Образующийся расплавленный мета-

фосфат стекает вниз и периодически выводится из печи; при охлаждении он застывает, затем его дробят и измельчают.

Ранее в СССР производили небольшое количество трикальцийфосфата прокаливанием при 1200 °С вызревшего простого суперфосфата с коэффициентом разложения не ниже 93,5—94 %. Этот процесс осуществляли во вращающейся трубчатой печи. Большая часть содержащегося в суперфосфате фтора (98—99 %) улетучивалась в виде SiF₄ при условии достаточного содержания в суперфосфате кремниевой кислоты и других соединений кремния. В противном случае к суперфосфату перед его прокаливанием добавляли кремнезем или, что лучше, вводили его в суспензию при варке суперфосфата. При прокаливании суперфосфата содержащийся в нем монокальцийфосфат превращался в метафосфат; последний, взаимодействуя с сульфатом кальция, образовывал пирофосфат и затем трикальцийфосфат:



Суммарная реакция процесса:



Получившийся клинкер охлаждали и измельчали. Продукт содержал 31,5 % усвояемого P₂O₅, 45 % CaO и меньше 0,1 % F. Его производство было прекращено после освоения более рентабельного процесса — гидротермического обесфторивания апатита.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ФТОРА

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Отходящие фтористые газы, образующиеся при переработке природных фосфатов в удобрения, являются важным источником фтора для получения его соединений. Количество фтора в фосфатных рудах составляет 20—30 % от содержания в них фосфора. Большие масштабы производства фосфорных удобрений обеспечивают возможность популярного получения значительных количеств соединений фтора. В настоящее время в Советском Союзе выпуск последних на туковых заводах составляет около половины от их общего производства. При этом в среднем утилизируется пока ~15 % фтора, содержащегося в перерабатываемых фосфатах; ~60 % уходит в получаемые удобрения. В отдельных производствах степень утилизации фтора достигает 60 %.

Другим источником фтора является природный фторид кальция — плавиковый шпат, или флюорит CaF₂, месторождения которого в СССР имеются в Приморском крае, в Забайкалье, в Средней Азии, на Урале, в районе Амдермы (в Архангельской обл.) и др. Однако известные мировые запасы фтора в виде руд плавикового шпата (с содержанием более 35 % CaF₂) составляют менее 10 %, а свыше 90 % фтора сосредоточено в фосфатных рудах.

Химическая промышленность производит элементарный фтор и его соединения — органические и неорганические. Важнейшими неорганическими соединениями являются: жидкий фторид водорода и плавиковая кислота, фториды и кремнефториды.

Растворимые фториды и кремнефториды ядовиты — этим обусловлено их использование в качестве инсектоfungицидов и антисептиков. Фторид натрия и кремнефториды натрия и бария служат для борьбы с вредителями сахарной свеклы, льна, овощных и других

культур, а также в качестве зооцидов, как и фторацетат бария. Кремнефторид натрия в смеси с цианамидом кальция применяют в качестве дефолианта для предуборочного удаления листьев хлопчатника. Фториды и кремнефториды являются антисептиками дресины.

Соединения фтора используют в металлургии (например, криолит, фториды алюминия, натрия и другие — в производстве алюминия), в атомной энергетике, в производстве строительных материалов, в текстильной промышленности и проч. Фторид водорода применяют для получения многих фторорганических соединений, используемых в качестве теплоносителей, хладагентов, диэлектриков, средств огнетушения, термоустойчивых смазок, а также для изготовления термо- и химически стойких пластических масс — фторопластов.

Расширение промышленной переработки фторсодержащего фосфатного сырья в фосфорные удобрения приводит к все большему загрязнению атмосферы, природных вод и почвы соединениями фтора, оказывающими токсическое действие на растения и животных и нарушающими биологическое равновесие в природе*. Предотвращение этого возможно лишь при наиболее полной утилизации фтора, находящегося в перерабатываемом сырье. Это требует создания новых технологических процессов, обеспечивающих выпуск удобрений, не содержащих фтора, и совершенное улавливание его соединений из отходящих газов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА

Фторид водорода HF бесцветен, кипит (при 0,101 МПа) при 19,9 °С, плавится при —83,1 °С. В газообразном, в жидком и твердом состояниях, а также в водных растворах молекулы HF ассоциированы (рис. 92). Для температур t от 0 до 105 °С давление P насыщенного пара HF (в кПа) вычисляют по формуле:

$$\lg P = 7,5 - 1952,6/(355,5 + t)$$

Фторид водорода хорошо растворим в воде, его водные растворы называют плавиковой кислотой. В водных растворах фторид водорода диссоциирует по схеме:



С фторидами щелочных металлов HF образует кристаллические соединения типа $\text{MeF} \cdot n\text{HF}$; например, для KF $n = 2, 3$ и 4. Давление HF в газовой фазе над плавиковой кислотой показано на рис. 93.

Температуры кипения в системе HF—H₂O и равновесные составы пара при атмосферном давлении приведены на рис. 94. Эти данные относятся к растворам плавиковой кислоты, содержащим 0,1—1,8 % H₂SiF₆. Как видно из диаграммы, в системе HF—H₂O имеется азеотропная смесь, содержащая ~38 % HF и кипящая при 109 °С (0,101 МПа).

* В настоящее время на 1 т фосфора, вносимого с удобрениями, в почву поступают приблизительно следующие количества (в кг) фтора: с простым суперфосфатом — 130, с двойным суперфосфатом — 80, с аммофосом — 200.

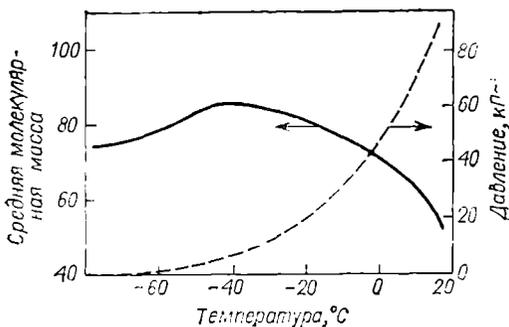


Рис. 92. Средняя молекулярная масса и давление насыщенного пара фторида водорода.

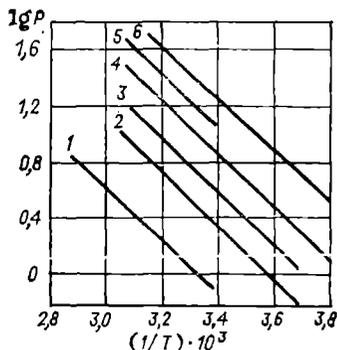


Рис. 93. Давление пара HF (P , кПа) над плавиковой кислотой разных концентраций.

HF, %: 1 — 41,2; 2 — 50,9; 3 — 55,1; 4 — 60,52; 5 — 65,45; 6 — 70,23.

Сухой фторид водорода не реагирует с большинством элементов и их оксидов, но энергично вступает в реакции в присутствии влаги. Плавиковая кислота разрушает стекло и силикаты, так как легко вступает во взаимодействие с диоксидом кремния: $4\text{HF} + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Некоторые металлы, например свинец и медь, относительно устойчивы в плавиковой кислоте вследствие защитного действия пленки продуктов реакции. Более устойчивы резина, эбонит и некоторые пластмассы.

Плавиковая кислота растворяет клетчатку и потому разрушает кожу, вызывая ожоги. Даже ожоги слабой кислотой, вначале не замеченные, могут вызвать глубокое поражение через несколько часов. Поэтому обращение с плавиковой кислотой и фторидом водорода требует особой осторожности.

Кислые фториды щелочных металлов типа MeHF_2 , являются более слабыми кислотами, чем HF, а соединения других металлов, например, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF}$ или H_3AlF_6 , — более сильными, чем HF.

Фторид натрия NaF плавится при 990°C , выше температуры плавления имеет значительную летучесть. Насыщенный водный раствор при 0°C содержит 3,95 %, при 94°C — 4,73 % NaF.

Растворимость дифторида натрия NaHF_2 в воде — 2,28 % при 0°C и 4,92 % при 40°C . NaF легко поглощает HF из разбавленного газа при 100°C и выделяет его в виде концентрированного HF при 250°C .

Фторид калия KF плавится при 856°C . В отличие от NaF хорошо растворим в воде; насыщенный раствор при 20°C содержит 47,75 %, при 100°C — 59,83 %, при 140°C — 60,5 % KF. Из водных растворов выделяются

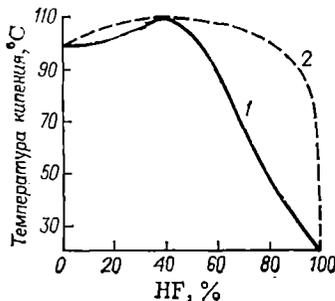


Рис. 94. Температура кипения и состав пара в системе HF—H₂O при 0,101 МПа:

1 — состав жидкости; 2 — состав пара.

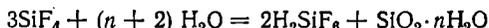
кристаллогидраты: $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (от $-21,8$ до $17,7$ °С), $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($17,7$ — 45 °С); выше 45 °С кристаллизуется безводный KF. Водный раствор, насыщенный дифторидом калия, при 0 °С содержит $18,63$ %, а при 100 °С — $50,5$ % KHF_2 .

Фторид аммония NH_4F возгоняется без плавления. Насыщенный водный раствор при 20 °С содержит 45 % NH_4F . В системе NH_4F — HF образуются соединения $\text{NH}_3 \cdot n\text{HF}$, где $n = 2, 3$ и 4 .

Полученный сухим путем безводный AlF_3 в воде практически нерастворим; осажденный из растворов кристаллогидрат — слабо растворим: насыщенный при $20, 50$ и 102 °С раствор содержит соответственно $0,5, 0,8$ и $2,4$ % AlF_3 . В растворах сильно гидролизован; кристаллизуется обычно в виде $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Криолит Na_3AlF_6 , или $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, является комплексной солью гексафторалюминиевой кислоты $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$. Название криолит (в переводе с греческого означает «ледяной камень») дано вследствие внешнего сходства со льдом природного минерала, применяемого в технике наряду с искусственным. Криолит плавится при 1011 °С. Растворимость криолита в воде при 25 °С равна $0,417$, а при 16 °С — $0,35$ г в 1000 г раствора. Помимо криолита, фториды натрия и алюминия образуют хиолит $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$.

Тетрафторид кремния SiF_4 — бесцветный газ, при охлаждении переходит непосредственно в твердую фазу. В твердом состоянии возгоняется при $-94,8$ °С. Давление сублимации твердого SiF_4 (в кПа) вычисляют по формуле: $\lg P = 9,5 - 6100/(4,57 T)$. Тетрафторид кремния хорошо поглощается водой (265 объемов на 1 объем воды), гидролизуясь при этом и образуя гексафторкремниевую и кремниевую кислоты:

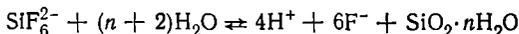


Гидролиз SiF_4 водяным паром при температурах до 600 — 800 °С протекает в незначительной степени.

Комплексная гексафторкремниевая кислота H_2SiF_6 образуется также при растворении SiF_4 в плавиковой кислоте:



Высокая концентрация ионов водорода в растворах H_2SiF_6 объясняется смещением вправо равновесия диссоциации HF ($2\text{HF} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{F}^-$) вследствие связывания иона F^- в комплексный ион SiF_6^{2-} ($2\text{F}^- + \text{SiF}_4_{\text{раств}} \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-}$). Константа равновесия гидролиза



$K = [\text{H}^+]^4 [\text{F}^-]^6 / [\text{SiF}_6^{2-}]$ при 20 °С, по разным данным, находится в пределах $4 \cdot 10^{-23}$ — $1 \cdot 10^{-27}$.

Гексафторкремниевая кислота выделяется из концентрированных водных растворов в виде бесцветных кристаллов $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, плавящихся при 19 °С. В парах она сильно диссоциирована на HF и SiF_4 . Газовая фаза, находящаяся в равновесии с растворами H_2SiF_6 , инконгруэнтна растворам — молярное отношение $\text{SiF}_4 : \text{HF}$ в газовой фазе больше стехиометрического в молекуле H_2SiF_6 . При тем-

пературе кипения в парах над кислотой с концентрацией H_2SiF_6 больше 13,3 % преобладает SiF_4 , при меньших концентрациях — HF .

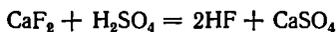
Давление диссоциации Na_2SiF_6 на NaF и SiF_4 при 480 °C равно 1,07 кПа, при 522 °C — 6,16 кПа, при более высоких температурах оно резко возрастает. Растворимость Na_2SiF_6 в воде при 20 °C составляет 0,66 %, при 100 °C — 2,45 %. В плавиковой кислоте растворимость немного больше. В водных растворах Na_2SiF_6 гидролизуются, особенно значительно в слабых растворах; для гидролизованного раствора $\text{pH} = 3,5-4$.

ФТОРИД ВОДОРОДА

В качестве технических продуктов в СССР производят водные растворы HF и жидкий фторид водорода. Техническая плавиковая кислота марок А и Б должна содержать соответственно не менее 70 и 40 % HF и не более 0,5 и 0,02 % H_2SiF_6 , 0,1 и 0,02 % H_2SO_4 . Тарой для нее служат полиэтиленовые сосуды вместимостью до 50 л. Плавиковую кислоту перевозят также в гуммированных стальных железнодорожных цистернах. Тарой для жидкого фторида водорода служат стальные баллоны, контейнеры и специальные железнодорожные цистерны, рассчитанные на эксплуатацию в условиях повышенного давления.

Для получения безводного фторида водорода и плавиковой кислоты применяют преимущественно природный плавиковый шпат. Плавиковый шпат в чистом виде бесцветен, но природный минерал большей частью содержит примеси кварца, кальцита, иногда барита, сульфидов свинца, цинка и других тяжелых металлов и окрашен в белый, зеленый, желтый, розовый, синий и фиолетовый цвета. Особенно нежелательной примесью является кварцит, так как при производстве фторидов он связывает часть фтора в кремнефториды. Обычно добываемый плавиковый шпат подвергают обогащению.

Для получения HF измельченный плавиковый шпат при 220—280 °C разлагают в печах 90—92 %-ной серной кислотой по реакции



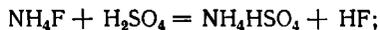
Из печей с наружным обогревом выходит концентрированный газ, из которого при охлаждении конденсируется жидкий фторид водорода. Из печей с внутренним обогревом выходит разбавленный газ — при промывке его водой получают плавиковую кислоту. Она загрязнена гексафторкремниевой кислотой, образовавшейся из фторида водорода и содержащейся в сырье примеси кремнезема. Для очистки плавиковой кислоты от H_2SiF_6 ее обрабатывают содой, при этом осаждается малорастворимый кремнефторид натрия:



Очищенную кислоту перерабатывают на фторуглеводороды, тетрафторид урана, криолит, фториды алюминия, натрия, калия, магния и другие продукты.

Фторид водорода можно получать и при переработке отходящих газов производств фосфорных удобрений. Например, возможна отгонка HF и SiF₄ из смесей серной и гексафторкремниевой кислоты с последующим разделением компонентов газовой фазы. Однако это связано со значительными трудностями. Предпочтительнее вначале отделение SiO₂ с получением фторидных (NaF, CaF₂) или дифторидных (NaF·HF, NH₄F·HF) солей, которые затем подвергают кислотному или термическому разложению. Так, при аммиачной абсорбции SiF₄ сначала образуется раствор кремнефторида аммония; после его дальнейшей аммонизации и отделения осадка SiO₂ полученный раствор NH₄F смешивают с твердым фторидом натрия. При упарке таких смесей выделяется аммиак, возвращаемый на разложение кремнефторида аммония; образовавшийся дифторид натрия нагревают для выделения газообразного HF, и твердый остаток возвращают в производственный цикл. При данном способе важно иметь чистые фтористые газы и соответственно растворы кремнефторида аммония, так как примеси фосфатов и сульфатов накапливаются в циркулирующих растворах и фториде натрия; их приходится выводить из цикла.

Другой способ основан на упарке плава фторида аммония с отгонкой части аммиака; при этом получают смесь фторида и дифторида аммония, которую разлагают при 200—330 °C серной кислотой:

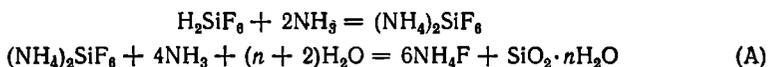


По второй реакции расход аммиака и серной кислоты, а также количество побочного продукта — NH₄HSO₄ — в 2 раза меньше, чем по первой.

ФТОРИДЫ АММОНИЯ

Представляет интерес получение из отбросных фтористых газов или из продуктов их улавливания кремнефторида или фторида аммония, легко перерабатываемых в другие соединения фтора. Растворами фторида аммония можно пользоваться для получения почти всех ныне применяемых солей фтора, причем они содержат меньшее количество примесей. Этот метод позволяет избежать затрат соды, используемой для получения некоторых фторидов. Кроме того, при этом методе часть фтора не переходит в менее ценный кремнефторид натрия, образующийся, например, в качестве побочного продукта при получении фторидов сернокислотным разложением плавикового шпата. Это позволяет с успехом перерабатывать аммиачным методом не только отходящие фтористые газы, но и другие фторсодержащие материалы, в том числе низкосортный необогащенный шпат с предварительным получением из него гексафторкремниевой кислоты. Повышенное содержание кремнезема в шпате при этом не только не является нежелательным, но, наоборот, дает возможность увеличить выход побочного продукта — белой сажи.

При нейтрализации аммиаком или аммиачной водой гексафторкремниевой кислоты, полученной из отходящих фтористых газов, идут следующие реакции:



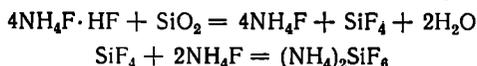
Выделившийся осадок аморфной кремниевой кислоты после промывки и сушки выпускают в виде продукта, называемого *белой сажой*. Она служит наполнителем в резиновых смесях и применяется взамен технического углерода (черной сажи) при изготовлении цветных резиновых изделий. После отделения осадка остаются весьма чистые растворы фторида аммония, которые и перерабатываются на различные соли фтора.

Реакция (А) обратима и, подобрав соответствующие условия, ее можно проводить практически до конца как в одном, так и в другом направлении. При 15—20 °С и небольшом избытке аммиака (4—7 г/л) получаются почти чистые растворы фторида аммония, а кремнезем выделяется в осадок; при нагревании аммиак удаляется и кремнезем опять переходит в раствор.

Это позволяет перерабатывать на ценную белую сажу, обладающую хорошими адсорбционными свойствами, любой кремнеземистый материал. Процесс сводится к обработке кварцевого песка и других SiO₂-содержащих материалов раствором фторида аммония при нагревании. Процесс идет через промежуточное образование дифторида аммония по реакции:

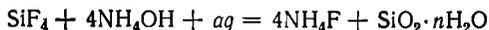


Образовавшийся дифторид аммония (этот продукт может быть получен отдельно и использован непосредственно для растворения кремнеземистых материалов) затем взаимодействует с SiO₂:



Получающийся раствор кремнефторида аммония отфильтровывают от несразложившегося остатка и насыщают при 15—20 °С до слабощелочной реакции аммиаком, выделившимся в первой стадии процесса. При этом кремнезем выделяется обратно в твердую фазу, но уже в виде геля, который после промывки и сушки обладает ценными активными свойствами. Раствор фторида аммония вновь возвращается в цикл.

Возможно непосредственное улавливание фтористых газов аммиачной водой:



Однако выделение кремнезема осложняет эксплуатацию аппаратуры. Использование для этой цели растворов фторида аммония, получаемых, например, при промывке осадка кремниевой кислоты, позволяет избежать выделения SiO₂·nH₂O. Обычно при данной схеме абсорбции получают кислые растворы кремнефторида аммония, содержащие 1—3 % свободной H₂SiF₆.

Для получения кремнефторида аммония 10—12 %-ные растворы H_2SiF_6 нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 2 \div 3$, упаривают до концентрации 28—30 %, кристаллизуют $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, отделяют его на центрифугах и высушивают. Продукт 1-го сорта должен содержать не менее 92 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в сухом веществе и не более: 3 % влаги, 0,2 % свободной H_2SiF_6 , 2 % P_2O_5 и 3 % нерастворимого в воде остатка.

Кристаллический фторид аммония может быть получен при аммонизации его растворов; кристаллы соли имеют небольшую плотность и всплывают в маточном растворе. Возможно также выпаривание растворов фторида аммония до насыщенного состояния с последующей кристаллизацией. Так как при выпаривании идет частичная диссоциация NH_4F с образованием кислой соли и удалением аммиака, то последний улавливают и возвращают в выпариваемый раствор к началу кристаллизации соли. Это обеспечивает выделение в осадок фторида аммония, который отделяют и высушивают при 35—40 °С. Маточный раствор возвращают на выпаривание.

В СССР в качестве технического продукта производят не фторид аммония, а его смеси с кислой солью — дифторидом аммония $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. При выпаривании раствора NH_4F без возврата NH_3 получается плав, состоящий из смеси NH_4HF_2 (70—75 %) и NH_4F (16—20 %), который при охлаждении на холодильных вальцах превращается в твердый чешуйчатый продукт — фторид-дифторид аммония. Технический фторид-дифторид аммония высшего и первого сортов должен содержать (в сухом веществе) соответственно: не менее 60 и 58 % F и не более 1,2 и 1,4 % SiO_2 , 0,2 и 0,3 % нелетучего остатка, 0,005 и 0,007 % Cr, 7 % влаги. Он сильно гигроскопичен, на воздухе расплывается. Аппаратуру для выпарки раствора NH_4F изготовляют из стали ЭИ-448 или из графитопласта.

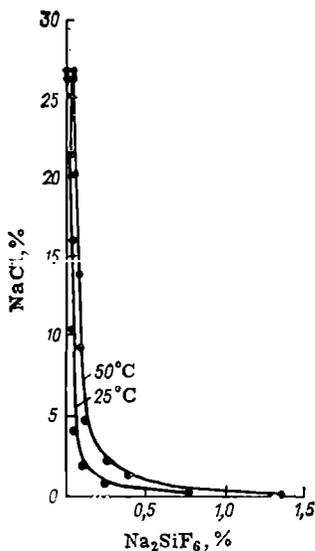
КРЕМНЕФТОРИД НАТРИЯ

Кремнефторид натрия в соответствии с требованиями ГОСТа выпаривают двух сортов: высшего (не менее 98 % Na_2SiF_6) и первого (пс мснс 95 %). Содержание свободных кислот в пересчете на HCl должно быть не более 0,1 и 0,15 %, H_2O — 0,5 и 1 %. В продукте, применяемом для фторирования воды, ограничено также содержание мышьяка (меньше 0,003 % As_2O_3), тяжелых металлов (меньше 0,05 % Pb) и нерастворимого в воде остатка (меньше 1 и 2 %). Продукт выпускают в мелкокристаллическом виде (остаток на сите № 0063 — не более 40 %).

Для переработки гексафторкремниевой кислоты в кремнефторид натрия последний осаждают концентрированным (21 %-ным) раствором поваренной соли при 15—20 °С. (Для осаждения предпочтительнее использовать сульфат натрия — в этом случае маточные растворы могут быть возвращены, например, в производство суперфосфата для разбавления серной кислоты.)

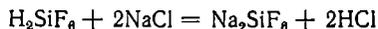
Кремнефторид натрия, применяемый в качестве инсектицида или дефолианта, должен быть весьма дисперсным. Степень его дисперсности зависит от условий кристаллизации. При неизменной концентрации кислоты (8—10 % H_2SiF_6) можно получить кристаллы разного размера (10—60 мкм и больше), изменяя продолжительность

Рис. 95. Изотермы растворимости в системе Na_2SiF_6 — NaCl — H_2O при 25 и 50 °С.



подачи реагентов от 30 до 360 с. Наибольшая степень пересыщения раствора кремнефторидом натрия достигается при кристаллизации в избытке ионов Na^+ , наименьшая — в избытке ионов SiF_6^{2-} . Поэтому для получения мелкокристаллического осадка необходимо приливать гексафторкремниевую кислоту к раствору NaCl , а не наоборот, или быстро и одновременно сливать оба раствора. Однако при одновременной подаче реагентов уменьшение начальной концентрации H_2SiF_6 от 10 до 4 % приводит к заметному увеличению относительного размера кристаллов Na_2SiF_6 .

Содержащийся в кислоте во взвешенном состоянии кремнегель не влияет на процесс кристаллизации Na_2SiF_6 , а золь SiO_2 ей способствует. Для более полного выделения Na_2SiF_6 в твердую фазу необходимо вводить избыток NaCl — 125 % от стехиометрического количества по следующей реакции:



Присутствие в растворе избыточной поваренной соли сильно понижает растворимость кремнефторида натрия (рис. 95). Так, при 25 °С она равна 0,78 %; введение в раствор 2 % NaCl снижает содержание Na_2SiF_6 до 0,1 %, а при 10 % NaCl и больше в растворе остаются лишь сотые доли процента Na_2SiF_6 . Обычно поваренную соль вводят в таком количестве, чтобы маточный раствор после осаждения кремнефторида содержал около 2 % NaCl .

Кристаллы Na_2SiF_6 отделяют от маточного раствора и геля кремниевой кислоты в гидроциклонах или отстаиванием в течение 30 мин. Скорость осаждения кристаллов Na_2SiF_6 равна 3 м/ч, а геля кремниевой кислоты — 0,25—0,3 м/ч. Такая большая разница в скорости осаждения позволяет отделить Na_2SiF_6 из загрязненного гелем раствора, благодаря чему и не требуется предварительной очистки гексафторкремниевой кислоты от кремнегеля. Это существенно также и потому, что предварительное отделение геля от кислоты влечет за собой значительные ее потери вследствие адсорбции шламом и трудности его отмывки.

Сгущенную суспензию Na_2SiF_6 после декантации раствора и кремнегеля иногда обрабатывают небольшим количеством раствора соды для нейтрализации соляной кислоты. Избыток соды вреден, так как ведет к потере Na_2SiF_6 вследствие перехода его в более растворимый NaF .

Кристаллы Na_2SiF_6 отфуговывают и промывают в гуммированной центрифуге до тех пор, пока в осадке не останется менее 0,2 % NaCl и 0,02 % HCl . Промывка необходима для уменьшения гигроскопичности и слеживаемости продукта. Промывную воду используют для растворения поваренной соли. Кристаллы, снятые с центрифуги и содержащие 10—13 % влаги, высушивают до влажности менее 1 %. Сушку следует вести при температуре до 400 °С, так как выше этого предела резко возрастает давление диссоциации Na_2SiF_6 . Сушку производят в прямоточных вращающихся барабанах. Применяют также неподвижные барабанные сушилки, в которых материал перемещается шнеком и высушивается в токе горячего воздуха, нагреваемого с помощью калориферов; снаружи барабаны сушилок обогрываются топочными газами, которые затем поступают в калориферы для нагрева воздуха.

Поскольку при сушке продукт комкуется, то после высушивания его очень тонко размалывают в вакуумных мельницах ударно-центробежного типа; измельченный продукт отсасывается из кожухов мельниц, и его выделяют из воздушного потока с помощью сепаратора.

Газы из сушилок, особенно из вращающихся барабанов, а также воздух, отсасываемый из размольных установок, содержат кремнефторидную пыль и немного HCl . Для обезвреживания перед выбросом в атмосферу их следует промывать водой.

При переработке отходящих газов производства суперфосфата выход готового кремнефторида натрия обычно не превышает 7—9 кг на 1 т суперфосфата. При сокращении потерь он может быть повышен, так как при получении 1 т суперфосфата из апатитового концентрата в газовую фазу выделяется 5,5—6 кг фтора, что соответствует 9,6—10,4 кг Na_2SiF_6 .

Выход кремнефторида натрия может быть также увеличен путем некоторого повышения степени выделения фтора в газовую фазу при получении суперфосфата. Этого можно достичь, например, добавкой к реакционной суперфосфатной массе активных форм диоксида кремния, например кремнегеля, образующегося при водной абсорбции фтористых газов.

Отходом производства кремнефторида натрия является слабый раствор соляной кислоты, содержащий 3—4 % HCl , 2 % NaCl и 0,15 % Na_2SiF_6 . Использование такого раствора затруднительно; обычно его нейтрализуют известью.

Другим отходом производства является кремнегель, количество которого при улавливании фтористых газов суперфосфатного производства составляет ~20 % от массы гексафторкремниевой кислоты или 1,6—1,8 кг на 1 т суперфосфата. Размер частиц кремнегеля меньше 1 мкм. После промывки и высушивания полученный материал может быть использован как добавка к стекольным и цементным шихтам, к резиновым смесям или как теплоизоляционный материал.

Кремнефторид натрия может быть также получен путем осаждения из растворов, являющихся полупродуктами в производстве

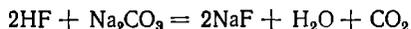
удобрений и содержащих примесь H_2SiF_6 , например, при обработке содой или фосфатом натрия растворов экстракционной фосфорной кислоты, содой или нитратом натрия — азотнокислотной вытяжки (см. гл. 7). При этом, однако, требуется большой избыток осадителя (140—150 % от стехиометрического количества), а качество продукта, в который переходят находящиеся в растворах взвеси (сульфат кальция, неразложившийся фосфат и др.), неудовлетворительно. Для получения продукта высокого качества взвешенные твердые примеси отделяют от суспензии кремнефторида, пропуская ее через гидроциклоны. При этом выход продукта уменьшается, так как 10—15 % кристаллического Na_2SiF_6 уносится в верхнем сливе из циклонов вместе с примесями.

Для получения кремнефторида калия раствор H_2SiF_6 или Na_2SiF_6 обрабатывают хлоридом калия.

Потребность в кремнефторидных солях натрия и калия в целом невелика и все более ограничивается в связи с появлением новых эффективных дефолиантов. Поэтому возникает необходимость переработки фтористых газов на другие продукты. Наиболее целесообразно перерабатывать их во фториды натрия, алюминия, аммония и в криолит для использования в производстве алюминия, стекла, фторуглеводородов и др. Указанные соединения получают как в процессе улавливания фтористых газов, так и из предварительно полученных H_2SiF_6 или Na_2SiF_6 .

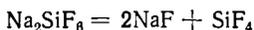
ФТОРИД НАТРИЯ

В СССР производят фторид натрия первого и второго сортов, содержащий соответственно не менее 97 и 80 % основного вещества, не более 0,7 и 1 % нерастворимого остатка. Наиболее качественный продукт получают нейтрализацией плавиковой кислоты содой:



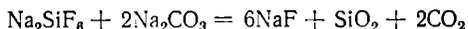
Большое распространение имеют способы, основанные на переработке гексафторкремниевой кислоты и ее солей.

При нагревании во вращающейся печи при 600—620 °С кремнефторид натрия разлагается по реакции:



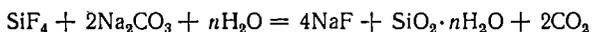
Выделяющийся SiF_4 может быть вновь поглощен водой и переработан на Na_2SiF_6 — на этом основана циклическая схема производства NaF *термическим способом*. При улавливании вторичного SiF_4 можно получить чистую гексафторкремниевую кислоту концентрации 36—39 %, которая может быть возвращена в производственный цикл или переработана в кремнефториды.

Прокаливание Na_2SiF_6 в присутствии соды (*содово-термический способ*)



позволяет упростить производство NaF , так как отпадает необходимость переработки SiF_4 .

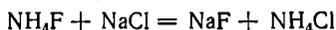
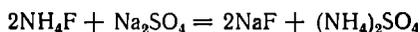
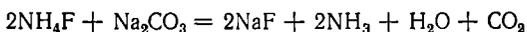
Содовый способ получения NaF из отходящих газов, заключающийся в промывке их содовым раствором, наиболее прост. Абсорбция SiF₄ по реакции



и осаждение NaF осуществляются в одной операции. Однако при этом получается смесь NaF с SiO₂·2H₂O, которую разделяют классификацией, основанной на разности плотностей и размеров частиц фторида натрия и тонкодисперсного диоксида кремния.

Содово-суспензионный способ заключается в использовании для взаимодействия с раствором соды суспензии кремнефторида натрия, что значительно сокращает объемы реакционных растворов.

Фторид натрия можно осадить из растворов NH₄F солями натрия:



После отделения NaF из оставшихся маточных растворов аммиак может быть регенерирован обычным способом — обработкой известковым молоком при нагревании.

ФТОРИД АЛЮМИНИЯ И КРИОЛИТ

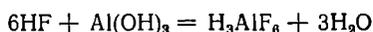
Согласно ГОСТу в СССР выпускают фторид алюминия высшего, первого и второго сортов с содержанием соответственно: не менее 93, 88 и 88 % основного вещества и не более 4, 7 и 7 % Al₂O₃; 0,3, 0,4 и 0,5 % суммы оксидов SiO₂ и Fe₂O₃; 0,05, 0,1 и 0,1 % P₂O₅; 0,5, 0,7 и 1 % SO₄²⁻. Продукт высшего сорта производят, растворяя гидроксид алюминия в плавиковой кислоте:



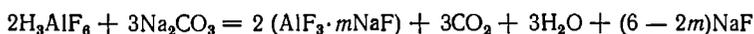
Осадок фторида алюминия отделяют и прокаливают для получения безводной соли.

Синтетический натриевый криолит (его обычно называют просто криолитом) AlF₃·mNaF марок К-0, К-1 (применяют в электрометаллургии алюминия) и К-2 (для производства стекла, эмали, абразивов) должен характеризоваться мольным отношением NaF : AlF₃ (криолитовым модулем *m*) не менее 1,5 и содержать не менее 54 % F и 13 % Al, не более 30 % натрия; не более 0,05, 0,1 и 0,2 % P₂O₅ соответственно.

При использовании для получения криолита плавиковой кислоты в последней сначала растворяют гидроксид алюминия

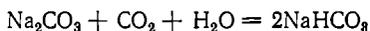


а затем раствор фторалюминиевой кислоты нейтрализуют содой:



По данному методу производят высококачественный продукт с модулем, близким к 3.

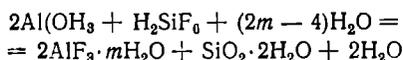
Карбонатный способ получения криолита заключается в карбонизации смеси растворов фторида натрия и алюмината натрия



Раствор фторида натрия получают, например, абсорбцией фтористых газов 5 % раствором соды; осадок кремнегеля отделяют на центрифуге. Алюминатный раствор с содержанием 8 % Al_2O_3 и 8 % Na_2O готовят, растворяя гидроксид алюминия в 50 %-ном растворе NaOH и разбавляя его. Оба раствора смешивают при одновременной их подаче в реактор и карбонизации.

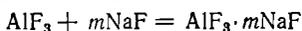
Для образования хорошо фильтрующего осадка криолита значение рН жидкой фазы должно быть 10,2—10,7. Карбонизацию ведут газом, содержащим 12—15 % CO_2 , до достижения отношения $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3 = 1$. Суспензию криолита направляют в ступиель, затем осадок отделяют на фильтре, промывают и высушивают. Маточный раствор и промывные воды возвращают на абсорбцию (на приготовление содового раствора).

По *кислотному способу УНИХИМ* из H_2SiF_6 получают как фторид алюминия, так и криолит. Для получения фторида алюминия в нагретой до $\sim 85^\circ\text{C}$ гексафторкремниевой кислоте, растворяют гидроксид алюминия:



Благодаря способности AlF_3 образовывать стойкие пересыщенные растворы, от них можно отделить кремнегель фильтрованием. Затем для кристаллизации $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в раствор вводят затравку и перемешивают при 80°C в течение 4 ч. Осадок тригидрата отделяют и, нагревая его до $500\text{—}700^\circ\text{C}$, получают безводный фторид алюминия. Фильтрат, содержащий растворенный фторид алюминия, может быть направлен на производство криолита. При использовании растворов H_2SiF_6 , загрязненных фосфатными соединениями, их нейтрализацию гидроксидом алюминия осуществляют не полностью (до остаточного содержания H_2SiF_6 1—3 г/л) или добавляют в них серную кислоту — это предотвращает соосаждение фосфата алюминия с продуктом, однако, за счет некоторого увеличения потерь фтора и алюминия.

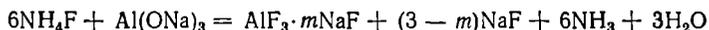
При получении криолита часть H_2SiF_6 нейтрализуют гидроксидом алюминия, другую — содой. Отделенные от кремнезема растворы фторидов натрия и алюминия смешивают в каскаде реакторов, добавляя при необходимости минеральную кислоту (обычно серную) для уменьшения загрязнения продукта фосфатными соединениями. Выделившийся в результате реакции



осадок криолита после сгущения суспензии отделяют, промывают водой и сушат. Получаемый кислотным методом криолит характеризуется сравнительно низким (1,5—1,7) модулем, уменьшающимся при повышении кислотности жидкой фазы суспензий.

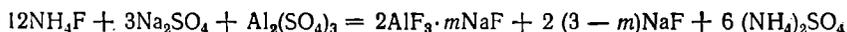
Лучшим вариантом является изготовление криолита из кристаллического фторида натрия или его суспензии и из пересыщенного раствора фторида алюминия — при этом количество маточного раствора резко сокращается, а фильтруемость осадка улучшается. Непрерывный процесс получения криолита этим методом имеет наиболее хорошие технико-экономические показатели.

Криолит и фторид алюминия можно получать на основе растворов фторида аммония, образующихся при нейтрализации гексафторкремниевой кислоты аммиаком (см. выше). Так, криолит осаждают, прибавляя к нагретому раствору NH_4F алюминат натрия, по реакции:



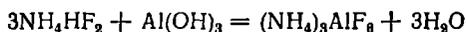
Выделяющийся аммиак улавливают и возвращают в цикл, а криолит отфильтровывают от маточного раствора и сушат.

Криолит может быть выделен и из кислого раствора NH_4F ($\text{pH} \approx 5,5$), который смешивают без нагревания с растворами солей алюминия и натрия, например:



Полученный криолит отфильтровывают, промывают и сушат. Из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ регенерируют аммиак.

Нагреванием раствора фторида аммония с гидроксидом алюминия получают аммониевый криолит. При этом в газовую фазу вследствие диссоциации NH_4F удаляется аммиак, в растворе образуется дифторид аммония, который и взаимодействует с гидроксидом алюминия:



Для получения фторида алюминия осадок аммониевого криолита отфильтровывают и прокачивают при 450—500 °С. При этой температуре происходит разложение комплексной соли с образованием AlF_3 ; выделившиеся газы ($\text{NH}_3 + \text{HF}$) могут быть уловлены и возвращены в производство.

ЛИТЕРАТУРА

- Позин М. Е. Технология минеральных солей. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. 1556 с. ч. 2, гл. 23—31.
- Ван Везер. Фосфор и его соединения: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1962. 688 с.
- Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 680 с.
- Кочетков В. Н. Фосфорсодержащие удобрения: Справочник. М.: Химия, 1982. 400 с.
- Ратобильская Л. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфатных руд. М.: Недра, 1979. 260 с.
- Соколовский А. А., Унанянц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М.: Химия, 1977. 376 с.
- Технология фосфора/Белов В. Н., Большакова А. П., Данцис Я. Б. и др. Под ред. Ершова В. А. и Белова В. Н. Л.: Химия, 1979. 336 с.

- Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота. М.: Химия, 1970. 304 с.
 Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. 304 с.
 Копылов Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. 2-е изд. Л.: Химия, 1981. 224 с.
 Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. М.: Госхимиздат, 1958. 272 с.
 Копылов В. А., Завертяева Т. И., Андрейченко А. М., Буслакова Л. П. Производство двойного суперфосфата. М.: Химия, 1976. 192 с.
 Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
 Зийцев Б. А., Новиков А. А., Годин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 248 с.
 Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений/Тарат Э. Я., Воробьев О. Г., Балабеков О. С. и др.; Под ред. Тарата Э. Я. Л.: Химия, 1979. 208 с.
 Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями. ГОСТ 17.2.3.02—78.

Глава 4

АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Азотные удобрения подразделяют на аммиачные (содержат свободный аммиак или аммиакаты), аммонийные (азот находится в форме катиона NH_4^+), нитратные (азот — в форме аниона NO_3^-), амидные (азот — в форме аминогруппы NH_2 , замещающей гидроксидную группу OH^- в кислотах и солях), а также аммонийно-нитратные, аммонийно-амидные, в которых эти формы сочетаются. В качестве азотсодержащих минеральных 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. Применяют также жидкие азотные удобрения — жидкий и водный аммиак, аммиакаты, водные растворы различных солей.

Настоящая глава посвящена технологии однокомпонентных азотных удобрений, содержащих только один питательный элемент — азот.

Аммониевые и нитратные соли, а также карбамид хорошо растворяются в воде. Азот из них легко усваивается растениями, особенно из аниона NO_3^- , отличающегося высокой подвижностью в почве.

Сырьем для получения аммонийных форм азотных удобрений служит аммиак, нитратных — азотная кислота, амидных — аммиак или свободный азот. Поскольку источник азота для получения и аммиака и азотной кислоты — это атмосфера, то основным сырьем в производстве всех азотных удобрений является воздух — атмосферный азот. Запасы его практически неограниченны. Количество азота в воздухе над каждым участком посевной площади приблизительно в миллион раз превышает годовую потребность этого участка в азоте для питания растений. Однако вследствие медленности естественной фиксации атмосферного азота его необходимо перерабатывать в минеральные удобрения заводскими методами.

СУЛЬФАТ АММОНИЯ

СВОЙСТВА

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — бесцветное кристаллическое вещество (плотность 1769 кг/м^3), содержит 21,21 % азота, при нагревании выше 350°C разлагается на аммиак и серную кислоту; частичное разложение с образованием кислых солей начинается выше 200°C . Растворимость сульфата аммония в воде показана на рис. 96; он не образует кристаллогидратов, и его растворимость мало изменяется при повышении температуры. Сульфат аммония применяют почти исключительно в качестве удобрения; он обладает весьма небольшой гигроскопичностью, мало слеживается, внесение его в почву не вызывает затруднений. Недостатком является большая физиологическая кислотность. При его применении в почве, если она не содержит достаточного количества оснований, постепенно накапливается серная кислота, для нейтрализации которой необходимо периодически производить известкование.

Промышленные способы производства сульфата аммония в основном базируются на нейтрализации серной кислоты аммиаком. Для этой цели используют аммиак, содержащийся в газах, получаемых при коксовании каменных углей, а также синтетический аммиак. В СССР сульфат аммония производят из аммиака коксового газа. Синтетический аммиак предпочитают перерабатывать в более концентрированные азотные удобрения, например в нитрат аммония, стоимость единицы азота в котором ниже, чем в сульфате аммония. Кроме того, для производства сульфата аммония расходуется большое количество серной кислоты, которая (SO_4^{2-}) переходит в удобрение как балласт. Поэтому и на коксовых заводах в последнее время предпочитают поглощать аммиак фосфорной кислотой, т. е. выпускать концентрированное удобрение — фосфат аммония вместо сульфата аммония.

Сульфат аммония получают также конверсией гипса, обрабатывая его растворами карбоната аммония, и из растворов, образующихся в производстве капролактама, используемого для получения капрона.

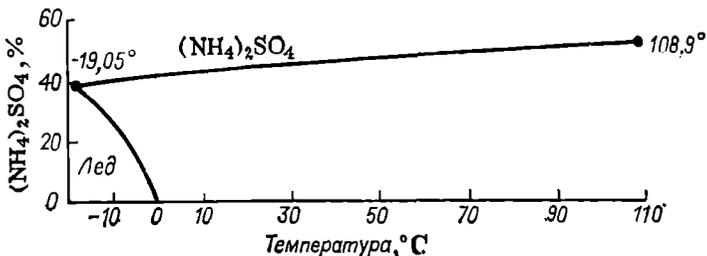


Рис. 96. Политерма системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

$108,9^\circ\text{C}$ — температура кипения насыщенного раствора под давлением $0,101 \text{ МПа}$.

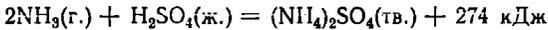
Согласно ГОСТу 9097—74, сульфат аммония должен содержать (в %):

	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Азота (на сухое вещество), не менее	21	20,8	20,8
Свободной серной кислоты, не более	0,021	0,05	0,05
Воды, не более			
в кристаллическом	0,2	0,3	0,3
в гранулированном	0,6	Не нормируется	
Фракции кристаллов размером больше 0,25 мм, не менее	95	70	Не нормируется
Фракции гранул размером 1—4 мм, не менее	90	Не нормируется	

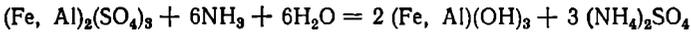
Тарой для продукта служат бумажные, полиэтиленовые или ламинированные мешки.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА АММОНИЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЕЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ АММИАКОМ

Нейтрализация серной кислоты газообразным аммиаком по реакции



сопровождается выделением большого количества теплоты. Эта теплота (в сатураторном процессе) и теплота, подводимая извне (в бессатуральном процессе), расходуется на испарение из системы значительного количества воды, и продукт кристаллизуется из пересыщенного раствора. Важно обеспечить кристаллизацию из горячего реакционного раствора средней соли, не допуская выделения кислых солей. Находящиеся в серной кислоте примеси, особенно сульфаты железа и алюминия, затрудняют кристаллизацию сульфата аммония. При нейтрализации кислоты осаждаются коллоидные гидроксиды железа и алюминия:



обволакивающие кристаллы сульфата аммония и тормозящие их рост. Во избежание этого кислоту нейтрализуют неполностью —

в непрерывнодействующих реакторах поддерживают кислую реакцию среды.

На рис. 97 изображены изотермы растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$. В этой системе в твердой фазе мо-

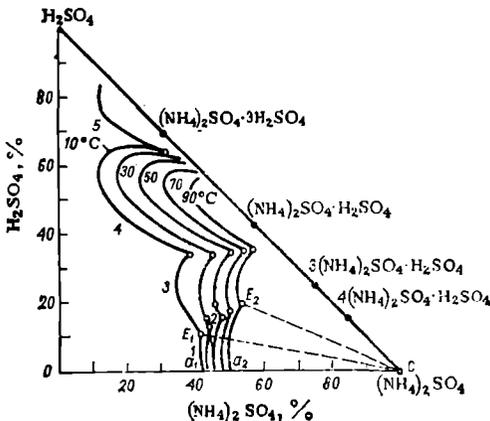


Рис. 97. Изотермы растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 10, 30, 50, 70 и 90 °С.

Участки кривых соответствуют насыщенному раствору: 1 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2 — $4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 3 — $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 4 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 5 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$.

гут существовать различные кислые соли. Поле кристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ лежит в области составов систем, содержащих небольшие количества серной кислоты — a_1E_1c при 10°C и a_2E_2c при 90°C . Во избежание выделения кислых солей содержание H_2SO_4 в жидкой фазе системы должно быть меньше, чем в точках E , т. е. меньше 11,08 % при 10°C или 19,77 % при 90°C . В процессе нейтрализации реакционная масса имеет высокую температуру, но при последующем отделении кристаллов она охлаждается, и это необходимо учитывать при выборе состава реакционного раствора. Практически кислотность раствора поддерживают на уровне 4—12 % свободной H_2SO_4 , распределяя серную кислоту в значительном количестве циркулирующего реакционного раствора.

ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ АММИАКА КОКСОВОГО ГАЗА

В коксовом газе содержится 6—14 г/м³ аммиака. Его можно переработать в сульфат аммония тремя способами: косвенным, прямым и полупрямым. По *косвенному способу* коксовый газ охлаждают, причем из него конденсируется 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 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 $\sim 68^\circ\text{C}$ и очищенного от смолы в электрофильтрах.

Наиболее экономичен и широко распространен *полупрямой способ*. Коксовый газ сначала охлаждают до $25\text{—}30^\circ\text{C}$ 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 метод) или в скрубберах (бессатураторный метод). До недавнего времени применяли только сатураторный метод, в котором 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. Рациональнее эти процессы вести раздельно — поглощение аммиака в скрубберах, а кристаллизацию сульфата аммония — в кристаллизаторах. Такой, бессатураторный, метод используют теперь многие заводы.

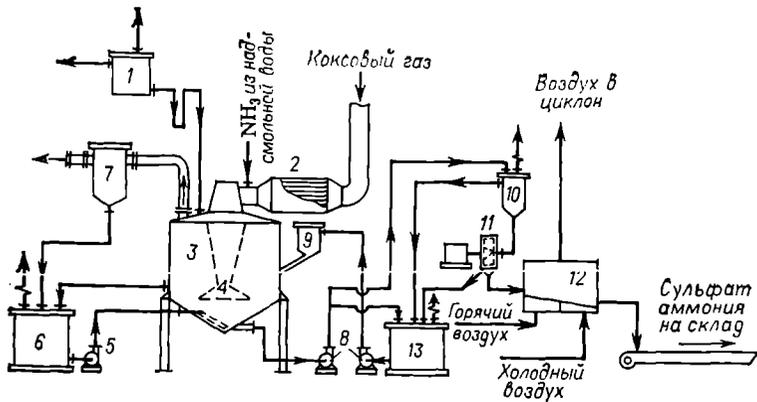


Рис. 98. Схема производства сульфата аммония из аммиака коксового газа полупрямым способом:

1 — напорный бак для серной кислоты; 2 — подогреватель газа (решофер); 3 — сатуратор; 4 — барботер; 5 и 8 — насосы; 6 — циркуляционный бак; 7 — кислотная ловушка; 9 — приемный сосуд для маточного раствора; 10 — кристаллоприемник; 11 — центрифуга; 12 — сушилка с кипящим слоем; 13 — сборник маточного раствора.

На рис. 98 изображена схема производства сульфата аммония сатураторным методом. Очищенный от смолы коксовый газ подогревают до $60\text{--}80^\circ\text{C}$ и подают в сатуратор 3, примешивая к нему пароаммиачную смесь, получаемую при дистилляции надсмольной воды. Сатуратор — стальной цилиндрический аппарат с коническим днищем, футерован кислотоупорными плитками. Он заполнен суспензией, состоящей из насыщенного раствора и кристаллов сульфата аммония. Температура суспензии $55\text{--}60^\circ\text{C}$, содержание свободной H_2SO_4 в жидкой фазе 4—5 %. В сатуратор непрерывно дозируется серная кислота в количестве, необходимом для связывания всего аммиака. Коксовый газ подается через центральный барботер 4, снабженный зонтом с направляющими лопатками, что обуславливает вращательное движение жидкости и способствует лучшему ее контакту с газом. Дополнительное перемешивание достигается с помощью насоса 5, обеспечивающего циркуляцию раствора между сатуратором и циркуляционным баком 6 и подающего его в сопло ажитатора (жидкостного эжектора), находящегося в нижней части аппарата. Благодаря этому серная кислота равномерно распределяется в маточном растворе и ее концентрация выравнивается. При диаметре 6,25 м и общей высоте $\sim 9,5$ м производительность сатуратора по газу составляет 40—45 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$.

