

Лекція 9

ТЕХНОЛОГІЯ СОЛЕЙ І ДОБРІВ

10.1. Мінеральні добрива та їх класифікація

Мінеральними добривами називаються солі, що містять елементи, необхідні для живлення і розвитку рослин; їх вносять у ґрунт для забезпечення високих і сталих врожаїв.

Класифікація мінеральних добрив проводиться за агрохімічним значенням, за кількістю і видом поживних елементів, за розчинністю в ґрунтових водах, а також за фізіологічною дією на ґрунти, які удобрюють.

За агрохімічним призначенням добрива поділяються на прямі і непрямі. Прямі добрива містять всі необхідні для розвитку рослин елементи, які безпосередньо засвоюються ними. Їх ще поділяють на односторонні, що містять один елемент живлення (азотні, калійні, фосфорні), і багатосторонні, або комплексні, що містять кілька елементів живлення. Азотно-фосфорно-калійні добрива називають також повними добривами. До комплексних добрив можна додавати мікроелементи.

Мішані добрива виготовляють механічним змішування різних добрив. Складні добрива містять у кожній гранулі кілька елементів живлення у співвідношеннях, які добувають хімічним способом або внаслідок сумісної кристалізації чи сплавлення основних компонентів добрива.

Непрямі добрива вносять для поліпшення структури ґрунту або підсилення діяльності його складових поживних речовин. Так, для нейтралізації кислотності ґрунту вносять вапно, для хімічної меліорації сланців – гіпс, а для підкислення ґрунту – Натрію гідросульфат.

Добрива можуть бути фізіологічно кислими, лужними і нейтральними. До фізіологічно кислих добрив належать $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і KCl , катіони яких засвоюються рослинами, а аніони, що залишаються, підкислюють ґрунт. До фізіологічно лужних добрив належать нітрати і фосфати кальцію і натрію, в яких аніони засвоюються, а катіони створюють в ґрунті лужне середовище.

До фізіологічно нейтральних добрив належать аміачна селітра і амофоси, які повністю засвоюються рослинами і не змінюють кислотності ґрунту.

За ступенем розчинності у ґрунтових водах добрива можна розділити на водорозчинні і розчинні в ґрунтових кислотах. У воді розчинні всі азотні і калійні добрива. Ці добрива найлегше засвоюються рослинами, але швидше вимиваються з ґрунту ґрунтовими водами. Добрива, розчинні в ґрунтових кислотах, складають більшість фосфатів. Вони набагато повільніше переводяться в розчинний стан, але зате більш тривалий час зберігаються в ґрунті.

За формою (або за фізичними властивостями) добрива поділяють на звичайні і гранульовані. Гранульовані добрива менш гігроскопічні, не злежуються при зберіганні, не вивітрюються при внесенні в ґрунт і триваліший час не вимиваються дощовою водою. Крім того, їх можна вносити в ґрунт за допомогою тукових машин і сівалок.

Показником якості мінерального добрива є вміст в ньому елемента живлення в розчинній формі. Для характеристики азотних, фосфорних і калійних добрив визначають в них процентний вміст Нітрогену, Фосфору і Калію в перерахунку на N_2 , P_2O_5 і K_2O .

10.2. Виробництво фосфорних добрив

Сировиною для виробництва фосфорних добрив є природні фосфатні руди – фосфорити і апатити. Головною складовою частиною їх є Кальцій фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ і фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. Апатити – це вивержені породи кристалічної будови. Фосфорити мають осадове походження. До складу фосфорних руд, крім фосфатної сировини, входять кварц, доломіт, вапняк, глина та ін.

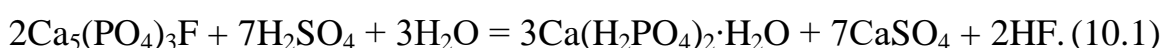
Для поліпшення сировинного складу матеріалу апатити і фосфорити збагачують методом флотації. Після збагачення апатитовий концентрат містить не менше як 39% P_2O_5 і не більше 1% вологи.

При виробництві фосфорних добрив фосфатну сировину переробляють наступним чином:

1. Тонко розмелюють фосфорити на фосфоритне борошно, яке безпосередньо використовують як добриво на кислих ґрунтах.
2. Розкладають природні фосфати сульфатною, хлоридною, нітратною або фосфорною кислотами, внаслідок чого добувають водорозчинні добрива – простий і подвійний суперфосфат та амофос, а також добрива, в яких P_2O_5 може бути як у водо- і цитратно-розчинній формі, так і тільки у цитратно-розчинній формі.
3. Природні фосфати обробляють водяною парою при високих температурах (гідротермічна обробка) з метою видалення фтору і переведення фосфату в цитратно-розчинну форму.
4. Природні фосфати спікають (лужне розкладання) із солями лужних і лужноземельних металів (К, Na, Mg тощо). При цьому утворюються термофосфати, плавлені фосфати, тощо; до цієї групи добрив належить томасшлак.

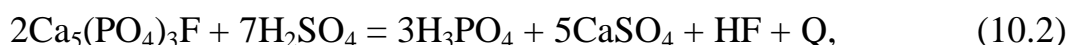
10.2.1. Виробництво простого суперфосфату

Суперфосфат виробляють розкладом фосфориту або апатиту сульфатною кислотою за такою реакцією:

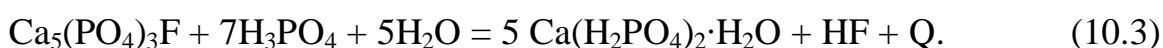


Домішки, які були у природній сировині, і Кальцій сульфат, що утворився, не видаляються з суміші і разом з Кальцій дигідрогенфосфатом входять до складу добрива, яке називають суперфосфатом. Кальцій сульфат, що міститься в суперфосфаті – баласт.

Розкладання апатиту або фосфориту відбувається за 30-60 хв. у дві стадії: перша відбувається з надлишком H_2SO_4 на поверхні частинок фосфориту:



друга – повільна – відбувається між H_3PO_4 , що утворилася, і апатитом:



Для всього процесу утворення суперфосфату і повної нейтралізації H_3PO_4 потрібно до 20 діб.

Визрівання суперфосфату, тобто утворення і кристалізація Кальцій дигідрогенфосфату, відбувається дуже повільно і закінчується лише на складі. Мала швидкість цього процесу пояснюється сповільненою дифузією H_3PO_4 через шар Кальцій дигідрогенфосфату, що утворився на поверхні зерен апатиту, а також надзвичайно повільною кристалізацією нової твердої фази $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Оптимальний режим у реакційній камері визначається не тільки кінетикою реакції і дифузією кислот, а й структурою кристалів CaSO_4 , яка впливає на сумарну швидкість процесу і якість суперфосфату. Щоб прискорити дифузійні процеси для реакцій (10.2) і (10.3), підвищують початкову концентрацію H_2SO_4 до оптимальної, а також збільшують температуру.

При безперервному процесі застосовують 63-68%-ну H_2SO_4 . При такій концентрації кислоти температура в реакційній камері досягає $110-115^\circ\text{C}$, завдяки чому на поверхні зерен фосфату утворюється пухкий пористий шар CaSO_4 . Дифузія H_3PO_4 всередину частинок відбувається досить швидко. Щоб прискорити дозрівання можна охолоджувати суперфосфатну масу і випаровувати з неї воду, що збільшує концентрацію H_3PO_4 і підвищує швидкість реакції (10.3). Для цього суперфосфат на складі перемішують і розпилюють.

На розкладання домішок, які є в сировині, витрачається багато H_2SO_4 , що підвищує вартість виробництва суперфосфату і зменшує його вихід. Розклад цих домішок відбувається за реакціями:



Наявність оксидів заліза і алюмінію знижує вміст водорозчинного P_2O_5 . Це явище називається ретроградацією. Солі магнію в сировині погіршують

якість добутого суперфосфату (гігроскопічність); він рідне і злежується під час зберігання. Тому фосфорити з вмістом понад 7-8% солей магнію обов'язково збагачують.

Якість суперфосфату оцінюють за вмістом P_2O_5 , що засвоюється рослинами. З флотаційного концентрату добувають суперфосфат, що містить 19-20% засвоюваного P_2O_5 , гранульований суперфосфат містить його до 21%. Внаслідок екзотермічності процесу вода частково випаровується, суперфосфат тужавіє і твердне.

10.2.2. Технологічна схема виробництва суперфосфату

Суперфосфат виробляють як за періодичною, так і за безперервною схемою (рис. 10.1). На сьогодні будують установки тільки безперервної дії.