Выходящий из сатуратора коксовый газ, содержащий водяной пар, освобождается от брызг раствора в кислотной ловушке 7. Содержание аммиака в нем не превышает $0,02\text{--}0,03$ $\text{г}/\text{м}^3$. Суспензия из нижней части сатуратора центробежным насосом 8 непрерывно откачивается в кристаллоприемник 10. Здесь происходит отделение кристаллов от основной части маточного раствора, который через сборник 13 и приемный сосуд 9 возвращается в сатуратор. Окончательное отделение кристаллов сульфата аммония от маточного

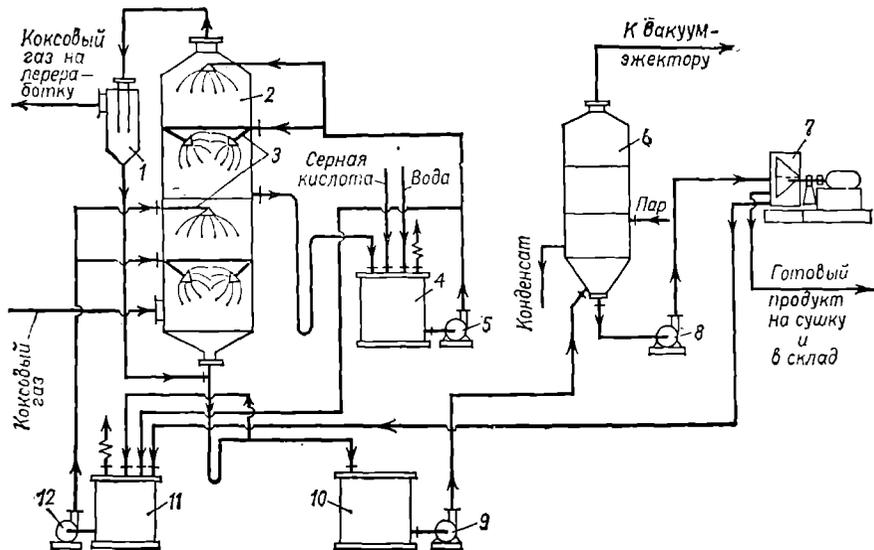


Рис. 99. Схема производства сульфата аммония из аммиака коксового газа бессатураторным методом:

1 — ловушка; 2 — скруббер; 3 — брызгалы; 4, 10 и 11 — сборники; 5, 8, 9 и 12 — центробежные насосы; 6 — выпарной аппарат; 7 — центрифуга.

раствора производится в центрифуге фильтрующего типа 11, здесь же соль промывают водой. Продукт с влажностью 2—3 % сушат, продувая горячим воздухом в аппаратах с кипящим слоем. Затем охлаждают холодным воздухом. Сульфат аммония получается мелкокристаллическим. Для выпуска крупнозернистого сульфата его гранулируют прессованием на вальцах или высушивают насыщенные растворы в аппаратах с кипящим слоем гранул.

На получение 1 т сульфата аммония затрачивается 0,73—0,75 т серной кислоты (100 % -ной), 0,26—0,27 т аммиака (содержащихся в 30—35 тыс. м³ коксового газа), 100—108 МДж электроэнергии, 8 м³ воды и 2,7—6 т пара.

В бессатураторных процессах для улавливания аммиака используют суспензии кристаллов сульфата аммония или ненасыщенные растворы с последующей их упаркой. В последнем случае операции улавливания аммиака и кристаллизации сульфата аммония аппаратно разделены; это позволяет получать крупнокристаллический продукт. Вариант такой схемы показан на рис. 99. Аммиак из коксового газа улавливается в полном скруббере 2, снабженном брызгалами 3. Скруббер разделен на две ступени. Нижняя его часть орошается раствором, содержащим 3—4 % свободной H₂SO₄, верхняя — раствором, содержащим 10—12 % H₂SO₄. Коксовый газ из скруббера проходит через ловушку брызг 1 и направляется на дальнейшую переработку. Серная кислота и вода (необходимая для разбавления и компенсации испарения) поступают в сборник 4 раствора, циркулирующего в верхней части скруббера с помощью насоса 5. Часть этого

раствора передается в сборник 11 маточного раствора, циркулирующего в нижней части скруббера с помощью насоса 12. Сюда же поступает маточный раствор с центрифуги 7. Из нижней зоны скруббера часть раствора, в котором содержится около 1 % свободной серной кислоты и 40 % сульфата аммония, отбирается в сборник 10 и насосом 9 подается в вакуум-выпарной аппарат 6. Образовавшиеся здесь кристаллы опускаются в нижнюю коническую часть аппарата, где мелкие кристаллы поддерживаются во взвешенном состоянии в восходящем потоке свежего раствора, который подается в низ конуса, выполняющего роль кристаллорастителя. Это обеспечивает их рост при небольшом пересыщении раствора, и более 60 % кристаллов получают с размерами, превышающими 0,5 мм. Такие же результаты достигаются при использовании выпарных аппаратов, снабженных выносными кристаллорастителями. Суспензия из выпарного аппарата подается для фильтрации на центрифугу 7. Затем соль сушится.

За рубежом сульфат аммония получают также из синтетического аммиака двумя способами. Мокрый способ аналогичен описанному выше получению сульфата аммония из коксового газа, но в сатуратор вводят аммиак, предварительно разбавленный водяным паром во избежание зарастания отверстий барботера интенсивно кристаллизующимся сульфатом аммония. Сухой способ заключается в нейтрализации газообразным аммиаком мелких брызг серной кислоты. Вносимая с серной кислотой вода испаряется за счет теплоты реакции, и образуется мелкокристаллический порошкообразный продукт.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ ГИПСА

Сульфат аммония может быть получен без затраты серной кислоты из природного гипса или из фосфогипса, являющегося отходом в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Конверсию гипса в сульфат аммония осуществляют при 50—55 °С с помощью 32—33 % раствора карбоната аммония так называемым жидкостным методом по реакции:



Эта реакция идет вследствие того, что растворимость карбоната кальция меньше, чем сульфата кальция.

После отделения осадка CaCO_3 [~ 760 кг на 1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] полученный ~ 40 %-ный раствор сульфата аммония перерабатывают в твердый продукт выпаркой и кристаллизацией.

На получение 1 т сульфата аммония затрачивается 1,13 т гипса, 0,74 т карбоната аммония, 1,4 т пара, 25 м³ воды, 65 кВт·ч электроэнергии, 71,5 кг условного топлива.

Можно получать сульфат аммония из гипса, применяя вместо карбоната аммония газы — аммиак и диоксид углерода:



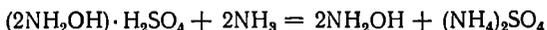
Газовый метод не требует предварительного получения карбоната аммония, однако выделяющиеся мелкие игольчатые кристаллы карбоната кальция значительно хуже отфильтровываются и промываются, чем крупные пластинчатые кристаллы, образующиеся при

жидкостном методе. В связи с этим при газовом методе требуется более длительное время для проведения реакции, чем при жидкостном. В газовом процессе для отвода теплоты реакции необходима установка холодильников внутри реакторов и требуется серно-кислотная промывка отходящих из реакторов газов. При жидкостном методе отвод теплоты осуществляют циркуляцией через холодильники чистого раствора карбоната аммония и необходимости в сернокислотной промывке газов нет.

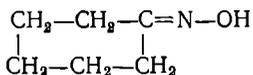
ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

Одна из завершающих стадий производства капролактама, используемого для изготовления полиамида — капрона, заключается в оксимировании получаемого из бензола или фенола промежуточного продукта — циклогексанона $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—C=O}$ путем его

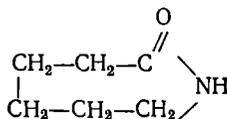
обработки водным раствором гидроксидаминосульфата $2(\text{NH}_2\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; избыток последнего разлагают аммиаком:



Образующийся жидкий циклогексаноксим отделяют от водного раствора и подвергают обработке концентрированной серной кислотой—олеумом — для изомеризации в капролактаме.



циклогексаноксим



капролактаме

После завершения изомеризации серную кислоту нейтрализуют аммиаком, и смесь лактамного масла и сульфатного шелока разделяют. В результате на стадиях оксимирования и нейтрализации получают раствор, содержащий 34—43 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1,3—1,5 % NH_4NO_3 и 0,5—2 % органических веществ. Этот раствор является отходом производства; выпариванием и кристаллизацией из него получают твердый сульфат аммония. Крупнокристаллический и достаточно чистый продукт (не окрашенный органическими примесями) образуется при использовании выпарных аппаратов с кристаллорастителями, где медленная кристаллизация обеспечивается малым пересыщением. При концентрации раствора 34 % на 1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ затрачивают 1,15 т пара, 87 МДж электроэнергии, 55,5 м³ воды.

НИТРАТ АММОНИЯ (АММИАЧНАЯ ИЛИ АММОНИЙНАЯ СЕЛИТРА)

свойства

Нитрат аммония NH_4NO_3 , называемый также аммиачной селитрой (правильнее было бы называть аммонийной селитрой), при атмосферном давлении в интервале от -50°C до температуры плавления $169,6^\circ\text{C}$ существует в пяти кристаллических формах I—V, различающихся структурой и плотностью кристаллов. На политермической диаграмме системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 100) показаны температурные интервалы стабильности I—IV кристаллических форм. Модификация V стабильна от -17 до -50°C . Температурные границы и скорость взаимопревращений модификаций зависят от влажности селитры и от наличия в ней других примесей.

Нитрат аммония очень хорошо растворим в воде. Например, при 100°C в 1 г растворяется больше 9 г NH_4NO_3 . Выпаркой раствора

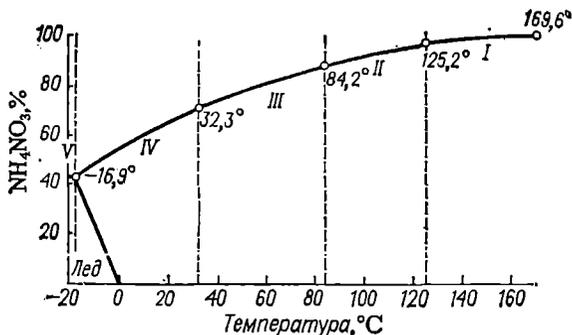


Рис. 100. Растворимость NH_4NO_3 в воде.

Формы кристаллов: I — кубическая; II — тригональная; III — ромбическая, моноклинная; IV — ромбическая, бипирамидальная; V — тетрагональная.

NH_4NO_3 при температуре выше температур его кристаллизации воду можно удалить практически полностью, и раствор превратится в расплавленную соль. Чистый нитрат аммония плавится при $169,6^\circ\text{C}$.

Нитрат аммония весьма гигроскопичен. Номограмма рис. 101 показывает, что, например, при 30°C давление пара над его насыщенным (70,2 %) раствором составляет $\sim 2,46$ кПа (18,5 мм рт. ст.), а гигроскопическая точка равна ~ 60 %; при относительной влажности воздуха большей 60 % нитрат аммония будет увлажняться. Гигроскопичность нитрата аммония и скорость поглощения им влаги из воздуха, как правило, увеличиваются при добавке растворимых неорганических солей. Так, добавка 1,2 % нитрата магния понижает гигроскопическую точку аммиачной селитры от 62,7 до 57,3 %, скорость поглощения влаги при этом увеличивается.

Из-за большой растворимости в воде, значительного температурного коэффициента растворимости, гигроскопичности и полиморфных превращений нитрат аммония сильно слеживается, что затрудняет его применение. Используют разные средства борьбы со слеживаемостью:

1. Выпуск продукта в гранулированном виде с минимальным (не более 0,2 %) содержанием влаги и охлаждение гранул перед упаковкой, чтобы образовалась стабильная форма IV

2. Применение кондиционирующих добавок, вводимых в раствор нитрата аммония до его кристаллизации, — нитрата магния, получаемого растворением магнезита в азотной кислоте; нитратов кальция и магния, получаемых разложением доломита; сульфата аммония или эквивалентного количества серной кислоты; смесей фосфорной и серной кислот (или их аммонийных солей); смесей ортоборной кислоты, диаммонийфосфата и сульфата аммония. Используют также получаемые разложением в азотной кислоте раствор фосфоритной муки (РФМ) или апатита (РАП) и добавки твердых нерастворимых веществ — глины, талька, диатомита, вермикулита, кизельгура и другие, ускоряющие кристаллизацию плава при гранулировании.

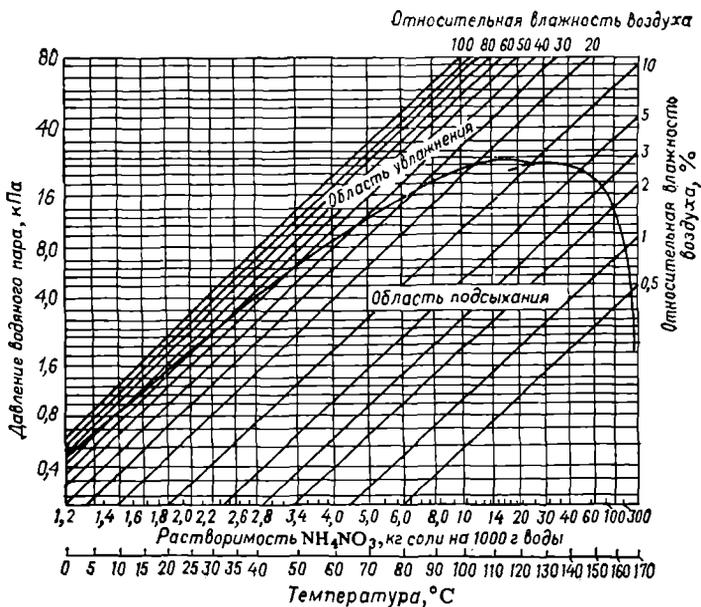


Рис. 101. Равновесное давление водяного пара над насыщенными растворами нитрата аммония.

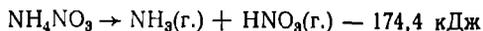
Механизм действия перечисленных добавок может быть различным. Например, применяемая в СССР добавка нитрата магния способствует связыванию свободной воды плава вследствие образования кристаллогидрата $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, замедляет переход модификации II в III и обеспечивает метастабильный переход $II \rightarrow IV$, что увеличивает прочность гранул. Введение в плав нерастворимых веществ приводит к образованию гранул с мелкокристаллической структурой, повышенными плотностью и прочностью.

3. Обработка гранул поверхностно-активными веществами, способными образовывать гидрофобные пленки. Для этой цели в СССР применяют 40 % раствор диспергатора НФ, получаемого конденсацией сульфокислот нафталина с водным раствором формальдегида.

4. Опудривание гранул тонкоизмельченными малогигроскопичными веществами — диатомитом, талькомагнезитом, вермикулитом, мелом, каолином и т. д.

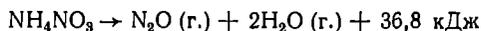
Эффективным средством для предотвращения увлажнения и уменьшения слеживаемости нитрата аммония является упаковка соли в плотную, хорошо герметизированную тару, например в полиэтиленовые мешки или пятислойные битумированные бумажные мешки.

При нагревании выше 110 °С нитрат аммония разлагается на аммиак и азотную кислоту:

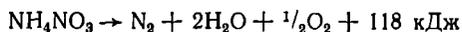


Скорость этой реакции невелика, зависит от температуры, и, например, при 165 °С потеря массы за сутки не превышает 6 %.

При 200—270 °С идет интенсивное разложение по реакции



При быстром нагревании до 400—500 °С происходит разложение со взрывом по реакции:



Практически взрывоопасной является температура 300 °С.

Чистый нитрат аммония не чувствителен к ударам или трению, но при определенных условиях обладает взрывчатыми свойствами. Вследствие этого его используют и как сырье для производства аммиачно-селитренных взрывчатых веществ — аммонитов (смесей NH_4NO_3 с древесной мукой и другими органическими материалами с добавкой нитропродуктов), аммоналов (смесей, содержащих алюминиевый порошок) и др. Они взрываются только от детонатора. Взрывы чистой аммиачной селитры могут быть вызваны, помимо воздействия детонаторов, термическим разложением соли в замкнутом пространстве. При этом газообразные продукты разложения (NO_2), по-видимому, служат катализаторами дальнейшего разложения, приводящего к взрыву. Взрывоопасность NH_4NO_3 возрастает в присутствии минеральных кислот и легко окисляющихся материалов и уменьшается при увеличении влажности соли. При содержании больше 3 % воды аммиачная селитра не взрывается даже при взрыве детонатора. Для предотвращения самопроизвольного разложения 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.

Аммиачная селитра, содержащая около 35 % N — одно из наиболее эффективных азотных удобрений. Впервые в чистом виде в качестве удобрения ее стали применять в СССР. Это безбалластное удобрение, и стоимость перевозки содержащегося в нем азота ниже, чем при перевозке других азотных удобрений (за исключением карбамида и жидкого аммиака).

Согласно ГОСТу выпускают гранулированную аммиачную селитру двух марок — А и Б. Селитра марки А, предназначенная для применения в сельском хозяйстве и в промышленности, должна содержать не менее 98 % NH_4NO_3 , не более 0,3 % воды и 0,2 % нерастворимых в 10 %-ной азотной кислоте веществ и кондиционирующие добавки (нитраты кальция и магния в пересчете на CaO 0,2—0,5 %, или фосфаты в пересчете на P_2O_5 0,5—1,2 %, или сульфат аммония с диспергатором НФ 0,3—0,7 %, или смесь сульфата аммония и фосфатов — ее концентрация не нормируется). Доля гранул размером 1—3 мм должна составлять не менее 92 %, размером менее 1 мм — на более 5 %, прочность гранул — не менее 400 г на гранулу.

Продукт марки Б, применяемый в сельском хозяйстве (высшей категории качества и обычный), должен содержать не менее 34 % азота и не более 0,2 и 0,3 % воды, 4 и 5 % гранул размером менее 1 мм (гранулы размером 5 мм и более должны

отсутствовать), прочность гранул — 500 и 300 г на гранулу диаметром 2 мм соответственно. Концентрация кондиционирующих добавок в продукте марки Б не регламентирована. Для селитры обеих марок установлены одинаковые показатели по рН 10 %-ного водного раствора (не менее 4) и рассыпчатости (не менее 100 %). Последнюю определяют следующим образом. Любые пять мешков с селитрой сбрасывают на пол плашмя с высоты 1 м и производят рассев содержимого каждого мешка в два приема на стандартном сите с отверстиями 5 мм в течение 2 мин. За это время селитра должна полностью пройти сквозь сито; допускается остаток на сите отдельных комков, легко измельчаемых рукой.

В сравнительно небольших количествах для технических целей производят селитру чешуйчатую кристаллическую, водоустойчивую (кристаллическую и гранулированную) и пористую гранулированную.

Аммиачная селитра является пожароопасным продуктом I категории, ее следует предохранять от нагревания; запрещается хранить ее и транспортировать совместно с другими веществами и материалами.

ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА АММОНИЯ

Получение нитрата аммония основано на нейтрализации аммиаком азотной кислоты:



Обычно применяют азотную кислоту концентрации 47—60 %; в результате ее нейтрализации аммиаком образуется раствор нитрата аммония, который для получения твердого продукта необходимо выпаривать. В процессе выпарки используется теплота нейтрализации. Количество теплоты, выделяющейся при реакции, зависит от концентрации исходной азотной кислоты: чем слабее кислота, тем меньше выделяется теплоты (рис. 102). Как видно из рис. 103, при соответствующей организации производственного процесса за счет теплоты реакции можно выпарить основную массу воды, вводимой с азотной кислотой, и получить высококонцентрированный раствор и даже плава нитрата аммония.

Отвод теплоты нейтрализации из реакционной зоны необходим не только с целью ее использования для выпарки раствора, но и потому, что чрезмерное повышение температуры раствора нежелательно — это привело бы к разложению азотной кислоты и нитрата аммония, т. е. к потере азота. Последнее осложняет утилизацию теплоты реакции в самом нейтрализаторе. Поиск путей решения этой задачи способствовал разработке разных способов производства нитрата аммония, различающихся технологическим режимом и аппаратурным оформлением. В наиболее старых способах теплота реакции вообще не использовалась, а отводилась в водяном холодильнике, через который раствор нитрата аммония проходил, циркулируя между нейтрализатором и абсорбером аммиака.

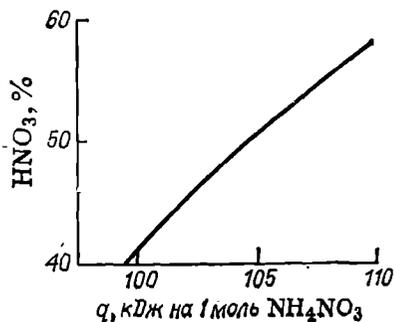


Рис. 102. Теплота нейтрализации q азотной кислоты газобразным аммиаком (при атмосферном давлении и 18 °С).

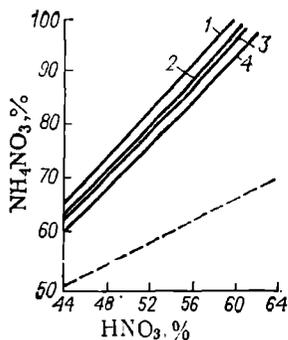


Рис. 103. Зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 , получаемых при использовании теплоты реакции, от концентрации азотной кислоты (потери теплоты учтены в размере 3%).

Температуры азотной кислоты и аммиака, °С: 1 — 70; 2 — 50; 3 — 50 (HNO_3) и 20 (NH_3); 4 — 20. Пунктирная прямая — та же зависимость, но без использования теплоты реакции.

В других способах раствор из нейтрализатора подавали в вакуум-испарители, где он вскипал, оказываясь перегретым. Этот же принцип положен в основу способов, в которых нейтрализация производится при 180—200 °С 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 от 75—80 до 95—99 % NH_4NO_3 в вакуум-аппаратах. Все эти способы исключают кипение раствора в зоне реакции. В пространственном у нас способе производства нитрата аммония отвод теплоты реакции осуществляют в самом нейтрализаторе, где одновременно с нейтрализацией происходит кипение и упаривание раствора. Реакционный аппарат назван ИТН (использователь теплоты нейтрализации). Работает он под атмосферным давлением.

На рис. 104 показан схематический разрез аппарата ИТН (одна из конструкций, применяемая на многих предприятиях). Он представляет собой два концентрически расположенных вертикальных цилиндра из стали 08Х18Н10Т. Во внутреннем цилиндре происходит реакция нейтрализации азотной кислоты аммиаком при 115—120 °С. Образовавшийся раствор нитрата аммония переливается в испарительную часть аппарата — в кольцевое пространство между цилиндрами. Здесь раствор упаривается за счет теплоты нейтрализации и вытекает через гидравлический затвор и сепаратор. Сокковый пар удаляется через верхний штуцер под давлением, лишь немного превышающим атмосферное (на 15—20 кПа). Его очищают путем частичной конденсации и используют в качестве гресющего агента для дальнейшей выпарки раствора. Производительность одного аппарата ИТН в пересчете на 100 %-ный NH_4NO_3 при наружных диаметрах 2,6 и 3,2 м равна соответственно 600 и 750 т/сут.

Для уменьшения потерь связанного азота (в виде NH_3 , HNO_3 , NH_4NO_3 , NO_2) с соковым паром процесс нейтрализации предпочитают вести 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. Слабокислую среду поддерживают на заданном уровне (HNO_3 — до 2—3 г/л) с помощью автоматического регулятора кислотности. Во избежание коррозии выпарных аппаратов и для обеспечения безопасной упарки до высоких концентраций вытекающий из аппаратов ИТН раствор нейтрализуют аммиаком в донейтрализаторах — резервуарах с мешалками. Нейтрализованный раствор нитрата аммония, содержащий избыточного аммиака меньше 0,1 г/л, поступает на выпарку в двух-

Рис. 104. Аппарат ИТН:

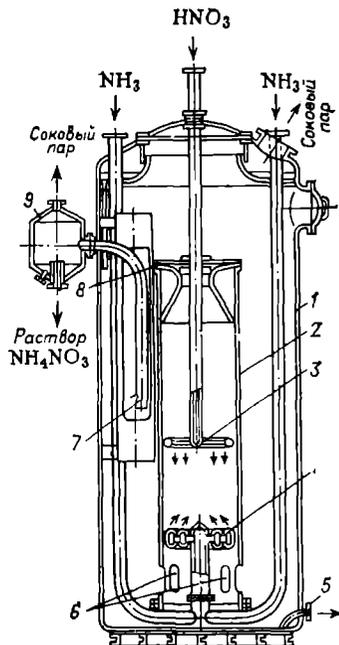
1 — корпус аппарата (наружный цилиндр); 2 — внутренний цилиндр; 3 — устройство для подачи азотной кислоты; 4 — устройство для подачи аммиака; 5 — штуцер для опорожнения аппарата при ремонте; 6 — окна для циркуляции раствора; 7 — гидравлический затвор; 8 — завихритель; 9 — сепаратор.

или трехкорпусную вакуум-выпарную батарею, использующую в качестве греющего пара соковый пар из аппаратов ИТН.

При нейтрализации 47—49 %-ной азотной кислоты из аппаратов ИТН вытекает раствор, содержащий 62—65 % NH_4NO_3 — на 1 т аммиачной селитры в них выпаривается за счет теплоты реакции около 0,4 т воды. При применении 54 %-ной кислоты в аппарате ИТН получается 72—80 % раствор нитрата аммония. Поэтому его выпаривают только свежим паром в одну ступень.

Нейтрализацию азотной кислоты аммиаком, разбавленным другими газами (например, при использовании продувочных и танковых газов из цеха синтеза аммиака), осуществляют при 90—100 °С в аппарате колонного типа скрубберных или тарельчатых, орошаемых циркулирующим раствором нитрата аммония, в который вводится 47—49 %-ная азотная кислота. Вытекающий горячий раствор (62—64 % NH_4NO_3) поступает в вакуум-испаритель, где при остаточном давлении 13—20 кПа охлаждается до температуры кипения (70—75 °С), затем часть его возвращают на орошение колонного нейтрализатора, а другую часть направляют на выпаривание.

На рис. 105 представлена технологическая схема производства аммиачной селитры с использованием аппарата ИТН и трехступенчатой выпарки. Азотная кислота из напорного бака 1 поступает в нейтрализатор — аппарат ИТН 5 через подогреватель 2, в котором нагревается до 50 °С конденсатом сокового пара из выпарки I ступени 9. Газообразный аммиак проходит отделитель-испаритель жидкого аммиака 3, подогревается до 50—70 °С в подогревателе 4 вторичным паром (120 кПа) из расширителя конденсата 31 или поступает из цеха синтеза аммиака под давлением 200—300 кПа и подается в нейтрализатор 5. Из него раствор селитры вытекает в сборник 6, где он донейтрализовывается газообразным аммиаком и через напорный бак 8 направляется на выпарку I ступени 9. Здесь раствор выпаривается под вакуумом около 80 кПа до концентрации 80—82 % NH_4NO_3 ; греющим паром служит соковый пар из сепаратора 7 аппарата ИТН и пар (120 кПа) из расширителя конденсата 31, получаемый при снижении давления конденсата II ступени выпарки.



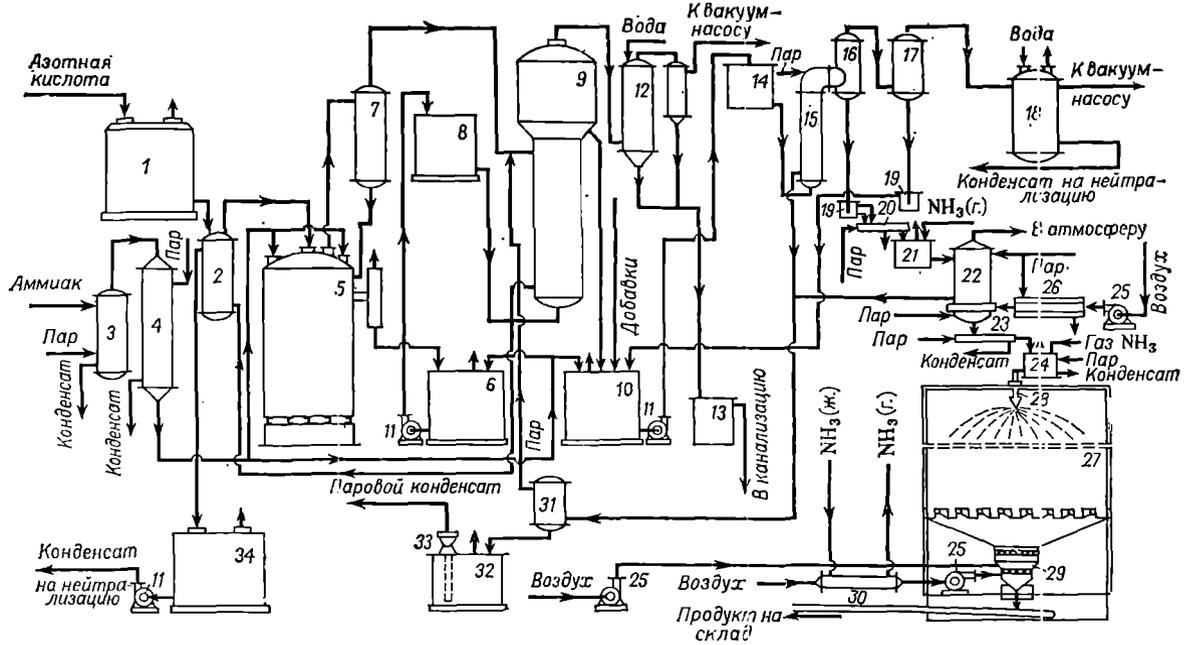


Рис. 105. Схема производства аммиачной селитры из 47—49%-ной азотной кислоты.

1 — напорный бак азотной кислоты; 2 — подогреватель азотной кислоты; 3 — отделитель-испаритель жидкого аммиака; 4 — подогреватель аммиака; 5 — аппарат ИТН; 6 и 10 — сборники для раствора NH_4NO_3 ; 7 — сепаратор; 8 и 14 — напорные баки для раствора NH_4NO_3 ; 9 — выпарной аппарат I ступени; 11 — центробежный насос; 12 — барометрический конденсатор смешения; 13 — барометрический ящик; 15 — выпарной аппарат II ступени; 16 и 17 — сепараторы к выпарке II ступени; 18 — поверхностный конденсатор; 19 — гидравлический затвор; 20 и 23 — желобы; 21 и 24 — напорные баки для плава; 22 — выпарной аппарат III ступени; 25 — вентилятор для воздуха; 26 — подогреватель воздуха; 27 — грануляционная башня; 28 — гранулятор; 29 — охлаждающий аппарат с двумя кипящими слоями; 30 — холодильник воздуха; 31 — расширитель конденсата; 32 — сборник парового конденсата; 33 — погружной насос; 34 — сборник конденсата сокового пара.

Раствор из выпарного аппарата I ступени поступает в сборник 10, где в него вводят добавки (см. выше), и затем насосом подается в напорный бак 14 выпарки II ступени 15. Здесь раствор выпаривается под вакуумом 65—70 кПа до 98—98,5 % NH_4NO_3 . Теплоносителем является свежий пар (0,9—1,3 МПа). Обычно для упаривания растворов в I и II ступенях используют вертикальные выпарные аппараты пленочного типа.

Выходящая из аппарата 15 парожидкостная эмульсия разделяется в сепараторах 16 и 17, откуда соковый пар направляется в конденсатор 18. Двойная сепарация уменьшает потери селитры. Раствор, выходящий из второго сепаратора 17, имеет меньшую концентрацию, чем после первого сепаратора 16, и поэтому вместе с раствором после I ступени выпарки возвращается на выпаривание в аппарат II ступени 15. Плав из выпарки II ступени через гидравлический затвор 19, желоб 20 и напорный бак 21 поступает в выпарной аппарат III ступени 22. В напорный бак 21 подается газообразный аммиак для нейтрализации избыточной кислотности плава, образовавшейся вследствие частичного гидролиза нитрата аммония в процессе выпаривания. В III ступени выпарки концентрация плава повышается до 99,5—99,8 % NH_4NO_3 , затем он через желоб 23 и напорный бак 24 подается на грануляцию.

Третья ступень выпарки осуществляется в аппарате со стекающей пленкой с одновременной продувкой горячим воздухом ($\sim 180^\circ\text{C}$). Плав подается на верхнюю трубную решетку выпарного аппарата и равномерно стекает по внутренней поверхности теплообменных трубок, обогреваемых снаружи паром (1,3—1,4 МПа). Горячий воздух поступает в низ аппарата и движется вверх по трубкам. За счет разности давлений паров воды над плавом и в сухом воздухе обеспечивается удаление воды из плава. Увлажненный воздух из выпарного аппарата выбрасывается в атмосферу. Современные выпарные аппараты имеют в нижней части от 2 до 5 барботажных тарелок для доупарки плава горячим воздухом до остаточной влажности не более 0,2 %.

Грануляцию плава осуществляют в потоке воздуха в грануляционной башне 27. Башни имеют цилиндрическую или прямоугольную форму и конусное разгрузочное днище. Высота их различна: от 15 до 100 м. Изготавливают башни из железобетона, алюминия, стали. В СССР эксплуатируются круглые железобетонные, футерованные кислотоупорным кирпичом, грануляционные башни диаметром 12 и 16 м, высотой 30—35 м и прямоугольные из кислотостойкой стали, сечением 11×8 и высотой 50 м. Плав селитры с температурой 175—180 °C разбрызгивается с помощью статических или вибрационных грануляторов 28. Воздух входит в башню через расположенные внизу отверстия. Для создания тяги воздуха в специальных вытяжных трубах помещены вентиляторы. В нижней части конуса башни (или рядом с ней) расположен аппарат 29 для охлаждения гранул в кипящем слое. Гранулы охлаждаются атмосферным воздухом (I кипящий слой) и (в случае необходимости) воздухом, предварительно охлажденным в аммиачном холодильнике 30 (II ки-

пящий слой). Охлажденные гранулы (40—50 °С) поступают на упаковку в склад. В процессах гранулирования и последующего охлаждения в потоках воздуха гранулы слегка подсушиваются — их влажность на 0,1—0,15 % меньше влажности поступающего в башню плава.

Аппараты с кипящим слоем материала применяют не только для охлаждения гранул, но и для гранулирования плава аммиачной селитры. Можно разбрызгивать в аппарате с кипящим слоем гранул горячий раствор с концентрацией 50—95 % NH_4NO_3 и выпаривать из него воду одновременно с гранулированием в потоке горячего воздуха, подаваемого в кипящий слой.

Температура плава, подаваемого на грануляцию, на 5—7 К превышает температуру его кристаллизации. Чем больше в плаве остаточной воды, тем ниже температура полного затвердевания гранул, которое происходит после кристаллизации ~90 % вещества. Плав селитры с влажностью 0,2 % начинает кристаллизоваться при ~167 °С, а полностью затвердевает при ~140 °С.

Прочность гранул аммиачной селитры существенно зависит от режима получения плава и его гранулирования. После отверждения гранул при их падении в башне происходит модификационный переход $I \rightarrow II$ (см. рис. 100). В процессе дальнейшего охлаждения гранул, при последовательных превращениях модификаций $II \rightarrow III \rightarrow IV$, изменяются удельные объемы (удельный объем у модификации III больше, чем у II и IV), что предопределяет образование малопрочных гранул. Возможно осуществлять метастабильное превращение $II \rightarrow IV$, при котором удельные объемы изменяются незначительно, так как параметры кристаллических решеток модификаций II и IV близки друг к другу. В этом случае гранулы получаются прочными. Переход $II \rightarrow IV$ обеспечивается режимом работы, при котором в плаве, поступающем на грануляцию, содержатся добавки, а его влажность не превышает некоторого предела. Наиболее эффективной является добавка нитрата магния (0,3—0,6 %), при этом содержание влаги в плаве не должно быть больше 0,25 %. Эти условия обеспечивают переход $II \rightarrow IV$ при 45—47 °С, т. е. в процессе охлаждения гранул в кипящем слое в низу башни или по выходе из нее.

В связи с ростом производства аммиачной селитры в СССР мощность строящихся вновь заводов непрерывно растет. Так, современные крупнотоннажные агрегаты АС-67 и АС-72* имеют мощность 1360 т/сут. Удельные капитальные вложения при строительстве таких крупных установок значительно меньше, производительность труда на них выше, себестоимость продукта ниже, а качество его лучше.

В агрегате АС-67 газообразным аммиаком, подогретым до 120—130 °С, нейтрализуют 58—60 %-ную азотную кислоту (70—80 °С), в которую в качестве кондиционирующей добавки вводят серную кислоту. Она превращается в сульфат аммония; содержание послед-

* Агрегаты аммиачной селитры, разработанные в 1967 и 1972 г.

Рис. 106. Аппарат ИТН-72:

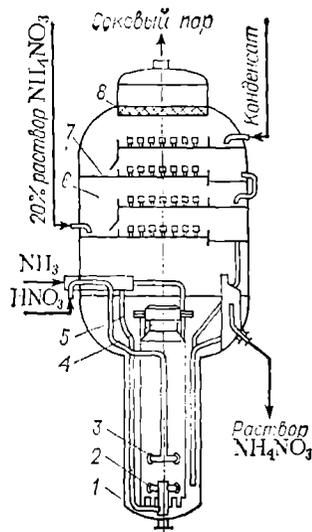
1 — реакционный стакан; 2 — барботер аммиака; 3 — барботер азотной кислоты; 4 — диффузор; 5 — завихритель; 6 — промыватель; 7 — колпачковая тарелка; 8 — сетчатый отбойник брызг.

него в готовом продукте должно быть 0,3—0,7 %. Два аппарата ИТН производительностью по 30 т продукта в час работают при 155—165 °С под давлением, немного превышающим атмосферное. Получается раствор, содержащий 92—93 % NH_4NO_3 .

Современный аппарат ИТН (рис. 106) изготовлен из сталей 03X18H11 и 12X18H10T. Он имеет наружный диаметр 1,6 м, а верхней сепарационной части — 3,8 м. Общая высота аппарата ~10 м. При диаметре внутреннего реакционного цилиндра 1,2 м и высоте 4,3 м реагенты проходят через реакционную зону за 0,5—1 с. Барботеры для аммиака и азотной кислоты изготовлены из титана. Скорость аммиака в отверстиях барботера 30—50 м/с (при 6650 отверстиях диаметром 3 мм). Скорость истечения азотной кислоты из 2150 отверстий диаметром 1,5 мм — 2—3 м/с. Промыватель сокового пара в верхней части аппарата имеет ситчатые (АС-67) или колпачковые (АС-72) тарелки. На нижних тарелках происходит отмывка пара от аммиака 25 % раствором NH_4NO_3 с добавкой азотной кислоты, а на верхних — отмывка NH_4NO_3 и HNO_3 конденсатом. В результате разбавления промывными растворами концентрация раствора нитрата аммония, уходящего из аппарата ИТН, снижается до 89—91 %.

После донейтрализации этот раствор концентрируют до 99,7—99,8 % NH_4NO_3 в одноступенчатом вертикальном выпарном аппарате со стекающей пленкой, работающем под атмосферным давлением с продувкой горячим воздухом. Плав гранулируется в железобетонной башне диаметром 12 м, в нижней части которой гранулы охлаждаются воздухом в кипящем слое. Разбрызгивание плава в башне производится акустическими леечными грануляторами, что обеспечивает получение 70—80 % гранул с размерами 2—3 мм. В полете гранулы охлаждаются до 120—130 °С, а в кипящем слое — до 40—45 °С. После выгрузки гранулы опрыскиваются из форсунок раствором диспергатора НФ. Уходящий из башни воздух (500—550 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$) омывается от пыли селитры и от аммиака в тарельчатом скруббере циркулирующим раствором NH_4NO_3 . Для преодоления гидравлического сопротивления скруббера (~1 кПа) грануляционная башня работает под напором, создаваемым подающими воздух вентиляторами.

В агрегате АС-67 все остальные аппараты размещены на крыше грануляционной башни. Это исключает необходимость применения



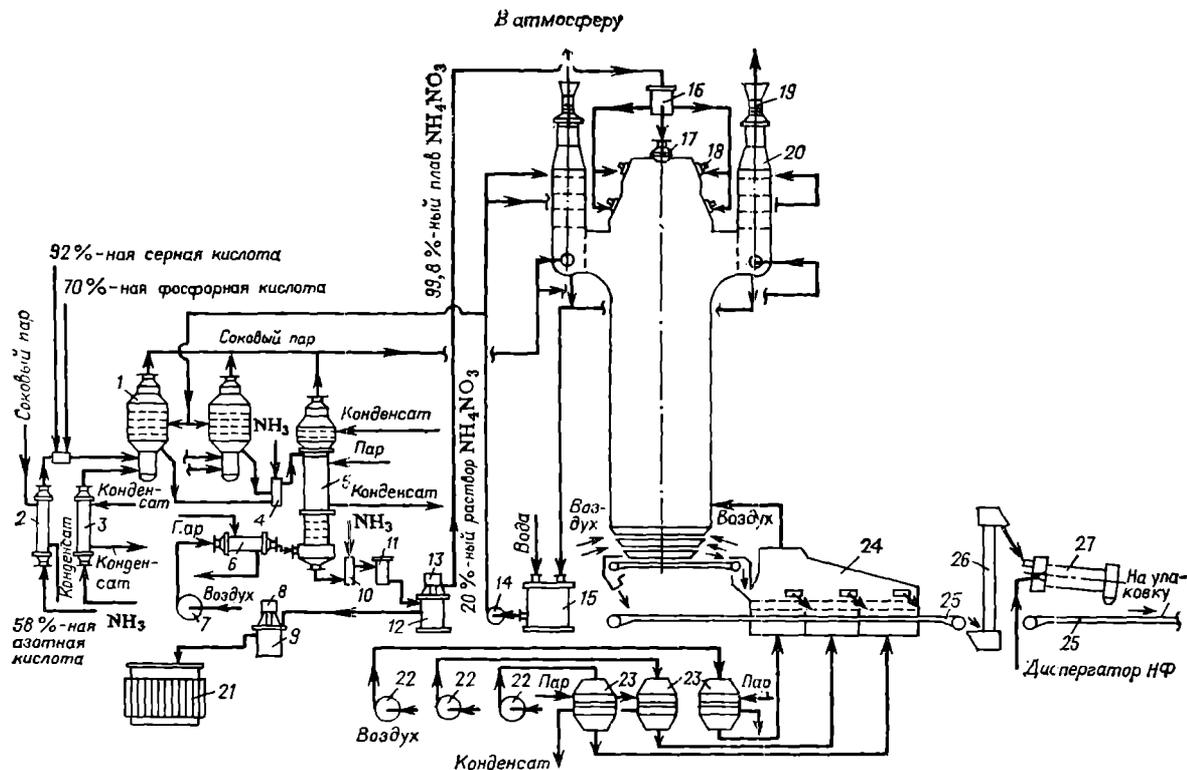


Рис. 107. Схема производства аммиачной селитры в агрегате АС-72 из 58—60 % -ной азотной кислоты:

1 — аппарат ИТН; 2 — подогреватель азотной кислоты; 3 — подогреватель аммиака; 4 — донейтрализатор; 5 — вьпарной аппарат; 6 — подогреватель воздуха; 7 — воздуходувка; 8 — насос; 9 — дренажный сборник плава; 10 — гидрозатор-донейтрализатор; 11 — фильтр плава; 12 — бак для плава; 13, 14 — насосы; 15 — сборник; 16 — насосный бак; 17 — акустический гранулятор; 18 — монодисперсный гранулятор; 19, 22 — вентиляторы; 20 — промывной скруббер; 21 — буферная емкость; 23 — подогреватели воздуха; 24 — аппарат для охлаждения гранул; 25 — конвейер; 26 — элеватор; 27 — барабан для опрыскивания гранул.

насосов для перекачки растворов и плава нитрата аммония. Общая высота агрегата достигает 85 м.

На рис. 107 показана схема производства аммиачной селитры в агрегате АС-72. Основное оборудование и технологические режимы здесь такие же, как в агрегате АС-67. Для кондиционирования вместе с серной кислотой добавляют также фосфорную. Главное отличие заключается в том, что все технологическое оборудование размещено не на грануляционной башне, а внизу, рядом с ней. Вынесены наружу и аппараты для охлаждения гранул воздухом. Поэтому грануляционная башня изготавливается облегченной из листовой кислотоупорной стали, она имеет прямоугольное сечение 8×11 м. Высота падения гранул 50—55 м. Монодисперсные грануляторы обеспечивают узкий диапазон размеров гранул — от 2,2 до 2,6 мм. Плав из выпарного аппарата после донейтрализации и фильтрации перекачивается на верх башни погружным насосом по трубопроводу со специальной антидетонационной вставкой, что обеспечивает необходимую безопасность. Воздух из грануляционной башни отсасывается шестью вентиляторами через шесть секций промывного скруббера, расположенного над башней. Общая высота агрегата ~ 70 м.

По сравнению с агрегатом АС-67 агрегат АС-72 требует меньших капитальных затрат и сооружается в более короткие сроки; продукция получается лучшего качества при меньшем расходе электроэнергии.

Осуществление производства с минимальными потерями аммиака и азотной кислоты возможно лишь при автоматическом регулировании материальных и тепловых потоков. В этом случае для производства 1 т гранулированной аммиачной селитры (34,4 % N) расходуется 0,214 т аммиака, 0,785 т азотной кислоты (100 % HNO_3) и при работе на 47—49 %-ной кислоте — 0,375 т пара (с давлением 1,6 МПа) и 30,5 кВт·ч электроэнергии, а при работе на 58—60 %-ной кислоте — 0,215—0,275 т пара и 25—35 кВт·ч электроэнергии.

Аммиачную селитру, предназначенную для технических целей, выпускают не только в гранулированном виде, но и в форме чешуек. Их получают при кристаллизации плава (97,5—98,5 % NH_4NO_3) на поверхности охлаждаемого изнутри водой барабана (рис. 108). Кристаллизатор (охлаждающий валец) представляет собой полый барабан, вращающийся с частотой 0,05—0,1 с^{-1} (3—6 об/мин). Внутри находится неподвижный барабан меньшего диаметра. Охлаждающая вода поступает в кольцевое пространство между барабанами и выходит через камеры, расположенные во внутреннем барабане, и через полый вал. Плав селитры поступает в обогреваемое паровыми змеевиками корыто, в которое частично (на ~ 100 мм) погружен наружный барабан. 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.

Обычно при кристаллизации нитрата аммония на охлаждающих барабанах плав подсушивается на 0,5—0,7 %, и снимаемый чешуйчатый продукт имеет влажность около 2 %. Его досушивают в прямо-

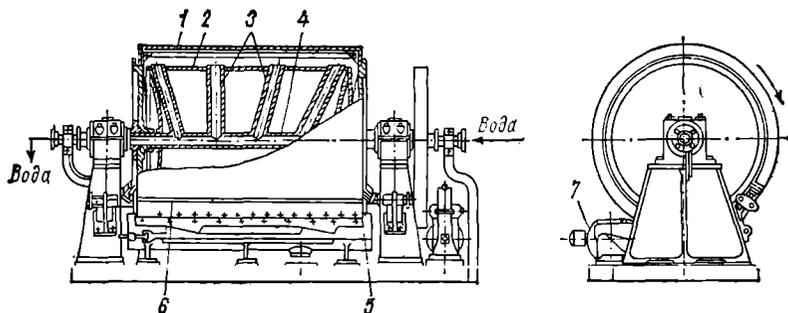


Рис. 108. Барабанный кристаллизатор для получения аммиачной селитры в чешуйчатом виде:

1 — вращающийся барабан; 2 — неподвижный барабан; 3 — камера для выхода воды; 4 — полый вал; 5 — корыто; 6 — нож; 7 — электродвигатель.

точной барабанной сушилке воздухом, нагретым в калорифере до 110—120 °С. При этом продукт не нагревается выше 75 °С. Содержание влаги в нем снижается приблизительно в 2 раза.

Кристаллическую селитру получают также в чашечных или шнековых кристаллизаторах. Для производства водостойчивого продукта плав, содержащий не менее 95,5 % NH_4NO_3 , обрабатывают раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (600—800 г на 1 т) и кристаллизуют частично (до образования кашицеобразной массы) на вальцах. Окончательная кристаллизация и подсушка продукта осуществляются в шнековом кристаллизаторе, куда добавляют расплавленную смесь синтетических жирных кислот с парафином. Далее кристаллическая масса охлаждается 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 ОДНОСТАДИЙНЫМ (БЕЗУПАРОЧНЫМ) СПОСОБОМ

Получение нитрата аммония этим способом требует применения азотной кислоты повышенной концентрации. Испарение воды из раствора NH_4NO_3 и получение сухого продукта осуществляются за счет теплоты реакции без использования выпарных аппаратов.

В реактор поступают 59 %-ная азотная кислота и аммиак, предварительно подогретые в теплообменниках. Температура внутри реактора достигает 230 °С, давление 0,34 МПа. Отделенный от парогазовой смеси в сепараторе плав продвигается воздухом, причем содержание влаги в нем уменьшается от 2 до 0,2 %, а температура понижается до 195—205 °С. Затем плав поступает на кристаллизацию, осуществляемую на ленточном конвейере. Плав застывает на поверхности ленты из нержавеющей стали, движущейся со скоростью 0,4 м/с и охлаждаемой снизу водой. Куски плава направляются с ленточного конвейера на измельчение, смешиваются с припудривающим порошком и укупориваются в тару.

Этот способ производства NH_4NO_3 , пока не получивший распространения, становится перспективным в связи с расширением выработки азотной кислоты повышенной концентрации. Его преимущества заключаются в уменьшении энергетических затрат и расходов на строительство цехов вследствие отсутствия выпарных установок и большей удельной производительности нейтрализаторов, чем аппаратов ИТН.

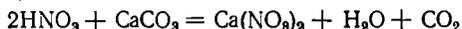
В СССР разработан вариант безупрочного способа получения нитрата аммония, в котором нейтрализацию 60—65 %-ной азотной кислоты осуществляют в колонне с насадкой из нержавеющей стали под давлением 0,5 МПа при $\sim 240^\circ\text{C}$. Предотвращение термического разложения селитры при этой температуре обеспечивается малым временем пребывания парожидкостной эмульсии в зоне реакции ($\sim 0,4$ с), концентрацией NH_4NO_3 в плаве не выше 93 % и введенном в исходную азотную кислоту стабилизатора — карбамида (0,15—0,2 % от массы селитры). Дальнейшее концентрирование плава происходит за счет самоиспарения воды при снижении давления в сепараторах до абсолютного значения ~ 13 КПа — конечная концентрация плава под таким вакуумом достигает 99,8 %, а его температура уменьшается до $\sim 170^\circ\text{C}$. Затем плав гранулируют.

В перспективе возрастет количество нитрата аммония, получаемого конверсией нитрата кальция, который образуется при азотнокислотной переработке фосфатов (см. гл. 7).

УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Аммиачная селитра является физиологически кислым удобрением. При длительном ее внесении почва подкисляется, что ведет к снижению урожайности. Поэтому применение аммиачной селитры для удобрения кислых почв, которые весьма распространены, требует их известкования. Наиболее удобно применять сплав нитрата аммония с известняком, называемый *известково-аммиачной селитрой*. За границей ее используют довольно широко, особенно в странах Западной Европы. Этот продукт выпускают в виде гранул с различными массовыми соотношениями NH_4NO_3 : CaCO_3 — от 80 : 20 до 53 : 47. Наилучшие физические свойства имеет известково-аммиачная селитра, содержащая 60 % NH_4NO_3 и 40 % CaCO_3 ; при этом соотношении компонентов продукт содержит 20,5 % N.

При смешении известняка с плавом нитрата аммония теряется в виде аммиака 0,3—0,8 % содержащегося в нем азота. 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—1,2 %) повышает его гигроскопичность. Из-за дополнительных затрат (стоимость известняка, расходы на его размол и др.) стоимость азота в известково-аммиачной селитре на 15—20 % выше, чем в аммиачной селитре.

Значительная гигроскопичность и слеживаемость нитрата аммония затрудняют его хранение и применение, особенно в странах с теплым и влажным климатом. Сплавлением с другими солями, с которыми нитрат аммония в той или иной мере вступают 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 за границей в небольших количествах. В несколько больших масштабах производят комплексное удобрение — *калийно-аммиачную селитру*, получаемую сплавлением NH_4NO_3 и KCl . Эти продукты выпускают в чешуйчатом или гранулированном виде.

КАРБАМИД (МОЧЕВИНА)

Применяемый в мировой практике метод производства карбамида основан на открытых в 1868 г. русским химиком А. И. Базаровым обратимых реакциях взаимодействия аммиака и диоксида углерода с образованием карбамата аммония и его последующего разложения:



СВОЙСТВА

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — диамид угольной кислоты, называемый также мочевиной, в чистом виде представляет собой бесцветные не имеющие запаха кристаллы, плавящиеся при $132,7^\circ\text{C}$. Технический продукт —

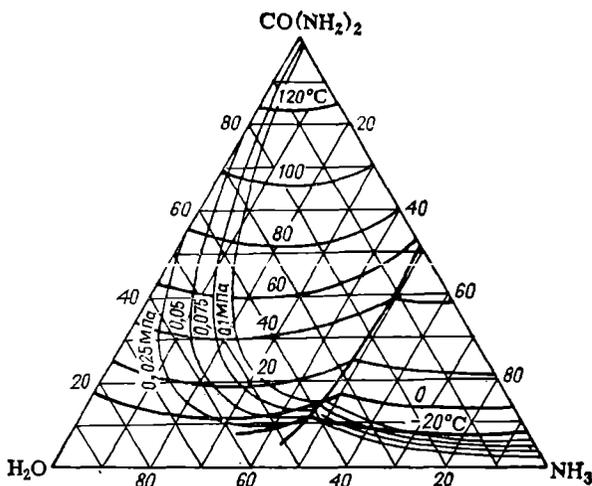
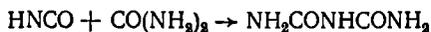


Рис. 109. Политермическая диаграмма состояния системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ с кривыми давления (МПа) пара насыщенных растворов. Состав выражен в % (мол.)

белые или желтоватые кристаллы в форме иглообразных ромбических призм. При нагревании под атмосферным давлением до температуры плавления карбамид начинает разлагаться с выделением аммиака. Предполагается, что сначала карбамид изомеризуется в изоцианат аммония, который диссоциирует на изоциановую кислоту и аммиак:



Изоциановая кислота, взаимодействуя с карбамидом, образует биурет:



В присутствии избытка аммиака образование биурета протекает со значительно меньшей скоростью путем непосредственного взаимодействия молекул карбамида:



Добавка нитрата аммония также приводит к стабилизации карбамида.

Карбамид хорошо растворяется в воде, спирте и жидком аммиаке. Насыщенный водный раствор при 20 °С содержит 51,14 %, при 60 °С — 71,1 %, при 120 °С — 95 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. С аммиаком карбамид образует соединение $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{NH}_3$, содержащее 77,9 % карбамида и плавящееся incongruently при 46 °С. С повышением температуры растворимость карбамида в жидком аммиаке значительно увеличивается; выше 30 °С она больше, чем в воде. На рис. 109 приведена диаграмма состояния системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

С кислотами карбамид, являющийся слабым основанием (при 25 °С константа диссоциации $1,5 \cdot 10^{-14}$), образует солеобразные соединения: нитрат $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, малорастворимый в воде, при нагревании разлагающийся со взрывом; фосфат $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, хорошо растворяющийся в воде, но при этом полностью диссоцииру-

ющий, и др. С солями карбамид также образует комплексные соединения. Большой интерес представляют, в частности, те из них, в которых оба компонента являются удобрениями, например $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

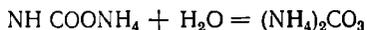
В водных растворах карбамид достаточно устойчив до 80°C . Выше этой температуры он переходит в изоцианат и далее в карбонат аммония



который в последующем превращается в гидрокарбонат аммония, распадающийся затем на аммиак и диоксид углерода:



Карбамат аммония в разбавленных растворах также неустойчив и почти полностью переходит в карбонат:



Степень разложения карбамата аммония значительно понижается в присутствии аммиака. На рис. 110 показана растворимость в системе $\text{NH}_2\text{COONH}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Ниже 60°C растворы карбамата аммония содержат примеси других углеаммонийных солей. От -13 до 5°C карбамат аммония кристаллизуется совместно с карбонатом, а от 5 до 60°C — с сесквикарбонатом аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$. Температура плавления чистого карбамата аммония $152-155^\circ\text{C}$; в присутствии других углеаммонийных солей, карбамида, воды эта температура понижается.

Растворимость карбамата аммония в жидком аммиаке в интервале от 0 до 118°C незначительна. При $118-119^\circ\text{C}$ образуются два расслаивающихся раствора — карбамата аммония в жидком аммиаке ($\sim 3\%$ $\text{NH}_2\text{COONH}_4$) и аммиака (26% NH_3) в жидком карбамате аммония.

Карбамид является концентрированным безбалластным удобрением. В чистом карбамиде содержится $46,6\%$ N — больше, чем в других азотных удобрениях (кроме NH_3). Азот карбамида легко усваивается растениями. Как удобрение карбамид имеет преимущества перед нитратом аммония — он содержит больше азота, не взрывоопасен, медленнее вымывается из почвы, менее гигроскопичен и не так сильно слеживается. Гигроскопическая точка карбамида при 20°C равна 80% . Себестоимость азота в карбамиде близка, а при выпуске на крупных заводах меньше таковой в нитрате аммония.

В почве карбамид сначала аммонифицируется, превращаясь под действием влаги в карбонат аммония, оказывающий

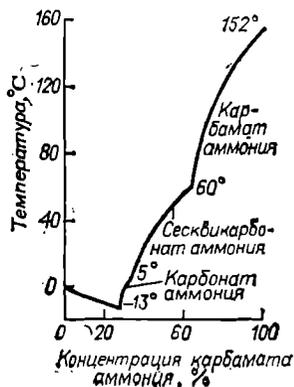


Рис. 110. Растворимость в системе карбамат аммония — вода.

нейтрализующее действие на кислую почву. Но далее ион аммония нитрифицируется, что приводит к подкислению почвы. Поэтому карбамид следует отнести к удобрениям с небольшой физиологической кислотностью.

Представляют интерес карбамидоформальдегидные (мочевиноформальдегидные) удобрения как медленно отдающие азот, а также карбамидокротониновые и другие полимерные композиции на основе карбамида. Такие удобрения позволяют создать в почве запас питательного азота.

Вредной примесью в карбамиде, применяемом в качестве удобрения, является биурет, который токсичен для растений, особенно при их некорневой подкормке раствором карбамида (возможен ожог листьев при содержании биурета свыше 0,25 %). При внесении твердого карбамида в почву содержание биурета в нем может быть несколько больше.

При применении карбамида в качестве протеиновой добавки к кормам в нем допускается повышенное (до 3 %) содержание биурета. Карбамид добавляют к кормам, содержащим много углеводов и мало белков; им можно заменить 25—30 % белка в кормовом рационе.

Для нужд сельского хозяйства выпускают карбамид марки Б в гранулированном виде. Согласно ГОСТу, продукт должен содержать не менее 46,1 % N (в сухом веществе), не более 0,9 % биурета и 0,25 % влаги (при определении методом Фишера — не более 0,6 %). Размеры гранул для карбамида, предназначенного в качестве удобрения, 1—4 мм (не менее 93 %, в том числе 2—3 мм не менее 50 %); гранул размером меньше 1 мм должно быть не более 5 %; для подкормки скота пригодны гранулы размером 0,2—1 мм.

В промышленности кристаллический или гранулированный карбамид (марка А) применяют для приготовления искусственных смол, пластических масс, клеев, лаков, фармацевтических препаратов, гербицидов и др. Он должен содержать не менее 46,2 % N и не более 0,6—0,9 % биурета, 0,01 % свободного NH_3 , 0,005—0,010 % SO_4^{2-} , 0,0005—0,001 % Fe_2O_3 , 0,2—0,3 % H_2O , 0,005—0,01 % нерастворимого в воде остатка. Гранулометрический состав продукта не регламентируется и определяется требованиями потребителя.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА КАРБАМИДА ИЗ АММИАКА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Производство карбамида заключается во взаимодействии NH_3 и CO_2 при 150—220 °С, 7—100 МПа, в дистилляции продуктов синтеза (плава) и в переработке получаемых растворов в готовый продукт. При синтезе карбамида протекают следующие основные обратимые реакции: вначале получается карбамат аммония



который затем отщепляет воду и превращается в карбамид:



Процесс протекает с образованием двух фаз: газообразной (NH_3 , CO_2 , H_2O) и жидкой, состоящей из расплавленных и растворенных компонентов (аммиака, карбамата аммония, карбамида, углеаммонийных солей) и воды. Карбамид образуется преимущественно

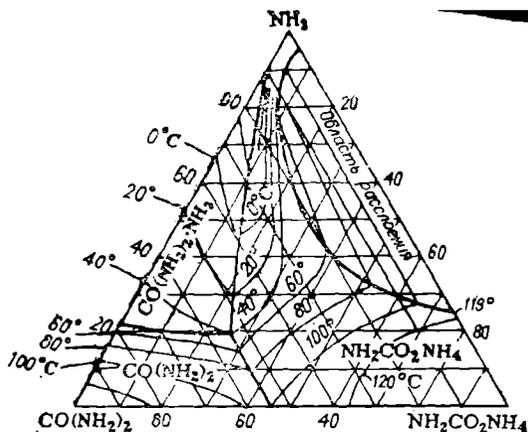


Рис. 111. Диаграмма состояния системы карбамид—карбамат аммония—аммиак. Состав выражен в % (масс.).

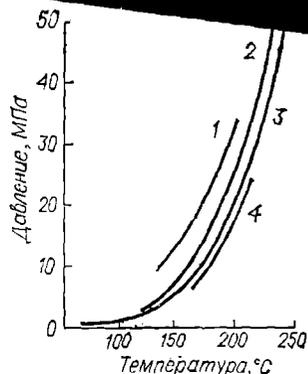


Рис. 112. Давление паров над плавом карбамида, получаемым при мольном отношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$.

Плотность загрузки, г/см^3 : 1 — $0,9+1,1$; 2 — $0,676$; 3 — $0,5$; 4 — $0,3$.

в жидкой фазе, т. е. из расплавленного карбамата аммония. Твердый карбамат аммония при нагревании отщепляет воду очень медленно. На рис. 111 приведена диаграмма состояния системы карбамид — карбамат аммония — аммиак. На ней ограничены три поля кристаллизации — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ и $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ — и область расслоения, в которой система состоит из двух трехкомпонентных несмешивающихся жидкостей; точки составов этих жидкостей находятся на пересечениях соответствующей изотермы с кривой, ограничивающей область расслоения.

Карбамат аммония при $150\text{--}220^\circ\text{C}$ разлагается на аммиак и диоксид углерода. Для подавления этого процесса синтез карбамида ведут под высоким давлением.

На рис. 112 показано изменение давления паров над плавом в зависимости от температуры синтеза карбамида при разном количестве исходных веществ на единицу объема реактора (плотности загрузки). Это давление зависит не только от температуры, но и от состава системы, в частности от мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ в исходной смеси. Оно резко увеличивается при возрастании содержания CO_2 в исходной смеси сверх стехиометрического соотношения вследствие того, что непрореагировавший диоксид углерода находится преимущественно в газовой фазе. Избыток же NH_3 , хорошо растворимого в жидкой фазе, не приводит к такому сильному возрастанию давления. При избытке аммиака давление понижается при добавлении к системе воды.

Скорость образования карбамата аммония увеличивается приблизительно пропорционально квадрату давления. При атмосферном давлении и невысокой температуре образование карбамата аммония идет очень медленно, а при 10 МПа и 150°C проходит практически

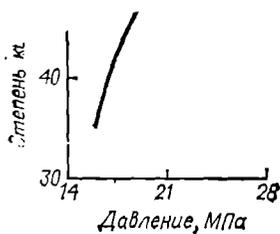


Рис. 113. Влияние давления на степень конверсии карбамата аммония в карбамид.

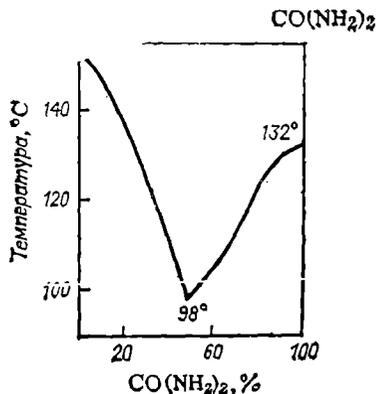


Рис. 114. Диаграмма плавкости системы карбамат аммония — карбамид.

мгновенно. С повышением общего давления в системе возрастает также степень конверсии карбамата аммония в карбамид (рис. 113).

Так как карбамид образуется преимущественно в жидкой фазе, то чем больше степень заполнения ею аппарата (плотность загрузки), тем больше выход карбамида — при малом объеме газовой фазы она образуется из меньших количеств NH_3 и CO_2 , выделяющихся из карбамата аммония, превращение же его в карбамид увеличивается (см. рис. 112).

Хотя карбамид образуется из расплавленного карбамата аммония, но этот процесс идет и при температурах ниже точки плавления чистого $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ (152 °С), так как по мере нагревания карбамат аммония отщепляет воду, которая снижает температуру плавления массы. Например, при содержании в плаве 9,2 % воды температура плавления $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ снижается до 140 °С, а при 14,7 % — до 130 °С. При этом увеличивается объем жидкой фазы. Под действием воды часть карбамата переходит в карбонат и затем в гидрокарбонат аммония, которые, как и образующийся карбамид, также понижают температуру плавления карбамата. На рис. 114 видно, насколько сильно понижается температура плавления $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ в присутствии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Эвтектическая смесь, содержащая 15 % $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ и 49 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, плавится при 98 °С.

Изменение во времени выхода карбамида при нагревании карбамата аммония для разных температур показано на рис. 115. Скорость образования и выход карбамида тем больше, чем выше температура. Выше 180 °С кривые выходов проходят через максимум — при дальнейшем увеличении продолжительности нагревания реакционной массы степень конверсии карбамата в карбамид уменьшается. Это объясняется, во-первых, тем, что при повышении температуры возрастает не только скорость превращения карбамата аммония в карбамид, но и скорость его разложения на NH_3 и CO_2 , а, во-вторых, усилением роли побочных реакций.

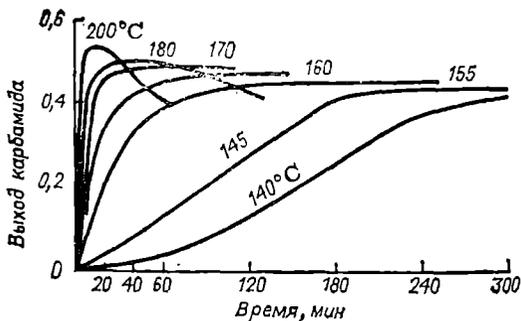


Рис. 115. Изменение выхода (в долях от теоретического) карбамида из карбамата аммония во времени при разных температурах.

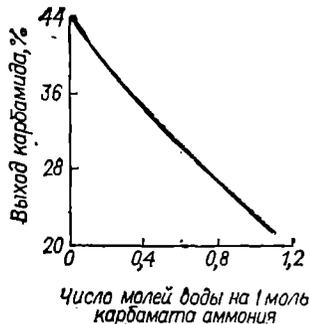


Рис. 116. Влияние добавки воды к карбамату аммония на равновесный выход карбамида (по CO_2) при 160°C .

Образующаяся в начале процесса вода увеличивает степень конверсии, так как способствует появлению жидкой фазы. Но по мере накопления воды реакция замедляется вследствие сдвига равновесия в сторону исходных веществ. По этой причине выход карбамида, достигнув известного предела, далее не увеличивается (см. рис. 115), а при добавке воды к карбамату аммония — уменьшается (рис. 116).

Избыточное количество диоксида углерода, поскольку последний находится преимущественно в газовой фазе, почти не оказывает влияния на выход карбамида, но наличие в нем примесей имеет большое значение — чем чище газ, тем больше степень конверсии. Обычно источником CO_2 служит экспанзерный газ — отход производства аммиака. Содержащиеся в нем примеси (H_2 , CO , N_2 , O_2 и другие) уменьшают парциальное давление аммиака и, следовательно, его растворимость в жидкой фазе. Так, при прочих равных условиях синтеза уменьшение концентрации CO_2 в исходном газе с 98—99 до 85—86 % снижает степень конверсии с 65 до 45 %.

Наибольшее влияние на увеличение выхода карбамида оказывает избыток аммиака в исходной смеси против стехиометрического количества, определяемого мольным отношением $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$ (рис. 117). Избыточный аммиак уменьшает вредное действие выделившейся в процессе воды — он связывает воду и тем самым сдвигает равновесие реакции превращения карбамата аммония в карбамид в сторону последнего. По этой же причине замедляется разложение карбамата аммония с образованием побочных продуктов. Кроме того, избыточный аммиак уменьшает коррозию аппаратуры. Однако

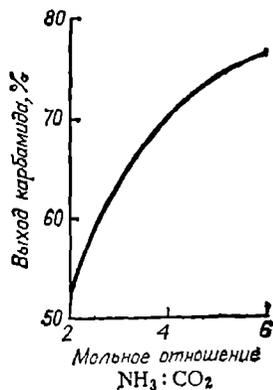


Рис. 117. Влияние избытка аммиака на равновесный выход карбамида (по средним данным для $185-195^\circ\text{C}$, $18,5-32$ МПа и плотности загрузки $0,7$ г/см³).

при выборе соотношения NH_3 , CO_2 в исходной смеси следует учитывать, что избыточный аммиак или должен быть возвращен в цикл, или переработан в другие продукты, например в аммиачную селитру. Рециркуляция аммиака связана с усложнением производства и возрастанием капитальных затрат и эксплуатационных расходов. При переработке же избыточного аммиака в аммиачную селитру количество ее намного превышает количество вырабатываемого карбамида — на 1 т карбамида получается 5—8 т и больше аммиачной селитры. Практически в этом случае производство карбамида становится небольшим придатком к производству аммиачной селитры.

способы производства карбамида

В результате синтеза карбамида образуется плав, состоящий из воды, карбамида, карбамата и карбонатов аммония и избытка аммиака. Плав далее подвергают дистилляции для термического разложения карбамата и карбонатов и извлечения не превратившихся в карбамид аммиака и диоксида углерода, а получаемый водный раствор карбамида перерабатывают в твердый продукт.

Промышленные способы производства карбамида различаются не столько условиями синтеза (температура, давление, отношение NH_3 , CO_2), сколько методами улавливания и использования газов дистилляции плава — смеси аммиака с диоксидом углерода, степень превращения которых в карбамид обычно не превышает соответственно 50 и 70 %. Небольшие производства карбамида, комбинирующиеся с мощным производством нитрата аммония, могут работать по разомкнутой схеме, т. е. без возврата газов дистилляции на получение карбамида. В этом случае дистилляцию ведут в одну ступень, и весь выделяющийся аммиак поглощают из смеси газов азотной кислотой для получения нитрата аммония. Современные и наиболее совершенные производства карбамида большой мощности работают по замкнутым схемам, в которых дистилляцию плава проводят в две ступени, и продукты дистилляции полностью возвращают на синтез карбамида. Совершенствование таких схем идет в направлении повышения единичной мощности агрегатов и степени полезного использования энергетических ресурсов процесса.

Рециркуляция газов дистилляции можно осуществлять разными способами: 1) с газовым рециклом (продукты дистилляции возвращаются в газообразной форме); 2) с частичным или полным жидкостным рециклом (в цикл возвращают жидкий аммиак или растворы углеаммонийных солей).

Непосредственный возврат в цикл синтеза газовой смеси NH_3 и CO_2 , получаемой при дистилляции, требует ее сжатия (до давления синтеза) при высокой температуре во избежание образования твердого карбамата аммония. Работа компрессоров в этих условиях затруднена, они подвергаются сильной коррозии. Поэтому в способах с газовым рециклом требуется предварительно разделять газы дистилляции, обрабатывая их селективными абсорбентами для извлечения NH_3 или CO_2 . Например, промывая газы в абсорбере рас-

твором нитрата карбамида, из них можно извлечь аммиак; оставшийся в газовой фазе CO_2 может быть использован вновь. При регенерации поглотительного раствора в десорбере выделяется аммиак, который возвращают в цикл синтеза.

Если абсорбентом служит водный раствор моноэтаноламина, из газов дистилляции извлекается диоксид углерода, остающийся газообразный аммиак может быть охижен и возвращен в цикл. При нагревании вытекающего из абсорбера поглотителя из него десорбируется CO_2 , а регенерированный раствор вновь поступает в абсорбер.

В случае жидкостного рецикла газы дистилляции поглощают водой, и образовавшийся концентрированный раствор аммонийных солей возвращают на синтез карбамида. Поглотителями газов дистилляции кроме воды могут быть и другие жидкости, например минеральное масло, в котором поглощенные NH_3 и CO_2 находятся в форме суспензии кристаллов карбамата аммония; последнюю подают в аппарат синтеза карбамида. Наиболее совершенным является способ с жидкостным рециклом водного раствора углеаммонийных солей.

СИНТЕЗ КАРБАМИДА С ПОЛНЫМ ЖИДКОСТНЫМ РЕЦИКЛОМ

На рис. 118 изображен один из вариантов схемы синтеза карбамида с двухступенчатой дистилляцией плава и жидкостным рециклом. Газообразный диоксид углерода, предварительно осушенный и очищенный от механических загрязнений, от сероводорода и органических серосодержащих соединений, сжимается в четырехступенчатом компрессоре до ~ 20 МПа и при $95-100^\circ\text{C}$ направляется в смеситель 6 (При необходимости на одной из ступеней компримирования осуществляется каталитическая очистка CO_2 от примеси водорода во избежание его накопления в производственном цикле.) Сюда же под давлением 20 МПа плунжерным насосом 3 подается жидкий аммиак ($t \approx 90^\circ\text{C}$), а плунжерным насосом 7 — раствор аммонийных солей ($t \approx 95^\circ\text{C}$), в виде которого возвращаются в цикл NH_3 и CO_2 . В результате перемешивания компонентов в смесителе при 175°C начинается образование карбамата аммония. Затем реакционная смесь [мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,8 \div 4,5) : 1 : (0,5 \div 0,8)$] поступает в колонну синтеза 5, в которой при 185°C и 20 МПа завершается образование карбамата аммония и его разложение до карбамида.

Колонна для синтеза карбамида (рис. 119) представляет собой полый цилиндрический аппарат со сферическим днищем, изготовленный из углеродистой низколегированной стали; соприкасающиеся с плавом внутренние поверхности аппарата защищены листовой хромоникельмолибденовой сталью Х17Н16МЗТ. Для контроля за состоянием футеровки в корпусе колонны имеются отверстия, соединенные с общим коллектором. Реакционная масса поступает в колонну через нижний штуцер и постепенно движется к выходному штуцеру в плоской крышке; для лучшего перемешивания плава в нижней части колонны имеются решетчатые перегородки. Габариты

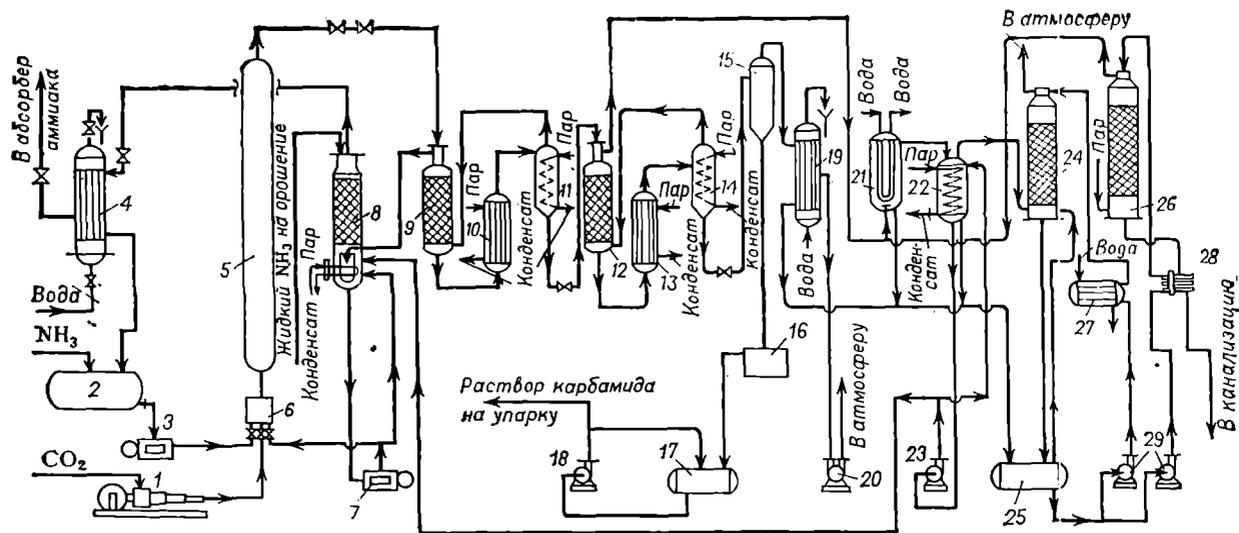


Рис. 118. Схема производства карбамида с жидким рециклом (синтез и дистилляция плава):

1 — четырехступенчатый компрессор для CO₂; 2 — танк жидкого NH₃; 3 — плунжерный насос для NH₃; 4 — конденсатор I ступени; 5 — колонна синтеза; 6 — смеситель; 7 — плунжерный насос; 8 — промывная колонна; 9 — ректификационная колонна I ступени; 10 — подогреватель I ступени; 11 — сепаратор I ступени; 12 — ректификационная колонна II ступени; 13 — подогреватель II ступени; 14 — сепаратор II ступени; 15 — вакуум-испаритель; 16 — сборник раствора карбамида; 17 — маслоотделитель; 18 — центробежный насос; 19 — конденсатор; 20 — вакуум-насос; 21 — конденсатор II ступени; 22 — резервуар; 23 — центробежный насос; 24 — абсорбер; 25 — сборник раствора аммонийных солей; 26 — десорбер; 27 — колодильник; 28 — теплообменник; 29 — центробежные насосы.

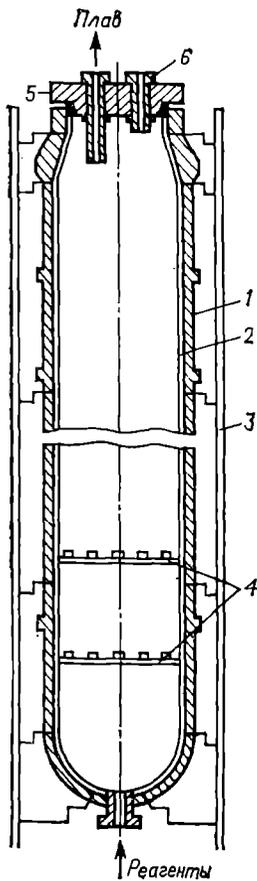


Рис. 119. Колонна для синтеза карбамида:
 1 — корпус; 2 — футеровка; 3 — коллектор контроля футеровки; 4 — решетки; 5 — крышка; 6 — штуцер для термомпары.

колонны при мощности агрегата 250 т/сут (90 тыс. т/год): диаметр — 1,5, высота — 24 м, объем 31,5 м³. На агрегатах большой мощности (450 тыс. т/год) устанавливают колонны синтеза аналогичной конструкции диаметром 2—2,5 м и высотой 30—35 м (их объем — до 160 м³), футерованные листовыми хромоникельмолибденовой сталью или титаном. Многослойный корпус высокого давления (25—30 МПа) изготавливается из листовой углеродистой стали. Использование титана в качестве коррозионностойкого материала позволяет повысить температуру синтеза до 200 °С.

На агрегатах с частичным рециклом аммиака при мощности 100—150 т/сут используют колонны синтеза объемом 11,8 м³ (диа-

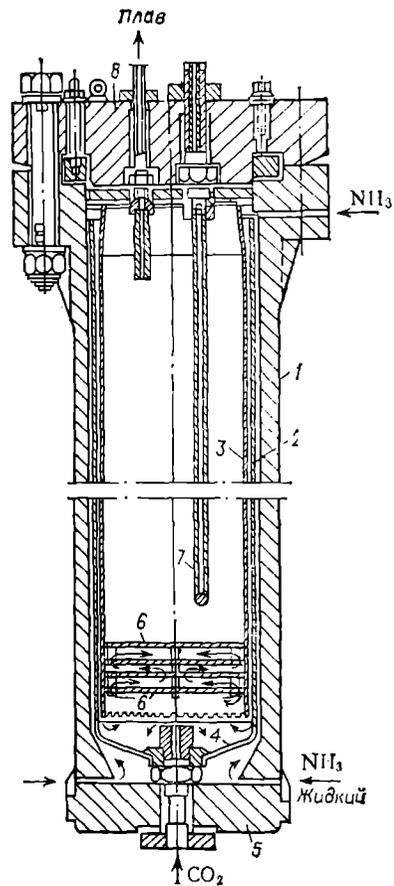


Рис. 120. Колонна для синтеза карбамида с защитными цилиндрическими стаканами:

1 — корпус высокого давления; 2 — наружный цилиндр; 3 — внутренний цилиндр; 4 — внутреннее сферическое днище; 5 — днище корпуса; 6 — решетчатые перегородки; 7 — термомпара; 8 — крышка колонны.

метр 1,2 м, высота 14 м), состоящие (рис. 120) из стального корпуса высокого давления и двух защитных стаканов — вертикальных цилиндров из хромоникельмолибденовой стали Х18Н12М3Т. Стойкость этой стали увеличивается при избытке NH_3 , но снижается при содержании в поступающей угольной кислоте соединений серы, которые депассивируют поверхность нержавеющей стали. Для образования устойчивой пассивирующей пленки, защищающей от коррозии, в колонну синтеза подают небольшое количество кислоты или воздуха.

Жидкий аммиак поступает в колонну снизу и по кольцевому пространству между корпусом колонны и наружным цилиндром поднимается вверх, нагреваясь при этом за счет теплоты реакции, а затем между наружным и внутренним цилиндрами проходит вниз и через зубчатый конец внутреннего цилиндра входит во внутреннее реакционное пространство. При такой схеме движения аммиака корпус высокого давления не соприкасается с агрессивной реакционной средой и не перегревается. Для регулирования температуры часть холодного жидкого аммиака может вводиться через верхний штуцер в кольцевое пространство между цилиндрами. Диоксид углерода поступает в реакционную зону через штуцер в днище колонны. Для лучшего перемешивания реагентов в нижней части колонны имеются горизонтальные решетчатые перегородки. Реакционная масса медленно движется кверху. Готовый плав выводится через штуцер в крышке колонны. При времени пребывания реакционной смеси в колонне 40—45 мин и мольном отношении NH_3 , CO_2 , $\text{H}_2\text{O} = 4,5$: 1 : $0,7$ степень конверсии CO_2 в карбамид составляет около 62 %. Она может быть повышена до 68,5 % при обеспечении в колонне режима полного вытеснения (например, с помощью направляющей поток насадки). При этом возрастает и удельная производительность по карбамиду. Последнюю можно увеличить в несколько раз при использовании форреактора. В нем для взаимодействия NH_3 и CO_2 и перехода их в жидкую фазу требуется менее 1 мин. В колонне процесс завершается.

Образовавшийся в колонне плав, содержащий 30—31 % карбамида, 21—22 % карбамата аммония, 33—34 % избыточного аммиака и 16—17 % воды, направляется на двухступенчатую дистилляцию. Агрегат дистилляции каждой ступени состоит из трех аппаратов: ректификационной колонны, подогревателя и сепаратора (см. рис. 118).

Плав карбамида, выходящий из колонны синтеза 5, дросселируется от 20 до 1,8—2,0 МПа и поступает в верхнюю часть ректификационной колонны 9 агрегата дистилляции I ступени. Здесь при 120—125 °С происходит выделение в газовую фазу избыточного аммиака. Затем плав для разложения карбамата аммония нагревается до 158—162 °С в теплообменнике 10, и образовавшаяся парожидкостная смесь разделяется в сепараторе 11 — газовая фаза возвращается в нижнюю часть (барботажный слой) ректификационной колонны 9, а жидкая фаза дросселируется до давления 0,25—0,4 МПа и направляется на дистилляцию II ступени.

Газовая фаза из ректификационной колонны 9, содержащая 75—76 % NH_3 , 21—22 % CO_2 и около 3 % H_2O , направляется в нижнюю часть промывной колонны 8, где с помощью парового подогревателя поддерживают температуру 92—96 °С; сюда же подается раствор углеаммонийных солей со II ступени дистилляции. Здесь поглощается основное количество CO_2 и конденсируется водяной пар с образованием раствора, содержащего 38—45 % NH_3 , 30—37 % CO_2 , 22—27 % H_2O . Этот раствор сжимается плунжерным насосом 7 до 20 МПа и возвращается в смеситель 6. Газообразный аммиак при 45—50 °С окончательно отделяется от CO_2 в верхней насадочной части колонны 8, орошаемой концентрированным водным аммиаком (93—96 % NH_3), и направляется в конденсатор 4, где он сжигается и через танк 2 возвращается в цикл. Несконденсировавшиеся газы (в основном H_2 , N_2 , O_2) отмываются от остатка аммиака в системе абсорбции, дросселируются до атмосферного давления и сбрасываются в атмосферу.

Раствор, поступающий на дистилляцию II ступени, содержит 55—61 % карбамида, 4—5 % карбамата аммония, 6—7 % избыточного аммиака и 28—35 % воды. Дистилляция во II ступени протекает так же, как и в I, т. е. сначала раствор проходит через ректификационную колонну 12, охлаждаясь до 110 °С за счет испарения аммиака и разложения карбамата аммония, затем в подогревателе 13 нагревается до 140—142 °С и поступает в сепаратор 14, где происходит разделение газообразной и жидкой фаз. Во II ступени дистилляции завершаются разложение карбамата аммония и отгонка аммиака и диоксида углерода. Остающийся раствор, содержащий 70—72 % карбамида, из сепаратора 14 дросселируется и поступает в вакуум-испаритель 15, в котором при остаточном давлении 40 кПа происходит его концентрирование до 74—76 % и охлаждение до 90 °С за счет самоиспарения. Далее этот раствор через сборник 16 и маслоотделитель 17 направляется на переработку в готовый продукт.

Газовая фаза из ректификационной колонны 12, содержащая 55—56 % NH_3 , 24—25 % CO_2 и 20—21 % H_2O , направляется в конденсатор 21. Образовавшийся здесь при 40 °С слабый раствор аммонийных солей (33—50 % NH_3 , 10—16 % CO_2 , 35—55 % H_2O) через резервуар 22 насосом 23 подается в промывную колонну 8. Газовая фаза из конденсатора 21 и другие отходящие газы, содержащие NH_3 и CO_2 , направляются в абсорбер 24, в котором NH_3 и CO_2 поглощаются при 40 °С раствором аммонийных солей, циркулирующим через холодильник 27. Инертные газы из абсорбера выбрасываются в атмосферу.

Образовавшийся в абсорбере 24 раствор аммонийных солей подогревается в теплообменнике 28 до 90—95 °С и подается в десорбер 26; здесь при 0,3—0,4 МПа и 135—145 °С с помощью острого пара происходит полное разложение аммонийных солей на NH_3 и CO_2 . Газообразные NH_3 и CO_2 вместе с водяными парами направляются в конденсатор II ступени 21, а оставшаяся вода удаляется в канализацию.

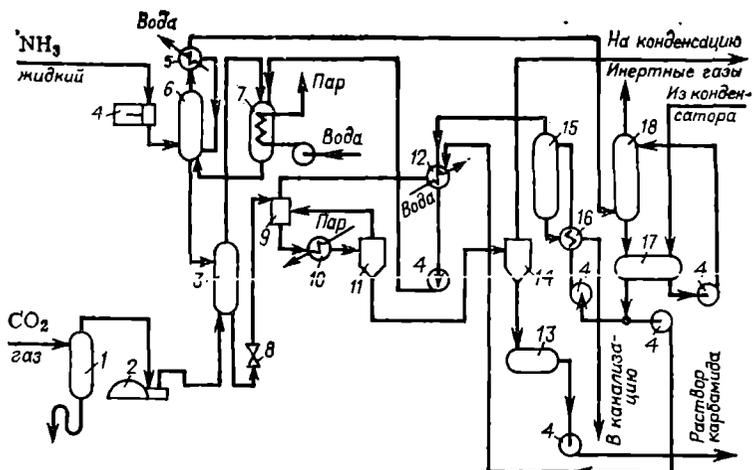


Рис. 121. Схема синтеза карбамида и дистилляции плава (стрипинг-процесс): 1, 11, 14 — сепараторы; 2 — компрессор; 3 — теплообменник-дистиллятор; 4 — насосы; 5, 7 — конденсаторы высокого давления; 6 — реактор; 8 — дроссельный клапан; 9 — ректификационная колонна; 10 — подогреватель; 12 — конденсатор низкого давления; 13, 17 — емкости; 15 — десорбер; 16 — теплообменник; 18 — скруббер.

Недостатками описанной схемы являются сравнительно низкая (62—65 %) степень конверсии карбамата аммония в карбамид, сложность системы регенерации и возврата непрореагировавших компонентов, невозможность рационального использования теплоты синтеза. Поэтому все более широкое распространение получают усовершенствованные процессы (их называют стрипинг-процессы*), основанные на отгонке и конденсации большей части непрореагировавших NH_3 и CO_2 при давлении синтеза, что позволяет упростить схему, уменьшить количество возвращаемой в узел синтеза воды, утилизировать теплоту конденсации. Дистилляция в таких процессах осуществляется при противоточной обработке плава диоксидом углерода или аммиаком — это обеспечивает возможность дистилляции плава при относительно низкой температуре и предотвращает гидролиз карбамида.

Один из вариантов такого процесса (рис. 121) включает синтез карбамида при 13 МПа и 180—190 °С в реакторе-автоклаве 6, разделенном 8—10 ситчатыми перегородками (для предотвращения продольной циркуляции реакционной смеси), при подаче в аппарат свежего жидкого NH_3 и водноаммиачного раствора карбамата аммония ($t \approx 170$ °С) из конденсаторов высокого давления 5 и 7. За время прохождения реакционной смеси через автоклав (45—60 мин) достигается 90—95 % степень приближения к равновесию. Выходящий из реактора плав при том же давлении (13 МПа) подвергают дистилляции в теплообменнике-дистилляторе 3, обогреваемом паром (2,5 МПа), с помощью свежего CO_2 , к которому добавляют воздух

* Англ. stripping — отгонка.

для подавления коррозии аппаратуры. Газы из дистиллятора направляют в поверхностный конденсатор 7, где под давлением синтеза образуется основное количество раствора углеаммонийных солей, возвращаемого в колонну синтеза, и пар низкого давления (0,35 МПа). В конденсатор 7 насосом подают некоторое количество карбаматного раствора из конденсатора низкого давления 12. Степень конденсации за счет подачи воды поддерживают на уровне 80 % для обеспечения автотермичности синтеза. Плав из теплообменника-дистиллятора 3 дросселируют до 0,3—0,4 МПа и направляют в узел дистилляции II ступени, работающий аналогично описанному выше.

ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА КАРБАМИДА В ГОТОВЫЙ ПРОДУКТ

По реакции синтеза карбамида на 1 моль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ образуется 1 моль H_2O , т. е. около 0,3 кг воды на 1 кг карбамида. Основная масса этой воды выводится из цикла синтеза в виде раствора, поступающего на переработку в твердый продукт. Раствор выпаривают под вакуумом до состояния почти безводного плава.

Вариант схемы переработки раствора карбамида в готовый продукт изображен на рис. 122. Раствор карбамида концентрации 74—76 % из сборника 1 насосом 2 через напорный бак 3 подается на упарку. Последнюю обычно осуществляют в две ступени (на рис. 122 показана одна ступень), сначала при остаточном давлении 20—40 кПа и 118—125 °С — до концентрации 92—95 %, затем при 2,5—6,5 кПа и 135—140 °С — до 99,5—99,8 %. Для предотвращения образования значительных количеств биурета концентрирование раствора карбамида ведут в выпарных аппаратах пленочного типа при минимально возможных температурах раствора и греющего пара. Разрежение в выпарных аппаратах 4 поддерживается с помощью конденсаторов 5 и вакуум-насосов или эжекторов. Плав из

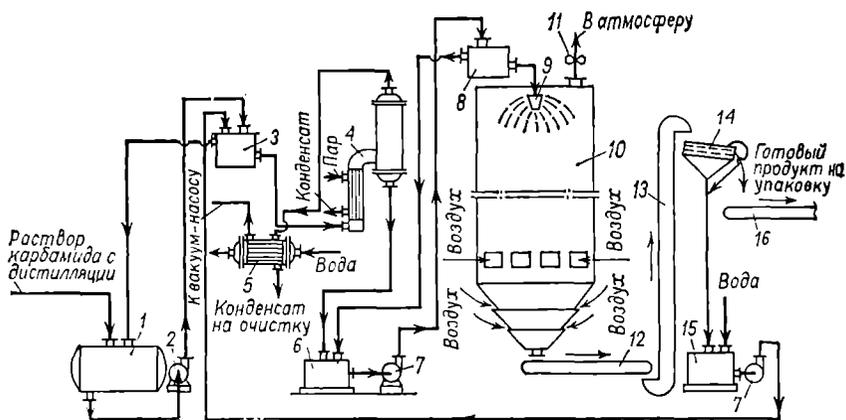


Рис. 122. Схема получения гранулированного карбамида:

1 — сборник раствора карбамида; 2, 7 — центробежные насосы; 3, 8 — напорные баки; 4 — выпарной аппарат; 5 — конденсатор; 6 — сборник для плава карбамида; 9 — разбрызгиватель плава; 10 — грануляционная башня; 11 — вентилятор; 12, 16 — ленточный конвейер; 13 — элеватор; 14 — грохот; 15 — бак для растворения пыли и крупных гранул.

выпарки поступает в сборник 6, из которого насосом 7 через напорный бак 8 подается в разбрызгиватель 9. С помощью разбрызгивателя плав равномерно распределяется по сечению грануляционной башни 10 (диаметр 16, общая высота около 40 м, высота падения капель ~32,5 м). Падающие капли плава охлаждаются встречным потоком воздуха и затвердевают в гранулы. Охлаждение гранул от 60—70 до 40—50 °С осуществляется в аппаратах с кипящим слоем, расположенных внутри башни (в нижней ее части) или рядом с ней. Для получения продукта с размером гранул 1—4 мм он подвергается сортировке на двухситном грохоте 14; частицы с размерами меньше 1 мм и больше 4 мм собираются в баке 15, растворяются в воде и возвращаются на выпарку. Применение вибрационных разбрызгивателей плава позволяет получать монодисперсный продукт.

На производство 1 т карбамида по описанной схеме затрачивается: 0,58 т NH_3 (100 %), 0,75 т CO_2 (100 %), 7,9 ГДж пара, 240 м³ воды, 570 МДж электроэнергии.

Холодильники с кипящим слоем гранул работают со значительно большей интенсивностью, чем, например, вращающиеся барабанные. Однако при охлаждении в кипящем слое гранулы карбамида раскалываются и истираются, вследствие чего образуется много пыли, часть которой уносится с газом и ее необходимо улавливать, а другая часть остается в продукте и способствует его слеживанию.

Гранулирование карбамида возможно осуществлять также на наклонном вращающемся грануляторе тарельчатого типа. Мелкие гранулы ретугра, находящиеся на тарелке, опрыскивают 99,5—99,8 %-ным плавом карбамида. Полученные гранулы охлаждают и рассеивают.

Для получения продукта с низким содержанием биурета в некоторых вариантах технологических схем раствор карбамида после дистилляции (концентрация 70—71 %) направляют на вакуум-кристаллизацию, отделяют кристаллы от маточного раствора, сушат горячим воздухом, плавят и плав гранулируют.

Перспективными являются способы получения гранулированного карбамида в аппарате КС непосредственно из растворов, выводимых из цикла после дистилляции, содержащих до 30 % воды. Раствор карбамида впрыскивается горячим газом через сопла в кипящий или фонтанирующий слой гранул и высыхает на их поверхности. Отводимые из аппарата гранулы охлаждают, рассеивают и фракцию мельче 1 мм возвращают в кипящий слой. Эти способы позволяют легко регулировать размер производимых гранул, но требуют улавливания из отходящего газа больших количеств пыли, образующейся из мелких брызг при впрыскивании раствора. Это пока тормозит промышленную реализацию таких способов.

Для улучшения физических свойств карбамида — увеличения прочности гранул, уменьшения слеживаемости — в последнее время стали вводить в плав кондиционирующие добавки — формальдегид или продукты конденсации карбамида с формальдегидом (и другими альдегидами), сульфат аммония и проч. Незначительная добавка полифосфата натрия (например, 20—45 %-ного его раствора перед выпаркой плава) существенно увеличивает прочность гранул карбамида. Образующийся полифосфат карбамида затвердевает в виде пространственной сетки из переплетающихся волокон, выполняющей роль укрепляющей гранулу арматуры. При добавке всего 0,15 или 0,3 % полифосфата прочность гранул возрастает соответственно в ~1,3 или в ~1,7 раза. Содержание азота в продукте при этом понижается только на десятые доли процента, но так как оно не должно быть меньше требуемого по ГОСТу, то это лимитирует возможную массу добавки и степень упрочнения гранул.

Для уменьшения слеживаемости гранулы карбамида перед складированием обеспыливают и обрабатывают органическими или неорганическими реагентами: жирными кислотами, минеральными маслами, смолами, серой, глиной, тальком, поверхностно-активными веществами и т. п. Покрытие гранул карбамида коркой затвердевшей серы (нанесенной распылением расплавленной серы) замедляет переход его в почвенный раствор, что позволяет создавать в почве запас азота.

Для получения карбамида в кристаллическом виде раствор упаривают до концентрации 92—94 %, затем его направляют в кристаллизаторы шнекового типа или в вакуум-кристаллизаторы, где охлаждают до 40—45 °С. Отделение кристаллов от маточного раствора ведут на центрифугах с одновременной подсушкой воздухом. Так как кристаллический карбамид используют главным образом для технических целей, то его раствор предварительно подвергают очистке активированным углем.

ЖИДКИЕ АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В качестве жидких азотных удобрений применяют жидкий аммиак, водный аммиак и жидкие аммиаки, представляющие собой растворы нитрата аммония, карбамида, карбоната аммония и других компонентов в жидком или водном аммиаке. При получении аммиаков исходят из необходимости обеспечения низкой температуры кристаллизации (замерзания) и небольшого давления паров аммиака над раствором при высокой концентрации в нем азота. Аммиак и аммиаки усваиваются растениями и дают такой же эффект, как и обычные, твердые азотные удобрения, производство же их проще и дешевле, чем производство твердых удобрений. Применение жидких азотных удобрений позволяет полностью механизировать работы по их погрузке, выгрузке и внесению, что обуславливает меньшие потери питательных веществ. На их внесение затрачивается в 2—3 раза меньше труда, чем при использовании твердых азотных удобрений. К тому же жидкие удобрения более равномерно распределяются в почве. Некоторые виды жидких удобрений могут распыливаться для подкормки растений с самолетов и автомобилей.

Непосредственное использование жидкого и водного аммиака в качестве жидких азотных удобрений обеспечивает возможность ускоренного строительства азотных заводов по «короткой» схеме, без цехов переработки аммиака в азотную кислоту и аммиачную селитру или в карбамид. При этом сокращается объем строительных работ по энергетическому, транспортному и складскому хозяйству, вспомогательным службам и жилью.

Значительно сокращаются также эксплуатационные затраты и, следовательно, удешевляются удобрения, так как себестоимость единицы азота в аммиаке примерно на 35 % ниже, чем в самом дешевом твердом азотном удобрении — аммиачной селитре. Отпадает необходимость в таре — мешках, годовой расход которых на упаковку продукции одного завода составляет много миллионов штук. Кроме того, жидкие удобрения не обладают такими отрицательными свойствами твердых удобрений, как слеживаемость, сегрегация и т. п.

Наряду с преимуществами, в производстве и применении жидких удобрений имеются известные трудности и недостатки. В жидких удобрениях — водных растворах солей — в случае большой их концентрации возможно высаливание, кристаллизация солей при понижении температуры. Применение же менее концентрированных растворов приводит к необходимости перевозить большие количе-

ства растворителя — воды. Требуется сооружение резервуаров большой емкости для хранения жидких удобрений, так как они расходуются в течение относительно короткого времени. Применение жидких удобрений требует капиталовложений на организацию распределительных пунктов вблизи районов потребления, создания специального оборудования для внесения удобрений в почву, а также парка цистерн (железнодорожных и автомобильных) для их перевозки; применение безводного аммиака в качестве удобрения требует специального оборудования, рассчитанного на повышенное давление.