Фосфоритне борошно вивантажують з вагонів 12 у бункер 13, звідки подають у силосні башти 1. По аерожолобу 14 елеватором 2, транспортером 3 і шнеком 6 борошно подається в бункер на ваговий стрічковий дозатор 7, який безперервно подає його в суперфосфатний змішувач 8. Сульфатна кислота з напірного бака 4 безперервно надходить у кислотний змішувач 5, де розбавляється водою до концентрації 63-68% (залежно від температури води і якості фосфоритної сировини). У суперфосфатному змішувачі 8 фосфоритне борошно кілька хвилин перемішується з кислотою, після чого сметаноподібна пульпа з температурою 110-115⁰С надходить в суперфосфатну камеру 9, де триває процес розкладання фосфатів сульфатною кислотою. Утворений суперфосфат зсипається вниз через трубу 10 на транспортер 11. Далі спеціальний пристрій 15 його розкидає, при цьому він подрібнюється, висихає і охолоджується. Грейфером 16 суперфосфат складається в купи висотою 6-8 м, де його витримують до 20 діб, протягом яких суперфосфат дозріває. Дозрілий суперфосфат тим самим грейфером подається в бункер 17, звідки по стрічковому транспортеру 18 він надходить на грохот 19. Для поліпшення якості суперфосфату під час його руху на транспортері до нього добавляють трохи кісткового або фосфоритного борошна, вапняку чи доломіту, які нейтралізують вільну фосфорну кислоту.

Ще краще добавляти аміачну селітру, карбамід чи їдке калі, які не тільки нейтралізують кислоту у суперфосфаті, а й одночасно є елементами живлення. Після грохота суперфосфат подається транспортером 21 у залізничні вагони 22, а грудки, що не пройшли крізь грохот, подрібнюються на валковій дробарці 20 і транспортером 21 також зсипаються у вагон. Суперфосфат перевозять навалом у залізничних вагонах або розфасовують у паперові мішки.

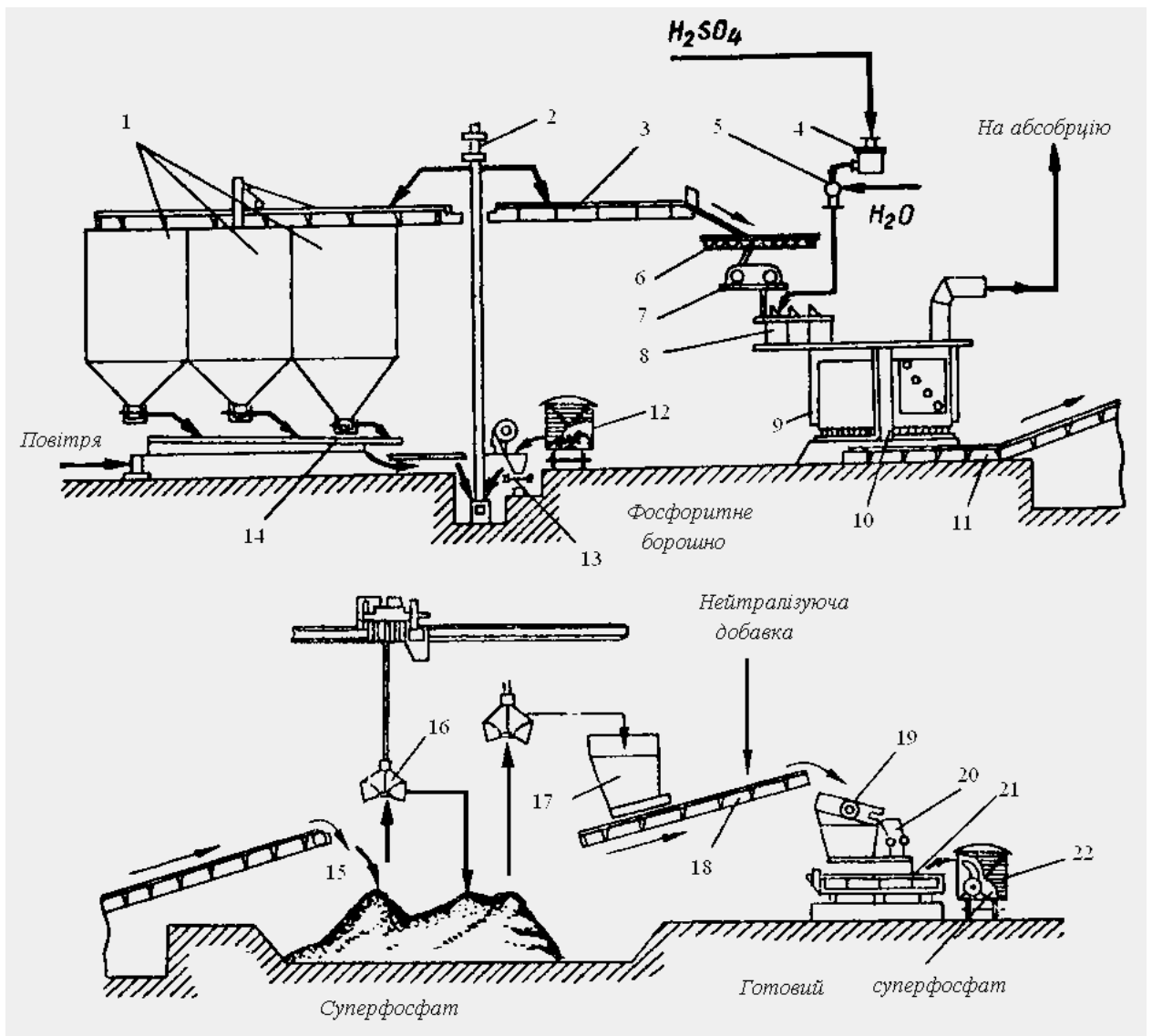


Рис. 10.1. Схема безперервного виробництва суперфосфату

Гази, що виділяються при обробці фосфатної сировини сульфатною кислотою, із змішувача і суперфосфатної камери відганяються вентилятором в абсорбційну камеру. Там SiF_4 поглинається водою з утворенням

гексафлуоросилікатної кислоти, яку далі переробляють на Натрій гексафлуоросилікат і Натрій фторид. Фтороводень, що утворюється при взаємодії з сульфатною кислотою, реагує з кремнеземом:



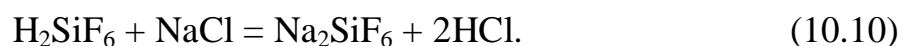
Частково відбувається також реакція утворення гексафлуоросилікатної кислоти:



Крім того, при охолодженні газів (нижче 60°C) реагує з конденсованою водою:



Розчин, що містить гексафлуоросилікатну кислоту, використовують для добування цінних продуктів, обробляючи його 20-25%-ним розчином Натрій хлориду:



Взаємодією Натрій гексафлуоросилікату з содою або при нагріванні його до 600°C добувають Натрій фторид:



Газоподібний тетрафлуорид силіцію повертається на початок процесу.

Гексафлуоросилікат і фторид натрію застосовуються в сільському господарстві для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських культур, при виготовленні кислототривких бетонів і будівельних сумішей, для просочування деревини, шпал (запобігає гниттю), для виробництва скла, цементу тощо.

10.2.3. Гранульований суперфосфат

Звичайний не гранульований суперфосфат злежується, погано висівається сівалками. Дрібні зернятка не гранульованого суперфосфату при внесенні в ґрунт реагують з ґрунтовими оксидами заліза та алюмінію, внаслідок чого частина водорозчинного P_2O_5 не використовується рослинами.

Гранульований суперфосфат має ряд переваг над не гранульованим. Його можна вносити в ґрунт рядковими сівалками і висівати разом з зерном. Вміст P_2O_5 в гранульованому суперфосфаті приблизно на 10% більший, ніж у порошкоподібному, і з нього додатково видаляється ще до 20-50% початкового вмісту Флуору. У наш час здебільшого виготовляється гранульований суперфосфат з розміром гранул в діаметрі 1-4 мм.

При гранулюванні суперфосфат змішують з невеликою кількістю вапна для нейтралізації вільної кислоти і подають у гранулятор – барабан, який повільно обертається. В барабані суперфосфат змішується з водою (до вологості 15-17%) і переходить в пластичний стан, протягом 8-10 хв. з суперфосфату утворюються гранули різних розмірів, які в сушильному барабані, що обігрівается гарячими газами при температурі не вище $85^{\circ}C$, підсушують до вмісту вологи 3% і тужавіють. З сушильного барабану виходять готові гранули суперфосфату.

Щоб добути гранули, однакові за розміром, гранульований суперфосфат на двоситовому грохоті розділяють за розміром гранул на три фракції. Середня фракція – це готова продукція. Частинки, більші 4 мм у діаметрі надходять на дробарку, а менші 1 мм, повертають в гранулятор, або ж їх використовують як порошкоподібний суперфосфат.

10.2.4. Подвійний суперфосфат

Це концентроване водорозчинне фосфатне добриво, яке на відміну від простого суперфосфату не містить $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Утворюється він при розкладі розмеленого природного Кальцій фосфату фосфорною кислотою за рівняння:



Подвійний суперфосфат можна виготовляти і гранулювати за тією самою схемою, що і простий. Але недоліками цього способу є те, що H_3PO_4 , яку використовують для виробництва, треба упарювати до високої концентрації, а також те, що суперфосфат дозріває на складі, а це не дає змоги запровадити повністю безперервний процес. При виробництві

поточним способом цей недолік усувається. Крім того, відпадає потреба в тривалому дозріванні продукту на складі, його виробляють у гранульованому вигляді. При виробництві цим способом застосовується розбавлена фосфорна кислота.