Существенным недостатком некоторых жидких удобрений является их корродирующее действие. В особенности это относится к растворам аммиаков нитрата аммония, обладающим повышенными коррозионными свойствами по отношению к черным металлам. Это затрудняет производство, хранение, транспортировку и внесение удобрений в почву, так как связано с применением дорогостоящих материалов (нержавеющей стали, алюминия и др.).

Аммиакаты, водный и особенно безводный аммиак во избежание потерь азота требуется вносить в почву на глубину не менее 12—15 см. Поверхностное внесение жидких удобрений типа аммиаков недопустимо, так как при этом будут большие потери аммиака. Кроме того, возможны ожоги листьев и стеблей растений при попадании на них аммиака и аммиаков. Поэтому для внесения в почву этих жидких удобрений применяют специальные машины. Резервуары их должны быть рассчитаны на повышенное давление и снабжены аппаратурой для контроля давления и дозировки жидкости.

Физико-химические свойства

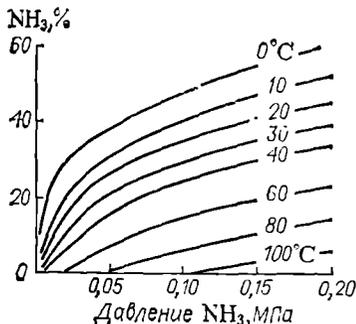
Жидкий аммиак содержит 82,3 % N и является самым концентрированным азотным удобрением. Под атмосферным давлением аммиак кипит при $-33,5^{\circ}\text{C}$ и замерзает при $-77,8^{\circ}\text{C}$. Давление пара над жидким аммиаком:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	-30	-10	0	10	20	30	40
Давление. МПа	0,123	0,303	0,444	0,635	0,885	1,205	1,606

Жидкий аммиак хранят и транспортируют в неизолированных стальных цистернах, рассчитанных на давление до 3 МПа, или в теплоизолированных цистернах, рассчитанных на давление до 0,6 МПа. Согласно ГОСТу, выпускают жидкий аммиак марки А (для промышленных нужд) высшего и первого сортов и марки Б (для переработки в удобрения и для использования в сельском хозяйстве); он содержит соответственно не менее 99,96, 99,9 и 99,6 % NH_3 , не более 0,04, 0,1 и 0,4 % влаги, 2, 8 и 8 мг/л масла, 1, 2 и 2 мг/л железа.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде: 1 объем воды при 0°C и при парциальном давлении NH_3 , равном атмосферному, растворяет 1176 объемов аммиака (н. у.), а при 20°C — 702 объема. Под атмосферным давлением максимальная концентрация NH_3 в воде при 0°C равна 46,7 %, при 50°C — 18,6 %. С повышением давления

Рис. 123. Изотермы растворимости аммиака в воде.



растворимость аммиака в воде увеличивается. Зависимость между растворимостью аммиака в воде, давлением его над раствором и температурой показана на рис. 123.

Аммиак водный технический (аммиачную воду) производят двух марок: А (высший и первый сорт) — для промышленных целей и розничной торговли и Б — для сельского хозяйства. Для продукта марки А регламентировано содержание NH_3 (не менее 25 %) и нелетучего остатка (не более 0,07 и 0,2 %); для продукта марки Б — содержание NH_3 (не менее 25 %, в летний период — не менее 22 %), CO_2 (не более 8 г/л) и меди (не более 0,01 г/л).

Вследствие относительно небольшого давления пара над водным аммиаком (например, при 25 % NH_3 и 20 °С общее давление ~0,045 МПа) его хранят и транспортируют в стальных закрытых цистернах или резервуарах, рассчитанных на давление 0,15—0,2 МПа.

Присутствие аммиака в воздухе рабочих помещений приводит к раздражению верхних дыхательных путей и слизистой оболочки глаз. Порог восприятия запаха 37 мг/м³. Предельно допустимая концентрация аммиака в атмосфере производственных помещений — 20 мг/м³. Смеси аммиака с воздухом, содержащие 15—28 % (об.) NH_3 , взрывоопасны. Жидкий аммиак при попадании на кожу вызывает ожог.

Твердые аммиакаты представляют собой комплексные кристаллические соединения, образующиеся при взаимодействии некоторых твердых солей (или их водных растворов) с жидким или газообразным аммиаком. Состав аммиакатов, полученных на основе аммиачной селитры, соответствует формуле $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; аммиакаты на основе кальциевой и аммиачной селитр имеют состав $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Твердый нитрат аммония при температуре от -15 до 25 °С энергично поглощает газообразный аммиак и переходит в жидкое состояние — образуется так называемая жидкость Дай-

Таблица 7. Растворимость нитратов

Соль	Температура, °С	Растворимость соли, г на 1000 г			
		воды	75 %-ного водного аммиака	85 %-ного водного аммиака	100 %-ного жидкого аммиака
NaNO_3	0	733	736,9	828,7	1274
	25	927	—	—	986,7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0	702,9	759,3	719,3	821,7
	25	1380	—	—	803,5
KNO_3	0	132,5	135,3	108,1	105,2
	25	382,5	—	—	103,4
NH_4NO_3	0	2090	—	—	3587
	25	—	—	—	—

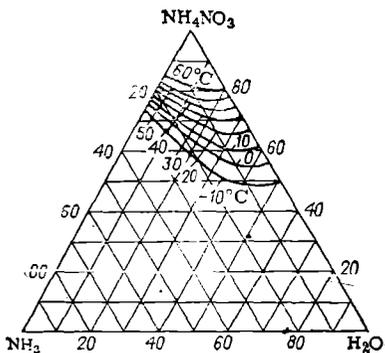


Рис. 124. Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$. Состав выражен в % (масс.)

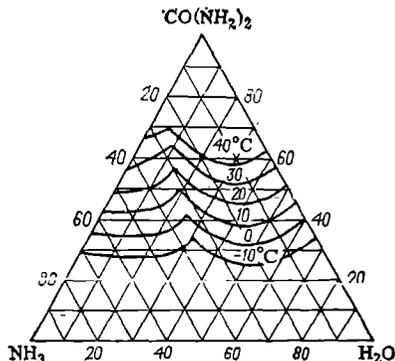


Рис. 125. Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$. Состав выражен в % (масс.).

верса. При -10°C ее состав отвечает формуле $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. С повышением температуры происходит выделение аммиака и при 28°C образуется твердая соль $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$, которая легко теряет аммиак. Применяемые в качестве удобрений жидкие аммиакаты — растворы NH_4NO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в водном аммиаке — представляют собой светлые жидкости, плотность их зависит от состава и колеблется в пределах $900\text{—}1250\text{ кг/м}^3$. Давление пара над аммиакатами значительно ниже, чем над жидким аммиаком.

Растворимость некоторых нитратов в воде, в водном и в жидком аммиаке приведена в табл. 7, а растворимости в системах $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ (при 0 и 30°C) представлены на рис. 124—126 (см. также рис. 109).

В системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ обнаружены комплексные соединения типа $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{NH}_3$. Так, при 0°C и мольном отношении $\text{NH}_3:(\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}) = 0,4$ в твердой фазе находится соединение с $n = 0,11$, а при $\text{NH}_3:(\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}) = 0,5$ — с $n = 0,25$. Температура кристаллизации аммиакатов понижается с увеличением содержания в них аммиака и уменьшением содержания воды. Например, аммиакат состава $55,14\%$ NH_4NO_3 и $25,69\%$ NH_3 имеет температуру кристаллизации $27,5^\circ\text{C}$. Введение

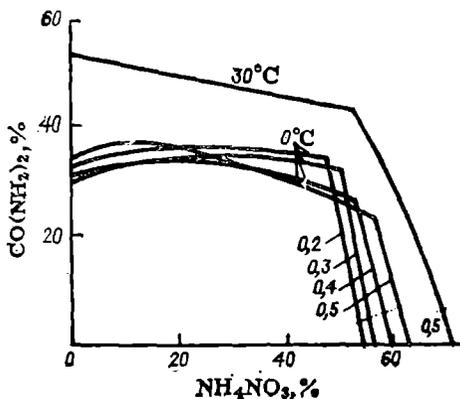


Рис. 126. Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 30°C .

Числа на кривых — мольные отношения NH_3 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

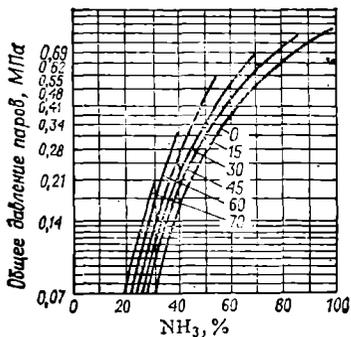


Рис. 127. Общее давление пара над системой $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 20°C .

Числа на кривых — содержание NH_4NO_3 (в %).

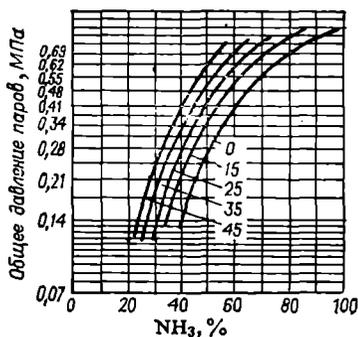


Рис. 128. Общее давление пара над системой $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 20°C .

Числа на кривых — содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (в %).

в аммиакат $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ также приводит к понижению температуры высаливания.

На рис. 127 и 128 показана зависимость общего давления пара над аммиакатами от содержания соли, аммиака и воды в растворе.

производство жидких азотных удобрений

На рис. 129 изображена схема получения водного аммиака из газообразного аммиака, который подается под избыточным давлением 0,2 МПа из цеха синтеза аммиака или из хранилищ жидкого аммиака. Используют также газообразный аммиак, выделяющийся при заполнении цистерн жидким аммиаком. Аммиак поступает в тарельчатую колонну 3 с колпачками. Нижняя часть колонны представляет собой трубчатый теплообменник; в нем отводится значительная часть теплоты, выделяющейся при растворении аммиака. По трубам теплообменника проходит охлаждающая вода, в межтрубном пространстве циркулирует водный раствор аммиака, через слой которого барбо-

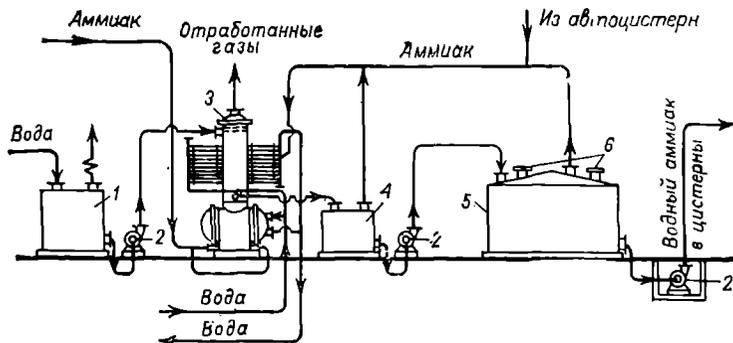


Рис. 129. Схема получения водного аммиака:

1, 4 — сборники; 2 — центробежные насосы; 3 — колонна; 5 — хранилище; 6 — предохранительные клапаны.

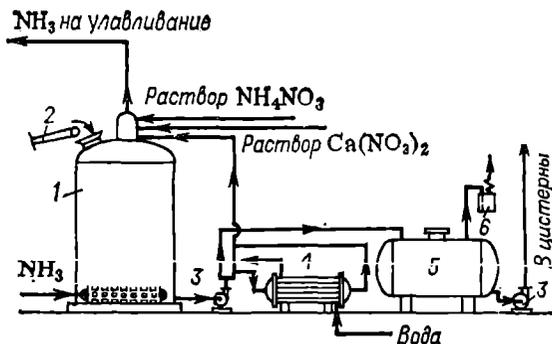


Рис. 130. Схема производства аммиаков:

1 — реактор; 2 — транспортер для подачи твердой соли; 3 — центробежные насосы; 4 — холодильник; 5 — хранилище; 6 — гидрозатвор.

тирует газообразный аммиак. Окончательное поглощение аммиака происходит в верхней части колонны на колпачковых тарелках, снабженных змеевиками с циркулирующей в них охлаждающей водой. Во избежание забивки колонны солями жесткости поглощение аммиака производится химически очищенной водой. Водный аммиак перекачивается насосом в хранилище 5.

При длительном хранении растворов аммиака под воздействием теплоты окружающего воздуха и солнечной радиации из них выделяется некоторое количество газообразного аммиака, который возвращают на абсорбцию в колонну 3.

На производство 1 т NH_3 в виде водного аммиака затрачивается 3 м³ химически очищенной воды, 200 м³ оборотной воды и 28,8 МДж электроэнергии.

На рис. 130 изображена схема установки для производства аммиаков. Основными аппаратами являются реактор 1, в котором готовится жидкое удобрение, и водяной холодильник 4, через который циркулирует приготовляемый раствор. Здесь отводится теплота, выделяющаяся при растворении компонентов удобрения, и температура раствора поддерживается на уровне 20—25 °С.

При приготовлении аммиаката на основе нитрата аммония в реактор сначала заливают столько воды, сколько требуется для получения аммиаката заданного состава, и пропускают через нее газообразный аммиак для получения 10—15 %-ного водного аммиака. Непоглощенный аммиак улавливают в скруббере. В циркулирующий водный аммиак постепенно добавляют горячий 75—85 % раствор нитрата аммония из аппаратов ИТН. По достижении заданного состава раствор перекачивают в хранилище.

При получении аммиаката на основе аммиачной и кальциевой селитры в реактор одновременно с нитратом аммония вводят или 75—80 % раствор нитрата кальция, или кристаллический продукт. Аналогичным образом готовят жидкие удобрения, содержащие карбамид. Например, углеаммиакаты, содержащие карбамид

Таблица 8. Состав и свойства применяемых в СССР аммиаатов

Показатель	Марка удобрения		
	аммиийное (жидкое) *	жидкое азотное «плав»	углеаммиааты жидкие
Внешний вид	Прозрачная бесцветная или с желтоватым оттенком жидкость	Прозрачная бесцветная жидкость	Прозрачная зеленовато-серая или коричневая жидкость
Содержание, %:			
общего азота	$\geq 20,5$	≥ 30	≥ 29
свободного аммиака		1—1,5	
общего аммиака карбамида	≥ 20	35—40	≤ 24
карбоната аммония			21—28
нитрата аммония		36—43	15—26
сульфата аммония	$\leq 11,7$		
Плотность, кг/м ³		1260—1330	1000—1500
Температура кристаллизации, °С	От —25 до —35	Меньше —3	От —10 до —15
Давление паров при 40 °С, кПа	100—200		

* Получается в производствах карбамида и ионообменных смол; должно содержать не более 2 % хлора, 0,1 % дихлорэтана и 3 % цинка.

и карбонат аммония, получают непосредственно в цикле производства карбамида. Это позволяет с наибольшей простотой утилизировать отходящие газы данного производства.

Аппаратура для производства аммиаатов должна быть изготовлена из нержавеющей стали, алюминия или из пластических масс.

В табл. 8 приведены данные о составе и свойствах применяемых в СССР аммиаатов. Удобрение марки «плав» и углеаммиааты, имеющие относительно высокую температуру замерзания, являются сезонными и применяются в период с 1 марта по 1 ноября.

Основное жидкое азотное удобрение в СССР — водный аммиак. В США, где доля жидких удобрений составляет свыше 70 % общего потребления азотсодержащих туков, наиболее широко применяется безводный аммиак — его доля превышает 50 %, доля аммиаатов и водного аммиака соответственно 17 и 2,5 %. Это связано с тем, что себестоимость единицы азота в безводном аммиаке, водном аммиаке, аммиакатах и твердых азотных удобрениях выражается следующим примерным соотношением: 1 1,03 (1,18 — 1,48) (1,87 — 2,46).

ЛИТЕРАТУРА

- Позин М. Е. Технология минеральных солей. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. 1556 с. Ч 2, гл. 32—34, 37, 41.
Лазорин С. Н., Стеценко Е. Я. Сульфат аммония. М.: Металлургия, 1973. 208 с.

Технология аммиачной селитры/Под ред. Олевского В. М. М.: Химия, 1978. 312 с.

Кучерявый В. И., Лебедев В. И. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970. 448 с.

Горловский Д. М., Альтшуллер Л. Н., Кучерявый В. И. Технология карбамида. Л.: Химия, 1981. 320 с.

Расчеты по технологии неорганических веществ/Позин М. Е., Копылев Б. А., Бельченко Г. В., Терещенко Л. Я.; Под ред. Позина М. Е. Л.: Химия, 1977. 496 с.

Казакова Е. А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия, 1980. 288 с.

Клибке В. А., Лесин И. А., Петряева Д. А., Тошев А. Ф. Жидкие азотные удобрения. М.: Химия, 1973. 144 с.

Глава 5

КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Более 95 % добываемых из недр и вырабатываемых заводскими методами калийных солей используют в качестве удобрений. Их подразделяют на хлорсодержащие (основной компонент — KCl) и бесхлорные (K_2SO_4) удобрения. В качестве хлорсодержащих калийных удобрений применяют: размолотые природные водорастворимые минералы — сильвинит, каинит (в настоящее время в нашей стране их почти не используют), концентрированные продукты заводской переработки природных руд (хлорид калия) и смешанные калийные соли, получаемые смешением упомянутых природных минералов с концентрированными солями калия; такие композиции требуются для культур, нуждающихся также в натрии. Бесхлорными удобрениями являются: сульфат калия, калимагнезия (двойная соль сульфатов калия и магния с примесями KCl и $NaCl$) и калийно-магниевый концентрат, получаемый флотационным обогащением каинитолангбейнитовой руды. Качество калийной продукции и сырья принято характеризовать содержанием основного компонента (например, KCl) или содержанием калия в пересчете на K_2O .

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 прочие, — применяемые во многих отраслях промышленности: черной и цветной металлургии, строительной, целлюлознобумажной, стекольной, лакокрасочной, кожевенной, фармацевтической и др.

Качество хлорида калия, производимого в СССР, регламентировано ГОСТом (табл. 9), которым предусмотрен выпуск мелкокристаллического продукта для технических целей марок К (получаемого кристаллизацией из растворов) и Ф (флотационным обогащением калийных руд) и гранулированного или крупнокристаллического продукта для сельского хозяйства. В последнем доля

Таблица 9. Требования к составу хлорида калия по ГОСТ 4568-74

Содержание веществ выражено в процентах в сухом веществе; содержание влаги во всех сортах — менее 1 %

Вещества	Технический				Для сельского хозяйства	
	марка К		марка Ф		1 сорт	2 сорт
	1 сорт	2 сорт	2 сорт	3 сорт		
Хлорид калия	Не менее 98	95±1	95±1	91±1	95±1	91±1
Хлорид натрия	Не более 1,4	4,5±1	4,5±1	7±1	Не нормируется	
Нерастворимый в воде остаток	Не более 0,2		Не нормируется			

зерен размером 1—4 мм должна составлять не менее 90 %, зерен, меньших 1 мм, и фракции —5÷+4 мм — не больше чем по 5 %; динамическая прочность гранул — не менее 70 %. Во избежание слеживания хлорида калия, поставляемого сельскому хозяйству, допускается обработка его аминами или другими реагентами. Перевозка хлорида калия осуществляется преимущественно навалом в саморазгружающихся или крытых железнодорожных вагонах, при необходимости перегрузки в пути — в мешках или резиновых контейнерах.

Сульфат калия применяют почти исключительно для удобрительных целей; его используют вместо хлорида калия при выращивании хлорофобных культур (табак, виноград, цитрусовые и др.), качество которых ухудшается под влиянием хлорид-иона. По сравнению с хлоридом калия сульфат калия обладает и лучшими физическими свойствами — он не гигроскопичен и не слеживается.

Номенклатура бесхлорных калийных удобрений в СССР включает:

сульфат калия удобрительный 1- и 2-го сортов — продукт сернокислотного разложения KCl (соответственно не менее 50 и 48 % K₂O, не более 2 и 3 % Cl, 0,3 % H₂O);

гранулированный и негранулированный сульфат калия для сельского хозяйства — продукт переработки полиминеральных руд (не менее 48 % K₂O, не более 3% Cl и 2% H₂O, в гранулированной фракция 1—4 мм — не менее 90 %, фракций +4 и —1 мм — не более чем по 5 %);

гранулированную и негранулированную калимагнезию — шенит (не менее 28 % K₂O, 9 ± 1 % MgO, не более 5 % Cl, 5 и 12 % H₂O соответственно);

гранулированный и негранулированный калийно-магниевый концентрат — продукт флотационного обогащения каинито-лангбейнитовой руды (18,5 ± 1 % K₂O, не менее 9 % MgO, не более 20 % Cl и 6 % H₂O).

Кроме того, в небольших количествах используется природный каинит MgSO₄·KCl·3H₂O (10±0,5% K₂O, не более 5% H₂O).

СЫРЬЕ

Сырьем для получения солей калия служат растворимые в воде осадочные природные минералы, содержащие хлорид или сульфат калия, и природные рассолы. Хлорид калия получают главным образом из сильвинита — руды, состоящей из смеси сильвина KCl

и галита NaCl ; другим видом сырья, используемым сравнительно реже, является карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обычно с примесью NaCl . Сульфат калия получают из лангбейнита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, каинита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шенита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и других минералов. Содержащие калий нерастворимые или трудно растворимые в воде минералы (полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, алунит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, нефелин $[(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] \cdot n\text{SiO}_2$ и пр.) непосредственно в качестве калийного сырья пока не используются, но при переработке этих минералов (алунита, нефелина) на глинозем соли калия (K_2SO_4 или K_2CO_3) получают в качестве побочных продуктов.

Месторождения калийных солей в СССР находятся в районе Урала (Верхнекамское и Верхнепечорское), в Белоруссии (Старобинское, Копаткевичское и Петриковское), в Западной Украине (Предкарпатское), в Средней Азии (Гаурдакское, Карлюкское, Жилианское, Тюбегатанское) и в других районах страны. Разведанные запасы месторождений калийных солей в СССР (на 1971 г.) составляли около 24 млрд. т. K_2O , из которых 88 % запасов приходилось на долю крупнейшего Верхнекамского месторождения. За рубежом залежи калийных солей имеются в Канаде (запасы на начало 1973 г. ~50 млрд. т.), ГДР (14), ФРГ (9), Израиле (2, запасы Мертвого моря), США (0,92), Испании (0,36), Франции (0,3) и др.

В 1980 г. в Сибири открыто новое, крупнейшее в мире Непское месторождение высококачественных калийных солей (сильвинита и карналлита). С учетом этого месторождения по общим запасам калийных солей СССР занимает первое место (на втором месте Канада).

Верхнекамское месторождение калийно-магниевого типа представлено сильвинитовыми и карналлитовыми рудами; происхождение его связано с испарением бассейнов древнего Пермского моря. Площадь месторождения — 3500 км², мощность солевого пласта — до 1000 м, при этом пласты карналлита и сильвинита расположены на небольшой глубине (90—220 м). Нижний сильвинитовый горизонт месторождения имеет мощность от 7—8 до 40 м и включает шесть пластов сильвинита мощностью 5—8 м, разделенных слоями каменной соли. Руда содержит (в %): KCl 17—40; MgCl_2 0,2—0,3; нерастворимого в воде остатка (н. о.) 1—4,5. Верхний горизонт (мощность от 20 до 115 м) включает 9 пластов (мощность 0,5—25 м), состоящих из карналлита и пестрого сильвинита — смеси кристаллов молочно-белого сильвина с серыми, голубыми и синими кристаллами галита. Состав сильвинитовой руды (в %): KCl 21—39; MgCl_2 0,2—1,2; н. о. 0,9—6,3; карналлитовой руды: KCl 13,5—20,5; MgCl_2 14,5—19; н. о. 1,4—4,5.

Старобинское месторождение верхнедевонских калийных руд также представлено сильвинитами с примесью карналлита (0,1—0,3 %), но имеет более сложное геологическое строение. Месторождение включает четыре калийных горизонта, залегающих на значительной глубине (верхний — 360—725, нижний — 525—1500 м). В настоящее время добычу ведут из второго и третьего горизонтов

на глубинах 260, 420—430 и 700—800 м. Содержание КСl 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 сульфатно-хлоридного типа содержит как хлоридные залежи, состоящие из сильвинита и других руд, так и сульфатно-хлоридные, состоящие главным образом из каинитовой породы (35—60 % каинита, 20—40 % галита, 3—7 % полигалита, 6—15 % глинистого материала) и лангбейнит-каинитовой породы (20—30 % каинита, 10—20 % лангбейнита, 30—40 % галита, 5—10 % сильвина, 5—10 % кизерита $MgSO_4 \cdot H_2O$, до 20 % глинистого материала).

Сульфатные месторождения калийных солей встречаются значительно реже хлоридных и уступают им по мощности.

В воде океанов и морей содержится около 0,05 % калия. Запасы калия здесь практически неисчерпаемы — они превышают известные запасы его в континентальных месторождениях калийных солей более чем в 10 миллионов раз. Сгущенная путем испарения в бассейнах и бессточных водоемах морская вода может явиться источником для промышленного получения солей калия. Таким способом получают, например, хлорид калия из высокоминерализованной рапы Мертвого моря.

Небольшим дополнительным источником калийных солей является отход некоторых цементных заводов — пыль, отделяемая в электрофильтрах цементных печей. Количество калия в ней зависит от вида используемого сырья. Иногда она содержит 20—30 % K_2O в водорастворимой форме — в виде K_2CO_3 и K_2SO_4 . При этом в сырой шихте, идущей на приготовление цемента, содержится 0,2—1 % K_2O . Кроме того, в качестве побочного продукта соли калия выпускают предприятия цветной металлургии: магниевые заводы (хлорид калия — «электролит»), алюминиевые заводы (поташ при переработке нефелина, сульфат калия при переработке алунитов).

Переработку сильвинитовых и карналлитовых руд на хлорид калия осуществляют:

методами растворения и отдельной кристаллизации, основанными на различии температурных коэффициентов растворимости солевых составляющих руды (эти методы называют еще тепловыми или галургическими или химическими);

путем механического обогащения породы, главным образом флотацией;

комбинацией флотационного обогащения с растворением мелких фракций руды и последующей кристаллизацией.

Аналогичными приемами перерабатывают и сульфатные породы.

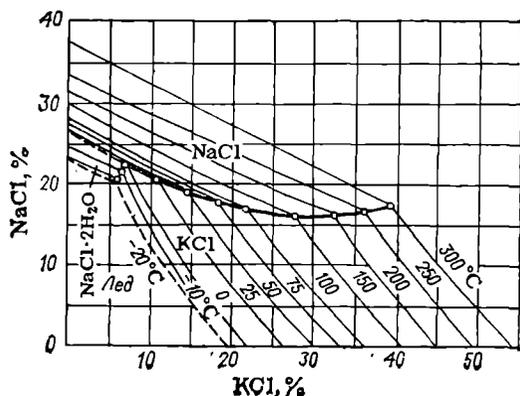
Из природных рассолов соли калия извлекают различными методами, в зависимости от состава рассола и способа добычи. Например, рассол Мертвого моря концентрируют в испарительных бассейнах, выделяя карналлит; последний перерабатывают в хлорид калия.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕТОДАМИ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СИЛЬВИНИТОВЫХ РУД

В основе получения KCl методами растворения и кристаллизации лежат свойства системы $KCl - NaCl - H_2O$ (рис. 131). Из сопоставления изотерм при 25 и 100 °С (рис. 132) видно, что содержание $NaCl$ в эвтоническом растворе при понижении температуры увеличивается. Фигуративная точка системы, соответствующей составу эвтонического раствора E_{100} при 100 °С (21,7 % KCl и 16,8 % $NaCl$), при охлаждении оказывается в поле кристаллизации KCl . Следовательно, при охлаждении такого раствора в осадок выделяется только KCl (состав раствора в точке E_{25} — 11,15 % KCl и 20,4 % $NaCl$). Например, при охлаждении эвтонического раствора E_{100} до 25 °С вследствие выделения в осадок KCl состав жидкой фазы будет изменяться — ее фигуративная точка переместится вдоль луча кристаллизации Sn от E_{100} до n . Если после отделения осадка KCl раствор снова нагреть до 100 °С, то он окажется сильно ненасыщенным $NaCl$. Поэтому, если таким раствором обработать сильвинит, то будет растворяться преимущественно KCl . (Впрочем, это зависит от условий растворения; например, при противоточной обработке сильвинита щелоком, когда раствор встречается с материалом, уже почти не содержащим KCl , вначале будет растворяться больше $NaCl$, чем KCl , а затем — только KCl при одновременном высаливании $NaCl$ из раствора.) После отделения твердого остатка $NaCl$ вновь будет получен горячий эвтонический раствор E_{100} , из которого при охлаждении выделится KCl . С помощью такого циклического процесса можно осуществлять разделение сильвинита на KCl и $NaCl$.

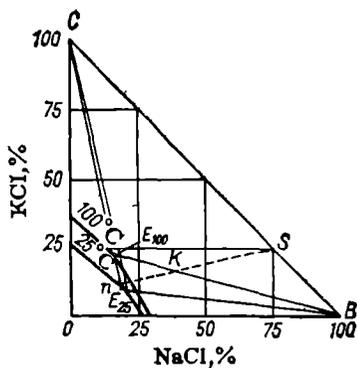
Для полного выделения KCl из сильвинита необходимо, чтобы количество его, вводимое в цикл, соответствовало количеству циркулирующего щелока. Если принять округленно состав сильвинита 25 % KCl и 75 % $NaCl$ (точка S), то точки смесей его с маточным раствором n расположатся на линии nS . Необходима такая смесь, которая полностью разделялась бы на раствор E_{100} и твердый $NaCl$.



Этому условию соответствует смесь состава K , лежащего на пересечении линий nS и $E_{100}B$. Таким образом, для полного растворения KCl и получения при этом эвтонического раствора E_{100} необходимо обрабатывать сильвинит

Рис. 131. Политермическая диаграмма растворимости в системе $KCl - NaCl - H_2O$.

Рис. 132. Растворимость в системе $KCl-NaCl-H_2O$ при 25 и 100 °С.



таким количеством маточного щелока состава n , чтобы отношение количества n S равнялось отношению отрезков $SK : Kn$.

Принципиальная схема переработки сильвинитовых руд включает следующие основные операции:

- 1) выщелачивание измельченного сильвинита горячим маточным раствором, полученным после кристаллизации KCl ; при этом из сильвинита в раствор переходит KCl , а $NaCl$ почти полностью остается в отвале;
- 2) отделение горячего щелока от осадка и осветление его от мелких увлеченных твердых частиц (ил и солевой шлам);
- 3) вакуум-охлаждение щелока, сопровождающееся кристаллизацией KCl ;
- 4) отделение кристаллов KCl от маточного раствора, сушка;
- 5) нагревание маточного раствора, возвращаемого на выщелачивание KCl из новых порций сильвинита.

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

Практически получаемые составы твердых и жидких фаз после выщелачивания и кристаллизации несколько отличаются от характерных для рассмотренного выше хода процесса. Состав горячего щелока после выщелачивания сильвинита отличается от эвтонического: степень насыщения его хлоридом калия в зависимости от способа выщелачивания составляет 90—96 %; поэтому при охлаждении щелока вначале кристаллизуется только $NaCl$. После достижения температуры, соответствующей насыщению, начинает кристаллизоваться KCl , а выделившийся ранее $NaCl$ при активном перемешивании мог бы вновь раствориться, но он прикрывается кристаллами KCl и обычно полностью не растворяется. Это является причиной загрязнения продукта хлоридом натрия. Так, при степени насыщения горячего щелока хлоридом калия 96 % его содержание в кристаллизующейся соли составляет 99,3 %, а из щелока, насыщенного только на 90,6 %, получается соль, содержащая 94,3 % KCl . Это показывает, как важно достичь максимальной степени насыщения горячего щелока хлоридом калия.

В производственных условиях горячий щелок в процессе осветления несколько охлаждается, и из него кристаллизуется некоторое количество хлорида натрия, удаляющееся вместе с солевым и глинистым шламами, — происходит так называемое самоочищение горячего щелока, повышается степень его насыщения хлоридом калия.

При вакуум-охлаждении щелока от 100 до 20 °С теоретически может быть испарено 12 % воды без загрязнения кристаллизующегося КСl хлоридом натрия. Практически из-за того, что выделяющийся в начале кристаллизации с испарением воды хлорид натрия не переходит полностью обратно в раствор, маточный щелок остается недонасыщенным по хлориду натрия, хотя последний и находится в твердой фазе. Для предотвращения загрязнения КСl хлоридом натрия к щелоку добавляют в начале кристаллизации (или перед ней) воду — конденсат.

Если сильвинит загрязнен карналлитом, то вследствие циркуляции щелока в нем постепенно накапливается $MgCl_2$. В этом случае щелок нужно обновлять, так как в присутствии $MgCl_2$ растворимость КСl уменьшается, а при концентрации $MgCl_2$, большей 100 г на 1000 г H_2O , растворимость NaCl в насыщенных растворах КСl с понижением температуры уменьшается (а не увеличивается, как в отсутствие $MgCl_2$). Это приводит к загрязнению КСl, кристаллизующегося при охлаждении горячего щелока, хлоридом натрия.

Для обновления части щелока его можно выпаривать в две стадии. На первой — с кристаллизацией части NaCl пищевого качества, а на второй — с образованием сильвинитовой суспензии ($NaCl + KCl$). Осветленный раствор $MgCl_2$ выводят, а сгущенную сильвинитовую суспензию возвращают в цикл.

Выщелачивание КСl из руды обычно производят в нескольких (чаще в 3-х) растворителях при противоточном движении руды (из 1-го во 2-й; из 2-го в 3-й) и щелока (из 3-го во 2-й, из 2-го в 1-й). Степень насыщения щелока и количество нерастворенного хлорида калия в отвале зависят от принятого режима движения жидкой и твердой фаз внутри растворителей; оно может быть прямоточным или противоточным. При оценке эффективности различных режимов необходимо учесть происходящее при растворении хлорида калия в щелоке высаливание из него хлорида натрия — выделение шлама (мелких кристаллов NaCl). Шламообразование отрицательно сказывается на показателях процесса в целом, так как при этом возрастают нагрузка на аппаратуру для отстаивания и обработки шламов и потери калия с отвалом.

В режиме противотока средняя разность концентрации рабочего раствора и концентрации насыщения значительно выше, чем при прямотоке, — это повышает интенсивность растворения и полноту извлечения КСl. С другой стороны, при противотоке высаливание хлорида натрия значительно увеличивается.

В большинстве случаев в качестве оптимальной выбирают комбинированную схему растворения, по которой в первом по ходу руды растворителе движение щелока и породы происходит прямотоком, а в двух последующих — противотоком. По такой схеме в первый растворитель подают исходную руду и суспензию из второго растворителя, в который поступает отвал из первого аппарата и суспензия из третьего; в последнем осуществляют окончательную обработку отвала второго растворителя нагретым маточным щелоком или его смесью с промывными водами. Количество солевого шлама, выделя-

ющегося на 1 м³ осветленного щелока при переработке верхнекамских сильвинитов, составляет 110—200 кг и может быть снижено на 20 % при подаче маточного щелока (~15 % от общего количества) в первый растворитель.

На большинстве современных калийных фабрик выщелачивание сильвинитовых руд осуществляют в шнековых растворителях со спиральной мешалкой, вращающейся на горизонтальном валу; с ее помощью осуществляются перемешивание суспензии и транспорт твердой фазы. Расход теплоты, вызванный эндотермическим эффектом растворения KCl, вводом холодного сильвинита и теплоотдачей в окружающую среду, компенсируют подачей острого пара или предварительным перегревом растворяющего щелока под давлением. В последнем случае при вводе щелока в растворитель происходит выделение растворного (сокового) пара за счет самоиспарения. Острый пар вводят через дюзы; в некоторых конструкциях шнековых растворителей внутри корпуса размещены нагревательные элементы, в которые подается греющий пар.

Значительная интенсификация растворения калийных руд ожидается при проведении процесса в условиях турбулентного потока по трубам. Этим способом осуществляют растворение отвалов галита на калийных предприятиях ГДР. Время полного растворения галита составляет около 2 мин при скорости потока в трубе 1 м/с. Перспективно выщелачивание KCl из сильвинита в трубопроводе горячим щелоком при гидротранспорте его из шахты наверх. При этом дробление сильвинита и смешивание его со щелоком должно осуществляться в шахте.

На современных калийных предприятиях кристаллизацию KCl производят в многоступенчатых вакуум-кристаллизационных установках с рекуперацией теплоты сокового пара, конденсацию которого осуществляют в поверхностных теплообменниках, охлаждаемых маточным щелоком. Благодаря этому утилизируется 40—70 % теплоты, затраченной на нагревание 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 вакуум-кристаллизационных установок дает возможность осуществлять постепенное охлаждение щелока от 93—97 до 20—30 °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.

С увеличением числа ступеней охлаждения повышается степень использования теплоты сокового пара, возрастает общая площадь зеркала испарения и уменьшается перепад температур в каждой ступени. С другой стороны, это приводит к увеличению габаритов вакуум-кристаллизационных установок, удельного расхода металла, росту объема производственных помещений. Увеличение числа сту-

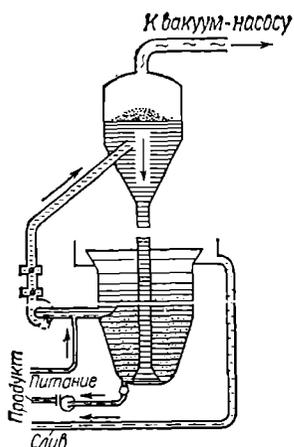


Рис. 133. Вакуум-кристаллизатор с принудительной циркуляцией раствора.

пеней свыше 14—15 не рационально, так как почти не дает дальнейшего повышения температуры нагреваемого щелока.

Многоступенчатые вакуум-кристаллизационные установки могут включать как горизонтальные, так и вертикальные аппараты. В вертикальных вакуум-кристаллизаторах обеспечивается меньший, чем в горизонтальных, унос брызг щелока с паровоздушной смесью, однако последние более компактны, имеют большее зеркало испарения, в них меньше потери вакуума за счет гидростатического

давления. В СССР наибольшее распространение получили 14-ступенчатые агрегаты, включающие один вертикальный и 6—7 горизонтальных (поделенных на секции) аппаратов. В 14-ступенчатых вакуум-кристаллизационных установках перепад температуры в каждой ступени составляет в среднем 4—5 К; при этом получают кристаллы, средний размер которых не превышает 0,2 мм при значительном содержании фракции менее 0,15 мм (около 50%). Присутствие этой фракции повышает пыление продукта при складировании и внесении в почву, увеличивает его слеживаемость. (При увеличении числа ступеней до 24 средний размер кристаллов несколько возрастает, однако содержание фракции 0,15 мм все-таки составляет 15—30%).

Укрупнение кристаллов достигается при введении в качестве ретурной затравки кристаллов средней фракции, отделенных от основной массы на классификаторах. Наиболее благоприятные результаты получены при введении затравки в количестве 40—70% от выкристаллизовавшегося хлорида калия с дополнительной добавкой алкиламина для подавления образования новых центров кристаллизации.

Получение весьма крупных и однородных кристаллов хлорида калия возможно в аппаратах с регулируемой кристаллизацией. Аппарат представляет собой комбинацию вакуум-испарителя и кристаллорастителя (рис. 133). Поступающий на кристаллизацию щелок смешивается с большим количеством циркулирующего маточного раствора; при вскипании в вакуум-испарителе смешанного раствора последний становится пересыщенным, но не кристаллизуется (состояние метастабильного равновесия). Пересыщение снимается в кристаллорастителе при контакте раствора с массой взвешенных в потоке кристаллов, при этом кристаллизующее вещество отлагается главным образом на гранях кристаллов в слое, в результате чего размеры их увеличиваются. Укрупненные кристаллы непрерывно или периодически выводят из нижней части кристаллорастителя.

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.

Растворы и суспензии, перерабатываемые в производстве хлорида калия из калийных руд, действуют разрушающе на аппаратуру. Значительный коррозионный и эрозионный износ наблюдается в трубопроводах, растворителях, отстойниках для горячих щелоков, насосах, ковшах элеваторов и др. Для защиты аппаратуры применяют различного рода покрытия. Растворители покрывают диабазовой обмазкой. Вакуум-корпусы гуммируют или футеруют, например антегмитовыми плитками (спрессованными из порошка графита, пропитанного фенолоформальдегидной смолой).

Переточные желоба, лотки, кожухи для термоизоляции изготовляют из пластмасс или защищают обмазками на основе асбовинила (асбест с этинолевым лаком). Металлические трубопроводы защищают фарфоровыми вкладышами на специальных цементах или гуммируют.

СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИДА КАЛИЯ ИЗ СИЛЬВИНИТА

На рис. 134 и 135 изображена схема производства хлорида калия методом растворения и кристаллизации на одном из предприятий, перерабатывающих сильвинит верхнекамского месторождения состава (в %): KCl 24—33; $NaCl$ 61—71; $MgCl_2$ 0,2—0,3; $CaSO_4$ 1,3—1,7; нерастворимый остаток 1,4—3,2.

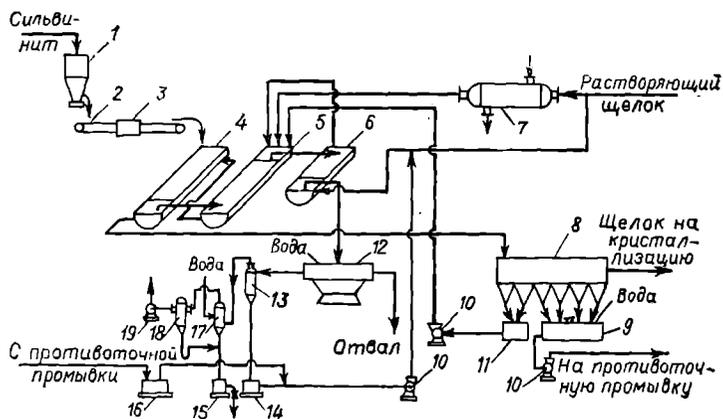


Рис. 134. Схема получения хлорида калия из сильвинита (операции выщелачивания, промывки отвала и осветления насыщенного раствора):

1 — бункер с питателем; 2 — ленточный транспортер; 3 — автоматические весы; 4 — первый шнековый растворитель; 5 — второй шнековый растворитель; 6 — шнековая мешалка; 7 — трубчатый подогреватель; 8 — отстойник-сгуститель; 9 — мешалки для глинистого шлама; 10 — центробежные насосы; 11 — сборник солевого шлама; 12 — план-фильтр; 13 — вакуум-котел; 14, 16 — бак для промывной воды; 15 — барометрический бак; 17 — барометрический конденсатор смешения; 18 — брызгоуловитель; 19 — вакуум-насос.

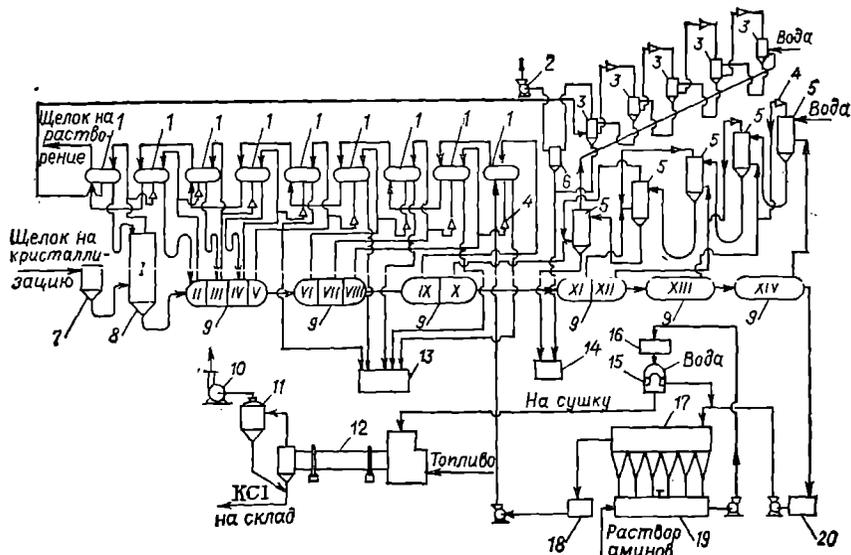


Рис. 135. Схема получения хлорида калия из сильвинита (операции кристаллизации, отделения от маточного раствора и сушки):

1 — поверхностные конденсаторы; 2 — вакуум-насос; 3 — дополнительные конденсаторы; 4 — пароструйные эжекторы; 5 — конденсаторы смешения; 6 — ловушка; 7 — бак; 8 — вертикальный вакуум-корпус (I ступень); 9 — горизонтальные вакуум-корпуса (II—XIV ступени); 10 — дымосос; 11 — циклон; 12 — барабанная сушилка; 13 и 14 — барометрические баки; 15 — центрифуга; 16 — мешалка; 17 — струститель; 18 — бак для маточного щелока; 19 — мешалка хлоркаалиевой суспензии; 20 — бак хлоркаалиевой суспензии.

Дробленый до крупности 1—5 мм сильвинит из солемельницы подают в бункеры на склад сырых солей, откуда с помощью лоткового качающегося питателя забирают на ленточный транспортер с автоматическими весами и направляют в шнековые растворители длиной 21,8 м, диаметром 2,76 м; шнек вращается с частотой 0,13—0,17 с⁻¹. Сильвинит последовательно транспортируется через два шнековых растворителя, причем первый работает по принципу параллельного тока, а второй — противотока (см. рис 134). Передача сильвинита из первого аппарата во второй и удаление отвала из второго аппарата осуществляется наклонными элеваторами с дырчатыми ковшами, из которых щелок сливается обратно в растворители. Для компенсации тепловых потерь в растворители вводится через дюзы острый пар (0,15—0,24 МПа).

Маточный щелок после вакуум-кристаллизации, содержащий 110—130 г/л KCl и 240 г/л NaCl и нагретый в конденсаторах и паровом подогревателе до 105—115 °С, поступает во второй растворитель, движется противотоком руде; затем щелок подается в первый растворитель, где движется в одном направлении с сильвинитом. Вытекающий из первого растворителя горячий (97—107 °С) концентрированный щелок содержит 245—265 г/л KCl и 215—270 г/л NaCl.

Для окончательного извлечения хлорида калия отвал из второго растворителя элеватором передают в третий, более короткий раство-

ритель (длиной 11 м). Сюда направляют фильтраты, полученные при обработке отвала водой на план-фильтре (фильтре непрерывного действия с горизонтальной поверхностью фильтрации), и промывные воды, образующиеся при противоточной промывке шлама в сгустителях, а также часть ($1/10$) холодного ($\sim 70^\circ\text{C}$) маточного щелока. Кроме дополнительного извлечения KCl в третьем растворителе обеспечивается регенерация теплоты отвала, передающего частично свою теплоту щелоку; последний направляют во второй растворитель, а отвал элеватором передают на фильтрацию. Для уменьшения потерь хлорида калия осадок промывают на план-фильтре небольшим количеством (60—70 кг/т) горячей воды. Промытый осадок (галитовые отходы) сбрасывается с фильтра на скребковый транспортер и удаляется из цеха.

Горячий щелок, вытекающий из первого растворителя, содержит глинистый (~ 20 кг на 1 т руды) и солевой (160—170 кг) шлама. Эти примеси отделяют в шестиконусном отстойнике, в каждом конусе которого имеется мешалка (с частотой вращения $0,017\text{ с}^{-1}$ или 1 об/мин), предназначенная для уплотнения шлама и облегчения его выгрузки. Чтобы ускорить осветление раствора, в него вводят коагулянт, способствующий осаждению мелкодисперсных илистых частиц, например полиакриламид. При осветлении щелока в отстойнике происходит классификация шлама: в двух первых конусах оседает главным образом более крупный солевой шлам, который возвращают во второй растворитель или подвергают фильтрации на барабанных вакуум-фильтрах, а в последних — мелкодисперсный илистый шлам. Отношение жидкой и твердой фаз ($\text{Ж} : \text{Т}$) в выгружаемом солевом шламе не должно превышать 0,8. Илистый шлам с соотношением $\text{Ж} : \text{Т}$, равным 2—2,5, передают на противоточную промывку водой в батарею сгустителей Дорра; для ускорения отстаивания сюда вновь вводят раствор полиакриламида.

Вытекающий из отстойника щелок с температурой $93\text{—}97^\circ\text{C}$ охлаждается до $20\text{—}30^\circ\text{C}$ в 14-ступенчатой вакуум-кристаллизационной установке (см. рис. 135), состоящей из одного вертикального корпуса (I ступень) и шести горизонтальных корпусов, имеющих 13 ступеней охлаждения (II—XIV). Горизонтальные корпуса снабжены лопастными мешалками (частота вращения $\sim 0,3\text{ с}^{-1}$). Вакуум создается путем отсоса паровоздушной смеси, образующейся при самоиспарении раствора, с помощью системы паровых эжекторов и вакуум-насосов. В первой ступени поддерживается разрежение $\sim 58\text{ кПа}$, в следующих ступенях оно постепенно увеличивается до 98 кПа ; благодаря этому температура в каждой ступени уменьшается на несколько градусов.

Осветленный щелок из отстойника засасывается в первый корпус вакуум-кристаллизационной установки и далее перетекает по переточным трубам вместе с образующимися кристаллами хлорида калия из одной ступени в другую. Из последней XIV ступени суспензия самотеком по барометрической трубе сливается в приемный бак. Соковый пар из первых девяти ступеней конденсируется в поверхностных конденсаторах, нагревая при этом маточный щелок, направля-

емый на растворение сильвинита. Щелок проходит последовательно конденсаторы от IX ступени до I, нагреваясь от 20—30 до 65—75 °С.

Дальнейшее нагревание растворяющего щелока до 105—115 °С осуществляют в трубчатых паровых подогревателях. Соковый пар из последних пяти ступеней вакуум-кристаллизационной установки конденсируют в конденсаторах смешения, орошаемых водой. Свежая вода подается в конденсатор XIV ступени и затем самотеком перетекает из одного конденсатора в другой до конденсатора X ступени, откуда по барометрической трубе сливается в приемный бак. Система отсоса паровыми эжекторами несконденсированной паровоздушной смеси смонтирована таким образом, чтобы последняя поступала из каждой последующей ступени в предшествующую, а затем в дополнительные конденсаторы смешения; из них влажный воздух с помощью вакуум-насосов через ловушку-брызгоуловитель отводят в атмосферу.

Конечная температура щелока определяется давлением в XIV ступени, которое, в свою очередь, зависит от температуры воды, поступающей на конденсацию паров; поэтому режимы работы вакуум-кристаллизационной установки в зимних и летних условиях несколько отличаются.

Для предотвращения кристаллизации хлорида натрия при охлаждении в процессе вакуум-испарения конденсат сокового пара из первых четырех ступеней возвращают в кристаллизаторы. Возможно также использование конденсата для промывки шламов или растворения мелких кристаллов — последнее позволяет получать более крупнокристаллический продукт.