Як показано на рис. 4.2, фосфоритне борошно подається із бункера 1 через дозатор 2, розкладається H_3PO_4 , що надходить з живильника 3 у двох послідовно розміщених реакторах 4, які обігріваються водяною парою. Утворена пульпа з другого реактора надходить у змішувач – гранулят 5, де змішується з сухим тонкоподрібненим відходом – ретуром – і у вигляді сирих гранул потрапляє в сушильний барабан 7. Висушений гранульований подвійний суперфосфат, як і простий суперфосфат, розділяється на грохоті 9 на три фракції. Першу становлять гранули більше 4 мм, другу – гранули від 0,5 до 4мм і третю (ретур) – гранули менше 0,5 мм.

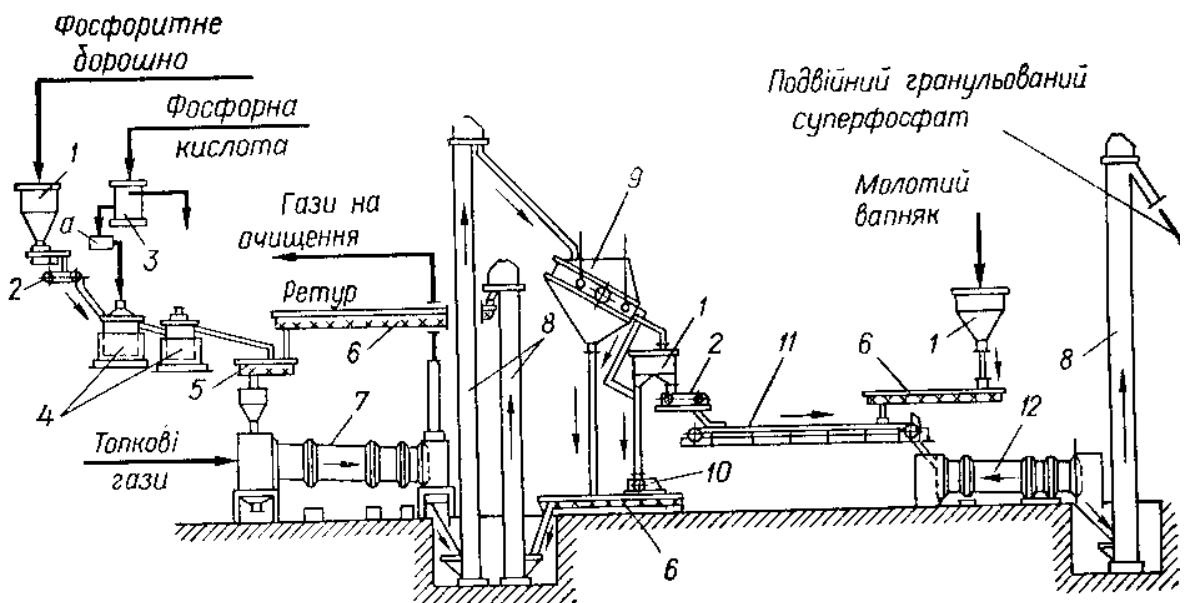


Рис.4.2. Схема виробництва подвійного суперфосфату поточним способом:
 1 – бункери; 2 – дозатори; 3 – напірний бак; 4 – реактори; 5 – змішувач-гранулятор; 6 – шнеки; 7 – сушильний барабан; 8 – елеватори; 9 – грохот; 10 – дробарка; 11 – стрічковий транспортер; 12 – барабан для нейтралізації

Середня фракція поділяється на дві частини. Одна частина після нейтралізації вапном у барабані 12 надходить для розфасовування, друга частина подрібнюється в дробарці 10 і змішується з ретуром.

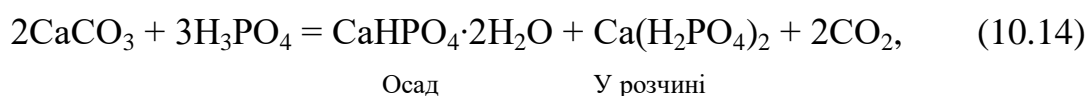
Подвійний суперфосфат виробляють в основному з таких природних фосфатів, які легко розкладаються H_3PO_4 , оскільки досягти високого ступеня розкладання апатитового концентрату важко.

Залежно від якості сировини і способу переробки подвійний суперфосфат містить 42-48% P_2O_5 , який засвоюється рослинами в 2,5-3 рази більше, ніж простий суперфосфат.

Щоб здешевити продукцію, природні фосфати обробляють H_2SO_4 з добавкою H_3PO_4 , внаслідок чого утворюється збагачений суперфосфат, в якому P_2O_5 менше, ніж у подвійному, але більше, ніж у простому суперфосфаті.

10.2.5. Преципітат

Преципітат, або Кальцій гідрогенфосфат, не злежується і містить 33-44% P_2O_5 в цитратно-розчинній формі. Його добувають взаємодією H_3PO_4 з меленим вапняком або гашеним вапном:



За іншою схемою для нейтралізації H_3PO_4 застосовують лише мелений вапняк:



Для кращого фільтрування преципітату потрібно, щоб утворювалися великі кристали. Для цього вапняне молоко вводять поступово при 60°C і рН розчину, що дорівнює 4,6-4,8.

З чистої H_3PO_4 , яка не містить Арсенію, Флуору і свинцю, виготовляють "харчовий" преципітат для відгодівлі тварин.

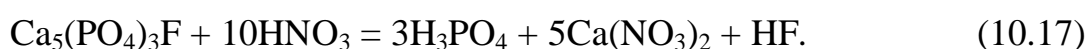
10.2.6. Виробництво комплексних добрив

Комплексні добрива (складні і мішані), порівняно з простими, мають ряд технічних переваг, оскільки в ґрунт вноситься кілька поживних речовин, причому скорочується час на їх внесення.

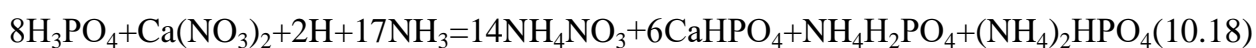
До складних добрив належать амофос, нітрофос і нітрофоска.

Амофос – це висококонцентроване комплексне добриво з вмістом поживних речовин від 57 до 67%. Добувають його нейтралізацією H_3PO_4 аміаком з таким розрахунком, щоб утворювалось близько 80-90% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і 10-20% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Фосфат амонію нестійкий і при 30°C розкладається. Амофос застосовують також у харчовій і деревообробній промисловості та як протипожежний засіб.

Нітрофос – це азотно-фосфорне, а **нітрофоска** – азотно-фосфорно-калійне добриво. Їх добувають розкладанням природних фосфатів HNO_3 за реакцією:



Для розкладання природних фосфатів беруть 47-55%-ний розчин HNO_3 з надлишком 2-5% порівняно із стехіометричним розрахунком. Є кілька схем отримання нітрофосу і нітрофоски, які відрізняються умовами вилучення або зв'язування надлишку кальцію, що міститься в розчині після обробки фосфатів HNO_3 . Відношення CaO до P_2O_5 у розчині має бути меншим, ніж 0,79, щоб частину вільної H_3PO_4 потім зв'язати NH_3 для утворення $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, в якому P_2O_5 перебуває у водорозчинній формі. За однією із схем розчин, до складу якого входять H_3PO_4 , надлишок HNO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, відфільтровують від нерозчинної частини природного фосфату і направляють потім на кристалізацію виморожуванням $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. З охолодженого до -5 або -10°C розчину випадають кристали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, які відокремлюють центрифугуванням. Маточний розчин нейтралізують NH_3 за реакцією:



Після нейтралізації пульпа амофосу надходить на гранулювання. Для виготовлення **нітрофоски** в шнек – змішувач при виробництві амофосу добавляють Калій хлорид або сульфат, в результаті чого відбувається частково реакція заміщення:



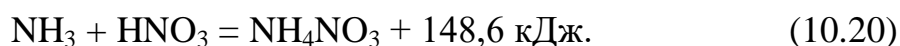
Вміст поживних речовин можна регулювати введенням певних кількостей солей калію та азотної кислоти.

10.3. Виробництво азотних добрив

10.3.1. Аміачна селітра

Аміачна селітра (амоній нітрат) – це біла кристалічна речовина з вмістом N_2 35% в аміачній і нітратній формах. Дія аміачного азоту в ґрунті повільніша ніж нітратного, тому рослини засвоюють аміачну селітру довше, ніж будь-яку іншу. Аміачна селітра придатна майже для всіх ґрунтів і сільськогосподарських культур. Вона гігроскопічна, добре розчиняється у воді, існує в п'яти різних кристалічних видозмінах, найбільш стійкою з них є α -ромбічна форма, що утворюється при температурі, нижчій за $32,1^{\circ}C$. Зі зміною температури і вологості повітря амоній нітрат переходить з однієї кристалічної відозміни в іншу, змінюючи при цьому об'єм. Висихаючи, селітра злежується в тверду масу, яка важко подрібнюється. Суха аміачна селітра вибухає при детонації, а пиловидна (особливо при наявності органічних речовин) вибухонебезпечна навіть за звичайних умов.