Из сборного бака суспензию хлорида калия ($J. T \approx 7 : 1$) перекачивают в шестиконусный отстойник-сгуститель такой же конструкции, как отстойник для осветления горячего щелока. Осветленный холодный маточный щелок направляют на подогрев в поверхностные конденсаторы, а сгущенную суспензию ($J. T \approx 1,4 \div 1,7$) — в сборник, откуда ее перекачивают шламовыми насосами в расходные баки с мешалками, установленные над автоматическими центрифугами полунепрерывного действия. Влажность осадка после центрифугирования в зависимости от размера кристаллов изменяется от 5 до 8 %. С целью улучшения качества продукта кристаллы на центрифуге промывают водой — наиболее мелкие кристаллы при этом растворяются.

Для уменьшения слеживаемости продукта к сгущенной суспензии иногда добавляют 1 % раствор первичных жирных аминов с 16—20 атомами углерода в цепи. Для этой же цели могут использоваться гексацианоферраты.

Сырой хлорид калия с помощью ленточного транспортера направляют на сушку. Мелкий хлорид калия, увлекаемый дымовыми газами, отделяют в циклонах и присоединяют к общему потоку готовой продукции, направляемой на склад. Конечная влажность хлорида калия 0,5—1 %.

Хлорид калия, предназначенный для сельского хозяйства, получают в аппаратах с регулируемым ростом кристаллов либо грану-

лируют мелкокристаллический продукт методом прессования сразу после сушки.

В последнее время в СССР и в США для сушки калийных солей стали широко применять аппараты кипящего слоя. В них достигается более высокая степень высушивания, а удельный расход топлива ниже на 20—30 %. При сушке в кипящем слое хлорид калия может быть получен в обеспыленном виде. Это достигается или возвратом уловленной в циклоне пыли на смешение с влажной солью, или грамуляцией циклонной пыли до смешения ее с продуктом.

На 1 т готового хлорида калия (95 % KCl) расходуют около 5 т сильвинита (в расчете на содержание в нем 22 % KCl), 1,6 МДж пара, 90 МДж электроэнергии, 9 м³ воды, 15 кг топлива (условного) при сушке в барабанных сушильнях, 180 г первичных аминов, 12 г полиакриламида.

Количество отвала (галитовых отходов) на 1 т продукта составляет 2,5—3,5 т. Он содержит 91—95 % NaCl, 1,2—3,5 % KCl, до 0,2 % MgCl₂, 0,6—2 % CaSO₄, до 4 % нерастворимого остатка и ~6 % H₂O. Отвал может быть использован в качестве технической соли или переработан в поваренную соль. Количество глинистого и солевого (если последний выводится из цикла отдельно) шламов достигает приблизительно 0,5 т.

Потери KCl с галитовым отвалом составляют до 5 % и зависят от крупности помола сырой руды и степени промывки отвала на план-фильтре. Потери с отвалом заметно возрастают при увеличении содержания фракции +5 мм в сырой руде, поэтому гранулометрическая характеристика последней строго контролируется.

Потери KCl со шламами составляют около 3 %. Для уменьшения потерь и количества солевого шлама, образующегося в результате высаливания мелкокристаллического NaCl при растворении KCl, рекомендуется часть нагретого маточного щелока направлять в первый растворитель. Общие потери KCl составляют 8—10 % (выход KCl 90—92 %). Если после кристаллизации KCl для растворения мелких кристаллов использовать воду от промывки глинистого шлама, то в результате увеличения количества циркулирующей воды можно улучшить его отмывку. Общая степень извлечения KCl при этом повысится до 95—96 %. Такой прием позволяет использовать сильвинит, даже содержащий больше 10 % глинистого шлама.

Хлорид калия, полученный методами растворения и кристаллизации, слеживается, что вызывает значительные потери при хранении, транспортировке и весьма затрудняет рассевание 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 0,1—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.

Галургический метод производства KCl из сильвинита дает возможность осуществлять комплексную переработку полезных компонентов руды с получением технической и пищевой поваренной соли, раствора хлорида магния и брома (содержание последнего в сильвините достигает 0,03 %). Схема процесса в этом случае дополняется упаркой маточного щелока (стр. 256) для выделения $NaCl$ и получения концентрированного раствора $MgCl_2$ и обработкой упаренного щелока хлором с последующей отгонкой брома паром.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ ИЗ КАРНАЛЛИТА

В системе $KCl-MgCl_2-H_2O$ карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ стабилен в интервале температур от -21 до $167,5$ °С (рис. 136). Он растворяется инконгруэнтно — при обработке ограниченным количеством воды в раствор переходит $MgCl_2$, а KCl остается в твердой фазе. При испарении воды из раствора карналлита кристаллизуется сначала KCl , а затем карналлит с растворением ранее выделившегося KCl . Если до начала кристаллизации карналлита отделить выкристаллизовавшийся KCl , а оставшийся раствор продолжать выпаривать или охлаждать, то в обоих случаях будет кристаллизоваться карналлит.

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 KCl и $NaCl$, продукт будет тем чище, чем меньше в растворе $MgCl_2$.

Все существующие способы переработки карналлита основаны на большей растворимости $MgCl_2$ по сравнению с KCl и делятся на способы *полного* и *неполного* растворения. Первые заключаются в полном растворении карналлитовой руды горячим оборотным щелоком, в котором содержится значительное количество $MgCl_2$ и мало KCl . При охлаждении полученного раствора большая часть KCl кристаллизуется (с примесью $NaCl$). Маточный раствор выпаривают и охлаждают; при этом кристаллизуется карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, называемый, в отличие от природного, искусственным. Его используют для получения магния или для извлечения KCl таким же путем, как из природного карналлита. В конечном щелоке содержится большое количество $MgCl_2$.

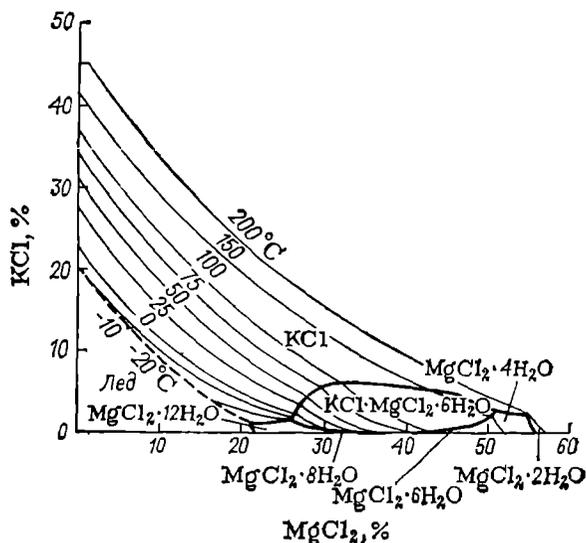


Рис. 136. Растворимость в системе $KCl-MgCl_2-H_2O$.

Способы неполного растворения заключаются в обработке карналлита щелоком такого состава и при такой температуре, при которых KCl растворяется только частично, а большая его часть остается в шламе; эти способы называют также «шламовыми».

Выделение хлорида калия из карналлита сложнее и дороже, чем из сильвинита. Оно освоено в промышленности ГДР и ФРГ. В СССР 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.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ ИЗ РАССОЛОВ

При неблагоприятных для шахтной добычи горногеологических условиях залегания пластов водорастворимых калийсодержащих руд (глубины 1000—1200 м и более) их переработку можно вести методом подземного выщелачивания с использованием оборудования и технологии, применяемых в нефтяной промышленности. Подземное растворение можно осуществлять селективно (растворяя преимущественно KCl — это резко снижает эффективность использования запасов пласта) или полностью. В обоих случаях вначале готовят камеру выщелачивания. Для этого слои соли вскрывают на полную глубину при помощи скважины, опускают в нее трубы для подачи горячей воды и отвода щелоков и закачивают в пласт 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 существенными 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 ни в СССР, ни за рубежом. Выделение KCl из растворов подземного выщелачивания осуществляют или бассейнным способом (с получением искусственного сильвинита и его заводской флотацией) или упаркой и последующей вакуум-кристаллизацией.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕХАНИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ КАЛИЙНЫХ РУД МЕТОД ФЛОТАЦИИ

Метод пенной флотации широко применяется в калийной промышленности СССР, США и Канады. Он основан на флотационном (или флотогравитационном) разделении водорастворимых минералов руды — сильвина KCl и галита $NaCl$ — в среде насыщенного солевого раствора, при этом пенным продуктом является, как правило, сильвин (или другие калийные минералы).

Производственный процесс включает следующие основные стадии.

1. Измельчение исходной руды до размеров частиц, обеспечивающих образование механической смеси входящих в состав руды минералов. При флотации сильвинита предпочтительно измельчение до размеров 1—4 мм, более тонкое измельчение приводит к увеличению потерь со шламами и ухудшению качества продукта. Подготовка сильвинитовой руды к флотации включает (рис. 137) среднее и мелкое сухое дробление руды до размеров частиц — 15 мм, осу-

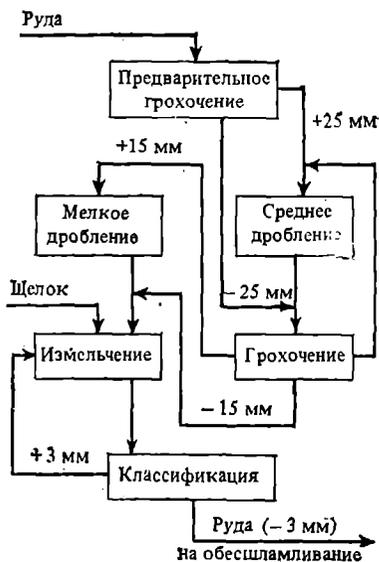


Рис. 137. Вариант схемы измельчения калийных руд при их подготовке к флотации.

ществляемое в роторных дробилках (валковых, отражательных, молотковых и др.), и сухое или мокрое (в насыщенных компонентами руды солевых растворах) измельчение в стержневых или шаровых мельницах. Для классификации руды до и после отдельных ступеней измельчения применяют наклонные вибрационные грохоты, дуговые сита, гидроциклоны.

2. Обесшламливание измельченной руды — отделение тонокдисперсных глинисто-карбонатных примесей, отрицательно влияющих на процессы флотации и последующего разделения суспензий. Его возможно осуществлять флотационным (перед основной флотацией), гидравлическим (путем классификации суспензии измельченной руды с учетом различий в скоростях осаждения глинисто-карбонатных и солевых минералов), флотационно-гидравлическим (сочетание двух предыдущих), гравитационным и другими способами. При небольших концентрациях шламов в руде их отрицательное влияние можно предотвратить введением в процесс флотации реагентов-депрессоров, подавляющих адсорбцию флотореагентов на поверхности частиц шлама. Наиболее распространены схемы гидравлического обесшламливания суспензий после мокрого измельчения сильвинита (иногда кроме этого осуществляют вымешивание суспензии сильвинита в специальных емкостях с мешалками — «оттирку» примесей), основанные на отделении шламов в гидроциклонах и гидросепараторах. Так, при измельчении руды Верхнекамского месторождения до размера частиц менее 3 мм суспензию ($\text{Ж Т} = 6 \div 10$) сначала разделяют (рис. 138) в гидроциклоне диаметром 750 мм, затем слив гидроциклона, в который переходит 75—80 % шлама, направляют в гидросепараторы диаметром 18 м. Пески после отделения фракции размером менее 0,8 мм, подаваемой на повторное гидроциклонирование, дополнительно обесшламливают в спиральном классификаторе. Сгущение и противоточная промывка шламов осуществляются в сгустителях диаметром 30 м, осветленный маточный раствор и промывные воды возвращают в технологический цикл, а сгущенный и отмытый шлам направляют на складирование.

3. Флотационное разделение минералов руды. В качестве собирателей (коллекторов) — веществ, способствующих гидрофобизации поверхности частиц сильвина и их прилипанию к пузырькам воздуха, — применяют катионоактивные и неионогенные (аполярные) высокомолекулярные органические соединения — ацетатные или

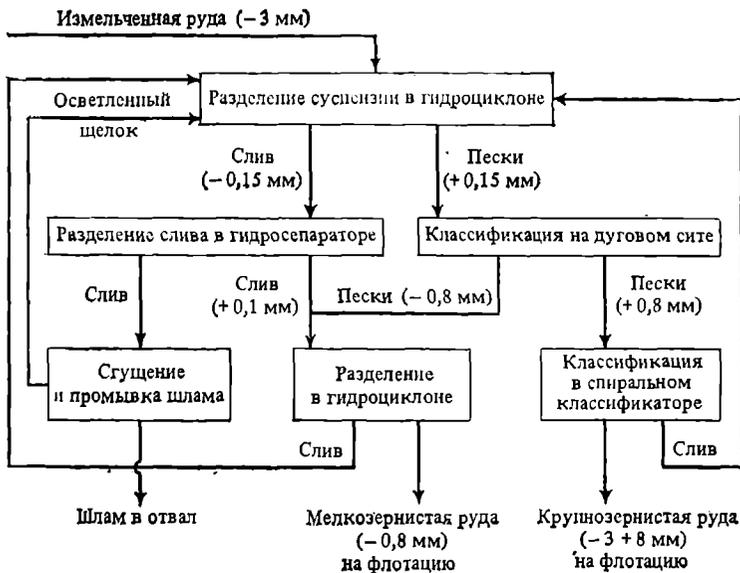


Рис. 138. Вариант ~~схемы~~ обесшламливания сильвинитовой руды.

солянокислые соли первичных алифатических аминов, содержащих 10—22 атомов углерода, и парафиновые, нафтеновые, ароматические или гетероциклические углеводороды. Совместное применение катионоактивных (октадециламин, феттамин и др.) и неионогенных (полученных при перегонке нефти) собирателей позволило осуществить флотацию крупных зерен сильвина (размером до 3 мм).

Реагенты-модификаторы уменьшают сорбцию собирателей на поверхности минералов, флотация которых нежелательна, способствуют коагуляции и флокуляции частиц глинистого шлама, активизируют флотацию сильвина. В качестве таких реагентов могут применяться как неорганические (коллоидные растворы кремниевой кислоты, поли- и метафосфаты щелочных металлов), так и органические вещества (полиакриламид, карбоксиметилцеллюлоза, лигносульфонаты, мочегиноформальдегидные смолы и др.).

Для поддержания оптимального значения рН среды используют щелочи или кислоты.

Флотацию сильвина возможно осуществлять без введения специальных реагентов-пенообразователей, поскольку растворы, насыщенные KCl и NaCl, обладают способностью легко вспениваться при барботаже воздуха, особенно после введения собирателей. Однако дополнительное введение реагентов-пенообразователей (сосновое масло, спирты диоксанового, пиранового ряда и др.) способствует повышению дисперсности пузырьков воздуха и устойчивости пены, эти реагенты сорбируются на границе раздела фаз (жидкая фаза — воздух и жидкая фаза — минерал) и дополнительно гидрофобизируют поверхность флотируемых частиц минерала.

Конкретные технологические схемы флотации калийных руд могут существенно различаться в зависимости от минералогического и гранулометрического составов сырья. Наилучшими технико-экономическими показателями характеризуются схемы, позволяющие получать крупнозернистый (до 3—4 мм) продукт — это дает возможность снизить затраты на измельчение и грануляцию, на промывку и складирование шламов, повысить степень извлечения КСl за счет уменьшения количества шламов и снижения их влажности, улучшить агрохимические свойства удобрений. В таких процессах обычно отдельно осуществляют флотацию крупных (+0,8 мм) и мелких (—0,8 мм) фракций руды.

Процесс флотации включает основную флотацию (первичное разделение руды на черновой концентрат и хвосты), перечистную флотацию (повторное обогащение чернового концентрата для повышения содержания в нем КСl), контрольную флотацию (дополнительную очистку хвостов для уменьшения потерь КСl с отвалом). В качестве примера на рис. 139 представлена схема отдельной флотации мелких и крупных фракций руды. Флотацию мелких фракций после механического обесшламливания осуществляют с двумя перечистками концентрата и одной контрольной флотацией хвостов с использованием в качестве коллектора амина с сосновым маслом, в качестве депрессора — карбоксиметилцеллюлозы. Выделенный при этом промежуточный продукт направляют на дополнительное измельчение, после чего возвращают на основную флотацию. Концентрат отделяют на центрифуге и направляют в сушилку с кипящим слоем. Флотация крупных фракций включает одну перечистку и одну контрольную флотацию хвостов, которые осуществляют с применением аминов, соснового масла и мазута. Концентрат отделяют на вакуум-фильтре и направляют на сушку.

4. Разделение (обезвоживание) суспензий методом сгущения и фильтрования, переработка влажного концентрата в готовый продукт (сушка и для мелких фракций — гранулирование).

Для руд, содержащих небольшие количества шлама (до 3 %), используют схему обогащения сильвинитов с предварительным выделением глинистых примесей с помощью флотации — основной и перечистой.

В качестве реагентов на этой стадии применяют собиратель ФР-2 (продукт окисления уайт-спирита) и флокулянт полиакриламид; извлечение шламов в пенный продукт составляет 80—90 %. Камерный продукт (зерна сильвина и галита) направляют далее в цикл флотации сильвина. После перечистой флотации требуется сгущать глинистые шламы и подвергать их противоточной промывке, однако трудности, связанные с разрушением пены, образующейся при флотации, осложняют проведение этих операций и приводят к значительным потерям хлорида калия с жидкой фазой.

При переработке руд Верхнекамского месторождения рассмотренная схема позволяет достигать степени извлечения КСl 90—92 %. На 1 т продукта (95 % КСl) затрачивается: около 5,2 т руды (22 % КСl), 1,2 кг собирателя ФР-2, 1,1 кг

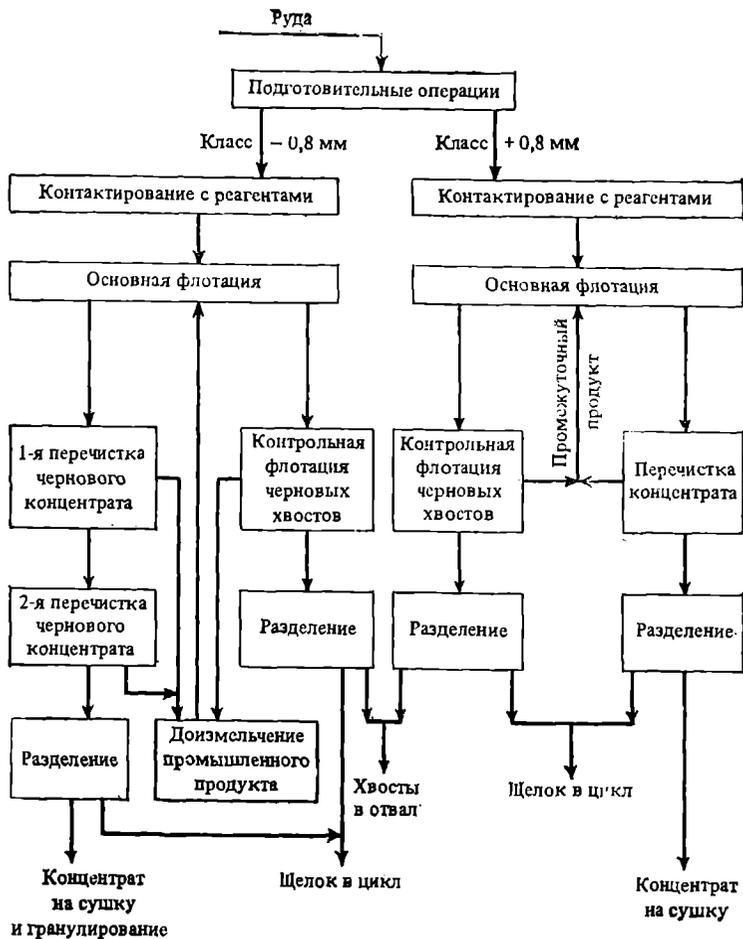


Рис. 139. Вариант схемы раздельной флотации мелко- и крупнозернистых фракций сильвинитовой руды.

керосина (пенообразователь), 0,12 кг полиакриламида, 0,22 кг солянокислого амина, 9,5 кг мазута, 306 МДж электроэнергии, 4 м³ воды.

В СССР нашли применение комбинированные схемы, включающие две стадии механического обесшламливания в гидроциклонах, гидросепараторах, на дуговых ситах и последующую основную и перечистную шламовую флотацию песковых продуктов с флокуляцией шламов вследствие добавок полиакриламида. Такие многостадийные схемы обесшламливания позволяют перерабатывать руды с повышенным (до 8—9 %) содержанием глинистых примесей при степени извлечения шламов 60—70 % и снизить расход депрессора при флотации сильвина. На некоторых зарубежных предприятиях переработку руды производят комбинированием флотогравитационного обогащения с пенной флотацией.

Для повышения степени извлечения KCl отбросную галитовую суспензию можно нагревать до 60—70 °С, при этом твердый KCl растворится. Затем хвосты отделяют и удаляют в отвал, а маточный

раствор охлаждают в вакуум-кристаллизаторах для выделения из него хлорида калия.

Флотационный способ обогащения достаточно эффективен при извлечении КСІ из высококачественных руд. Однако его показатели ухудшаются при увеличении содержания шламов в руде — в этом случае возрастает количество оборотных щелоков и их вязкость, снижаются степени промывки шламов и извлечения КСІ. Кроме того, с ростом содержания глинистых примесей в руде резко возрастает расход флотореагентов. Поэтому при переработке руд с высоким содержанием глинистых примесей флотационное обогащение комбинируют с галургическим извлечением КСІ. Такие схемы успешно применяют на некоторых канадских предприятиях.

При переработке по комбинированным схемам на растворение направляют ту часть руды, в которой концентрируется наибольшее количество илов; как правило, это наиболее мелкие классы, выделяемые на стадиях механического обесшламливания и флотации. Например, после разделения руды на классы фракция —3 + 0,8 мм направляется на флотацию, а фракция —0,8 мм — на растворение и последующую кристаллизацию. Возможно также сначала осуществлять флотацию фракции —0,8 мм, а на галургическую переработку передавать промежуточный продукт, получаемый при перемешивании образующегося чернового концентрата. В обоих случаях растворение ведут в трех горизонтальных аппаратах с мешалками при параллельном движении руды и щелока, а отделение и промывку мелкодисперсных галита и шлама — в отстойниках. Осветленный раствор направляют на поверхностные конденсаторы 14-ступенчатой вакуум-кристаллизационной установки.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ ОБОГАЩЕНИЯ

Наряду с флотацией и флотогравитационным разделением обогащение калийных руд осуществляют также гравитационными методами, основанными на разнице в плотностях сильвина (1980 кг/м^3) и галита (2140 кг/м^3). Для повышения эффективности обогащения процесс необходимо проводить в среде с высокой плотностью ($\sim 2200 \text{ кг/м}^3$), для чего применяют суспензии тонкоизмельченных магнетита, барита, пирита и других минералов (отсюда название метода — обогащение в тяжелых суспензиях).

На одном из французских предприятий методом гравитационного разделения обогащают сильвинитовые руды Эльзасского месторождения, содержащие $\sim 10\%$ нерастворимых веществ. Руду измельчают до крупности —30 мм и разделяют на фракции +4 и —4 мм. Фракцию +4 мм смешивают с магнетитовой суспензией и направляют в гидрциклон, в котором более тяжелый галит отбрасывается к периферии и выгружается из нижней конической части («пески»), а сильвин концентрируется ближе к центральной части и выводится через верхний штуцер («слив»).

Концентраты и хвосты направляют на грохоты, где отделяется основная часть тяжелой суспензии, возвращаемой в цикл. Дренаруемый на грохоте материал содержит некоторое количество суспензоида; его отмывают оборотным раствором, насыщенным солевыми составляющими породы. Полученную разбавленную суспензию сгущают до требуемой плотности и возвращают в основной процесс. Часть суспензии выводят из цикла на регенерацию для удаления окисленных частиц магнетита, присутствие которых снижает плотность разделяющей среды. Регенерацию осуществляют с помощью магнитного сепаратора. В нем отделяют магнетит от накопившегося глинистого шлама и окисленного суспензоида; потери последнего компенсируют добавкой свежих порций магнетита.

После измельчения до -3 мм и сушки концентрата получают продукт, содержащий $65-66\%$ KCl и около $0,4\%$ H_2O . Фракцию -4 мм перерабатывают флотацией в продукт более высокого качества ($\sim 95\%$ KCl). Распределение хлорида калия между двумя указанными продуктами составляет примерно 32 и 60% (потери 8%), расход магнетита — $500-700$ г на 1 т руды.

Все известные способы механического обогащения калийных руд не требуют применения технологического пара (за исключением сравнительно малого расхода на отопление помещений и термообработку галитового отвала), поэтому при строительстве фабрик исключается необходимость сооружения дорогостоящих ТЭЦ. Поскольку все технологические операции протекают без нагрева, резко снижается коррозия аппаратуры и улучшаются условия труда. Хлорид калия, получаемый таким образом, меньше слеживается и лучше рассеивается, чем получаемый путем растворения и кристаллизации. Комбинированные методы обогащения, например флотация и флотогравитация или флотация и гидросепарация дают возможность перерабатывать часть руды при более крупном дроблении, что позволяет снизить расход электроэнергии на измельчение породы, а также удельный расход флото-реагентов.

Обогащение сильвинитовых руд может быть осуществлено электростатическим разделением сильвина и галита. Сущность метода заключается в разделении в электрическом поле разноименно заряженных частиц. Заряды приобретаются частицами в результате трения их друг о друга или о поверхность какого-либо материала, например алюминия. Желательны предварительная обработка измельченной руды органическими веществами, способствующими образованию пленок на поверхности частиц, и ее нагревание до $400^\circ C$ с последующим охлаждением до $100^\circ C$. Разделение сильвина (обычно он приобретает положительный заряд) и галита (отрицательный заряд той же величины) происходит при падении в электрическом поле с напряженностью $2-5$ кВ/см. Получаются сильвинитовый концентрат, галитовые хвосты и промежуточный продукт, возвращаемый на разделение. Например, на основе руды Старобинского месторождения (класс -1 мм, содержание KCl 40%) данным методом по схеме с перемешиванием концентрата и галитовых отходов получены продукты, содержащие $80-85\%$ (при степени извлечения $\sim 86\%$) и 90% KCl (при извлечении $75-77\%$).

Кристаллы галита и сильвина, образующие сильвинит, содержат микровключения газов и насыщенных водных растворов. При нагревании кусков сильвинитовой породы до $400^\circ C$ под давлением выделяющихся из микровключений водяного пара и газов кристаллы растрескиваются и разрушаются. При этом преимущественно рассыпаются в более мелкие кристаллы зерна галита, размеры же зерен сильвина изменяются мало. Это создает предпосылки для сухого обогащения калийной руды грохочением ее после прокаливании. Основная масса KCl будет находиться в крупной фракции, мелкая же фракция будет представлена галитом с примесью KCl .

СУЛЬФАТ КАЛИЯ

Известные способы получения сульфата калия можно разделить на две группы:

1. Способы, основанные на переработке полиминеральных сульфатнокалийных руд галургическими, флотационными или комбинированными методами.

2. 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 в качестве побочного продукта в ряде химических процессов, например при комплексном использовании алунигов (см. ниже).

Сульфатнокалийные удобрения со сравнительно низким содержанием K_2O получают при флотационном обогащении лангбейнитовых и каннито-лангбейнитовых руд.

Крупнейшее в мире (запасы свыше 2,5 млрд. т.) Предкарпатское месторождение калийных руд хлоридно-сульфатного типа является в настоящее время основной сырьевой базой СССР для получения бесхлорных калийных удобрений.

Сложность химического и минералогического составов и колебания в содержании основных минералов в различных участках месторождения, а также наличие значительных количеств примеси глинистых веществ затрудняют переработку этого вида сырья. С учетом взаимной растворимости солей в системе Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{SO}_4^{2-}$, Cl^- , H_2O она может осуществляться по разным схемам. По так называемой сульфатной схеме ВНИИГ (рис. 140) руду, измельченную до -5 мм (частиц, меньших $0,1$ мм — не более 5%), обрабатывают предварительно нагретым до 95°C насыщенным хлоридом натрия меточным раствором после кристаллизации шенита и промывными водами с узла отделения шламов. При этом происходит полное выщелачивание легкорастворимых солей (сильвина KCl , шенита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, леонита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др.) и частичное (на 10—30%) — труднорастворимых (лангбейнита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ и кизерита $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В отвале содержатся в основном галит NaCl и лангбейнит, небольшие количества — кизерита, полигалита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 и др.

После отстаивания от шламов горячий щелок из первого отстойника направляют на 9-ступенчатую вакуум-кристаллизационную установку для выделения шенита. Для кристаллизации чистого шенита без примеси галита к щелоку добавляют воду и маточные растворы, получаемые при последующем разложении шенита и отделении сульфата калия, а также лангбейнитовый щелок из отделения флотации и так называемый «искусственный каинит», образующийся в цикле переработки избыточных щелоков (при большом содержании хлорида натрия искусственный каинит предпочтительно подавать на стадию растворения руды). Кристаллизация шенита заканчивается при 20°C . Полученную суспензию сгущают и подвергают фильтрации; часть маточного раствора после кристаллизации шенита возвращают в начало процесса на выщелачивание руды, другую часть (избыточный маточный щелок) используют для производства очищенного хлормагниевого щелока и извлечения калийных солей (так называемый хлормагниевый цикл). Он включает: 1) первую стадию выпарки щелока с выделением пищевой поваренной соли; 2) вторую стадию выпарки с кристаллизацией «искусственного каинита» — смеси KCl , NaCl и MgSO_4 , возвращаемой в шенитовый цикл или на растворение руды; 3) обессульфачивание каинитового щелока 25% раствором CaCl_2 ; 4) третью стадию выпарки с кристаллизацией «искусственного карналлита» — смеси KCl , NaCl и MgCl_2 , возвращаемой на стадию кристаллизации «искусственного каинита». Очищенный щелок, содержащий MgCl_2 , пере-

рабатывают в синтетический карналлит, применяемый при электролитическом получении магния.

Весь шенит или часть его разлагают водой при 50 °С (при недостаточном содержании сильвина в исходной руде на стадию разложения шенита возможно добавлять KCl), при этом получают сульфат калия и маточный раствор, направляемый на кристаллизацию шенита. Неразложенный шенит после сушки можно выпускать в виде товарной продукции — калимагнезии, содержащей 28—30 % K₂O.

При большом содержании лангбейнита в руде необходима переработка отвала, так как основная часть лангбейнита при выщелачивании обратными маточными щелочками не растворяется. Извлечение лангбейнита из отвала может быть осуществлено флотацией, разделением в тяжелых суспензиях или отмывкой галита водой. Последний способ наиболее прост, однако его применение связано с необходимостью сброса больших количеств раствора NaCl.

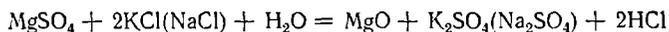
Выделенный флотацией лангбейнит содержит значительные количества полигалита. Эту смесь после сушки можно выпускать в виде калийно-магниевое удобрения, содержащего 17,5—19,5 % K₂O. Для получения концентрированных калийных удобрений лангбейнитовый флотоконцентрат растворяют при 90 °С, щелок обрабатывают раствором железного купороса для связывания флотореагентов, отстаивают от шламовых частиц и подают на стадию вакуумкристаллизации шенита. Возможен и другой, более сложный вариант — лангбейнитовый щелок охлаждают до 20 °С и отделяют кристаллизующийся при этом шенит, который присоединяют к основному потоку шенита, подвергаемому разложению водой для получения сульфата калия. Полученный эпсомитовый щелок насыщают NaCl, охлаждают до 0 °С и отделяют мирабилит Na₂SO₄·10H₂O, после чего раствор направляют в цикл переработки избыточных щелочков. В обоих случаях образующийся при выщелачивании флотоконцентрата остаток полигалита является отходом производства.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РУД

Сульфатно-хлоридные полиминеральные калийные руды могут быть переработаны в бесхлорные калийные удобрения гидротермическим методом, основанным на конверсии хлоридов щелочных металлов в сульфаты при прокаливании.

Нагревание до 800 °С в присутствии кислорода воздуха и особенно водяного пара ускоряет конверсию солей. При взаимодействии с кислородом хлорид магния разлагается с выделением хлора и образованием оксида магния, а в результате гидролиза водяным паром он также превращается в оксид магния с выделением хлорида водорода.

При нагревании каинита или смеси хлорида калия и сульфата магния реакция



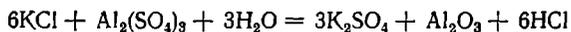
идет тем интенсивнее, чем больше пропускается водяного пара. В отходящем газе содержится хлорид водорода, а в остатке — оксид

магния и сульфат калия. Введение в реакционную смесь 20—25 % добавок — SiO_2 (трепела), MgO и др. — облегчает процесс; в этих условиях реакционная масса остается рыхлой, рассыпчатой, что позволяет поднимать ее температуру до 800—900 °С без превращения в жидкий плав. Это ускоряет реакцию с газовой фазой (паром) и облегчает транспорт шихты. При 800—900 °С степень конверсии хлорида калия в сульфат достигает 90—95 %. Более высокие температуры приводят к потерям KCl вследствие его летучести.

Аналогичный процесс, но при более высоких температурах, может быть осуществлен с использованием гипса вместо сульфата магния, причем в данном случае введение в шихту трепела необходимо для связывания CaO в $\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$. Летучесть хлоридов магния и натрия в присутствии трепела незначительна и не может неблагоприятно повлиять на ход основной реакции.

При гидротермической переработке руд Предкарпатья продуктами конверсии являются водорастворимая солевая часть, состоящая из сульфатов натрия и калия, и нерастворимая часть, состоящая из трепела, оксида магния и силиката магния. Растворимые соли выщелачивают из продуктов обжига при 100—106 °С обратным маточным раствором, разбавленным промывными водами. Образующийся щелок подвергают ступенчатому охлаждению в вакуум-кристаллизаторе; в интервале 100—30 °С кристаллизуется глазерит $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. При охлаждении до 20 °С кристаллизуется мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; мирабилитовый маточный раствор возвращают на выщелачивание. В качестве готовой продукции по этому методу получают глазерит и сульфат натрия. Глазерит, содержащий 40 % K_2O , может быть использован непосредственно как удобрение или переработан на сульфат калия.

Подобным же гидротермическим способом можно получать сульфат калия из алунита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. При получении оксида алюминия из алунита сульфат калия является побочным продуктом, однако количество его невелико, так как теоретически содержание K_2SO_4 в алуните равно 23 %, а в алунитовых породах оно еще меньше. Но если подвергать обработке водяным паром при 700 °С смесь алунита и хлорида калия, выход сульфата калия можно значительно увеличить за счет реакции: —



Гидротермический метод получения сульфата калия энергоемок 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 (в расчете на 27 % HCl).

Сульфат калия может быть получен восстановлением лангбейнита. Сырая лангбейнитовая соль, предварительно отмытая от хлорида натрия, смешивается с углем или коксом в барабанном смесителе (92 % лангбейнита и 8 % угля) и восстанавливается в шахтной печи при 800—900 °С:



Обогрев печи осуществляется природным газом, содержащим 95 % метана, который восстанавливает SO_2 до серы: $6\text{SO}_2 + 4\text{CH}_4 = 3\text{S}_2 + 4\text{CO} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Из полученного твердого остатка сульфат калия выщелачивается при 100°C водой. Оксид магния отделяется на фильтре, а сульфат калия кристаллизуется из щелока при его охлаждении в отстойниках-кристаллизаторах. Из 1 т лангбейнитовой соли получается: 100 кг K_2SO_4 (96 %), 75 кг MgO (85 %) и 20 кг серы.

В перспективе в СССР предполагается вовлечь в производство бесхлорных калийных удобрений полигалитовые руды Жилианского месторождения (в Казахской ССР). Их переработка может быть осуществлена с получением как сульфата калия, так и калимагнезии. Полигалит весьма медленно растворяется в воде; его растворение еще более замедляется в растворах, насыщенных NaCl . Поэтому полигалитовую руду предварительно отмывают от хлорида натрия и прокаливают при 500°C . Последующая переработка руды включает 1) выщелачивание сульфатов калия и магния водой и промывными растворами при 100°C , отделение щелоков от гипса и его промывку; 2) упарку щелоков и конверсию сульфата магния в сульфат калия при 55°C с добавкой KCl (при выпуске калимагнезии добавлять KCl не требуется — упаренный щелок охлаждают до $20\text{—}25^\circ\text{C}$, отделяют и сушат шенит, а маточный щелок возвращают на упарку); 3) отделение и сушку сульфата калия; 4) упарку щелоков, отделение и возврат на конверсию леонита и шенита; 5) переработку хлормагневых щелоков.

КОНВЕРСИОННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

Рассмотрим получение сульфата калия при взаимодействии хлорида калия и сульфата магния (эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



с учетом свойств системы $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, (\text{H}_2\text{O})$, изотерма (25°C) которой представлена на рис. 141. Процесс ведут в две стадии с кристаллизацией на первом этапе шенита. 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 , положение 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 A , насыщенного хлоридом калия, сульфатом калия и шенитом. Этот раствор полностью используют в первой стадии конверсии, и процесс, таким образом, замыкается. Но для обеспечения полностью замкнутого цикла он должен осуществляться с введением части эпсомита на вторую стадию или части KCl ($\sim 1/3$ общего количества) на первую стадию. Для получения высококачественного сульфата калия ($\sim 52\%$ K_2O) целесообразно использовать хлорид калия с высоким содержанием основного вещества.

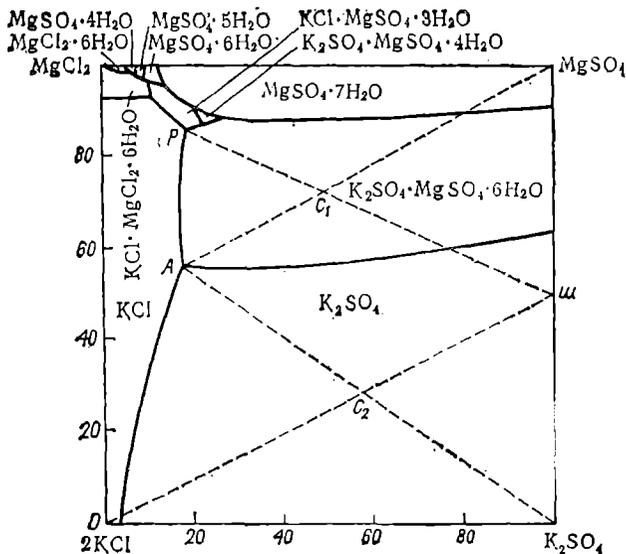
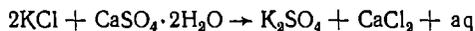


Рис. 141. Растворимость в водной системе $2\text{KCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$, при 25°C .

Разработан ряд вариантов рассмотренной схемы. Для повышения степени использования калия проводят выпарку и охлаждение шенитовых щелочков с выделением калийных солей в виде хлорида калия и леонита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, возвращаемых в цикл. Выпарка и охлаждение маточных растворов с выделением возвратных солей могут быть проведены также при одностадийной конверсии с прямым получением сульфата калия. При выпуске части шенита без разложения степень использования калия повышается, например при получении всей продукции в виде сульфата калия она составляет 70 %, а при выпуске только товарного шенита — 87 %. Повышение степени использования калия до 87 % с выработкой только сульфата калия возможно при выпарке шенитового щелока.

С помощью органического экстрагента (например, концентрированного водного раствора моноэтаноламина) можно конвертировать смесь твердых хлорида калия и гипса в твердый сульфат калия:

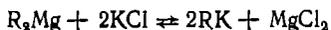


В водной среде эта реакция идет в обратном направлении, но в концентрированных водных растворах некоторых органических жидкостей произведение растворимости сульфата калия оказывается меньше произведения растворимости сульфата кальция, и указанная реакция осуществляется (без подвода или отвода теплоты, при 20°C).

Сульфат калия может быть получен ионообменным способом, например при пропускании горячего (90°C) раствора сульфата магния через К-катионит:



При охлаждении раствора до 10 °С из него кристаллизуется K_2SO_4 . Регенерацию катионита можно осуществить, обрабатывая его раствором хлорида калия:



ЛИТЕРАТУРА

Технология калийных удобрений/Под ред. Печковского В. В. 2-е изд. Минск: Высшая школа, 1978. 304 с.

Кашкаров О. Д., Соколов И. Д. Технология калийных удобрений. Л.: Химия, 1978. 248 с.

Грабовенко В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений. Л.: Химия, 1980. 256 с.

Позин М. Е. Технология минеральных солей. 4-е изд., Л.: Химия, 1974. 1556 с. Ч. 1, гл. 5.

Белов В. Н., Соколов А. В. Добыча и переработка калийных солей. Л.: Химия, 1971. 320 с.

Александрович Х. М., Павлюченко М. М. Калийные соли Белоруссии, их переработка и использование. Минск: Наука и техника, 1966. 304 с.

Александрович Х. М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. Минск: Наука и техника, 1973. 296 с.

Пермяков Р. С., Егоров С. В., Колпаков Г. Г., Злобинский А. Б. Технология и автоматизация производства калийных удобрений. Л.: Химия, 1973. 160 с.

Андреев А. Н., Нудельман А. Б. Добыча и переработка калийных солей. М.: Госхимиздат, 1960. 452 с.

Желнин А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей. Л.: Химия, 1973. 184 с.

Титков С. Н., Мамедов А. И., Соловьев Е. И. Обогащение калийных руд. М.: Недра, 1982. 216 с.

Глава 6

МИКРОУДОБРЕНИЯ

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

В состав растительных и животных организмов входят десятки химических элементов. Те из них, которые содержатся в организмах и в почве в количествах, не превышающих тысячных долей процента (в расчете на сухое вещество), называют *микроэлементами* (*ультрамикроэлементы* — это микроэлементы, содержащиеся в совсем малых количествах — меньше стотысячных долей процента). Минеральные удобрения, действующим веществом которых являются микроэлементы, называют *микроудобрениями*. Они необходимы для нормального развития растений.

Для четырнадцати микроэлементов установлено их жизненно важное значение. К ним относятся: В, Мп, Си, Zn, Со, Мо, Fe и некоторые другие. Они входят в состав ферментов, витаминов, гормонов, пигментов и других соединений, влияющих на жизненные функции. Влияя на биохимические превращения, они оказывают действие на многие физиологические функции в растительных организ-

мах, осуществляемые через ферментные системы. Микроэлементы активизируют различные ферменты, являющиеся катализаторами биохимических процессов. Например, они влияют на углеводный обмен, усиливают использование света в процессе фотосинтеза, ускоряют синтез белков. Под влиянием отдельных микроэлементов могут усиливаться те или иные полезные свойства растения: засухоустойчивость, морозоустойчивость, ускорение развития и созревания семян, сопротивляемость болезням и др. Недостаток 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. Поэтому при использовании микроудобрений необходимо учитывать содержание данных микроэлементов в почве и потребности в них растений.

Некоторые микроэлементы необходимы для осуществления жизненных функций всех растений, другие же требуются для отдельных видов, причем роль многих микроэлементов, входящих в состав растений, пока еще не выяснена.

В СССР и в других странах применение микроудобрений для повышения урожаев в сельском хозяйстве непрерывно расширяется. В качестве микроудобрений используют содержащие микроэлементы естественные ископаемые (минералы), некоторые промышленные отходы, технические соли и специально изготавливаемые соединения (смази, например внутрикомплексные соединения (хелаты), фритты (стекловидные или металлоидные гранулы, получаемые из расплавленных твердых смесей) и др. Их применяют как путем предпосевного внесения в почву (обычно в виде компонентов основных удобрений), так и для некорневой подкормки растений (опрыскиванием и опыливанием), а также для обработки семян.

БОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Среди микроудобрений борные являются самыми распространенными. Наиболее концентрированное борное удобрение — это борная кислота H_3BO_3 , содержащая не менее 99,6 % (технический продукт) и 97 % H_3BO_3 (продукт для сельского хозяйства). Для опудривания семян ее разбавляют техническим тальком до концентрации 14—16 % H_3BO_3 , но большей частью применяют для получения борсодержащих удобрений — простого и двойного суперфосфатов, нитроаммофоски. Для этих же целей служат бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ высшего и 1-го сортов (соответственно не менее 99,5 и 94 % основного вещества), а также борат кальция 1- и 2-го сортов ($45 \pm 0,75$ 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 простей-

шей 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 сернокислотным разложением природных боратов в качестве отхода 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 бормагниевое 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 и магния.

При получении содержащего бор простого суперфосфата борную кислоту добавляют к вызревшему на складе порошковидному полупродукту, направляемому на гранулирование. Согласно ГОСТу суперфосфат с добавкой бора должен иметь голубой цвет и содержать 20 ± 1 % $P_2O_{5\text{усв}}$, $0,2 \pm 0,05$ % В, не более 2,5 % $P_2O_{5\text{своб}}$ и 4 % H_2O . Аналогично производят гранулированный двойной суперфосфат с добавкой бора (43 ± 1 % $P_2O_{5\text{усв}}$, $0,4 \pm 0,05$ % 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, МАРГАНЦЕВЫЕ, ЦИНКОВЫЕ, МОЛИБДЕНОВЫЕ, КОБАЛЬТОВЫЕ УДОБРЕНИЯ

Медные удобрения необходимы не только для повышения урожайности, но и для обеспечения организма животных и человека медью, недостаток которой вызывает заболевания (потребность человека в меди — около 2 мг в сутки). В качестве медного удобрения в СССР используют колчеданный огарок — отход сернокислотной промышленности. Он содержит 0,3—0,6 % Cu и другие микроэлементы, в частности Zn , Co , Mo . Для этой цели могут быть пригодны измельченные медьсодержащие шлаки и медные руды. Концентрированной формой медного удобрения является сульфат меди — медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (23,4—24 % Cu), пригодный не только для внесения в почву (в составе других удобрений), но и для предпосевной обработки семян и некорневой подкормки растений. Для опудривания семян его выпускают в смеси с тальком (5,6—6,4 % Cu). Смешением хлорида калия с медным купоросом и последующим прессованием, дроблением и рассевом получают меднокалийное удобрение (90 ± 1 % KCl , $1 \pm 0,2$ % Cu , не более 2 % влаги).

В качестве марганцевого удобрения в нашей стране используют главным образом шламы, получаемые при мокром обогащении 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 удобрением является сульфат марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, который получают обработкой серной кислотой природных соединений марганца — карбонатных марганцевых руд — или монооксида марганца MnO , восстановленного из пиролюзита. Добавляя к простому суперфосфату перед его гранулированием сульфат марганца, получают марганизированный суперфосфат, содержащий 19 ± 1 % усвояемого P_2O_5 и $1,5 \pm 0,5$ % водорастворимого Mn .

Цинковыми удобрениями служат чаще всего сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ (продукт для сельского хозяйства содержит 21,8—22,5 % Zn , при смешении с тальком — 8,1—9,9 % Zn) и цинковое полимерное удобрение ПМУ-7 (не менее 25 % Zn) — из отходов производства цинкового белила; оно содержит также Cu , Mn и другие микроэлементы. С добавкой сульфата цинка в СССР намечается выпуск аммофоса ($\sim 1,4$ % Zn).

Основными видами молибденовых удобрений являются растворимый в воде парамолибдат аммония $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ или $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$, обычно называемый молибдатом аммония, а также молибдат аммония-натрия. Их получают из отходов производства ферросплавов, электроламп и др. Молибденсуперфосфат готовят, 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 $0,2 \pm 0,05$ %, двойной суперфосфат — $0,2 \pm 0,02$ %.

Кобальтовые удобрения применяют в виде сульфатной или хлоридной соли; с добавлением этих солей предполагается выпуск двойного суперфосфата и нитроаммофоски ($\sim 0,1$ % Co). Соединения кобальта содержатся в фосфоритной муке ($\sim 0,001$ %) и 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 (диэтилтриаминапентаацетат железа). Аналогичные комплексонаты цинка, меди и других металлов могут быть использованы в качестве микроудобрений.

Комплексными микроудобрениями для сельского хозяйства являются смеси борной кислоты, сульфатов меди, цинка, кобальта и марганца, молибдата аммония и иодида 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. Тонким измельчением и механическим смешением борной кислоты, сульфатов меди, цинка и марганца, триоксида молибдена и талька получают порошки, содержащие микроэлементы, состава (в %): B 2,4—2,8; Cu 5—6; Zn 8—10; Mn 6,5—8; Mo 9,5—11. Для розничной торговли в СССР выпускают 10 марок удобрительных смесей с микроэлементами. Их получают смешением

удобрений (суперфосфата, карбамида, аммиачной селитры, хлорида и сульфата калия) с нейтрализующими добавками (известняком или доломитом) и соединениями микроэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

- Каталымов М. В.* Микроэлементы и микроудобрения. М.: Химия, 1965. 330 с.
- Позин М. Е.* Технология минеральных солей. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. 1556 с. Ч.1 и 2, гл. 10, 17, 19, 22 и др.
- Микроудобрения. Труды НИУИФ, 1970, вып. 217, с. 3—134.
- Кольчугина В. В., Кузина К. И., Унаняц Т. П.* Производство и применение микроудобрений в СССР и за рубежом. М.: изд. ВИНТИ сельского хозяйства, 1975. 92 с.
- Ансток 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.

Глава 7

СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ

К сложным удобрениям относятся такие комплексные (т. е. содержащие несколько питательных элементов) удобрения, все частицы (кристаллы или гранулы) которых имеют одинаковый или близкий химический состав. Это могут быть как одинарные соли, содержащие разные элементы питания, например KNO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$ и другие, так и композиции 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 др.

Чем больше общее содержание действующих веществ в удобрении, тем оно ценнее. Для различных культур, почв, климатических и других условий требуются сложные удобрения с разным соотношением и содержанием азота, фосфора и калия. Их характеризуют массовым отношением $N : P_2O_5 : K_2O$, например 1 : 1,5 : 0,5; азот принимается за единицу, при этом указывается и общее содержание действующих веществ, например $N + P_2O_5 + K_2O = 36\%$. Иногда удобрения характеризуют отношением $N : P_2O_5 : K_2O$ в процентах по массе, 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.

НИТРАТ КАЛИЯ

СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Нитрат калия (калийная селитра) KNO_3 — кристаллический бесцветный порошок, плавится при 332,8 °С. Технический продукт может иметь сероватый оттенок. Выше температуры плавления разлагается на нитрит калия KNO_2 и кислород. В 100 г воды при 20 °С растворяется 31,5 г, при 114 °С — 312 г KNO_3 .