Аміачна селітра утворюється внаслідок нейтралізації надлишку 44-47%-ного розчину нітратної кислоти аміаком:



Тепло реакції використовується для випаровування води з розчину аміачної селітри, що утворюється в апараті-нейтралізаторі (рис. 10.3). Утворена при цьому сокова пара випускається з апарату через уловлювач 2. Із нейтралізатора розчин аміачної селітри надходить у донейтралізатор 3, куди для остаточної нейтралізації добавляють NH_3 . Розчин, що містить невеликий надлишок NH_3 і приблизно 64% NH_4NO_3 у башті 6 гранулюють. Його подають у відцентровий гранулятор 5, закріплений під стелею башти, висота якої досягає 25 м, а діаметр – 16 м, де він розбризкується по всьому об'єму башти. Під час падіння сіль охолоджується і підсушується зустрічним повітрям. Утворені гранули падають у бункер 8, з якого потрапляють на транспортер 7. Готову продукцію фасують у паперові п'ятишарові бітумізовані мішки (по 42-48 кг).

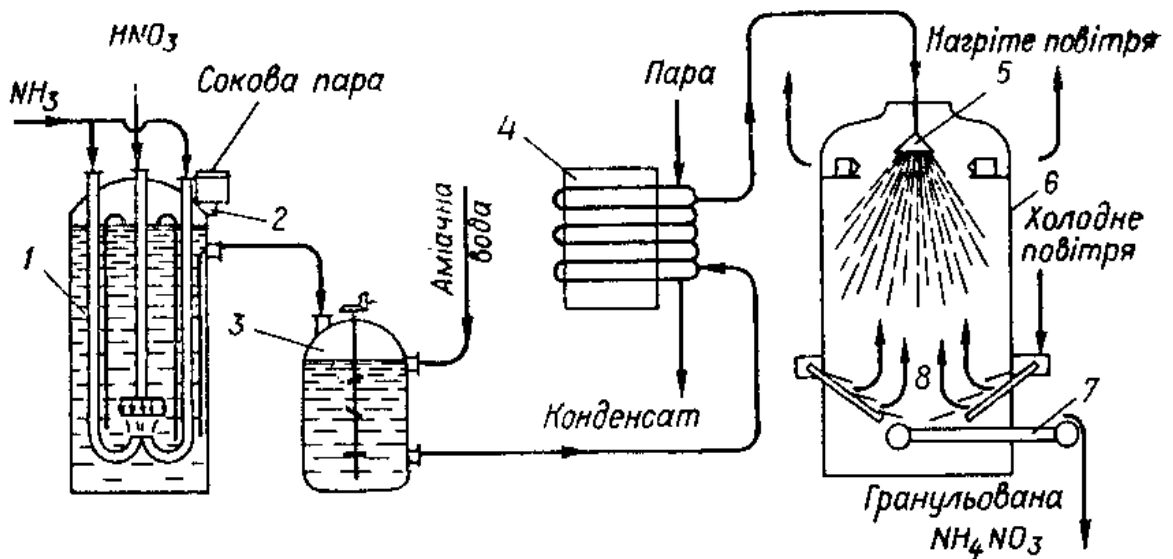


Рис. 10.3. Загальна схема виробництва амiачної селiтри:

- 1 – нейтралiзатор; 2 – уловлювач сокової пари;
- 3 – донейтралiзатор; 4 – випарний апарат;
- 5 – вiдцентровий гранулятор; 6 – грануляцiйна башта;
- 7 – транспортер

Для удобрення кислих ґрунтiв застосовують вапняно-амiачну селiтру, яку виготовляють сплавленням NH_4NO_3 з розмеленим вапном або крейдою.

Одностадiйний (без випарювання води) спiсiб виробництва амiачної селiтри ґрунтується на швидкiй взаємодiї в реакторi пiд тиском до $4 \cdot 10^5$ Па заздалегiдь нагiтих у теплообмiнниках NH_3 i 60%-ного розчину HNO_3 . Рiдка емульсiя пiсля реактора роздiляється в сепараторi i стоп, в якому мiститься 97-98% NH_4NO_3 подається на гранулювання.