Нитрат калия используют в производстве дымного (черного) пороха, в пиротехнике, в пищевой и стекольной промышленности. Он является ценным безбалластным 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.

Согласно ГОСТу, выпускают три сорта калийной селитры — высший, 1- 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. Продукты высшего и 1-го сортов, применяемые для промышленных целей, содержат соответственно не менее 99,9 и 99,85 % KNO_3 и меньше 0,08 и 0,1 % влаги; в них нормировано также присутствие примесей хлоридов, карбонатов, нитритов и др.

Нитрат калия встречается в природе в виде небольших залежей. В давние времена калийную селитру получали в так называемых селитряницах из компостов, в которые входили навоз, зола, известь, хворост и др. В результате биохимических процессов с течением времени в таких компостах образовывалась селитра, которую выщелачивали водой и подвергали кристаллизации.

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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ процесс возможно осуществить методом катионного обмена, попеременно обрабатывая катионит раствором 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.

Представляет интерес получение нитрата калия из хлорида калия и азотной кислоты или оксидов азота.

ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА КАЛИЯ КОНВЕРСИОННЫМИ СПОСОБАМИ

Наиболее распространен способ, основанный на обменном разложении: $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$.

На рис. 142 изображена диаграмма растворимости в водной системе $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$ при 5, 25, 50 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 фигуративная точка *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 *ab*.

В точке *b* раствор станет насыщенным также и KCl . Если выделившиеся к этому моменту кристаллы NaCl отделить и затем охладить раствор, например до 5 °С, то точка *b* окажется в поле кристаллизации KNO_3 — эта соль и будет выделяться в осадок при охлаждении, причем состав раствора будет изменяться по линии *bc*.

Так как расстояние между точками *a* и *b* невелико, то при выпаривании воды из раствора, содержащего эквимолекулярные количества

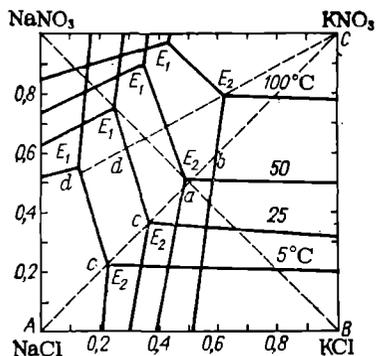


Рис. 142. Изотермы растворимости в водной системе $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ при 5, 25, 50 и 100 °С.

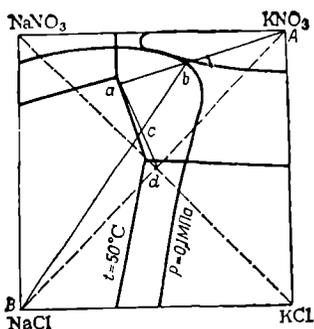


Рис. 143. Оптимальный цикл конверсии $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ в диаграмме с изотермическим (50 °С) и изобарическим (0,1 МПа) сечениями.

NaNO_3 и KCl , в осадок выделяется лишь небольшое количество NaCl , и раствор вскоре становится насыщенным также и KCl . Это уменьшает и выход кристаллического KNO_3 при охлаждении раствора. Чтобы увеличить количество отделяемого NaCl и повысить выход KNO_3 , как видно из диаграммы, следует вводить в исходный раствор избыток NaNO_3 . Наибольший выход получается, если к концу выделения NaCl раствор насыщен тремя солями — NaCl , KCl и KNO_3 , т. е. солевая масса его изображается точкой E_2 . Тогда после отделения выделившегося NaCl кристаллизация KNO_3 при охлаждении раствора идет по наиболее длинному пути E_2d , что обеспечивает наибольший выход продукта.

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. 143 представлен пример оптимального цикла для случая, когда кристаллизация KNO_3 завершается при 50 °С. Точка 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 точка b . Перед кристаллизацией к нему добавляют такое количество воды, чтобы он насытился хлоридом натрия лишь при заданной температуре конца кристаллизации (50 °С). Раствор b получается в результате выпаривания воды и кристаллизации NaCl из кипящего раствора c . Точка c принадлежит к изобарическому сечению диаграммы и лежит на луче выпаривания Vcb . Исходный раствор для выпаривания c получается при смешении маточного раствора a с эквимольной смесью KCl и NaNO_3 .

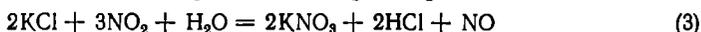
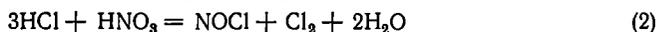
Таким образом, цикл осуществляется по треугольнику cba . Чем выше солевой коэффициент цикла (т. е. отношение массы полу-

ченного KNO_3 к массе выпаренной воды), тем меньше расход энергии на выпаривание. Чем выше конечная температура кристаллизации KNO_3 , тем меньше затраты на охлаждение раствора. Наиболее экономичными являются циклы с температурными интервалами от точки кипения до конечной температуры кристаллизации, находящейся в пределах $50\text{--}25^\circ\text{C}$. При этом для луча упаривания Bb оптимальные соотношения $\text{K}^+ \text{NO}_3^-$ находятся в пределах $0,69\text{--}0,96$; они обеспечивают сравнительно высокие солевые коэффициенты и небольшие объемы циркулирующих растворов.

ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА КАЛИЯ ИЗ ХЛОРИДА КАЛИЯ И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ОКСИДОВ АЗОТА

Этот способ, мало применяемый в промышленности вследствие трудностей, связанных главным образом со значительной коррозией аппаратуры и необходимостью утилизации побочных продуктов — HCl , Cl_2 , NOCl — представляет, однако, интерес, так как не требует затраты дефицитных щелочей и большого расхода пара.

Взаимодействие хлорида калия с азотной кислотой или оксидами азота идет по следующим схемам:

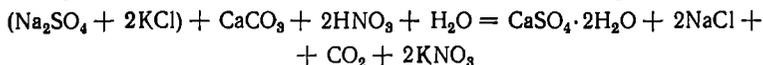


Реакция (1) идет слева направо при сравнительно низких температурах ($25\text{--}60^\circ\text{C}$). Реакция (2) легко обратима, начинается при низких температурах; при 100°C равновесие сдвинуто почти нацело в сторону NOCl и Cl_2 .

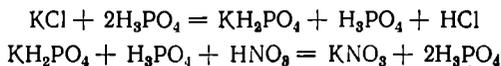
Образованию нитрозилхлорида NOCl и хлора способствует повышение температуры и концентрации кислот в растворе. При применении $30\text{--}40\%$ -ной азотной кислоты и температуре ниже 60°C потери азота в виде нитрозилхлорида невелики, и хлор накапливается в растворе в виде HCl . При охлаждении раствора из него выделяется значительная доля KNO_3 , а маточный раствор может быть возвращен в цикл. В этом случае необходимо отгонять из него хлорид водорода. Отгоняемые пары конденсируются в виде соляной кислоты.

Получение KNO_3 по реакции (1) можно осуществлять в среде органических растворителей — бутилового, изоамилового спиртов и т. п. — с последующей их регенерацией.

Разработаны способы получения KNO_3 из KCl и азотной кислоты без образования NOCl . Например, предложено использовать следующую реакцию, протекающую в водной среде при сравнительно низких (менее 100°C) температурах



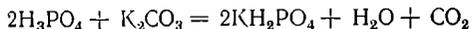
или разлагать хлорид калия при $300\text{--}700^\circ\text{C}$ вначале избытком фосфорной кислоты (с отгонкой HCl), а затем конвертировать фосфат калия в нитрат, возвращая фосфорную кислоту в процесс:



ОРТО- И МЕТАФОСФАТЫ КАЛИЯ

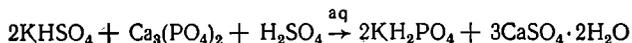
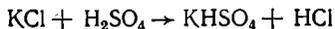
Высококонцентрированными фосфорно-калийными удобрениями являются орто- и метафосфаты калия. Ортофосфаты калия — моно-, ди- и трикалийфосфат — могут быть получены при нейтрализации

фосфорной кислоты гидроксидом или карбонатом калия; например:



В промышленности минеральных удобрений этот метод не применяется вследствие высокой стоимости и дефицитности калиевых щелочей.

Монокалийфосфат можно производить на основе хлорида калия, серной кислоты и фосфорита. По одному из способов хлорид калия смешивают с избытком концентрированной серной кислоты при 200 °С — при этом удаляется сухой HCl и получается суспензия гидросульфата калия в серной кислоте; ею при 70 °С обрабатывают фосфорит:



Гипс отделяют и отмывают водой, а раствор упаривают до 50—60 % KH_2PO_4 и высаливают из него KH_2PO_4 , добавляя метанол. Маточный раствор подвергают дистилляции для отгонки метанола, возвращаемого в процесс, и получения фосфорной кислоты концентрации ~54 % P_2O_5 . Степени использования фосфора и калия при переработке марокканских фосфоритов составляют соответственно 92 и 90—95 %; продукт содержит (в %): K_2O 30; P_2O_5 46; Al 0,6; Fe 0,6; F 1,5; SO_4^{2-} 3.

Дегидратацией KH_2PO_4 при температуре выше 320 °С получают метафосфат калия $(\text{KPO}_3)_n$, содержащий 57—58 % P_2O_5 и около 38 % K_2O [теоретически в $(\text{KPO}_3)_n$ должно содержаться 50,13 % P_2O_5 и 39,87 K_2O]. При медленном охлаждении получается нерастворимый в воде стекловидный плав; при быстром охлаждении образуется продукт, в котором часть P_2O_5 находится в водорастворимой, другая часть — в цитратнорастворимой форме. Растворимость метафосфата калия в воде определяется его физическим состоянием (кристаллический продукт — соль Курроля — менее растворим, чем стекловидный) и составом. Неполная дегидратация или дегидратация в присутствии небольшого количества разных добавок (например, хлоридов или сульфатов щелочноземельных металлов, Fe_2O_3) позволяет получать продукт, содержащий весь фосфор в водорастворимой форме.

Метафосфат калия является высокоэффективным, практически негигроскопичным и неслеживающимся удобрением; он не токсичен для семян, его растворы можно аммонизировать, получая смесь фосфатов калия и аммония.

Метафосфат калия можно получать высокотемпературным разложением хлорида калия фосфорной кислотой (~900 °С) или пентаоксидом фосфора (1000—1050 °С); эти процессы энергоемки и связаны с применением коррозионностойкого оборудования. Более дешевым способом его можно производить разложением хлорида калия термической или экстракционной фосфорной кислотой концентрации 23 % P_2O_5 . Разложение осуществляют при 60—70 °С. Образовавшуюся суспензию (~56 % H_2O) сушат, а затем массу прокалывают при 350—370 °С. После охлаждения получают продукт, содержащий

54 % P_2O_5 (в цитратнорастворимой форме), 35—39 % K_2O и около 0,3 % Cl . Выделяющийся в газовую фазу хлорид водорода улавливают с получением 16—18 % соляной кислоты — ее утилизация представляет существенные трудности. Более концентрированная соляная кислота получается при двухступенчатом разложении KCl упаренной (50 % P_2O_5) экстракционной фосфорной кислотой. При температуре в первой ступени $\sim 300^\circ C$ и во второй — $700^\circ C$ получают расплав, после охлаждения которого образуется продукт, содержащий 57 % P_2O_5 и 35 % K_2O .

✓ ФОСФАТЫ АММОНИЯ

СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ АММОНИЯ

Фосфатами аммония обычно называют соли ортофосфорной кислоты — моноаммонийфосфат [МАФ] $NH_4H_2PO_4$, диаммонийфосфат [ДАФ] $(NH_4)_2HPO_4$ и триаммонийфосфат [ТАФ] $(NH_4)_3PO_4$. Наиболее устойчивым соединением является моноаммонийфосфат, при нагревании которого до 100 — $110^\circ C$ практически не наблюдается выделения аммиака. Диаммонийфосфат уже при $70^\circ C$ теряет часть аммиака и переходит в моноаммонийфосфат:



а триаммонийфосфат разлагается на воздухе при 30 — $40^\circ C$.

Давление паров NH_3 при $100^\circ C$ над $NH_4H_2PO_4$ практически равно нулю, над $(NH_4)_2HPO_4$ — 0,67 и над $(NH_4)_3PO_4$ — 85,7 кПа. При $125^\circ C$ давление NH_3 над этими солями возрастает соответственно до 0,007, 4 и 157 кПа.

При $20^\circ C$ в 100 г воды растворяется: $NH_4H_2PO_4$ — 40,3 г, $(NH_4)_2HPO_4$ — 71,0 г, $(NH_4)_3PO_4$ — 17,7 г. Растворимость в системе NH_3 — H_3PO_4 — H_2O показана на рис. 144.

Из диаграммы растворимости в системе $NH_4H_2PO_4$ — $(NH_4)_2HPO_4$ — H_2O (рис. 145) видно, что с повышением концентрации диаммонийфосфата растворимость моноаммонийфосфата увеличивается; при $25^\circ C$ она достигает максимума при мольном соотношении NH_3 ; $H_3PO_4 \approx 1,5$.

Значения pH 0,1 M раствора равны: для $NH_4H_2PO_4$ — 4,4, для $(NH_4)HPO_4$ — 8,0 и для $(NH_4)_3PO_4$ — 9,4.

Моно- и диаммонийфосфаты малогигроскопичны. Гигроскопическая точка $NH_4H_2PO_4$ при $50^\circ C$ равна 88 %, а при $15^\circ C$ — 97 %.

Из ортофосфатов аммония промышленностью производятся только моно- и диаммонийфосфат, триаммонийфосфат ввиду его нестойкости не изготавливают.

Наиболее широкое применение фосфаты аммония нашли в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Они являются высококонцентрированными безбалластными удобрениями и содержат два основных питательных элемента — азот и фосфор — в водорастворимой форме.

Чистый моноаммонийфосфат содержит 12,2 % N и 61,7 % P_2O_5 (сумма 73,9 %), диаммонийфосфат — 21,2 % N и 53,7 % P_2O_5 (74,9 %); в последнем соотношении питательных веществ N : P_2O_5 более благоприятно (1 : 2,5), чем в моноаммонийфосфате (1 : 5).

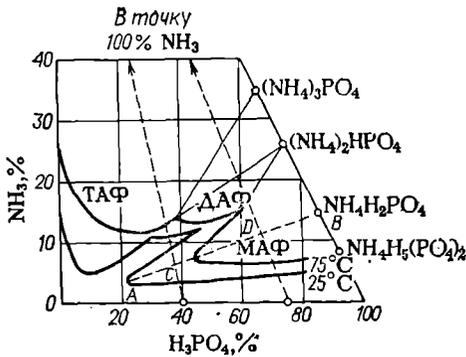


Рис. 144. Изотермы растворимости в системе $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25 и 75 °С.

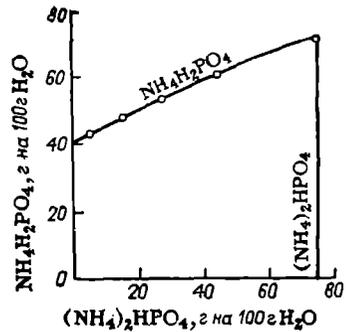


Рис. 145. Диаграмма растворимости в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25 °С.

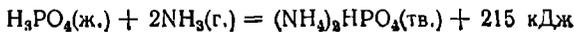
Однако вследствие недостаточной термической устойчивости диаммонийфосфата (что вызывает, в частности, диссоциацию при сушке продукта) используют смесь моно- и диаммонийфосфатов; такую смесь называют *аммофосом*. Выпускаемый в СССР аммофос представляет собой смесь 90 % моно- и 10 % диаммонийфосфата.

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 % P_2O_5 усв, 48 и 36 % P_2O_5 вод, 12 ± 1 и 11 ± 1 % N, не более 1 % H_2O ; доля гранул размером 1—4 мм должна составлять не менее 95 %, меньше 1 мм — не более 3 %. Продукт 1-го сорта содержит соответственно: 50 ± 1 и 42 ± 1 % P_2O_5 усв, не менее 46 и 34 % P_2O_5 вод, 12 ± 1 и 10 ± 1 % N, не более 1 % H_2O ; доля гранул размером 1—4 мм — не менее 90 %, меньше 1 мм — не более 5 %. 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.

Фосфаты аммония применяют также в пищевой и фармацевтической промышленности; их используют и в качестве антипиренов — для пропитки тканей, дерева и строительных материалов с целью придания им огнестойкости. Диаммонийфосфат для пищевой и фармацевтической промышленности (марка А) должен содержать: не менее 52 % P_2O_5 общ, 22,5 % NH_3 , не более 4 % H_2O , 0,002 % As, 0,002 % Pb, 0,01 % F; для технических целей (марка Б, 1- и 2-го сортов) соответственно: не менее 51 и 50 % P_2O_5 общ, 23 и 22,5 % NH_3 и не более 5 % H_2O , 0,002 % Pb. Состав кормового диаммонийфосфата должен отвечать следующим требованиям: P_2O_5 (растворимого в 0,4 % HCl) — 52 ± 1 %, N — не менее 19 %, значение pH 0,1M раствора — не менее 7, содержание примесей, не более: F — 0,1 %; As — 0,006 %; Pb — 0,002 %; H_2O — 0,3—0,4 %.

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФАТОВ АММОНИЯ И АММОФОСА

Сырьем для производства фосфатов аммония являются аммиак и ортофосфорная кислота (как экстракционная, так и термическая). Нейтрализация фосфорной кислоты сопровождается выделением значительного количества теплоты:



Как видно из рис. 144, наибольшее выделение в твердую фазу моноаммонийфосфата достигается при осуществлении процесса по лучу АВ. При нейтрализации экстракционной кислоты, содержащей 40 % H_3PO_4 (~ 29 % P_2O_5), выход кристаллов даже при 25 °С невелик (система в точке С). При нейтрализации термической фосфорной кислоты (75 % H_3PO_4 или 54 % P_2O_5) состав системы соответствует точке D, и количество образующейся твердой фазы велико даже при температуре массы выше 75 °С. Этому способствует и испарение части воды за счет теплоты реакции.

Поскольку в производстве аммофоса применяют экстракционную фосфорную кислоту, загрязненную примесями, то в процессе нейтрализации ее аммиаком при $\text{pH} \geq 3$ выделяются средние фосфаты железа и алюминия типа $\text{RPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, железоалюминийаммонийфосфаты $\text{NH}_4(\text{Fe}, \text{Al})(\text{HPO}_4)_2$, 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.

Чтобы получаемая при нейтрализации суспензия кристаллов не была очень густой (это затрудняет ее транспортировку и поглощение аммиака) используют слабую (20—30 % P_2O_5) фосфорную кислоту или нейтрализует концентрированную кислоту (48—54 % P_2O_5) в несколько стадий.

Фосфаты аммония, получаемые из термической фосфорной кислоты, обладают высокой чистотой и используются в основном в пищевой, фармацевтической промышленности и для других технических целей. Концентрация термической кислоты не должна быть выше 77 % H_3PO_4 . Исходную кислоту смешивают с маточным раствором, и после нейтрализации до молярного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1$ образовавшуюся суспензию охлаждают для дополнительной кристаллизации; затем кристаллы отфиговывают, сушат, маточный раствор возвращают в реактор.

Получение диаммонийфосфата ведут в две ступени, так как при подаче всего аммиака масса сильно разогревается и получается слишком густая суспензия, что приводит к потерям аммиака. Поэтому на первой ступени фосфорную кислоту (37—40 % P_2O_5) нейтрализуют до отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,3 : 1,4$, суспензию подают в барабанный аммонизатор-гранулятор (АГ), куда вводят ретурный продукт и аммиак до отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,7 \div 1,95$, гранулы сушат при температуре продукта не более 70 °С. По другому варианту двухступенчатого процесса термическую кислоту (47—48 % P_2O_5) нейтрализуют до отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 \approx 0,7$, суспензию смешивают с маточным раствором и направляют в вакуум-кристаллизатор, где аммонизируют до требуемой степени. Охлажденную суспензию сгущают, кристаллы диаммонийфосфата отделяют на центрифуге и сушат в прямоточной барабанной сушилке.

Можно осуществлять процесс и в одну ступень. При этом 75—85 %-ную термическую фосфорную кислоту и газообразный аммиак непрерывно подают в сатуратор, в котором находится маточный раствор. Температура 60—70 °С поддерживается испарением воды, которое достигается продувкой воздуха через реакционную массу. Об-

разующиеся в сатураторе кристаллы диаммонийфосфата выводят в виде суспензии на центрифугу, с которой маточный раствор возвращают в сатуратор. Схема этого процесса и сатуратор подобны используемым при получении сульфата аммония (см. гл. 4).

При нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты выделяющиеся в осадок примеси остаются в готовом продукте, загрязняют его и снижают содержание основных компонентов. Для получения более чистого продукта из экстракционной фосфорной кислоты процесс нейтрализации можно вести в две стадии. В первой ступени неупаренную кислоту нейтрализуют до $\text{pH} = 4 \div 4,5$, при этом в осадок выделяется большая часть примесей, которые затем отделяют от основного раствора. Отфильтрованный осадок сушат до содержания влаги 5—6 % и он может быть использован в качестве антипирена. Осадок содержит 5 % NH_3 и 30—35 % P_2O_5 в усвояемой форме. Если в экстракционной фосфорной кислоте присутствуют ионы магния (например, при получении ее из фосфоритов Каратау), то в первой стадии нейтрализации осаждается магнийаммонийфосфат NH_4MgPO_4 , который может быть отделен и выпущен в качестве ценного азотно-магниевого удобрения, содержащего азот в цитратнорастворимой форме.

Раствор, содержащий в основном моноаммонийфосфат, выпаривают под вакуумом до концентрации 34—36 % P_2O_5 . Выпарка очищенного и частично нейтрализованного раствора значительно проще, чем предварительная выпарка фосфорной кислоты, вследствие отсутствия отложений на греющих элементах выпарных аппаратов и меньшей коррозии. Моноаммонийфосфат получают, охлаждая выпаренный очищенный раствор до 18—20 °С. Выделившиеся кристаллы отделяют на центрифуге и высушивают. Маточный раствор возвращают на упарку.

Для получения диаммонийфосфата выпаренный раствор моноаммонийфосфата дополнительно насыщают аммиаком в реакторе второй ступени до $\text{pH} \approx 8$. Во избежание потери аммиака насыщение ведут при температуре ниже 80 °С. Затем раствор диаммонийфосфата направляют на кристаллизацию, центрифугирование и сушку. Сушат диаммонийфосфат при 60—70 °С для предотвращения потерь им аммиака и перехода в моноаммонийфосфат. Сушку же моноаммонийфосфата можно вести при температуре до 100—110 °С.

В производстве аммофоса, используемого в качестве удобрения, применяют следующие разновидности технологических схем:

1. Схемы, основанные на нейтрализации слабой (20—30 % P_2O_5) экстракционной фосфорной кислоты с последующим обезвоживанием суспензии в сушилках (распылительных, барабанных или с кипящим слоем).

2. Схемы, основанные на нейтрализации слабой (20—30 % P_2O_5) фосфорной кислоты с последующей упаркой аммофосной суспензии, грануляцией и сушкой продукта в барабанных грануляторах-сушилках (БГС).

3. Схемы, основанные на нейтрализации концентрированной (48—54 % P_2O_5) упаренной экстракционной фосфорной кислоты.

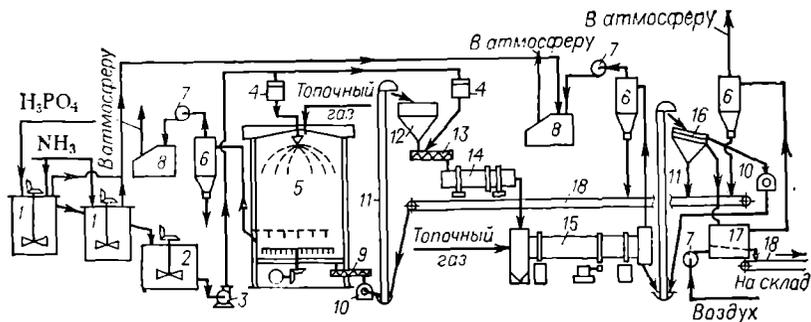


Рис. 146. Схема производства аммофоса с распылительной сушилкой:

1 — реактор-сатуратор; 2 — сборник суспензии; 3 — центробежный насос; 4 — дозатор суспензии; 5 — распылительная сушилка; 6 — циклон; 7 — вентилятор; 8 — абсорбер; 9 — шнек; 10 — дробилка; 11 — элеватор; 12 — бункер; 13 — двухвальный смеситель; 14 — окаточный барабан; 15 — барабанная сушилка; 16 — двухситный грохот; 17 — холодильный КС; 18 — транспортер.

В этом случае нейтрализацию ведут в две ступени при атмосферном давлении — сначала в реакторах, затем в барабанных аммонизаторах-грануляторах (АГ) — или в одну ступень при повышенном давлении с последующей сушкой суспензии при распылении в башнях или в аппаратах БГС.

Вариант схемы производства аммофоса с использованием распылительных сушилок изображен на рис. 146. Экстракционную фосфорную кислоту (22—28 % P_2O_5) нейтрализуют аммиаком непрерывным способом последовательно в нескольких реакторах (сатураторах) 1 при 80—115 °С до мольного отношения NH_3 : H_3PO_4 не более 1,1 ($pH \leq 5$). При этом образуется подвижная суспензия. Часть ее (70—80 %) с температурой 100—105 °С из последнего реактора поступает в распылительную сушилку 5, сюда же подают топочные газы, получаемые при сжигании газообразного или жидкого топлива. Выходящие из сушилки дымовые газы имеют температуру 100—115 °С и проходят для очистки от пыли циклон 6.

Высушенный (влажность до 1 %) порошкообразный аммофос непрерывно дозируется в двухвальный шнек-смеситель 13, куда одновременно поступает также мелкая фракция готового продукта и оставшая часть суспензии. Из смесителя влажные (10—12 % H_2O) гранулы аммофоса направляют в окаточный барабан 12 и далее в сушилку барабанного типа 15. Сушку осуществляют дымовыми газами (350 °С).

Высушенные гранулы рассеивают. Фракцию с размером зерен больше 3,2 мм дробят и подают на рассев или растворяют в фосфорной кислоте и возвращают в процесс (на аммонизацию). Мелкую фракцию с частицами меньше 1 мм направляют в гранулятор; фракцию с частицами 1—3,2 мм выпускают в качестве готового продукта. Продукт на основе апатита и фосфоритов Каратау содержит соответственно (ориентировочно), в %: P_2O_5 общ 52 и 47; P_2O_5 усв 51 и 46; P_2O_5 вод 50 и 41; N 12 и 11; H_2O 1; MgO 0 и 4; F 3,5 и 3.

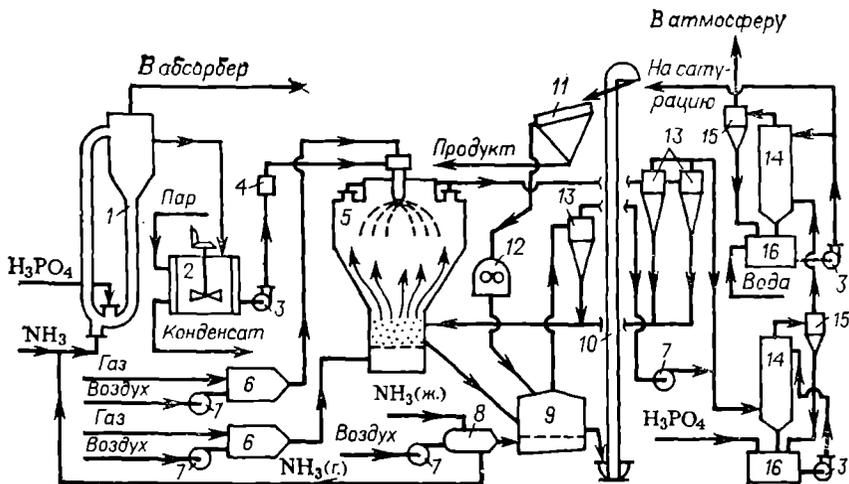


Рис. 147. Схема производства аммофоса с получением гранул в аппарате РКСГ: 1 — аппарат САИ; 2 — сборник аммофосной суспензии; 3 — центробежные насосы; 4 — дозатор; 5 — аппарат РКСГ; 6 — камеры сжигания газа; 7 — вентиляторы; 8 — аммиачный холодильник для воздуха; 9 — охладитель КС; 10 — элеватор; 11 — грохот; 12 — дробилка; 13 — циклоны; 14 — абсорберы; 15 — брызгоуловители; 16 — сборники.

Более рациональным методом переработки аммофосной суспензии является ее высушивание, совмещенное с гранулированием в аппаратах БГС, БГСХ (баранных грануляторах-сушилках-холодильниках) и РКСГ (распылительно-кипящих сушилках-грануляторах). В качестве примера на рис. 147 показана схема с аппаратом РКСГ. Аммофосную суспензию, полученную в аппарате САИ — скоростном аммонизаторе-испарителе — распыляют в потоке топочного газа ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) в верхней части аппарата РКСГ, работающей как распылительная сушилка. Влажные частицы ($\sim 15\%$ H_2O) опускаются в низ аппарата на кипящий слой гранул, где сушка завершается в отдельном потоке греющего газа ($170\text{--}200^\circ\text{C}$), обеспечивающем температуру гранул не выше 100°C . Затем гранулированный материал с влажностью меньше 1% , проходит воздушный холодильник, работающий по принципу кипящего слоя, и направляется на рассев. Уходящие из сушилок газы поступают в циклоны для улавливания уносимой ими пыли и промываются фосфорной кислотой для извлечения аммиака, перешедшего в газовую фазу вследствие некоторой диссоциации фосфатов аммония при повышенной температуре. Затем эту фосфорную кислоту направляют на аммонизацию.

Большее распространение в СССР получили схемы с промежуточной упаркой аммофосной суспензии (рис. 148). Фосфорную кислоту ($20\text{--}29\%$ P_2O_5) нейтрализуют газообразным аммиаком до $\text{pH} = 5\text{--}5,5$ в аппаратах САИ (время пребывания $2\text{--}3$ мин). Выделяющиеся при этом пары воды отводят в теплообменник, где они конденсируются, нагревая исходную кислоту. Аммофосную суспензию ($\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,1$) концентрируют в трехкорпусной выпарной

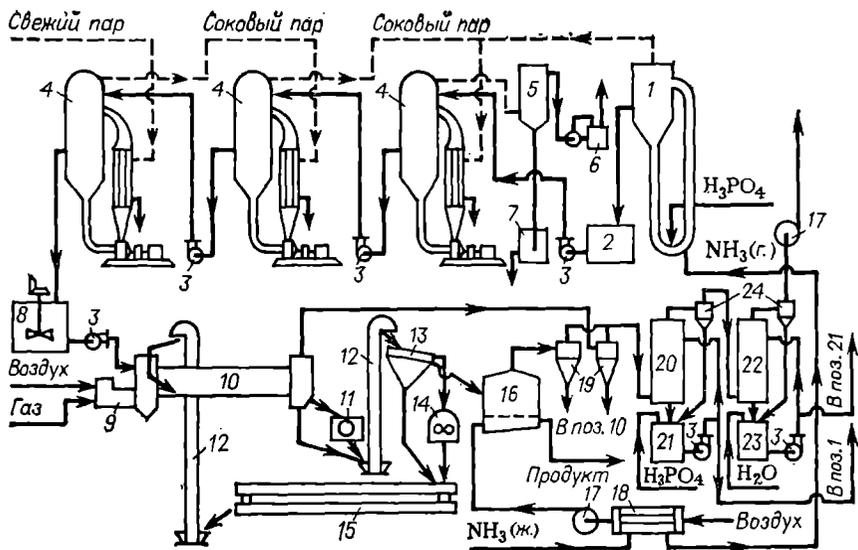


Рис. 148. Схема производства аммофоса с упаркой аммофосной суспензии и грануляцией в аппарате БГС:

1 — аппарат САИ; 2 — сборник; 3 — центробежные насосы; 4 — выпарные аппараты; 5 — барометрический конденсатор; 6 — вакуум-насос; 7 — барометрический бак; 8 — сборник упаренной суспензии; 9 — тонка; 10 — аппарат БГС; 11 — молотковая дробилка; 12 — элеватор; 13 — грохот; 14 — валковая дробилка; 15 — вибротранспортер; 16 — холодильник КС; 17 — вентилятор; 18 — испаритель жидкого аммиака (охладитель воздуха); 19 — циклоны; 20 — кислотный промыватель газа; 21 и 23 — циркуляционные сборники; 22 — промыватель газа; 24 — брызгоуловители.

установке до остаточной влажности 18—25 %; 1-й корпус работает под вакуумом, 2-й — при атмосферном, 3-й — при повышенном давлении; свежий пар (0,3—0,6 МПа) подают в 3-й корпус, а 1- и 2-й используют соковый пар. Далее суспензию с температурой 112—115 °С высушивают и одновременно гранулируют в аппаратах БГС. После охлаждения и рассеивания продукта на грохоте мелкую фракцию с размером частиц менее 1 мм возвращают в аппарат БГС в качестве внешнего ретурра. Общее количество ретурра (мелочь и некоторая часть стандартного продукта) не превышает 1—2-кратного. Крупную фракцию направляют на дробление, а товарную охлаждают до 45 °С (при отгрузке насыпью, в контейнерах и бумажных мешках) или до 55 °С (при использовании полиэтиленовых мешков).

Примерные расходные коэффициенты на 1 т производного аммофоса из апатита (51 % P_2O_5 усв., 12 % N) и фосфоритов Каратау (47 % P_2O_5 усв., 11 % N) следующие: экстракционная фосфорная кислота (100 % P_2O_5) — 0,54 и 0,5 т; NH_3 — 0,15 и 0,14 т; природный газ (34,8 МДж/м³) — 28 м³; электроэнергия — 111 кВт·ч; вода — 22 м³; сжатый воздух — 60 м³. Степень использования P_2O_5 достигает 96 %, NH_3 — 97 %.

При получении аммофоса по схеме с использованием аммонизатора-гранулятора (АГ) упаренную до 50—54 % P_2O_5 фосфорную кислоту (при этом утилизируется 70—80 % содержащегося в ней фтора) нейтрализуют в реакторах с мешалками газообразным аммиаком

до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,6 \div 0,7$. Кислую ($\text{pH} \approx 3$) суспензию с температурой $120\text{--}125^\circ\text{C}$ и влажностью $17\text{--}18\%$ (в реакторах за счет теплоты аммонизации испаряется $20\text{--}25\%$ поступающей с кислотой воды) подают в аппарат АГ. В этом аппарате, куда вводят жидкий аммиак и ретур, при $85\text{--}95^\circ\text{C}$ осуществляется донейтрализация массы до отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 \div 1,05$ и грануляция продукта; в нем испаряется около 50% воды. Влажные ($2,5\text{--}3,5\%$ H_2O) гранулы из аппарата АГ досушиваются в барабанной сушилке топочными газами ($250\text{--}350^\circ\text{C}$), температура гранул $75\text{--}90^\circ\text{C}$, здесь удаляется около 25% воды. Далее продукт рассеивается, и товарная фракция охлаждается в аппарате КС до $45\text{--}55^\circ\text{C}$. Выходящие из сушильного барабана ($105\text{--}115^\circ\text{C}$) и отсасываемые из нейтрализаторов и аммонизатора-гранулятора газы очищаются 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 $3,5\text{--}4\%$.

По данной схеме на 1 т аммофоса (53% P_2O_5 усв, 12% N) затрачивается: $0,558\text{ т}$ P_2O_5 в виде упаренной кислоты; $0,151\text{ т}$ NH_3 ; 9 м^3 природного газа ($34,8\text{ МДж/м}^3$); $67\text{ кВт}\cdot\text{ч}$ электроэнергии.

Ориентировочный состав продукта, получаемого на основе апатита (в %): P_2O_5 общ $55\text{--}56,5$; P_2O_5 усв $54\text{--}55$; P_2O_5 вод $53\text{--}54$; N $12\text{--}12,5$; H_2O $0,5\text{--}1$.

Перспективным является способ получения аммофоса, называемого эндогенным, с практически полным использованием теплоты реакции. Концентрированную ($50\text{--}54\%$ P_2O_5) экстракционную фосфорную кислоту нейтрализуют до $\text{pH} = 4\text{--}5$ при давлении $0,3\text{--}0,35\text{ МПа}$ в трубчатом реакторе с очень малым временем пребывания ($\sim 0,1\text{ с}$). Нагретая за счет теплоты нейтрализации до $180\text{--}200^\circ\text{C}$ суспензия распыливается через форсунку в башню, где поддерживается атмосферное давление; вода из перегретого раствора мгновенно удаляется за счет самоиспарения при одновременном охлаждении массы; образуется порошкообразный аммофос. Его можно гранулировать или использовать для получения нитроаммофоса и других сложных удобрений.

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 $53\text{--}70\%$ P_2O_5 и $13\text{--}30\%$ NH_3 ; их возможно применять в производстве комплексных жидких и твердых удобрений. Дегидратированные фосфаты аммония обычно представляют собой смесь орто-, пиро- $[(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{P}_2\text{O}_7]_l$, триполи- $[(\text{NH}_4)_n\text{H}_{5-n}\text{P}_3\text{O}_{10}]_l$, мета- $[(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n]_l$ и других конденсированных форм, практически полностью усваиваемых растениями; по своей агрохимической эффективности они не уступают ортофосфатам аммония. Полифосфаты аммо-

ния мало гигроскопичны и достаточно устойчивы — при нагревании до 100 °С аммиак из них не выделяется.

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 % усвояемых $N + P_2O_5$ (~60 % P_2O_5 и 17—20 % N). 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 — 55—57 % P_2O_5 и 27—28 % NH_3 , т. е. с лучшим соотношением N/P_2O_5 . Аммонизацией предварительно нагретых до 110—120 °С растворов термической или упаренной экстракционной (из апатита) фосфорной кислоты концентрации 51—58 % P_2O_5 в обогреваемых реакторах при 180—210 °С также могут быть получены плавы полифосфата аммония, содержащие около 13 % N и 60—63 % P_2O_5 , в том числе 35—36 % абсолютных (57—58 % относительных) в виде конденсированных форм. Эти плавы можно гранулировать при охлаждении до 60—80 °С в аппарате КС. Они образуют весьма прочные (6,7—9,3 МПа) гранулы, имеющие сравнительно небольшую гигроскопичность.

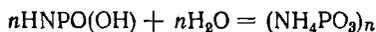
Аналогичные продукты могут быть получены высокотемпературной (250—350 °С) дегидратацией ортофосфатов аммония, которая, во избежание потерь аммиака из-за диссоциации, должна осуществляться в атмосфере аммиака под давлением; полезно также введение добавок, например нитрата аммония.

Взаимодействием аммиака с парами пентаоксида фосфора, образующимися при сжигании паров фосфора в сухом воздухе, можно получить удобрение, содержащее ~17 % N и 80 % P_2O_5 , т. е. практически безбалластное:



Твердый продукт, представляющий собой белый малогигроскопичный порошок, выделяется из потока воздуха в электрофильтре. Избыток воздуха необходим для поддержания в реакционной камере температуры ~315 °С, так как при более высокой температуре образуется стекловидный продукт с малым содержанием азота.

Выделившаяся вода гидролизует половину образовавшейся метафосфимовой кислоты, в результате чего получается метафосфат аммония:



Суммарной реакцией процесса является:



При избытке воды метафосфимовая кислота гидролизуется полностью, а при избытке аммиака образуется ее аммонийная соль ($NH_4PO_3NH_4$). Практически продуктом реакции является смесь метафосфата аммония, метафосфимовой кислоты и ее аммонийной соли, причем половина азота содержится в аммиачной форме, а другая половина — в имидной (группа NH). Эта часть азота усваивается значительно медленнее, чем аммиачная. Применение такого удобрения позволит создавать в почве запас усвояемого азота.

Аммофос характеризуется неблагоприятным соотношением питательных компонентов ($N/P_2O_5 < 1/4$). Для получения удобрений со сбалансированным соотношением действующих веществ нейтрализация фосфорной кислоты аммиаком может сопровождаться добавкой в реакционную смесь других компонентов — азотной кислоты, растворов или плавов нитрата аммония и карбамида, калийных солей и проч. При совмещении в таких удобрениях фосфатов аммония с нитратом аммония их называют *нитроаммофосами* ($N + P$), а с карбамидом — *карбоаммофосами* ($N + P$); при добавке еще и солей калия (KCl или K_2SO_4) получают тройные удобрения ($N + P + K$) — *нитроаммофоски* и *карбоаммофоски*. Все компоненты этих удобрений хорошо растворимы в воде.

Гранулированные нитроаммофосы и нитроаммофоски, карбоаммофосы и карбоаммофоски обладают хорошими физическими свойствами и являются высококонцентрированными безбалластными удобрениями. Концентрация действующих веществ в них может превышать 55 %. Возможность легко изменять соотношение фосфатов аммония и других компонентов — нитрата аммония, карбамида, солей калия — позволяет 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. Оказывается, например, возможным 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, так как ретроградация фосфора (образование трикальцийфосфата) в этих условиях исключена. 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 (HNO_3 , NH_4NO_3). 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 , P_2O_5 и K_2O (состав 17—17—17), а диаммонитрофоска — по 17,7 % (17,7—17,7—17,7).

Карбоаммофосы и карбоаммофоски можно получать нейтрализацией фосфорной кислоты карбамидсодержащим плавом (см. Карбамид — гл. 4) и смешением карбамида с раствором моноаммонийфосфата с последующей переработкой образующегося раствора или расплава в гранулированный продукт. При этом может идти частичный гидролиз карбамида и диссоциация фосфата аммония с выделе-

нием NH_3 , который необходимо улавливать фосфорной кислотой, направляемой на нейтрализацию.

Стандартами СССР предусмотрены следующие требования к качеству указанных видов удобрений.

Нитроаммофос. марок А, Б и В — содержание питательных элементов ($\text{N} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$) соответственно 23—23—0; 16—24—0 и 25—20—0. Для всех марок отношение $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ вод} / \text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ}$ должно быть не меньше 0,95, содержание H_2O — не более 1,5 %. Гранулометрический состав: 1—4 мм — не менее 90 %, меньше 1 мм — не более 5 %; все гранулы должны проходить через сито с размером отверстий 6 мм. Прочность гранул — не менее 1,5 МПа.

Нитроаммофоска марок А и Б — содержание питательных элементов соответственно $(17 \pm 1) - (17 \pm 1) - (17 \pm 1)$ и $(13 \pm 1) - (19 \pm 1) - (17 \pm 1)$; отношение $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ вод} / \text{P}_2\text{O}_5 \text{ усв}$ 83,5—94 и 80—89 %. Для продукта обеих марок допустимое содержание влаги не более 1 %, доля гранул 1—4 мм — не менее 94 %, меньше 1 мм — не более 3 %, не должно быть остатка на сите с отверстиями 6 мм. Механическая прочность гранул — не менее 2 МПа.

Карбоаммофос и карбоаммофоска — содержание азота 26 ± 1 и 17 ± 1 , $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усв}$ — 26 ± 1 (в том числе $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ вод}$ не менее 25,2) и 17 ± 1 , K_2O — 0 и 17 ± 1 соответственно; H_2O не более 1 %. Гранулометрический состав: 1—4 мм — не менее 90 %, меньше 1 мм — не более 5 %, остаток на сите с отверстиями 6 мм должен отсутствовать. Механическая прочность гранул — не менее 2 МПа.

Процессы производства перечисленных видов удобрений можно разделить на три группы.

1. Процессы с двухступенчатой аммонизацией, в которых концентрированную (47—54 % P_2O_5) фосфорную кислоту нейтрализуют до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,6 - 0,7$; затем, для увеличения отношения $\text{N} / \text{P}_2\text{O}_5$, полученный раствор смешивают с плавом нитрата аммония или карбамида и аммонизируют до моно- или 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.

2. 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.

3. Расплавные процессы, в которых нейтрализуется смесь кислот с использованием теплоты нейтрализации. Затем раствор выпаривают под вакуумом до состояния плава, смешивают с хлоридом калия (если получают удобрение марки НРК) 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. 104, 106)

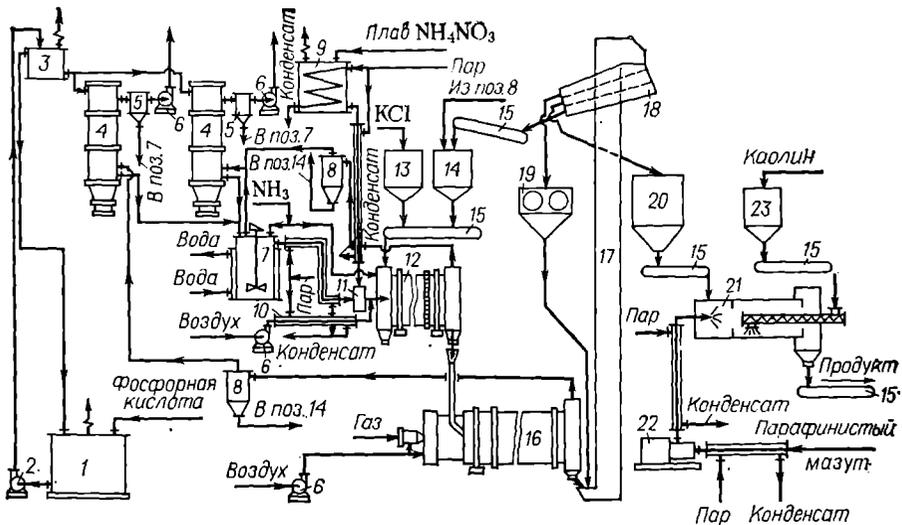


Рис. 149. Схема производства диаммонитрофоски:

1 — сборник фосфорной кислоты; 2 — центробежный насос; 3 — напорный бак; 4 — промывные скрубберы; 5 — ловушки; 6 — вентиляторы; 7 — реактор; 8 — циклоны; 9 — напорный бак для плава аммиачной селитры; 10 — подогреватель воздуха; 11 — смеситель; 12 — аммонизатор-гранулятор; 13 — бункер хлорида калия; 14 — бункер ретурта; 15 — ленточные конвейеры; 16 — сушильный барабан с толпой; 17 — элеватор; 18 — двухситный грохот; 19 — валковая дробилка; 20 — бункер; 21 — барабан-кондиционер; 22 — дозировочный насос; 23 — бункер для припудривающей добавки.

и подачи в аппарат АГ плава нитрата аммония (95—97 % NH_4NO_3) и (при получении НРК-удобрения) хлорида калия. На 1 т питательных веществ в нитроаммофоске марки 17—17 затрачивается 0,341 т экстракционной фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5), 0,34 т азота (из них 0,205 т в виде NH_3), 0,336 т K_2O , 0,043 т кондиционирующей добавки, 0,59 т пара (0,8 МПа), 426 МДж электроэнергии, 57 м³ природного газа (35,6 МДж/м³), 30 м³ воды.

На рис. 149 показана аналогичная схема производства диаммонитрофоски. Фосфорная кислота (40—42,5 % P_2O_5) из сборника 1 насосом 2 подается в напорный бак 3, из которого она непрерывно поступает в реактор 7, пройдя предварительно промывные скрубберы 4. В них очищаются газы, выходящие из аммонизатора-гранулятора 12 и сушильного барабана 16. В реакторе 7, куда одновременно с фосфорной кислотой подается газообразный аммиак под давлением 0,15—0,2 МПа, при непрерывном перемешивании происходит нейтрализация фосфорной кислоты. Количество вводимого в реактор аммиака обеспечивает получение в суспензии мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,4 : 1$ (рН = 5,6÷5,7). При таком соотношении образуется около 60 % моноаммонийфосфата и 40 % диаммонийфосфата:



За счет теплоты реакции температура в реакторе поддерживается в пределах 115—120 °С. При этом 20—30 % воды, внесенной с кислотой, испаряется. На выходе из реактора суспензия содержит около

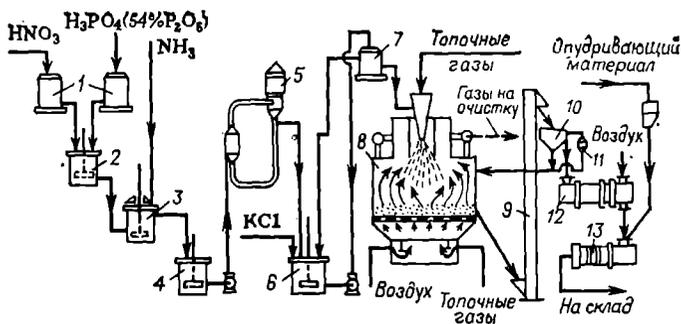


Рис. 150. Схема производства нитроаммофоски с гранулированием и сушкой в аппарате РКSG:

1 и 7 — напорные баки; 2 — смеситель кислот; 3 — нейтрализатор; 4 — хранилище раствора; 5 — выпарной аппарат; 6 — резервуар для суспензии; 8 — аппарат РКSG; 9 — элеватор; 10 — грохот; 11 — дробилка; 12 — холодильник; 13 — барабан для кондиционирования.

25 % воды. При таком соотношении фосфатов аммония и при такой влажности суспензия достаточно подвижна; она направляется через смеситель 11 в аммонизатор-гранулятор 12. В смеситель одновременно подаются: из напорного бака 9 плав аммиачной селитры с концентрацией 96—98 % NH_4NO_3 (его получают в том же цехе нейтрализацией азотной кислоты в аппарате ИТН), газообразный аммиак, хлорид калия из бункера 13 и ретур из бункера 14. В аммонизаторе-грануляторе происходит донейтрализация моноаммонийфосфата до диаммонийфосфата (до мольного отношения NH_3 $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,8 \div 1,95$) и окончательное смешение всех компонентов с одновременной грануляцией продукта. При этом испаряется до 25 % воды и часть KCl и NH_4NO_3 превращается в KNO_3 и NH_4Cl .

Ретур подают в количестве, обеспечивающем содержание влаги в гранулированном продукте на выходе из аммонизатора-гранулятора 2,5—4 % (2,5—3 т на 1 т продукта). Во избежание разложения диаммонийфосфата с потерей аммиака температуру массы на выходе из аппарата поддерживают не выше 70—75 °С. Пары воды и непрореагировавший аммиак удаляются вместе с воздухом, просасываемым через гранулятор для удаления избыточной теплоты, и направляются в промывной скруббер 4. Гранулы диаммонитрофоски из гранулятора поступают в сушильный барабан 16, где высушиваются до конечной влажности 0,8—1 %. Сушка осуществляется топочными газами с температурой на входе 160—180 °С и на выходе 85—110 °С. Продукт выходит из сушилки с температурой 68—75 °С и элеватором 17 подается на двухситный грохот 18, где рассевается на три фракции: ретур (размер частиц меньше 1 мм), готовый продукт (1—4 мм) и крупную фракцию с размером частиц более 4 мм, которая поступает в дробилку 19; здесь она измельчается и элеватором 17 вновь подается на рассев.

Фракция готового продукта через бункер 20 поступает в барабан-кондиционер 21, подвергается здесь омасливанию, опудриванию

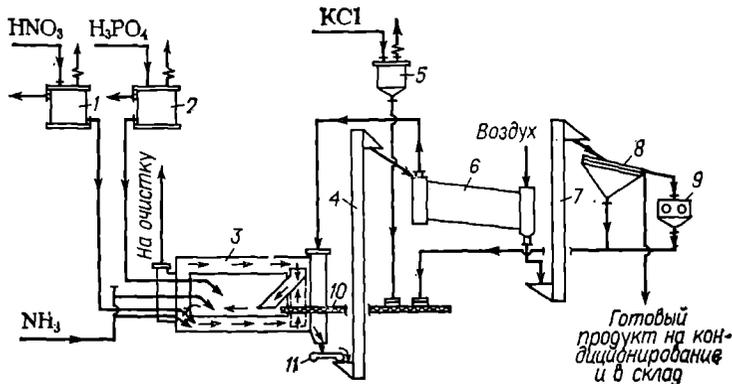


Рис. 151. Малоретурная схема производства сложного удобрения:

1 — напорный бак для HNO_3 ; 2 — напорный бак для H_3PO_4 ; 3 — гранулятор-аммонизатор; 4 — элеватор; 5 — бункер для KCl ; 6 — охлаждающий барабан; 7 — элеватор; 8 — грохот; 9 — дробилка; 10 — шнек; 11 — ленточный конвейер.

и направляется на склад. В качестве омасливающего вещества применяют парафинистый мазут, который подается дозировочным насосом 22 и распыливается в первой зоне кондиционера форсункой. В качестве опудривающего материала, подаваемого во вторую зону, используют каолин, кизельгур, гипс, известняк и другие вещества.

Полученная по описанной схеме диаммонитрофоска обладает хорошими физическими свойствами. Соотношение в ней питательных веществ N P_2O_5 K_2O составляет 1:1:1, но по требованию потребителя может быть изменено.

Возможны варианты этой схемы, например с использованием более концентрированной исходной фосфорной кислоты (54 % P_2O_5) или с подачей на первую стадию аммонизации фосфорной и азотной кислот и с последующей доаммонизацией смеси раствора в ретуром и хлоридом калия и др.

В качестве примера можно привести следующие расходные коэффициенты по сырью на 1 т питательных веществ в диаммонитрофоске (17,5—17,5—17,5): фосфорная кислота из апатитового концентрата (100 % H_3PO_4) — 0,241 т, аммиак (100 %) — 0,085 т, аммиачная селитра (97 % NH_4NO_3) — 0,310 т, хлорид калия (95 % KCl) — 0,290 т, кондиционирующие добавки — 0,025 т.

В малоретурных схемах для грануляции и сушки нейтрализованной суспензии используют аппараты с кипящим слоем, например аппараты РКСГ (рис. 150), барабанные грануляторы-сушилки (БГС) и другие.

К малоретурным схемам относится и схема английской фирмы «Фрейзер», предназначенная для получения удобрения типа диаммонитрофоски (18—18—18). Здесь аммонизация, смешение компонентов, гранулирование и сушка осуществляются в одном аппарате — грануляторе барабанного типа с внутренним ретуром (рис. 151). Гранулятор представляет собой горизонтальный барабан, внутри которого концентрически расположен второй барабан меньшего диаметра. Во внутренний барабан на слой гранул, поступающих из внеш-

него барабана, подают фосфорную кислоту (42—49 % P_2O_5) и газообразный аммиак из расчета образования диаммонийфосфата. Сюда же вводят хлорид калия. Во внешний барабан на слой гранул, поступающих из внутреннего барабана, подают азотную кислоту (67—69 % HNO_3) и аммиак из расчета образования нитрата аммония. Циркуляция гранул между барабанами осуществляется непрерывно. При вращении барабанов гранулы перемещаются по длине внутреннего барабана и, дойдя до его конца, поступают во внешний барабан, в котором движутся в противоположном направлении. Из внешнего барабана гранулы попадают в ковши, с помощью которых через течку передаются вновь во внутренний барабан. Хлорид калия и небольшое количество ретура подаются шнеком во внутренний барабан со стороны, противоположной подаче фосфорной кислоты. Частота вращения барабанов $1,4 \text{ с}^{-1}$. Температура в них 65—95 °С. Сушка продукта осуществляется только за счет использования теплоты реакций. Избыток теплоты удаляется воздухом, поступающим из охлаждающего барабана и частично засасываемым через неплотности, имеющиеся в системе. Воздух проходит между барабанами и далее направляется на очистку.

В зависимости от влажности выпускаемого готового продукта (0,3—0,5 %) отношение количеств внутреннего ретура и продукта колеблется в пределах 30—60 1. Количество внешнего ретура невелико, определяется лишь долей некондиционных по размерам зерен фракций, получаемых при рассеивании на грохоте, и составляет около 0,4 т на 1 т готового продукта. Грануляция проводится при влажности массы менее 1 %, что способствует образованию мелких гранул, и выход товарной фракции достигает 70 %.

На рис. 152 изображена безретурная схема получения сложного удобрения из расплава. Фосфорную (54 % P_2O_5) и азотную (47 % HNO_3) кислоты подают в смеситель 7; в случае необходимости уменьшения концентрации кислот сюда же вводят конденсат. Смесь кислот аммонизируют в нейтрализаторе 11 до $pH = 2,8 \div 3,2$, при котором в растворе находятся моноаммонийфосфат и нитрат аммония. За счет теплоты реакции температуру в нейтрализаторе поддерживают равной 115—120 °С, при этом часть воды испаряется, и концентрация солей в растворе повышается до 76 %. Из нейтрализатора раствор поступает на выпарку в однокорпусный выпарной аппарат 15 с выносной греющей камерой и с естественной циркуляцией. Выпарку ведут при 170 °С и остаточном давлении 29 кПа греющим паром (1,3—1,5 МПа). Раствор превращается в плав с концентрацией солей 98 % — твердые фазы при указанных условиях не выделяются. В сборнике 16 к плаву добавляют пылевидную фракцию готового продукта, затем он поступает на смешение с хлоридом калия в смеситель 19, установленный над грануляционной башней. Для предотвращения значительной конверсии KCl и образования NH_4Cl время нахождения перемешиваемой массы в смесителе не должно превышать 40—50 с. Поэтому устанавливают смеситель небольшой емкости с интенсивно работающими мешалками. Хлорид калия, поступающий на смешение, должен быть предварительно высушен, тонко

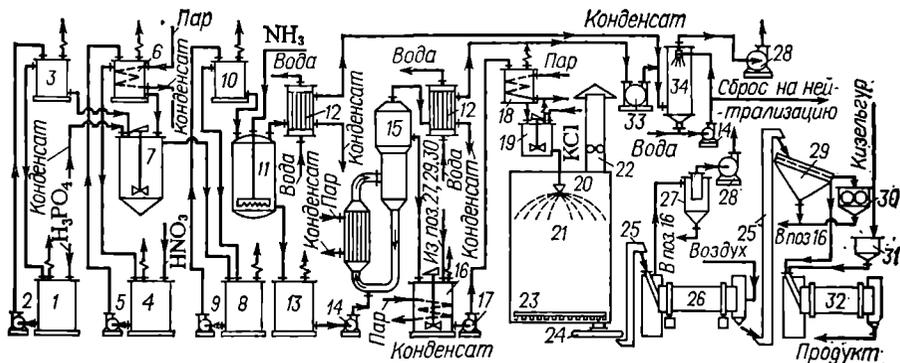


Рис. 152. Схема производства сложного удобрения из расплава:

1 — сборник H_3PO_4 ; 2 — насос для H_3PO_4 ; 3 — напорный бак H_3PO_4 ; 4 — сборник HNO_3 ; 5 — насос для HNO_3 ; 6 — напорный бак HNO_3 ; 7 — смеситель; 8 — сборник смеси кислот; 9 — насос для смеси кислот; 10 — напорный бак; 11 — нейтрализатор; 12 — конденсатор; 13 — сборник; 14 — насос; 15 — выпарной аппарат с выносной греющей камерой; 16 — сборник для плава; 17 — насос для плава; 18 — напорный бак для плава; 19 — смеситель для KCl ; 20 — гранулятор; 21 — грануляционная башня; 22 — вентилятор; 23 — скребок; 24 — ленточный конвейер; 25 — элеваторы; 26 — охлаждающий барабан; 27 — циклон; 28 — вентилятор; 29 — грохот; 30 — дробилка; 31 — бункер для припудривания добавки; 32 — барабан-кондиционер; 33 — вакуум-насос; 34 — скруббер.

размолот и подогрет до температуры, поддерживаемой в смесителе (165—170 °С).

Из смесителя масса поступает в полу башню 21, где разбрызгивается гранулятором 20. Далее гранулы с температурой около 90 °С выгружаются скребком со дна башни и направляются на охлаждение воздухом до 40—45 °С и на рассев. Товарная фракция (1,5—3,5 мм) в барабане-кондиционере 32 опудривается (кизельгуром, инфузорной землей и др.) и направляется на склад; крупную фракцию измельчают в дробилке 30 и возвращают на смешение с плавом в сборник 16 вместе с самой мелкой фракцией и пылью из циклонов.

Получаемая нитроаммофоска с составом питательных элементов 17—17—17 содержит (примерно): 40 % NH_4NO_3 , 30 % $NH_4H_2PO_4$, 27,5 % KCl и 1 % H_2O . На производство 1 т продукта (с 1 % влаги) расходуется: фосфорной кислоты (100 % H_3PO_4) 0,235 т, азотной кислоты (100 % HNO_3) 0,308 т, аммиака (100 %) 0,125 т, хлорида калия (60 % K_2O) 0,228 т, кизельгура 34 кг, пара (0,3 и 1,5 МПа) 0,34 т, электрической энергии 79,2 МДж. По этой схеме могут быть получены и другие продукты, например нитроаммофос марки 23—23—0.

Для производства карбоаммофоски (карбоаммофоса) используют экстракционную фосфорную кислоту или аммофос и концентрированные растворы карбамида. Так, продукт марки 1 : 1 : 1 (по 17 ± ± 1 % N, P_2O_5 и K_2O) получают нейтрализацией фосфорной кислоты (30—35 % P_2O_5) газообразным хлоридом калия и с 90 % раствором карбамида, обезвоживанием смеси в распылительной сушилке и гранулированием массы, например методом прессования. Аналогичный продукт можно получать нейтрализацией при 90—145 °С фосфорной кислоты растворами из первой ступени дистилляции плава карбамида (см. гл. 4) с последующим смешением образующейся массы с хло-

ридом калия и гранулированием. При использовании порошкообразного аммофоса его смешивают при 85—100 °С в обогреваемом паром двухвальном шнеке с хлоридом калия и концентрированным раствором карбамида. Далее масса поступает в окаточный барабан, где завершается формирование гранул. При охлаждении во вращающемся барабане от 55—65 до 18—20 °С гранулы затвердевают и приобретают необходимую прочность (не менее 2 МПа).

Для сушки суспензии и грануляции в производстве карбоаммофоски целесообразно применять аппараты с кипящим слоем или БГС.

Карбоаммофоска содержит как исходные компоненты [KCl, CO(NH₂)₂, (NH₄)₂HPO₄], так и продукты их взаимодействия [соли CO(NH₂)₂·NH₄Cl и K₂HPO₄, твердые растворы (K, NH₄)H₂PO₄].

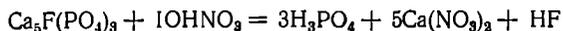
ПРОИЗВОДСТВО УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЗОТНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

При разложении природного фосфата азотной кислотой образуется так называемая азотнокислотная вытяжка — раствор, содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода последующей переработки вытяжки можно получать как однокомпонентные азотные и фосфорные, так и сложные, двойные (N—P) или тройные (N—P—K) удобрения с самым широким диапазоном соотношения питательных веществ. В отличие от сернокислотного метода, при азотнокислотном разложении фосфатного сырья используется не только химическая энергия кислоты, но и азот, который переходит в состав удобрения. Такое комбинированное использование кислоты экономически весьма выгодно. Недостатком этого способа является необходимость удалять из азотнокислотной вытяжки часть кальция или связывать его в нерастворимые соли — в последнем случае приходится выпускать удобрения с пониженной концентрацией питательных веществ из-за присутствия большого количества балласта. Кроме того, наличие в вытяжке кальция не позволяет получать, по крайней мере простыми путями, удобрения, в которых фосфор был бы полностью в водорастворимой форме (с. 307).

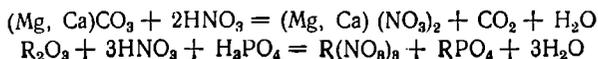
Несмотря на это, азотнокислотная переработка фосфатов применяется в широких масштабах. Особенное распространение этот метод получил в тех странах (главным образом, в западноевропейских), которые не располагают достаточными ресурсами серного сырья, необходимого для сернокислотной переработки фосфатов.

РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФАТОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

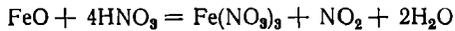
Разложение фосфатов азотной кислотой протекает по следующему уравнению:



Содержащиеся в фосфатах примеси — карбонаты кальция и магния, оксиды железа, алюминия и редкоземельных элементов — взаимодействуют с азотной и фосфорной кислотами с образованием нитратов и фосфатов:



При наличии в фосфатах примесных минералов, содержащих соединения двухвалентного железа, они окисляются азотной кислотой:



Выделение в твердую фазу малорастворимых фосфатов, а в газовой — оксидов азота приводит к потерям питательных веществ.

Фторид водорода 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 и уменьшения кислотности 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 больше для переработки полученного раствора на удобрение с повышенным содержанием азота.

Обычно разложение природных фосфатов ведут при температуре 45—50 °С, которая является оптимальной. При уменьшении температуры ниже 45 °С разложение замедляется. С повышением температуры выше 50 °С уменьшается вязкость раствора, улучшаются условия диффузии и скорость разложения увеличивается. Однако усиливается коррозия аппаратуры. Требуемая температура поддерживается главным образом за счет теплового эффекта реакции (290 кДж/моль); при необходимости подогревают или охлаждают в теплообменнике азотную кислоту.

Степень извлечения P_2O_5 в раствор мало зависит от концентрации кислоты. Обычно в раствор переходит до 99 % P_2O_5 , CaO , MgO и редкоземельных элементов, до 95 % фтора, до 70 % железа.

Разложение фосфатов проводят непрерывным способом последовательно в двух-пяти реакторах, снабженных мешалками. Газы из реакторов отсасываются вентилятором и после очистки в скруббере от соединений фтора выбрасываются в атмосферу.

По окончании разложения образуется суспензия, состоящая из раствора и шлама (нерастворимого остатка); количество последнего определяется качеством исходного сырья. При переработке апатита в шлам переходит 60—80 % содержащегося в нем стронция, который может быть извлечен. 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 из раствора можно выделить, 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 кремнефторида натрия. Использование хлорида натрия нежелательно, так как ион хлора усиливает корро-

зию аппаратуры 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 с влажностью 30 %; содержание Na_2SiF_6 в сухом веществе составляет 87 %.

В апатитовом концентрате содержится 0,9—1 % редкоземельных элементов цериевой группы (церий, лантан и др.). Выделение их из раствора, полученного в результате разложения апатитового концентрата азотной кислотой, основано на малой растворимости фосфатов редкоземельных элементов в слабокислых растворах ($\text{pH} = 2 \div 2,5$). Для осаждения редкоземельных элементов необходима нейтрализация всей свободной азотной кислоты и приблизительно 50 % первого иона водорода фосфорной кислоты. При этом в виде фосфатов в твердую фазу переходит 70—80 % редкоземельных элементов (от количества, содержащегося в апатитовом концентрате). Вместе с ними из раствора осаждаются некоторые другие примеси, поэтому в полученном сухом осадке содержится около 65 % фосфатов редкоземельных элементов, из которых почти половина приходится на долю фосфата церия.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ

Переработку азотнокислотной вытяжки можно осуществлять с отдельным получением фосфатов (дикальцийфосфата, монокальцийфосфата) 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 организации известкового хозяйства, установки оборудования для тонкого измельчения известняка, осуществления разделения азотных и фосфатных солей фильтрацией и выпариванием растворов с последующей их кристаллизацией. Поэтому способы отдельного получения фосфорных и азотных удобрений из азотнокислотной вытяжки не нашли широкого применения.

При производстве сложных удобрений из азотнокислотной вытяжки ее обычно нейтрализуют и полученную суспензию обезвоживают без разделения на компоненты. Отсутствие фильтрации значительно упрощает технологический процесс.

В применяемых в настоящее время способах вытяжку нейтрализуют аммиаком. Получаемые таким путем сложные удобрения содержат два питательных элемента — азот и фосфор, их называют

нитрофосами. Чаще перед гранулированием нейтрализованной суспензии к ней добавляют соль калия (KCl , K_2SO_4) и получают тройное удобрение — *нитрофоску*, содержащее азот, фосфор и калий.

В природных фосфатах массовое соотношение $CaO : P_2O_5$ 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 дикальцийфосфата, в растворе останется избыточный кальций в виде $Ca(NO_3)_2$. При высушивании суспензии полученный продукт будет содержать нитрат кальция, что нежелательно ввиду его гигроскопичности. Этого можно избежать, если удалить из раствора часть кальция, достигнув соотношения $CaO : P_2O_5 = 0,79$. В этом случае весь фосфор будет находиться в продукте в цитратнорастворимой форме, в виде дикальцийфосфата. Для получения же части фосфора в водорастворимой форме необходимо еще больше уменьшить соотношение $CaO : P_2O_5$ в реакционной массе, чтобы свободная фосфорная кислота превратилась при нейтрализации аммиаком в фосфат аммония.

Применяют следующие способы уменьшения соотношения CaO

P_2O_5 в перерабатываемой системе: 1) вымораживание (кристаллизация) нитрата кальция; 2) введение дополнительного количества фосфорной кислоты (экстракционной или термической); 3) осаждение избытка кальция серной кислотой или сульфатами аммония, натрия либо калия; 4) осаждение избытка кальция в виде $CaCO_3$ диоксидом углерода и аммиаком.

В зависимости от способа связывания или удаления кальция из азотнокислотной вытяжки и отношения $CaO : P_2O_5$ получают удобрения разного состава. Обычно питательные компоненты в нитрофосках представлены дикальцийфосфатом, фосфатами и нитратом аммония, солями калия.

Вымораживание нитрата кальция из вытяжки осуществляют путем ее охлаждения до $-10^\circ C$, при этом кристаллизуется тетрагидрат нитрата кальция, который может быть после отделения и сушки использован в качестве удобрения или переработан в аммиачную селитру. Степень выделения кальция определяется исходной концентрацией азотной кислоты и конечной температурой вытяжки.

При обработке вытяжки серной кислотой или при разложении фосфатов смесью азотной и серной кислот можно получить раствор с любым соотношением $CaO : P_2O_5$ — часть кальция связывается в сульфат, который остается в удобрении в качестве балласта. Применяют азотную кислоту концентрации 42—55 %, а серную — 93 %. Продукты разложения обрабатывают газообразным аммиаком, в результате чего получают суспензию, содержащую в жидкой фазе аммиачную селитру, а в твердой — дикальцийфосфат и гипс.

По карбонатному способу азотнокислотную вытяжку обрабатывают сначала газообразным аммиаком (аммонизация), затем аммиаком и диоксидом углерода (аммонизация и карбонизация) и в конце только диоксидом углерода. Недостатком этого способа, более дешевого, чем другие, является низкая доля фосфатных компонентов в го-

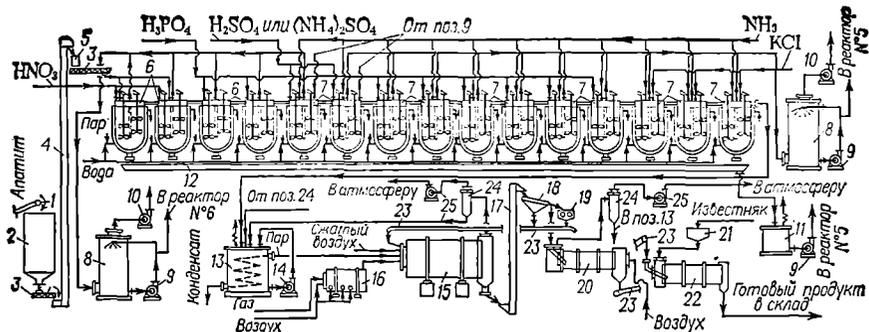


Рис. 153. Схема производства нитрофосок:

1, 23 — ленточный конвейер; 2 — бункер; 3 — шнек; 4 — элеватор; 5 — весовой дозатор; 6 — реакторы для разложения; 7 — реакторы для аммонизации; 8 — скруббер; 9 — центробежные насосы; 10, 25 — вентиляторы; 11 — сборник; 12 — желоб; 13 — сборник для суспензии; 14 — насос для суспензии; 15 — аппарат БГС; 16 — толка; 17 — элеватор; 18 — грохот; 19 — дробилка; 20 — охлаждающий барабан; 21 — бункер для припудряющей добавки; 22 — барабан для кондиционирования; 24 — циклоны.

товом продукте [$N \text{ P}_2\text{O}_5 = 1$ (0,7—0,8)], к тому же они представлены только водонерастворимыми (цитратнорастворимыми) соединениями, преимущественно дикальцийфосфатом.

В нитрофосках, содержащих балласт — сульфат или карбонат кальция, — концентрация питательных веществ ($N + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$) составляет 33—36 %, в нитроаммофосках же, получаемых с вымораживанием части нитрата кальция или с введением в процесс фосфорной кислоты, концентрация питательных веществ достигает 45—50 %.

В СССР выпускают гранулированный нитрофос марок «уравновешенный», А и Б с содержанием соответственно 22 ± 1 ; 23 ± 1 и 24 ± 1 % N; 22 ± 1 ; 17 ± 1 и 14 ± 1 % P_2O_5 усв (в том числе не менее 18, 7 и 6 % P_2O_5 вод); не более 1,5 % H_2O . Доля гранул размером 1—4 мм — не менее 94 %, меньше 1 мм — не более 3 %, остаток на сите 6 мм отсутствует; прочность гранул — не менее 2 МПа. В больших масштабах на основе кольского апатитового концентрата производится нитрофоска марки 1 : 1 : 1, содержащая не менее 33 % суммы питательных веществ, в том числе не менее 11 % N, 11 % K_2O и 10 % P_2O_5 усв (доля водорастворимого P_2O_5 должна составлять не меньше 55 % от усвояемого), H_2O — не более 1,5 %. Гранулометрический состав продукта и прочность гранул идентичны таковым для нитрофоса.

Нитрофоска, получаемая из апатитового концентрата Ено-Ковдорского месторождения, должна содержать не менее 31 % ($N + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$), в том числе не менее 10 % каждого из питательных компонентов (доля водорастворимого P_2O_5 — не менее 55 %), не более 1,5 % H_2O . Доля гранул размером 1—4 мм — не меньше 90 %, менее 1 мм — не больше 5 %; гранулы размером более 6 мм должны отсутствовать.

На рис. 153 показана принципиальная схема производства нитрофосок. Разложение фосфатного сырья осуществляют при 50—80 °С в четырех реакторах 6. В первый реактор подают фосфат и 47—53 %-ную азотную кислоту. В третий и четвертый реакторы дозируют 92—93 %-ную серную или фосфорную кислоты в количестве около 60 % от общей нормы. Разложение фосфата идет при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Суспензия из четвертого реактора перетекает в реакторы аммонизации 7.

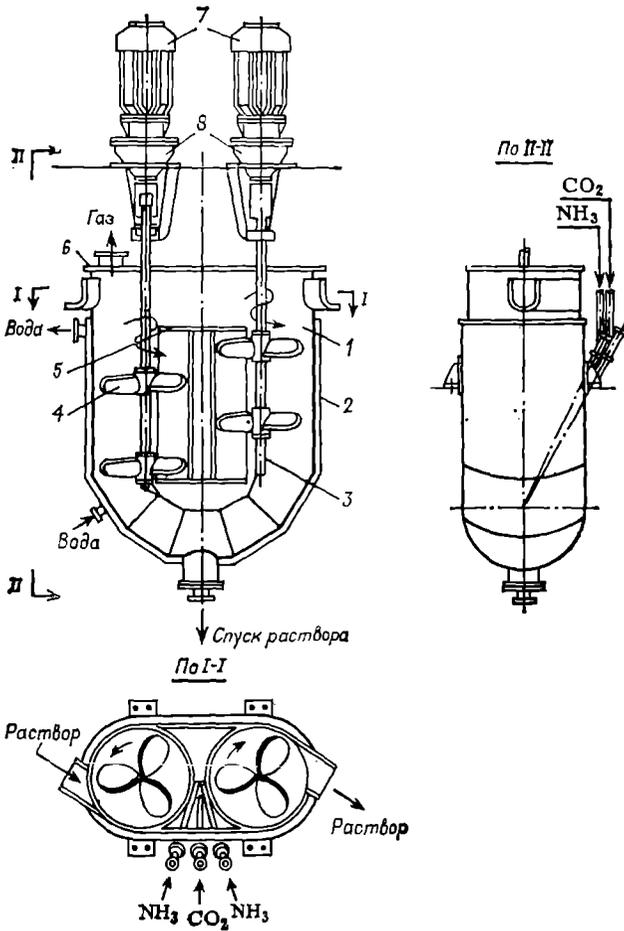


Рис. 154. Реактор-аммонизатор:

1 — корпус; 2 — охлаждающая рубашка; 3 — вал; 4 — лопасть мешалки; 5 — перегородка; 6 — крышка; 7 — электродвигатели; 8 — редукторы.

Реактор-аммонизатор U-образной формы (рис. 154) состоит из корпуса 1, внутри которого помещена перегородка 5, разделяющая аппарат как бы на две трубы, соединенных внизу калачом. Диаметр каждой трубы 800—900 мм, высота около 2,5 м. В каждой трубе имеется мешалка пропеллерного типа, вращающаяся с частотой 3 с^{-1} (~ 200 об/мин) и обеспечивающая интенсивное перемешивание суспензии. Снаружи реактор имеет водяную рубашку 2; с помощью подаваемой в нее воды регулируют температуру. Газообразный аммиак вводят по двум трубам в нижнюю часть реактора. Реакторы для разложения фосфата имеют аналогичную конструкцию, с той лишь разницей, что мешалки в них однолопастные и электродвигатели мень-

шей мощности; в рубашку реакторов подается пар. Реакторы выполнены из нержавеющей хромоникелевой или хромоникелевомолибденовой стали.

Для аммонизации суспензии устанавливают 10—15 последовательно работающих реакторов (время пребывания массы 2—2,5 ч). В них вводят остальное количество (40 %) серной или фосфорной кислоты и аммиак. При получении нитрофоски по карбонатной схеме в аммонизаторы вместо серной или фосфорной кислоты вводят газообразный диоксид углерода, и при сернокислотно-сульфатном способе производства — сульфат аммония.

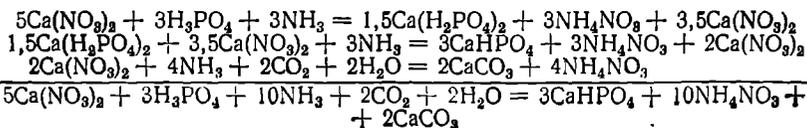
Распределение вводимых реагентов по аммонизаторам производят в соответствии с заданным режимом по значению рН. Температуру поддерживают в пределах 60—105 °С. За счет теплоты реакций в аммонизаторах из суспензии испаряется 15—20 % воды. Газы, уходящие из реакторов 6 и первого аммонизатора (см. рис. 153), перед выбросом в атмосферу промывают водой для улавливания соединений фтора, оксидов азота и паров азотной кислоты, а газы из нейтрализаторов 7 — азотной кислотой для улавливания аммиака.

В три последних реактора-аммонизатора вводят третий питательный элемент — калий, обычно в виде KCl. При этом частично протекает обменная реакция: $KCl + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_4Cl$. Степень конверсии по этой реакции зависит от продолжительности смешения. Обычно она колеблется в пределах 70—90 %. После смешения с KCl масса, содержащая 15—30 % воды, направляется на гранулирование и сушку. При этом к ней добавляют ретур — мелкую фракцию готового продукта, количество которого зависит от метода гранулирования и сушки. В настоящее время для гранулирования и сушки применяют обычно аппарат БГС 15, а также аппараты с кипящим слоем гранул.

Высушенные горячие (70—90 °С) гранулы рассеивают на три фракции. Мелкая, с размером частиц меньше 1 мм, возвращается в БГС в качестве ретура. Крупная фракция с размером частиц больше 4 мм измельчается и также идет в ретур. Общее количество внешнего ретура составляет около 1 т на 1 т готового продукта. Фракция с размером гранул 1—4 мм является продуктом. Его охлаждают воздухом в барабане 20 до 35—40 °С и направляют в барабан-кондиционер 22, где он омасливается и опудривается, а затем поступает в склад.

КАРБОНАТНЫЙ СПОСОБ

Способ заключается в нейтрализации азотнокислотной вытяжки аммиаком — при этом 60 % кальция превращается в дикальцийфосфат. Затем образовавшуюся массу обрабатывают аммиаком и диоксидом углерода для связывания оставшегося кальция в нерастворимый карбонат:



Разложение апатитового концентрата проводят только азотной кислотой. В четвертый реактор (см. рис. 153) вводят стабилизирующую добавку с целью предотвращения ретроградации P_2O_5 по реакции



Эта реакция завершается при нейтрализации вытяжки до $pH = 8,5 \div 9$. Без стабилизатора доля усвояемого P_2O_5 резко падает в интервале $pH = 4 \div 5$ и при $pH = 8$ снижается с 90 до 32—35 %. В качестве стабилизирующей добавки применяют соединения магния (из расчета 9 кг Mg на 100 кг P_2O_5) — доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, каустический магnezит MgO , каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ или сульфат магния. Образовавшийся раствор подвергают нейтрализации и карбонизации. В первый из нейтрализаторов подают только аммиак, в последний — диоксид углерода, в остальные — оба газообразных реагента.

Основным условием нормальной работы реакторов-нейтрализаторов является равномерное поступление аммиака и диоксида углерода в строго выдержанном соотношении. В первой стадии аммонизации в твердую фазу при значениях $pH = 2 \div 2,7$ начинают выделяться фосфаты кальция, железа, алюминия. Это приводит к некоторому загустеванию суспензии. Ее подвижность обеспечивают равномерной подачей реагентов и интенсивным перемешиванием. В последнем реакторе, где завершается кристаллизация $CaCO_3$, значение pH достигает 7,5—8; при этом в суспензии может находиться только дикальцийфосфат. Процесс аммонизации протекает с выделением теплоты. Температуру в нейтрализаторах поддерживают в пределах 60—80 °С.

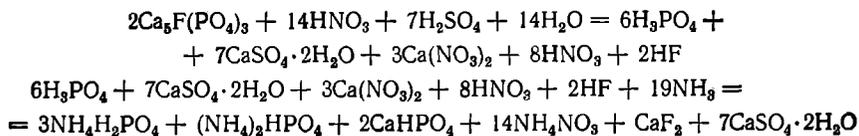
После аммонизации и карбонизации азотнокислотной вытяжки, полученной разложением апатитового концентрата стехиометрическим количеством 47 %-ной азотной кислоты (со стабилизирующей добавкой MgO), образуется суспензия следующего состава (в %): $CaHPO_4$ 14,3; $CaCO_3$ 10,5; $MgHPO_4$ 2,5; NH_4NO_3 37,1; нерастворимые примеси 2,8; вода 32,8. После добавки к ней хлорида калия, гранулирования и высушивания может быть получена нитрофоска, содержащая (по расчету) 37,8 % питательных веществ, в том числе 16,0 % N, 10,9 % P_2O_5 , 10,9 % K_2O , с соотношением $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,7 : 0,7$.

СУЛЬФАТНЫЕ СПОСОБЫ

В сульфатных способах в отличие от карбонатного с помощью сульфат-иона можно связать большую часть кальция, так что оставшегося количества не хватает для образования дикальцийфосфата и часть P_2O_5 будет находиться в водорастворимой форме, в виде фосфата аммония. Карбонат кальция и моноаммонийфосфат (или монокальцийфосфат) несовместимы — их смешение сопровождается образованием дикальцийфосфата.

При получении удобрения с массовым отношением $N : P_2O_5 = 1 : 1$ и содержании водорастворимых форм P_2O_5 не менее 60 % суммарный расход азотной и серной кислот должен составлять 140 %

от стехиометрически необходимого для связывания кальция согласно приведенным ниже уравнениям:



В этом случае фосфат разлагают азотной кислотой в двух первых реакторах (см. рис. 153), в третий и четвертый подают 60 % общего количества серной кислоты, остальную дозируют в два первых реактора-аммонизатора. Распределение аммиака и серной кислоты по реакторам-аммонизаторам производят с таким расчетом, чтобы значение рН не превышало 3,2 во избежание ретроградации P_2O_5 . Очень важна консистенция суспензии. Вследствие испарения и осаждения сульфата кальция в виде дигидрата из жидкой фазы удаляется часть воды, что приводит к образованию малоподвижной массы. Поскольку это затрудняет процесс, необходимо добавлять воду или к исходным кислотам, или в стадии аммонизации.

В последние три реактора вводят хлорид калия. Суспензия, выходящая из реакторов в виде сметанообразной массы, содержит всего 15—20 % несвязанной воды (против 30 % в карбонатном способе); ее смешивают с ретуром, массу гранулируют и сушат в аппарате БГС. Температура топочных газов на входе в аппарат 220, на выходе — 100 °С; температура продукта 70—90 °С.

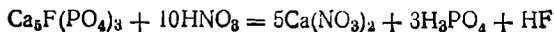
Примерный солевой состав нитрофоски, получаемой этим способом из апатитового концентрата, следующие (в %): CaHPO_4 11,3; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 11; NH_4NO_3 9; KNO_3 22,7; NH_4Cl 12,1; KCl 1,9; вода 1,0; примеси — остальное.

На производство 1 т питательных веществ в стандартной нитрофоске марки 1 : 1 : 1 (11,8 % N + 11,8 % P_2O_5 + 11,8 % K_2O) требуется: 0,344 т P_2O_5 апатитового концентрата, 0,342 т азота (0,14 т в виде HNO_3 и 0,202 т в виде NH_3), 0,353 т K_2O (в виде KCl), 0,542 т H_2SO_4 , 257 кВт·ч электроэнергии, 0,17 т условного топлива и 28 м³ воды.

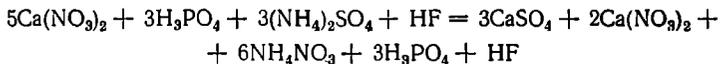
Азотно-сернокислотный метод позволяет (путем варьирования соотношения кислот) получать продукты с различным отношением N P_2O_5 .

Вместо серной кислоты для осаждения кальция применяют также сульфат или гидросульфат (бисульфат) аммония. Используют, в частности, сульфат аммония, получаемый в производстве капролактама (см. гл. 4) или при конверсии гипса — отхода производства фосфорной кислоты. Возможно применение сульфатов натрия или калия. Известно несколько режимов осуществления сульфатных способов.

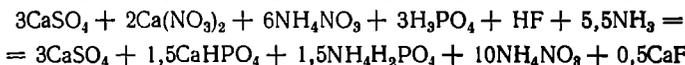
Один из режимов заключается в разложении апатита в первых четырех реакторах 47 %-ной азотной кислотой, вводимой с 5 %-ным избытком сверх стехиометрической нормы, рассчитанной по уравнению:



Затем вводят сульфат аммония в виде твердой соли или раствора. В результате реакции



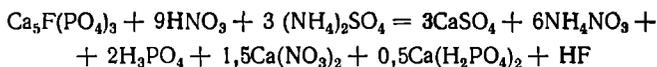
из жидкой фазы выводится 60 % кальция. Суспензию нейтрализуют аммиаком в реакторах-нейтрализаторах при 80 °С до рН = 2,8÷3



смешивают с хлоридом калия и подвергают сушке. Готовый продукт содержит (в %): N 12,5, P₂O₅ общ 8,5, P₂O₅ усв 7,5—8, P₂O₅ вод 4, K₂O 14; N : P₂O₅ ≈ 1 : 0,6.

Рациональнее осуществлять процесс с уменьшенным на 15—40 % расходом азотной кислоты, что позволяет получать продукт с лучшим соотношением N : P₂O₅ — от 1 : 0,8 до 1 : 1,1. Например, если сульфатсодержащий реагент вводить в реакционную массу непосредственно на стадии взаимодействия фосфата с азотной кислотой, то образующийся нитрат кальция сразу же разлагается и кальций выводится из сферы реакции в виде осадка гипса. Благодаря этому химическая активность жидкой фазы все время остается высокой. После того как азотная кислота израсходуется, фосфат продолжает разлагаться ненасыщенными соединениями кальция фосфорной кислотой. При снижении нормы азотной кислоты уменьшается количество воды в суспензии, что облегчает гранулирование и сушку продукта.

Степень разложения апатита, характеризуемая соотношением в суспензии P₂O₅ усв / P₂O₅ общ, при 90 %-ном расходе азотной кислоты от стехиометрического количества достигает 97 %, что всего на 1—1,5 % меньше, чем при использовании 105—110 % азотной кислоты. При применении азотной кислоты в количестве 90 % от стехиометрического, процесс разложения апатита может быть представлен следующим уравнением:



При последующей обработке аммиаком нейтрализуются свободная фосфорная кислота и монокальцийфосфат, но расход аммиака на нейтрализацию в этом случае соответственно сокращается. После добавки хлорида калия и сушки продукт содержит (в %): N 12,2, P₂O₅ общ 9,9, P₂O₅ усв 9,6, P₂O₅ вод 5,3, K₂O 14; N : P₂O₅ = 1 : 0,8.

При разложении апатита смесью азотной и серной кислот можно осуществить процесс с применением всего 60 % азотной кислоты от стехиометрического количества. В таком процессе серная кислота используется не только для осаждения кальция, но и для разложения апатита. Общее количество кислот составляет около 90 % от стехиометрического. Степень разложения апатита в аммонизированной суспензии достигает 96,5 %. Расход азотной кислоты на разложение фосфата в этом случае сокращается на 40—42 %, а расход

аммиака на нейтрализацию вытяжки — на 25—30 %. Готовый продукт содержит (в %): N 10,6, P_2O_5 общ 11,8, P_2O_5 усв 10,4, P_2O_5 вод 5,5, K_2O 13,6; $N/P_2O_5 = 1/1,1$.

При разложении апатита смесью азотной и серной кислот в присутствии некоторого количества сульфата аммония или при одновременной частичной нейтрализации серной кислоты аммиаком из реакционной массы не выделяются оксиды азота и в ней не образуются нитриты. Если же апатит разлагать сначала одной азотной кислотой, а затем добавлять серную, то не удастся избежать образования небольшого количества нитритов и выделения оксидов азота в газовую фазу.

Независимо от количества применяемой азотной кислоты можно получать продукт, содержащий большую часть (свыше 80 %) фосфора в виде водорастворимых солей. Это достигается менее глубокой нейтрализацией суспензии аммиаком — до $pH = 1,8 \div 2$ вместо 2,8—3.

Концентрация питательных веществ в удобрениях, получаемых азотно-сернокислотным, азотно-сульфатным или азотно-сернокислотно-сульфатным разложением фосфатов, может быть значительно повышена — до 47—55 %, если удалить балластный осадок сульфата кальция из азотно-фосфатного раствора до его переработки в твердые удобрения. Для осаждения крупных кристаллов сульфата кальция, хорошо отделяемых и промываемых на вакуум-фильтре, аналогично процессу сернокислотной экстракции (см. гл. 3) осуществляют циркуляцию реакционной массы и разбавляют ее частью раствора, получаемого после отделения сульфата кальция, а также промывным фильтратом. Другую часть раствора перерабатывают в конечный продукт аммонизацией, смешением с калийной солью и сушкой. В таком, циркуляционном, процессе достигается практически полное разложение природного фосфата при норме азотной кислоты 60—80 % от стехиометрического количества.

Этот процесс можно осуществлять по двум вариантам. По первому из них дигидрат сульфата кальция осаждают смесью сульфата аммония и серной кислоты. Например, для получения нитрофоски марки 17—17—17 апатитовый концентрат разлагают на 60 % азотной кислотой, а на 40 % — серной; оставшийся в растворе кальций связывают сульфатом аммония. Процесс разложения проводят в 4-секционном реакторе при 55—60 °С в течение 3—4 ч. В первую секцию подают 40 % фосфата, азотную и серную кислоты, во вторую — остаток фосфата, в третью — раствор сульфата аммония. Суспензию из 4-й секции направляют на фильтр, осадок гипса отмыывают и промывные растворы с частью основного фильтрата возвращают в 1-ю секцию. Продукционный основной фильтрат аммонизируют до $pH \approx 4,5$ при 100—110 °С, упаривают под вакуумом, смешивают с хлоридом калия, массу гранулируют и сушат в аппарате БГС. Отмытый гипс можно конвертировать в сульфат аммония, возвращая растворы последнего в реактор.

По данному способу на получение 1 т питательных веществ затрачивается: 0,343 т апатита, 0,328 т азота (0,132 в виде HNO_3 , 0,064 в виде аммиака и 0,132 в виде сульфата аммония), 0,346 т K_2O , 0,328 т H_2SO_4 .

Полученный продукт по содержанию питательных веществ идентичен нитроаммофоске. Если полностью исключить применение серной кислоты и вводить $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для осаждения всего кальция, то получается продукт с массовым отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,6$, в котором весь фосфор находится в водорастворимой форме. Для получения продукта с отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ следует вводить меньшее количество $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, но при этом уменьшится доля водорастворимого P_2O_5 .

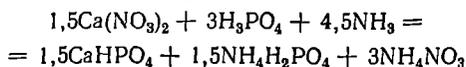
По другому варианту для осаждения кальция вводят концентрированную серную кислоту (92—93 % H_2SO_4). В осадок выделяется полугидрат сульфата кальция, который отфильтровывается быстрее гипса и требует меньшего расхода вводимой в цикл воды для промывки. После отделения осадка азотнокислотная вытяжка представляет собой концентрированный раствор смеси азотной и фосфорной кислот (например, 25 % HNO_3 и 22—30 % P_2O_5). При нейтрализации смеси аммиаком, добавлении KCl и высушивании получается сложное удобрение, которое практически полностью водорастворимо (за исключением небольшого количества цитратнорастворимых фосфатов трехвалентных металлов, образовавшихся из примесей, содержащихся в фосфатной руде). Предпочтительнее получать смесь кислот и соответственно продукт с отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$.

Этот способ позволяет получать концентрированную смесь кислот как из апатитового концентрата, так и из фосфоритов, в том числе и из низкокачественных, содержащих всего 15—20 % P_2O_5 , без ее выпаривания, чего невозможно достичь при сернокислотной экстракции (см. гл. 3) и последующем смешении фосфорной кислоты с азотной. Кроме того, при азотно-сернокислотной экстракции значительно выше производительность оборудования — реакторов и фильтров, — чем при сернокислотной.

Фосфорнокислотный способ

По этому способу в раствор, полученный после разложения фосфатов азотной кислотой, добавляют фосфорную кислоту или производят разложение смесью кислот. В последнем случае процесс ускоряется — его продолжительность сокращается до 1 ч (при 35—45 °С). Изменяя количество вводимой фосфорной кислоты, можно устанавливать любое соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в реакционной массе.

При дальнейшей нейтрализации раствора аммиаком образуются дикальцийфосфат, фосфат и нитрат аммония; соотношение между ними зависит от относительного количества введенной в процесс фосфорной кислоты, например:



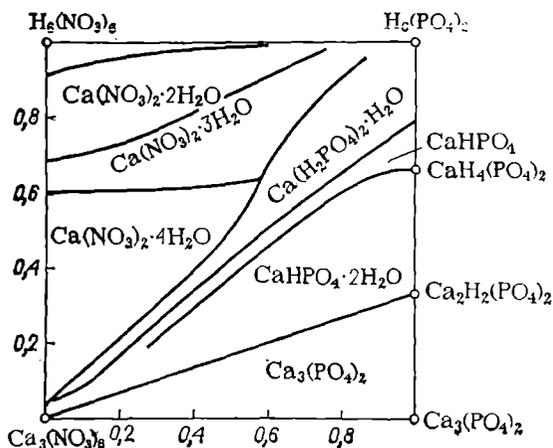
Водорастворимая форма P_2O_5 получается за счет образования фосфата аммония. Для выравнивания соотношения $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ вводят при разложении фосфата избыток азотной кислоты, который с аммиаком образует нитрат аммония.

При введении избытка аммиака ухудшается качество продукта (снижается содержание усвояемого P_2O_5). При правильной дозировке продукт содержит до 98 % P_2O_5 в усвояемой форме. Температуру в процессе аммонизации поддерживают около 90—100 °С. В суспензии, вытекающей из последнего реактора, содержится 28—32 % воды. Ее подвергают сушке и гранулированию. По этому способу может быть получено двойное или тройное удобрение с любым соотношением питательных веществ, содержащее часть P_2O_5 в водорастворимой форме.

При получении нитроаммофоски с отношением $N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1$ из апатитового концентрата, 55 %-ной азотной и 32 %-ной фосфорной кислот она содержит (в %): $CaHPO_4$ 15,8, NH_4NO_3 17,1, $NH_4H_2PO_4$ 13, KNO_3 31,9, NH_4Cl 16,8, KCl 2,6, нерастворимых примесей 1,46, воды 1. Содержание (в %) питательных веществ: N 16,5, P_2O_5 16,5, K_2O 16,5; всего 49,5 %.

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОФОСКИ С ВЫМОРАЖИВАНИЕМ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ

При охлаждении раствора, полученного разложением фосфатов азотной кислотой, можно выделить в твердую фазу часть кальция в виде нитратных солей. Это позволяет при последующей переработке азотнокислотной вытяжки производить удобрения с высоким содержанием водорастворимых фосфорных соединений. В системе $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ в зависимости от температуры и состава могут кристаллизоваться следующие нитратные соли: $Ca(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, а также (при избытке азотной кислоты) двойная соль $3Ca(NO_3)_2 \cdot 12H_2O \cdot HNO_3$. В качестве примера на рис. 155 приведена схема полей кристаллизации в этой системе при 25 °С. Наибольшее влияние на степень разложения нитрата кальция оказывает концентрация исходной азотной кислоты, с увеличением последней степень осаждения возрастает. Следовательно, используя для разложения фосфата азотную кислоту более высокой концентрации, можно выделить из раствора то же количество нитрата кальция с меньшей затратой холода.



Повышение нормы азотной кислоты сверх стехиометрической снижает степень выделения CaO в основном вследствие увеличения количества жидкой фазы. На рис. 156 сопоставлены кривые, отражающие влияние концентрации исходной азотной кислоты и температуры охлажденного

Рис. 155. Схема полей кристаллизации в системе $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ при 25 °С.

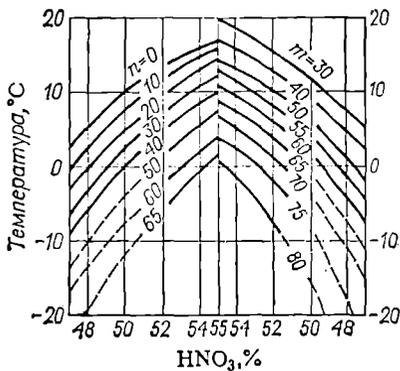


Рис. 156. Зависимость степени выделения CaO (m , %) и доли водорастворимого P_2O_5 в продукте (n , %) от концентрации исходной азотной кислоты и конечной температуры раствора.

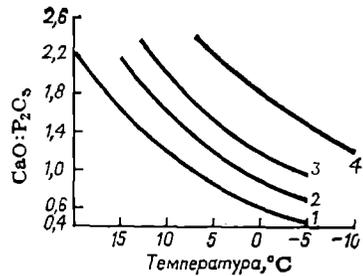


Рис. 157. Массовое отношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в растворе в зависимости от температуры охлаждения при разных концентрациях исходной кислоты.

Концентрация HNO_3 , %: 1 — 55; 2 — 52; 3 — 50; 4 — 47.

раствора на степень m выделения CaO в виде четырехводного кристаллогидрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (справа) и на долю n водорастворимой формы P_2O_5 в продукте в виде фосфата аммония (слева). На рис. 157 приведена зависимость массового отношения $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в растворе от его конечной температуры при разных концентрациях исходной кислоты.

Сложное удобрение, получаемое из азотнокислотной вытяжки с вымораживанием нитрата кальция, называют *азофоской*. В ней те же основные компоненты, что и в нитроаммофоске. Ее производство осуществляют следующим образом (рис. 158). Раствор, полученный разложением фосфатов азотной кислотой при 40—60 °С, поступает в сборник 8, откуда через холодильник 9, где он охлаждается водой до 25—35 °С, направляется в систему кристаллизаторов 10.

На старых предприятиях вымораживание (кристаллизацию) нитрата кальция производят в резервуарах с охлаждающими змеевиками при понижении температуры раствора до —5 или —10 °С с помощью циркулирующего в них холодильного рассола. Поскольку кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выделяются на охлаждающей поверхности, ухудшая теплопередачу, процесс осуществляют в аппаратах периодического действия. После опорожнения кристаллизаторов в змеевики вместо рассола подают пар или горячую воду для растворения налипших на поверхности змеевиков кристаллов.

На современных предприятиях применяют метод вымораживания нитрата кальция при непосредственном контакте азотнокислотной вытяжки с жидким охлаждающим агентом (например, бензином), не смешивающимся с раствором. Бензин охлаждается в теплообменнике 11 испаряющимся жидким аммиаком и поступает в кристаллизаторы 10. Капли бензина, распределенные по всему сечению кристаллизатора, всплывает кверху, охлаждая раствор, и собираются в сплошной слой, из которого бензин возвращается через перелив

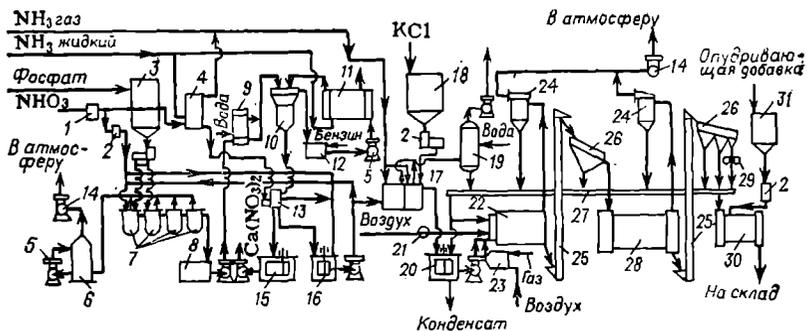


Рис. 158. Схема производства азофоски:

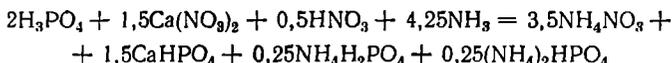
1 — резервуар для азотной кислоты; 2 — дозаторы; 3 — бункер для фосфатного сырья; 4 и 11 — аммиачные холодильники; 5 — циркуляционный насос; 6 — абсорбер кислотных газов; 7 — реакторы; 8 — сборник азотнокислотной вытяжки; 9 — водяной холодильник; 10 — кристаллизатор; 12 — промежуточный резервуар для бензина; 13 — центрифуга; 14 — вентилятор; 15 — сборник раствора нитрата кальция; 16 — сборник маточного раствора; 17 — нейтрализатор; 18 — бункер для хлорида калия; 19 — абсорбер; 20 — смеситель суспензии с ретуром; 21 — воздушный компрессор; 22 — аппарат БГС; 23 — топка; 24 — циклоны; 25 — элеваторы; 26 — грохоты; 27 — транспортер; 28 — холодильный барабан; 29 — валковая дробилка; 30 — барабан для кондиционирования; 31 — бункер для припудривающей добавки.

в промежуточный бак 12. Коэффициент теплопередачи находится в пределах $3,5\text{--}8 \text{ МВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Потери бензина незначительны — около $2,5 \text{ кг}$ 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 $0,4\text{--}0,6 \text{ мм}$, они осаждаются на дно кристаллизатора. Продолжительность пребывания раствора в кристаллизаторе составляет $30\text{--}40 \text{ мин}$.

Смесь маточного раствора с кристаллами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ направляют для разделения на автоматическую фильтрующую центрифугу 13 непрерывного действия. Кристаллы промывают азотной кислотой, предварительно охлажденной до -10°C в теплообменнике 4 испаряющимся аммиаком. Промывную кислоту подают в реакторы на разложение фосфата. Туда же возвращают часть маточного раствора. Содержащаяся в нем фосфорная кислота способствует высаливанию нитрата кальция при последующем охлаждении вытяжки, что позволяет повысить температуру в кристаллизаторах и экономить холод. Остальную часть маточного раствора направляют на аммонизацию в нейтрализаторы 17, куда поступает газообразный аммиак из холодильников 4 и 11.

В нейтрализаторы 17 вместе с маточным раствором подают некоторое количество азотной кислоты для выравнивания отношения $\text{N} / \text{P}_2\text{O}_5$, так как часть азота была удалена из вытяжки при кристаллизации нитрата кальция. Протекающий непрерывно через ряд нейтрализаторов раствор содержит в качестве основных компонентов H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 . При его нейтрализации до $\text{pH} = 3,5\text{--}3,8$ выделяется осадок, состоящий из дикальцийфосфата с примесью небольших количеств трикальцийфосфата. Кроме того, в осадке

содержатся небольшие количества фторида кальция, кремниевой кислоты, фосфатов алюминия, железа и редкоземельных элементов. В растворе находятся аммиачная селитра и моноаммонийфосфат. Процесс нейтрализации протекает с выделением теплоты. Температуру поддерживают на уровне 110 °С. Непоглощенный аммиак улавливают из отходящего газа водой или азотной кислотой. При дальнейшей нейтрализации до $pH = 6-6,8$ часть моноаммонийфосфата превращается в диаммонийфосфат. Приблизительное суммарное уравнение нейтрализации можно представить так:

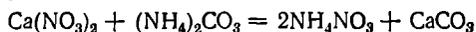


В последнюю ступень нейтрализации вводят KCl. Образующиеся в результате реакции обменного разложения нитрат калия и хлорид аммония также являются компонентами получаемой азофоски. Затем суспензию гранулируют и высушивают в аппарате БГС. Получаемая азофоска после охлаждения рассеивается на грохоте, товарная фракция кондиционируется и отправляется на склад.

Содержание водорастворимого P_2O_5 в продукте зависит от степени выделения нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки. Для получения половины P_2O_5 в водорастворимой форме мольное отношение $\text{CaO} : P_2O_5$ в нейтрализуемой вытяжке должно быть равным 1. Для этого в процессе вымораживания $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ нужно вывести из раствора 70% CaO. Из апатитового концентрата этим способом может быть получен продукт типа 16,7—16,7—16,7, содержащий 50% питательных веществ.

Выделенный вымораживанием четырехводный кристаллический нитрат кальция, загрязненный кислотами, обладает плохими физическими свойствами и содержит 10—11% N. 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 вернуть в основной цикл производства, присоединив его к нейтрализованной азотнокислотной вытяжке.

В последнем случае на 1 т азофоски получают: ~0,4 т аммиачной селитры (при переработке оставшейся части раствора) и ~0,3 т карбоната кальция. На 1 т питательных веществ затрачивается: 0,34 т P_2O_5 апатита, 0,204 т аммиачного и 0,15 т нитратного азота (из них 0,29 т выкупаются в виде аммиачной селитры), 0,34 т K_2O (в виде KCl), 0,33 т CO_2 , 198 кВт·ч электроэнергии, 2,7 т пара, 76 м³ воды.

ЖИДКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) представляют собой водные растворы или суспензии, содержащие соединения азота и фосфора или азота, фосфора и калия (полные жидкие удобрения), иногда

с добавками микроудобрений, пестицидов и стимуляторов роста растений. Помимо указанных в главе 4 общих достоинств жидких удобрений преимуществами комплексных жидких удобрений по сравнению с твердыми являются простота изготовления, меньшие капитальные и эксплуатационные затраты, отсутствие вредных выбросов. В таких удобрениях можно регулировать в широких пределах соотношения основных питательных элементов $N : P_2O_5 : K_2O$; при этом следует учитывать растворимость компонентов при достаточно низких температурах. Одно из главных требований, предъявляемых к жидким комплексным удобрениям, — низкая температура кристаллизации солей во избежание затруднений при хранении и использовании. Преимуществом жидких комплексных удобрений перед жидкими азотными является отсутствие в них свободного аммиака, а также то, что их применение исключает дополнительные трудовые затраты на внесение в почву твердых фосфорных и калийных удобрений.

Источником фосфора для получения жидких комплексных удобрений служит экстракционная ортофосфорная или, предпочтительнее, полифосфорная кислота, которую нейтрализуют газобразным аммиаком. Необходимого соотношения $N : P_2O_5 : K_2O$ достигают, добавляя в раствор карбамид, нитрат аммония, соли калия, чаще всего хлорид калия. Последний по сравнению с другими компонентами ЖКУ наименее растворим, поэтому сумма питательных веществ $N + P_2O_5 + K_2O$ в полном жидком удобрении обычно не превышает 30 %. Повышение этой величины путем введения вместо хлорида калия карбоната или гидроксида калия вызывает рост себестоимости продукта.

Жидкое удобрение марки 1 1 1, не содержащее конденсированных фосфатов и полученное аммонизацией термической фосфорной кислоты до мольного отношения $NH_3 : P_2O_5 = 1,6$ с последующим введением нитрата аммония и хлорида калия, может содержать до 17 % питательных веществ без их кристаллизации при 0 °С. Если вместо нитрата аммония использовать карбамид, то концентрация питательных веществ может быть повышена до 28 %. При небольшом переохлаждении (примерно на 5 К) эти растворы могут находиться в пересыщенном состоянии длительное время. Из растворов, приготовленных на основе нитрата аммония, первым начинает кристаллизоваться нитрат калия, а при замене нитрата аммония карбамидом в осадок сначала выделяется хлорид калия.

Концентрированные ЖКУ [до 33 % ($N + P_2O_5 + K_2O$)] получают на основе полифосфорных кислот — такие удобрения обладают лучшими агрохимическими свойствами, низкой температурой кристаллизации (~ -18 °С), в них лучше растворяются примеси и микроэлементы вследствие комплексообразования.

Номенклатура ЖКУ в СССР включает:

ЖКУ марки 9—9—9 — раствор на основе термической фосфорной кислоты, карбамида, водного аммиака и хлорида калия. Содержание каждого из питательных компонентов должно составлять $9 \pm 0,5$ % (сумма — не менее 27 %). При 15—25 °С плотность удобрения 1230—1250 кг/м³, рН = 6,5—7,5,

ЖКУ марки 10—34—0 — раствор на основе суперфосфорной кислоты, газообразного и водного аммиака. Оно должно содержать не менее 10 % N и 34 % общего P_2O_5 , в том числе не менее 55 % в полиформе. Плотность раствора $1400 \pm 30 \text{ кг/м}^3$, температура начала кристаллизации не выше -18°C , вязкость — не более 50 МПа·с, $\text{pH} = 6 \div 7$. Его перевозят и хранят в емкостях из углеродистой стали; используют как самостоятельное удобрение или в качестве базисного раствора для приготовления двойных и полных удобрений с разным соотношением питательных веществ.

Суспендированное жидкое комплексное удобрение (СЖКУ) марки 7—20—0 — мутная, медленно расслаивающаяся суспензия на основе экстракционной фосфорной кислоты и водного аммиака, содержащая 6,5—8 % N, 19—21 % P_2O_5 . Удобрение должно иметь $\text{pH} = 6 \div 7,5$, степень осветления — не более 50 %; его хранят и транспортируют в закрытых емкостях из углеродистой стали при температуре не ниже -15°C .

Жидкие комплексные удобрения производят методами горячего и холодного смешения. При горячем смешении нейтрализацией фосфорной или полифосфорной кислоты аммиаком на крупных предприятиях получают базовые (основные) растворы орто- и полифосфатов аммония. Методом холодного смешения на небольших установках вблизи районов потребления изготавливают удобрения с требуемым соотношением питательных веществ, добавляя в базовые растворы карбамид, нитрат аммония, соли калия.

На рис. 159 представлена одна из применяемых в СССР схем производства жидких комплексных удобрений. По этой схеме термическую фосфорную кислоту нейтрализуют при 60°C водным аммиаком. Затем в раствор ($\text{pH} = 6,5 \div 7,5$; молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,8 \div 1,9$) добавляют карбамид и хлорид калия. Получаемое жидкое удобрение содержит 27 % питательных веществ (9—9—9).

На 1 т удобрения расходуется: 0,17 т фосфорной кислоты (53 % P_2O_5), 0,155 т водного аммиака (20,5 % N), 0,126 т карбамида (46 % N), 0,150 т KCl (60 % K_2O) 0,4 м³ воды.

На основе растворов полифосфатов аммония, получаемых высокотемпературной ($210\text{—}250^\circ\text{C}$) аммонизацией ортофосфорной (40—54 % P_2O_5) или полифосфорной (68—88 % P_2O_5) кислот, изготавливают более концентрированные базовые удобрения: 10—34—0; 11—37—0 и др. Применение же указанных растворов для производства тройных жидких удобрений не дает преимуществ, так как суммарная концентрация в них питательных веществ не выше, чем при использовании ортофосфорной кислоты.

В производстве ЖКУ марки 10—34—0 обычно используют экстракционную полифосфорную кислоту концентрации 68—72 % P_2O_5 с небольшим содержанием конденсированных форм (25—40 %). Процесс включает (рис. 160) нейтрализацию нагретой до $70\text{—}120^\circ\text{C}$ кислоты газообразным аммиаком, поступающим под избыточным давлением 1,38 МПа и при температуре 90°C в трубчатый реактор небольшого объема (время пребывания 0,1—0,2 с). При часовой производительности реактора по кислоте 17 т (50 т/ч ЖКУ марки 10—34—0) его объем составляет 0,3—0,4 м³; температура в реакторе $270\text{—}380^\circ\text{C}$. Нейтрализацию проводят при молярном отноше-

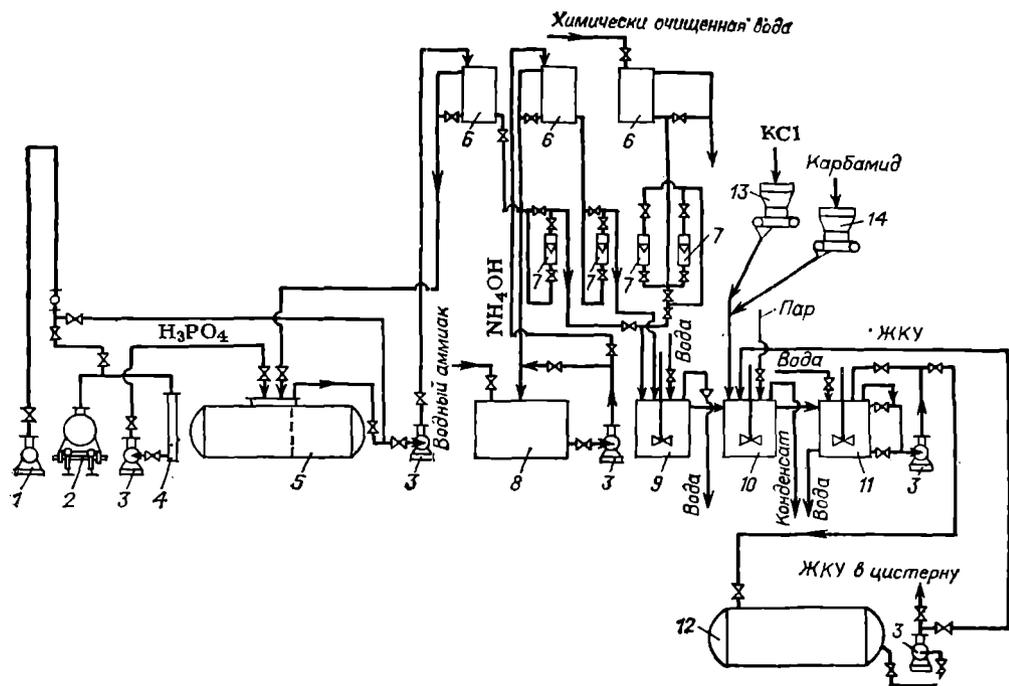
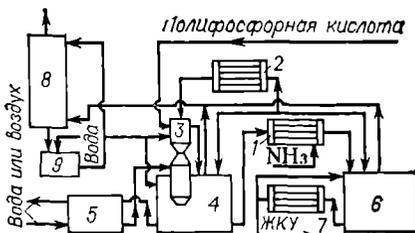


Рис. 159. Схема производства жидких комплексных удобрений (ЖКУ):

1 — вакуум-насос для разгрузки цистерны; 2 — железнодорожная цистерна; 3 — насосы; 4 — сифонное устройство; 5 — хранилище фосфорной кислоты; 6 — напорные баки; 7 — ротаметры; 8 — резервуар для водного аммиака; 9 — нейтрализатор фосфорной кислоты; 10 — реактор для растворения сухих компонентов; 11 — мешалка для окончательного смешения; 12 — хранилище ЖКУ; 13 и 14 — бункеры с питателями.

Рис. 160. Схема получения ЖКУ на основе полифосфорной кислоты:

1 — испаритель аммиака; 2 — подогреватель аммиака; 3 — трубчатый реактор; 4 — реактор предварительной аммонизации; 5 — теплообменник; 6 — аммонизатор (донецитризатор); 7 — охладитель ЖКУ; 8 — абсорбер; 9 — сборник водного аммиака.



нии $\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$, близком к 3. Плав из реактора поступает

в предварительный аммонизатор, сюда же вводят водный и газообразный аммиак, а также

охлажденный раствор из теплообменника. Охлаждение производят водой или воздухом. Образующийся в аммонизаторе при $50\text{--}90^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 5\text{--}6,2$ раствор частично подают в теплообменник с последующим возвратом в реактор и предварительный аммонизатор, а частично — в испаритель жидкого аммиака и далее на донецитризацию до $\text{pH} = 6,2\text{--}6,7$, газообразным аммиаком. Готовое ЖКУ с температурой $25\text{--}35^\circ\text{C}$ направляют на склад.

Примерный состав фосфатных компонентов в продукте, содержащем 10,8 % N и 33,8 % P_2O_5 : 14 % орто-, 13 % пиро-, 4 % триполи-, 3 % тетраполиформ (доля полиформ 58 %); его температура кристаллизации $-17,5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, плотность при 25°C — 1420 кг/м^3 .

ЖКУ марки 10—34—0 может быть получено и на основе упаренной до концентрации 52—54 % P_2O_5 экстракционной фосфорной кислоты при ее нейтрализации газообразным аммиаком в цилиндрическом реакторе с мешалкой. Исходную кислоту нагревают до $150\text{--}200^\circ\text{C}$ и подают в скруббер для улавливания аммиака, отводимого из реактора и смесителя. Далее кислота дозируется в реактор, где при 240°C образуется плав полифосфатов аммония. Растворение плава осуществляют при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в смесителе, куда вводят водный и (при необходимости) газообразный аммиак. Получаемое в смесителе ЖКУ содержит взвес мельчайших твердых частиц (фосфатов алюминия и железа). С увеличением в продукте доли конденсированных фосфатов от 20—40 до 50—60 % количество взвеси резко уменьшается, и расслаивание ЖКУ не наблюдается даже при длительном хранении.

Аналогичный процесс можно осуществлять с использованием кислоты концентрации 40—54 % P_2O_5 в реакторе трубчатого типа при $180\text{--}220^\circ\text{C}$. Газожидкостную эмульсию после реактора для повышения степени дегидратации подают в обогреваемый паром (1,6—5,5 МПа) теплообменник. Плав из теплообменника с температурой $220\text{--}270^\circ\text{C}$ поступает в донецитризатор, где растворяется при $50\text{--}90^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 6,2\text{--}6,5$ в циркулирующем охлажденном ($35\text{--}40^\circ\text{C}$) растворе ЖКУ и водном аммиаке; сюда же вводят газообразный аммиак.

Для получения ЖКУ требуемого состава базовые растворы марок 10—34—0 и 11—37—0 смешивают с азот- и калийсодержащими компонентами на стационарных или передвижных установках небольшой мощности (0,2—2,5 тыс. т/год) непосредственно в районе потребления при радиусе перевозок до 50 км. Для этого в смеситель подают холодный базовый раствор, карбамид, нитрат аммония, калийную соль, микроэлементы. Смешение осуществляют при 35--

45 °С и интенсивном перемешивании компонентов; готовое ЖКУ направляют на склад.

В последние годы все в более широких масштабах применяют суспендированные (или суспензионные) ЖКУ — растворы, в которых диспергированы мелкие частицы нерастворенных питательных компонентов, стабилизирующих добавок и других веществ, например гербицидов, инсектицидов и т. д. Для приготовления таких удобрений используют фосфорную или полифосфорную кислоту, азотнокислотную вытяжку из природных фосфатов, двойной суперфосфат, аммиак, карбамид, аммиачную селитру, карбонат и сульфат калия, соли микроэлементов. Стабилизирующей добавкой (1—5 %) служат аттапульгитовая или бентонитовая глины, которые уменьшают скорость осаждения твердых частиц вследствие образования гелей и увеличения вязкости до 100—800 МПа·с и более. Это также замедляет кристаллизацию пересыщенных растворов, благодаря чему суспендированные удобрения долгое время сохраняются в виде тонкой суспензии, использование которой не вызывает затруднений. Сумма питательных веществ ($N + P_2O_5 + K_2O$) в таком удобрении может быть повышена до 40—54 %.

ЛИТЕРАТУРА

- Позин М. Е. Технология минеральных солей. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. 1556 с. Ч. 2, гл. 35, 37.
- Кочетков В. Н. Технология комплексных удобрений. М.: Химия, 1971. 200 с.
- Дохова А. Н., Кармышов В. Ф., Сидорина Л. В. Производство и применение аммофоса. М.: Химия, 1977. 240 с.
- Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Ташкент: ФАН, 1976. Т. 1, 2. 820 с.
- Кочетков В. Н. Производство жидких комплексных удобрений. М.: Химия, 1978. 240 с.
- Набиев М. Н., Ибрагимова У. М., Ильясова А. И. и др. Жидкие сложные удобрения на основе азотнокислотной переработки фосфатов. Ташкент: Наука, 1965. 404 с.
- Комплексные удобрения: Справочное пособие/Под ред. Минаева В. Г. М.: Колос, 1979. 207 с.

Глава 8

СМЕШАННЫЕ УДОБРЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные удобрения получают не только химической переработкой исходных материалов, но и смешением готовых удобрений. Такие удобрения называют *смешанными*, а процесс их приготовления — *тукосмешением*.

По своим агрохимическим качествам смешанные удобрения — тукосмеси — практически не отличаются от сложных. Преимуществом их является возможность выпуска очень широкого ассорти-

мента удобрений с любыми соотношениями питательных элементов, удовлетворяющими разнообразным требованиям сельского хозяйства. Так, в странах Западной Европы ассортимент смешанных удобрений включает около 100, а в США — до 2500 марок (сортов), однако наиболее распространенных — десятки марок. Тукосмеси готовят с различными соотношениями питательных веществ, причем каждый питательный элемент может входить в состав смеси в виде разных компонентов (например, азот — в виде нитрата аммония, карбамида, фосфатов аммония и т. д., фосфор — в виде суперфосфатов, аммофоса и проч.). В зависимости от вида смешиваемых удобрений общее содержание питательных веществ в тукосмеси может изменяться в широких пределах — от 25—30 % при использовании простого суперфосфата, сульфата аммония или аммиачной селитры до 40 % и больше в смесях на основе двойного суперфосфата, аммофоса, карбамида и других концентрированных удобрений.

Применение смешанных удобрений очень распространено. В общем балансе производства минеральных удобрений в капиталистических 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 хлопчатник рекомендуются смеси с отношением N P₂O₅ : K₂O, равным 1 : 2 : 0; 1 : 0,5 : 0 или 1 : 1 : 0; под зерновые культуры — 1 : 2 : 2; 1 : 2 : 1 или 1 : 1 : 1; под сахарную свеклу — 1 : 2 : 1; 1 : 1,5 : 1,5 и т. д.

Помимо основных питательных элементов (N + P + K) 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 сухими и рассыпчатыми; кроме того, желательнее, чтобы они мало различались по крупности и плотности зерен. Материалы, не удовлетворяющие этим требованиям, трудно превратить в однородное удобрение. Смеси, состоящие из зерен разных размеров и неодинаковой плотности, подвержены *сегрегации*, т. е. расслаиваются, становятся неоднородными 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. Да и при смешении частиц разных размеров или плотности нельзя получить вполне однородную смесь.

Степень сегрегации зависит от соотношения размеров частиц разных фракций, от их плотностей и от величины внешних сил.

Предотвратить сегрегацию различающихся гранул или кристаллических зерен практически невозможно. Поэтому предпочитают выпускать не смеси порошкообразных или гранулированных продуктов, а гранулировать материал после или в процессе смешения компонентов.

Смешение готовых удобрений производят обычно на тукосмесительных установках, находящихся в районах потребления в системе сельскохозяйственных организаций. На химических же предприятиях раньше осуществляли главным образом гранулирование готовых порошкообразных смесей, смачивая их водой, окатывая и высушивая гранулы. В настоящее время на отечественных заводах обычно совмещают смешение удобрений с дополнительной химической обработкой — введением кислот (фосфорной, азотной, серной) и нейтрализующих их материалов (газообразного аммиака, жидких аммиаков и других реагентов), а также используют растворы и плавы взамен воды в процессе гранулирования. В результате этого при смешении компонентов и гранулировании протекают химические реакции, а гранулы продукта получаются более однородными и прочными. За счет теплоты химических реакций происходит высушивание гранул. Такие смешанные удобрения по существу не отличаются от сложных; иногда их называют сложно-смешанными.

Номенклатура смешанных удобрений в СССР включает следующие виды:

1. Гранулированное сложно-смешанное удобрение, получаемое аммонизацией смеси простого суперфосфата, хлорида калия и нитрата аммония с добавлением (при необходимости) серной и фосфорной кислот. Выпускают 5 марок этого удобрения (1 1 1, 0 : 1 : 1, 1 1 1,5, 1 : 1,5 : 1, 1 : 1,5 : 0) с содержанием действующих веществ от 25 до 35 %, в том числе 7—11 % азота (кроме марки 0 1 : 1), 9—16 % P_2O_5 усв., 8—12 % P_2O_5 вод., 7—15 % K_2O (кроме марки 1 : 1,5 : 0). Гранулометрический состав удобрения: фракция 1—4 мм — не менее 90 %; меньше 1 мм — не более 5 %; больше 6 мм — отсутствие. Влажность гранул — не более 1 %.

2. Полное сложно-смешанное удобрение с микроэлементами и без микроэлементов, получаемое аммонизацией смеси простого суперфосфата, хлорида калия и нитрата аммония. Это удобрение может выпускаться с полным набором микроэлементов — В, Zn, Mn, Co, Cu, Mo (марка А) или с разным их сочетанием (марка Б не содержит Co; марка В — Co и Cu; марка Г — В, Co, Cu; марка Д содержит только В). Удобрение должно содержать не менее 10 % каждого из основных питательных компонентов, не более 3 % влаги; размер гранул — не больше 6 мм.

3. Прессованное фосфорнокалийное удобрение, получаемое на основе смеси простого суперфосфата и хлорида калия. Оно должно содержать не менее 14 % P_2O_5 усв. и 14 % K_2O , не более 2 % P_2O_5 своб. и 3 % влаги. Гранулометрический состав: фракция 1—4 мм — не менее 80 %, фракция — 1 мм — не более 3 %, фракция +6 мм — отсутствие.

4. Для розничной торговли выпускают питательную смесь марки 9—9—9 с микроэлементами (на основе суперфосфата, калимагнезии, сульфата аммония и соединений микроэлементов), удобрительную смесь разных марок с содержанием питательных веществ от 22 до 56 % (на основе суперфосфата, карбамида, аммиачной селитры, хлорида и сульфата калия, известняка, доломита и других компонентов) и тукосмесь удобрительную марки 12—12—12.

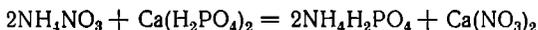
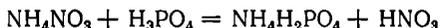
АНТАГОНИЗМ И СИНЕРГИЗМ УДОБРЕНИЙ

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 удобрений. Эти явления обуславливают так называемый *антагонизм удобрений*.

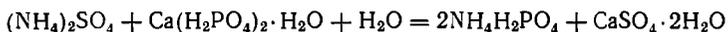
Под *синергизмом* * *удобрений* можно понимать повышенную эффективность агрохимического действия их смеси по сравнению с суммой эффектов, получаемых от каждого из них; условно синергизмом удобрений можно также назвать их способность образовывать смеси с хорошими агрохимическими и физическими свойствами без возникновения вредных побочных процессов.

Например, при смешении суперфосфата с аммиачной селитрой в результате реакций



теряется некоторая часть азота (в виде паров HNO_3 или оксидов азота), и физические свойства смеси оказываются худшими, чем исходных компонентов, из-за появления более гигроскопичного соединения — нитрата кальция. Введением в смесь нейтрализующих добавок (например, при ее аммонизации) образование азотной кислоты предотвращается и тем самым исключается возможность потери азота. Одновременно благодаря превращению части монокальцийфосфата в дикальцийфосфат, связывающий некоторую долю гигроскопической воды в кристаллизационную, улучшаются физические свойства удобрения. При этом, однако, уменьшается содержание водорастворимого P_2O_5 за счет увеличения цитратнорастворимого.

В некоторых случаях при смешении получают удобрения, обладающие лучшими физическими свойствами, чем исходные компоненты. Например, при смешении суперфосфата с сульфатом аммония в результате реакции



смесь подсыхает и затвердевает вследствие образования гипса. Она обладает малой гигроскопичностью, но для устранения слеживаемости ее приходится измельчать после длительного хранения, когда приведенная реакция завершится.

Удобрительные смеси с хорошими физическими свойствами, с небольшой гигроскопичностью и не слеживающиеся при хранении получаются при смешении фосфатов аммония и хлорида калия с суперфосфатом и сульфатом аммония; при смешении их с нитратом аммония или карбамидом получается удобрение, рассеиваемость которого при хранении во влажном воздухе ухудшается.

Для решения вопроса о возможности смешения тех или иных удобрительных солей руководствуются различными диаграммами, составленными на основании теоретических соображений и экспериментальных данных. Однако антагонизм удобрений изучен еще

* Синергизм — от греч. «синергос» — вместедействующий, т. е. действующий совместно и функционально однородно.

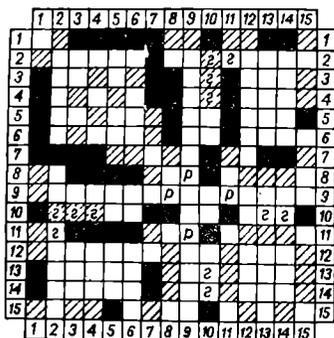


Рис. 161. Диаграмма смешения удобрений:

1 — нитрат кальция; 2 — нитрат натрия; 3 — сульфат-нитрат аммония; 4 — калийно-аммиачная селитра; 5 — сульфат аммония; 6 — хлорид аммония; 7 — карбамид; 8 — цианамид кальция; 9 — преципитат; 10 — суперфосфат; 11 — термофосфаты, томасшлак; 12 — сульфат калия и сульфат калия-магния; 13 — калийные соли (50 % K_2O); 14 — калийные соли (20–40 % K_2O); 15 — известняк.

недостаточно, и поэтому нередко разные диаграммы смешения дают противоречивые сведения. На рис. 161 приведена одна из таких диаграмм. Горизонтальные и вертикальные ряды на этой диаграмме обозначены числами, соответствующими разным удобрениям. Возможность смешения характеризуется клетками, находящимися в месте пересечения рядов: белые клетки указывают на возможность, черные — на недопустимость смешения. Заштрихованные клетки соответствуют смесям, в которых нежелательные процессы идут сравнительно медленно. Буквой *z* обозначены смеси, из которых могут выделяться газы, а буквой *p* — смеси, в которых возможна ретроградация P_2O_5 . Возможности смешения удобрений значительно расширяются при добавке к ним нейтрализующих материалов, что в приведенной диаграмме не учитывалось.

ПРОИЗВОДСТВО СМЕШАННЫХ УДОБРЕНИЙ

Смешанные удобрения изготовляют на химических предприятиях и на специальных тукосмесительных станциях, расположенных в районах потребления удобрений. Смешение удобрений примитивными методами производят и сами потребители. На рис. 162 изображена принципиальная технологическая схема установки, на которой можно производить различные смешанные удобрения (аппараты для измельчения и просеивания исходных твердых материалов на схеме не показаны).

При изготовлении гранулированных удобрений с добавкой к твердым смесям воды, растворов солей, кислот, аммиатов или с нейтрализацией их газообразным аммиаком процессы смешения, аммонизации, гранулирования можно совмещать в одном непрерывнодействующем аппарате — аммонизаторе-грануляторе. Продолжительность пребывания материала в аппарате ~ 10 мин. Вследствие выделения теплоты реакций температура в нем повышается до 70–80 °С и происходит испарение влаги, однако в большинстве случаев требуется дополнительное высушивание гранул топочными газами во вращающемся барабане до влажности меньше 3 %. Далее продукт охлаждается воздухом и рассеивается. Крупная фракция дробится и возвращается на рассев, средняя выпускается в качестве продукта, а мелкая возвращается в виде ретура в смеситель. Количество ретура зависит от рецептуры и характера исходных материалов; обычно оно находится в пределах 0,1–1 ч. на 1 ч.

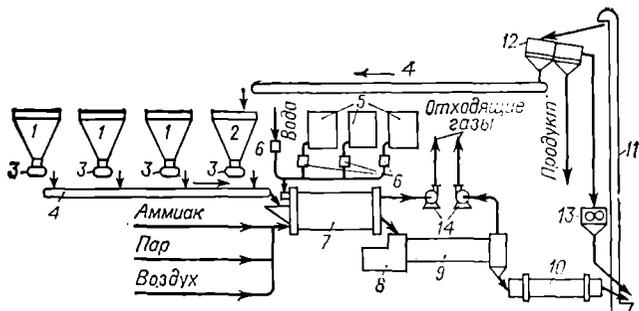


Рис. 162. Схема установки для получения смешанных (сложно-смешанных) удобрений:

1 — бункеры для твердых исходных компонентов; 2 — бункер для ретура; 3 — весовые дозаторы сыпучих материалов; 4 — ленточные транспортеры; 5 — резервуары для жидких исходных компонентов; 6 — жидкостные дозаторы; 7 — смеситель-аммонизатор; 8 — топка; 9 — сушильный барабан; 10 — воздушный холодильник; 11 — элеватор; 12 — грохот; 13 — дробилка; 14 — вентиляторы для выхлопных газов.

готового удобрения. Количеством ретура, а также подачи в случае необходимости в аммонизатор-гранулятор охлаждающего воздуха или греющего пара можно регулировать температуру смешиваемой массы и содержание в ней жидкой фазы.

РАСЧЕТ СОСТАВА ТУКОСМЕСЕЙ

Для расчета смешения удобрений пользуются треугольной диаграммой. Вершины равностороннего треугольника (рис. 163) соответствуют простым удобрениям, причем содержание в них питательных веществ — P_2O_5 , N и K_2O — принимается за 100%. Фигуративные точки, лежащие на сторонах треугольника, отвечают составу двойных, а точки внутри треугольника — составу тройных удобрений в пересчете на питательные вещества.

Например, требуется решить вопрос, в каком соотношении следует смешать аммонизированный суперфосфат, содержащий 14% P_2O_5 и 2,5% N, сульфат аммония, содержащий 21% N, и калийную соль (сильвинит, обогащенный хлоридом калия), содержащую условно 42% K_2O , чтобы получить смешанное удобрение с отношением N : P_2O_5 : K_2O , равным 1 : 1 : 0,5.

Для этого наносят на диаграмму точку *a*, соответствующую составу аммонизированного суперфосфата (отношение отрезка N—*a* к P_2O_5 —*a* равно отношению содержания P_2O_5 к N в аммонизированном суперфосфате, т. е. 14 : 2,5). Затем наносят на диаграмму точку *b*, соответствующую составу смешанного удобрения, и проводят через вершину треугольника, отвечающую 100% K_2O , и точку *b* прямую линию до пересечения со стороной N— P_2O_5 в точке *c*. Отношение длин отрезков *ac* к *c*—N дает отношение количества сульфата аммония в пересчете на 100% N к количеству аммонизированного суперфосфата в пересчете на 100% (P_2O_5 +N). Измерив отрезки, устанавливаем, что это отношение равно 7 : 10. Отношение длины отрезка *bc* к длине отрезка *b*— K_2O дает отношение количества калийной соли в пересчете на 100% K_2O к сумме сульфата аммония и аммонизированного суперфосфата

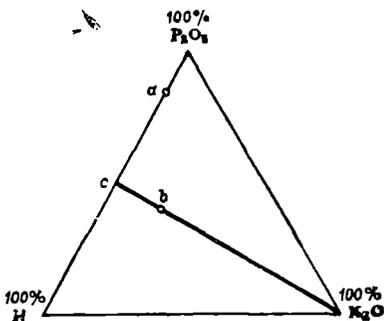


Рис. 163. Графический расчет смешения удобрений.

в пересчете на 100 % ($N + P_2O_5$). Это отношение по условию задачи равно 1 : 4. Из этих отношений следует, что для получения смешанного удобрения заданного состава необходимо, чтобы исходные удобрения были взяты в соотношении: калийная соль (100 % K_2O): сульфат аммония (100 % N): аммонизированный суперфосфат [100 % ($P_2O_5 + N$)] = 1 : [4·7/(7 + 10)] : [4·10/(7 + 10)] = 1 : 1,65 : 2,35. Разделив последние числа на процентное содержание полезных питательных веществ в каждом из исходных удобрений, получим отношение масс натуральных исходных удобрений в смеси: (1/42) : (1,65/21) : [2,35/(14 + 2,5)] = 0,024 : 0,079 : 0,145. Приняв массу смеси за 100 %, устанавливаем, что смешанное удобрение с заданным соотношением питательных веществ должно состоять из 9,7 % калийной соли, 31,9 % сульфата аммония и 58,4 % аммонизированного суперфосфата.

Та же задача может быть решена аналитическим путем. Обозначим: требуемое соотношение питательных веществ в смешанном удобрении $N : P_2O_5 : K_2O = A : B : C$; процентное содержание этих веществ в смешанном удобрении соответственно a, b, c , а в трех исходных удобрениях — a_1, b_1, c_1 ; a_2, b_2, c_2 и a_3, b_3, c_3 . Искомое процентное содержание исходных удобрений в смеси обозначим соответственно x, y и z . Для вычисления шести неизвестных (a, b, c, x, y , и z) составляем шесть уравнений:

$$a = a_1 \frac{x}{100} + a_2 \frac{y}{100} + a_3 \frac{z}{100};$$

$$b = b_1 \frac{x}{100} + b_2 \frac{y}{100} + b_3 \frac{z}{100}; \quad c = c_1 \frac{x}{100} + c_2 \frac{y}{100} + c_3 \frac{z}{100};$$

$$\frac{a}{b} = \frac{A}{B}; \quad \frac{a}{c} = \frac{A}{C}; \quad x + y + z = 100$$

В примере, рассмотренном выше, заданы следующие величины:

$$A = 1 \quad a_1 = 2,5 \quad b_1 = 14 \quad c_1 = 0$$

$$B = 1 \quad a_2 = 21 \quad b_2 = 0 \quad c_2 = 0$$

$$C = 0,5 \quad a_3 = 0 \quad b_3 = 0 \quad c_3 = 42$$

Подставляя эти значения в уравнения и решая систему уравнений, получим: $a = 8,16$; $b = 8,16$; $c = 4,08$; $x = 58,32$; $y = 31,96$; $z = 9,72$, т. е. тот же результат, что и с помощью треугольной диаграммы.

Если задано не соотношение, а содержание питательных веществ в смеси, то расчет ведут следующим путем. Обозначим содержание N, P_2O_5 , и K_2O в каждом из исходных простых удобрений соответственно через n, p и k %. Тогда в 1 т смешанного удобрения будут следующие количества простых компонентов:

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} + C = 1 \text{ т}$$

Здесь N, P и K — заданное содержание питательных веществ (N, P_2O_5, K_2O) в смеси, а C — масса добавки для доведения смеси до единицы измерения.

Например, для получения смешанного удобрения марки 5—10—10 из сульфата аммония ($n = 20,5$), простого суперфосфата ($p = 20$) и хлорида калия ($k = 60$)

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} = \frac{5}{20,5} + \frac{10}{20} + \frac{10}{60} = 0,912 \text{ т}$$

и масса добавки, состоящей из инертного материала (доломита, гипса, фосфогипса, кизельгура, извести, глины и т. п.): $C = 1 - 0,912 = 0,082 \text{ т}$.

Удобрительную смесь марки 10—10—10 из тех же компонентов приготовить невозможно, так как $(10/20,5) + (10/20) + (10/60) = 1,155 > 1$.

Рис. 164. Номограмма для определения количества компонентов в смешанных удобрениях.

Максимальная концентрация каждого из питательных веществ в удобрении с соотношением $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$ будет в этом случае равна $10/1,155 = 8,66\%$. Для получения удобрения марки 10—10—10 было бы необходимо или использовать двойной суперфосфат вместо простого, или заменить сульфат аммония (20,5 % N) нитратом аммония (34,5 % N). В последнем случае получается $(10/34,5) + (10/20) + (10/60) = 0,957$ т.

При использовании для смешения двойных удобрений расчет ведут тем же способом, но в этом случае необходимо уравновесить отношение элементов в двойном удобрении для получения общей формулы, выбрав для добавки соответствующее простое удобрение. Например, нужно приготовить смесь 10—20—20 из фосфата аммония 11—48—0,60%-ной калийной соли (60 % K_2O) и третьего продукта, который еще следует выбрать. Отношение $N : P_2O_5$ в фосфате аммония (11 : 48 = 0,23) меньше требуемого для смеси (10 : 20 = 0,5). Следовательно, нужно рассматривать фосфат аммония как источник P_2O_5 и пополнить смесь соединением, которое служило бы источником азота. Имеем:

Количество фосфата аммония калийной соли

Остаток

$$\begin{aligned} P/p &= 20/48 = 0,418 \text{ т} \\ K/k &= 20/60 = 0,334 \text{ т} \\ 1 - 0,418 - 0,334 &= 0,248 \text{ т} \end{aligned}$$

Всего: 1,000 т

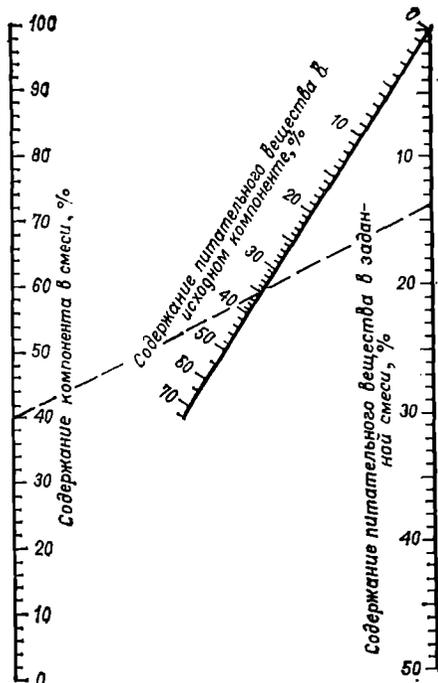
Но с фосфатом аммония внесится уже $11 \cdot 0,418 = 4,6\%$ азота. Дополнительно нужно внести $10 - 4,6 = 5,4\%$ азота. Минимальное содержание азота в добавке должно быть $5,4 : 0,248 = 21,8\%$, что больше, чем в сульфате аммония; значит, для добавки следует использовать нитрат аммония или карбамид.

Определить количества исходных компонентов смешанного удобрения можно с помощью номограммы (рис. 164). Для этого через точку, отвечающую содержанию питательного вещества в заданной тукосмеси, и точку, соответствующую содержанию его в исходном компоненте (наклонная линия), проводят прямую до пересечения с левой шкалой, на которой отложено содержание исходного вещества в получаемой смеси. Пусть, например, требуется приготовить смесь состава 14—14—14 из аммиачной селитры (34,8 % N), двойного суперфосфата (46 % P_2O_5) и хлорида калия (60 % K_2O). Проводя прямую (пунктир) из точки на правой шкале (14 %) через точку на наклонной линии (34,8 %) до левой шкалы, получаем здесь искомую точку (40 %), т. е. на 100 ч. смеси следует взять 40 ч. аммиачной селитры. Таким же образом находим расход двойного суперфосфата (30 ч.) и хлорида калия (23 ч.) Суммарное количество исходных простых удобрений равно: $40 + 30 + 23 = 93\%$; остальные 7 % составляют кондиционирующие добавки и нейтрализующие вещества.

ЛИТЕРАТУРА

Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974. 1956 с. Ч. 2 гл. 36.
Марголис Ф. Г., Унанянц Т. П. Производство комплексных удобрений. М.: Химия, 1968. 204 с.

Кочетков В. Н. Технология комплексных удобрений. М.: Химия, 1971. 200 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к пятому изданию	3
<i>Введение. Минеральные удобрения в народном хозяйстве</i>	4
✓ Агротехническое значение минеральных удобрений	4
✓ Классификация удобрений	8
Химические средства защиты растений и другие препараты	13
Развитие производства минеральных удобрений	15
Сырье для производства минеральных удобрений	20
Л и т е р а т у р а	21
 ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ	
<i>Глава 1. Типовые процессы в производстве удобрительных солей</i>	22
Введение	22
Обжит	23
Растворение и выщелачивание	32
Кристаллизация из водных растворов	37
Разделение солей	43
Гетерогенный ионный обмен	43
Экстрагирование органическими растворителями	45
Флотация	48
Гидросепарация	49
Гигроскопичность и слеживание удобрительных солей	50
Гранулирование	54
Л и т е р а т у р а	58
<i>Глава 2. Диаграммы растворимости</i>	59
Введение	59
Двухкомпонентные системы	62
Диаграмма растворимости солей, кристаллизующихся в безводной форме	63
Изотермическое испарение и охлаждение раствора	64
Правило соединительной прямой и правило рычага	66
Кривые растворимости с явными (открытыми) максимумами	67
Кривые растворимости со скрытыми максимумами	68
Давление пара над насыщенными растворами и кристаллогидратами	70
Трехкомпонентные системы	72
Изображение состава тройных смесей с помощью равностороннего треугольника	72
Политерма тройной системы	73
Изотермические сечения политермы	76
Кристаллизация солей при изотермическом испарении раствора	77
Системы с кристаллогидратами	78
Системы с двойными солями	79
Смешанные кристаллы	82
Диаграммы растворимости тройных систем в прямоугольных осях координат	83
Четырехкомпонентные системы	88
Простая четырехкомпонентная система	88
Центральная проекция изотермы простой четырехкомпонентной системы	89
Водная диаграмма	93

Изотерма простой четырехкомпонентной системы в прямоугольных координатах	94
Взаимная система солей	95
Квадратная диаграмма взаимной системы солей	97
Пути кристаллизации в квадратной диаграмме при изотермическом испарении	101
Обменное разложение солей	104
Многокомпонентные системы	106
Л и т е р а т у р а	107

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ 108

Глава 3. Фосфорные удобрения 108

Свойства фосфора и его соединения 108

Применение фосфора и фосфатов 112

Фосфатное сырье и методы его переработки 113

Фосфоритная мука 117

Фосфор и термическая фосфорная кислота 120

Физико-химические основы электротермического способа получения фосфора

Получение желтого фосфора 121

Получение термической фосфорной кислоты 124

Сернокислотное разложение природных фосфатов 130

Общие сведения 133

✓ Суперфосфат 136

Физико-химические основы получения суперфосфата 137

Производство суперфосфата 149

Улавливание фтористых газов при производстве суперфосфата 154

Гранулированный и аммонизированный суперфосфаты 156

✓ Экстракционная фосфорная кислота. Физико-химические основы серно-

кислотной экстракции из фосфатов 160

Получение экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом 165

Получение экстракционной фосфорной кислоты полугидратным и полу-

гидратно-дигидратным способами 169

✓ Концентрирование фосфорной кислоты 171

✓ Двойной суперфосфат 173

Физико-химические основы получения двойного суперфосфата 174

Производство двойного суперфосфата 176

Кормовые фосфаты кальция 181

Обесфторенные фосфаты 182

Дикальцийфосфат (преципитат) 185

Монокальцийфосфат 189

Термические фосфаты 190

Получение солей фтора 192

Общие сведения 192

Физико-химические свойства некоторых соединений фтора 193

Фторид водорода 196

Фториды аммония 197

Кремнефторид натрия 199

Фторид натрия 202

Фторид алюминия и криолит 203

Л и т е р а т у р а 205

✓ Глава 4. Азотные удобрения 206

Сульфат аммония 207

Свойства 207

Физико-химические основы получения сульфата аммония нейтрали-

зацией серной кислоты аммиаком 208

Производство сульфата аммония из аммиака коксового газа .	209
Получение сульфата аммония из гипса	212
Получение сульфата аммония из отходов производства капролактама	213
Нитрат аммония (аммиачная или аммонийная селитра)	213
Свойства	213
Производство нитрата аммония	217
Получение нитрата аммония одностадийным (безупарочным) способом	226
Удобрения на основе нитрата аммония	227
Карбамид (мочевина)	227
Свойства	227
Физико-химические основы синтеза карбамида из аммиака и диоксида углерода	230
Способы производства карбамида	234
Синтез карбамида с полным жидкостным рециклом .	235
Переработка раствора карбамида в готовый продукт .	241
Жидкие азотные удобрения	243
Общие сведения	243
Физико-химические свойства	244
Производство жидких азотных удобрений	247
Л и т е р а т у р а	
Глава 5. Калийные удобрения	250
Введение	250
Сырье	
✓ Получение хлорида калия методами растворения и раздельной кристаллизации	254
Физико-химические основы переработки сильвинитовых руд	254
Схема производства хлорида калия из сильвинита	259
Получение хлорида калия из карналлита .	264
Получение хлорида калия из рассолов	265
Получение хлорида калия механическим обогащением калийных руд	265
Метод флотации	265
Другие способы обогащения	270
Сульфат калия	271
Переработка полиминеральных руд Предкарпатья	272
Другие методы переработки природных руд .	274
Конверсионные способы получения сульфата калия	276
Л и т е р а т у р а	278
✓ Глава 6. Микроудобрения	278
Микроэлементы	278
Борные удобрения	279
Медные, марганцевые, цинковые, молибденовые, кобальтовые удобрения	280
Л и т е р а т у р а	282

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

✓ КОМПЛЕКСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

✓ Глава 7. Сложные удобрения	283
Нитрат калия	283
Свойства и методы получения	283
Производство нитрата калия конверсионными способами	284
Производство нитрата калия из хлорида калия и азотной кислоты или оксидов азота	286
Орто- и метафосфаты калия	286
Фосфаты аммония	288
Свойства ортофосфатов аммония	288
Производство фосфатов аммония и аммофоса	289

...ты аммония	295
...шове фосфатов аммония	297
...рений на основе азотнокислотного разложения природных	304
...ие фосфатов азотной кислотой	304
...переработки азотнокислотной вытяжки	306
...ватный способ	310
...льфатные способы	311
...Фосфорнокислотный способ	315
...Получение азофоски с вымораживанием нитрата кальция	316
...жидкие комплексные удобрения	319
Л и т е р а т у р а	324
Глава 8. Смешанные удобрения	324
Введение	324
Антагонизм и синергизм удобрений	326
Производство смешанных удобрений	328
Расчет состава тукосмесей	329
Л и т е р а т у р а	331

Макс Ефимович Позин

**ТЕХНОЛОГИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ**

Редактор *Л. Ф. Травина*
Технический редактор *Д. Д. Некрасова*
Переплет художника *Б. Н. Осенчакова*
Корректор *Т. В. Васильева*

ИБ 1425

Сдано в набор 17.08.83. Подписано в печать 24.11.83. М-42771.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Литературная
гарнитура. Высокая печать. Усл.-печ. л. 21,0. Усл. кр.-отт. 21,0
Уч.-изд. л. 25,57 Тираж 8200 экз. Зак. 884. Цена 1 р. 20 м.
Изд. № 2241.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское
отделение. 191186, г. Ленинград, Д-188, Невский пр., 28.

Отпечатано с матриц Ленинградской типографии № 6 ордена
Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграф-
прома при Государственном комитете СССР по делам издатель-
ства, полиграфии и книжной торговли. 193144, г. Ленинград,
ул. Моисеенко, 10, в Ленинградской типографии № 2 головном
предприятии ордена Трудового Красного Знамени Ленинград-
ского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по
делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 198053
г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.