10.3.2. Виробництво карбамiду (сечовини)

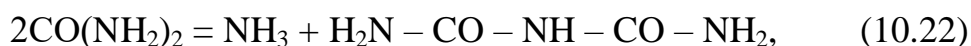
Карбамiд $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ мiстить 46,6% N_2 i є найбільш концентрованим азотним добривом. Карбамiд застосовується для позакореневого пiдживлення рослин у виглядi 1%-ного водного розчину i як рiдке добриво у виглядi амiакатiв, а також для вiдгодiвлi тварин. У шлунку жуйних тварин є мiкроорганiзми, якi з азоту карбамiду i вуглеводiв їжi синтезують бiлковi речовини, що легко засвоюються. Карбамiд є також цiнним напiвпродуктом для багатьох синтезiв, його широко застосовують у фармацевтичнiй

промисловості (снодійні препарати – веронал, бромурал та інші похідні карбаміду), для виробництва карбамідоформальдегідних полімерів, для очищення нафтопродуктів. Карбамід і його похідні застосовують для стабілізації вибухових речовин, у виробництві целулоїду, органічного скла, як висококонцентровані азотні добрива.

Карбамід – тверда речовина, кристалізується у вигляді досить великих, безбарвних, плоских, добре розчинних у воді кристалів. Технічний продукт має білий або жовтуватий колір. При нагріванні його водних розчинів вище 80⁰С карбамід гідролізується і перетворюється на карбамат амонію:



який в дуже розведеному розчині повністю перетворюється на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При нагріванні водних розчинів карбаміду одночасно з гідролізом відбувається розклад його з виділенням NH_3 і утворенням біурету:



який шкідливо впливає на рослини.

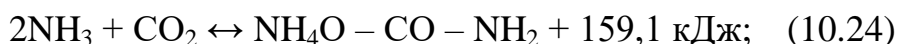
Карбамід мало гігроскопічний і майже не злежується. В сільському господарстві застосовують гранульований карбамід. Кристалічний продукт (марки А і Б) виготовляють для технічних потреб.

Карбамід утворюється при взаємодії CO_2 з великим, порівняно зі стехіометричних, надлишком NH_3 при 185-200⁰С і при тиску до $200 \cdot 10^5$ Па. Це оборотний процес, який відбувається за такою схемою:



Процес має дві стадії:

а) утворення карбамату амонію:



б) дегідратація карбамату амонію:



В рідкій фазі дегідратація карбамату амонію прискорюється, тому для оптимального виходу карбаміду необхідно, щоб карбамат амонію був у розплавленому стані. Добування карбаміду – це гетерогенний процес у

системі Г – Р, що відбувається у кінетичній області. Швидкість його обмежується найбільш повільною стадією гідролізу карбамату. На рівновагу і швидкість реакції впливають тиск, температура і склад системи. Із збільшенням тиску вихід карбаміду зростає. Вихід його можна збільшити, застосувавши надлишок NH_3 порівняно із стехіометричним. Надлишок NH_3 запобігає утворенню побічних продуктів гідролізу карбамату і зміщує рівновагу реакції (10.25) у бік утворення карбаміду.

Сировиною для виробництва карбаміду є рідкий синтетичний NH_3 і газоподібний Карбон (IV) оксид (вміст CO_2 близько 95%). Карбон (IV) оксид добувають випаленням вапняку або використовують експанзерний газ, який утворюється при очищенні азотоводневої суміші від CO_2 .

Для виробництва карбаміду застосовують дві технологічні схеми. За однією з них, процес відбувається при 2-4-кратному порівняно із стехіометричним надлишком NH_3 , в результаті чого утворюється розчин карбаміду в NH_3 , який використовується для виробництва складних добрив. За другою схемою надлишок NH_3 порівняно невеликий і утворюється чистий карбамід.

Схему виробництва карбаміду представлено на рис 10.4. Рідкий підігрітий NH_3 подається насосом 1 в колону синтезу 3. Вуглекислий газ, очищений від сірчистих сполук і механічних домішок, компресором 2 подається теж у колону синтезу, де утворюється стоп карбаміду приблизно такого складу: 35% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 35% NH_3 , 20% карбамату амонію і 10% води. Його дроселюють і подають у колону дистиляції 4. Після двократної дистиляції карбамат амонію розкладається, NH_3 відганяється водяною парою – утворюється 65-85%-ний розчин карбаміду, який упарюють в апараті 5 і через збірник 6 подають у грануляційну башту 7. Гази дистиляції, що містять приблизно 56% NH_3 , 32% CO_2 і 12% водяної пари, після розділення повертаються в голову процесу або використовуються для добування аміачної селітри. Карбамід упаковують у багатошарові паперові мішки.

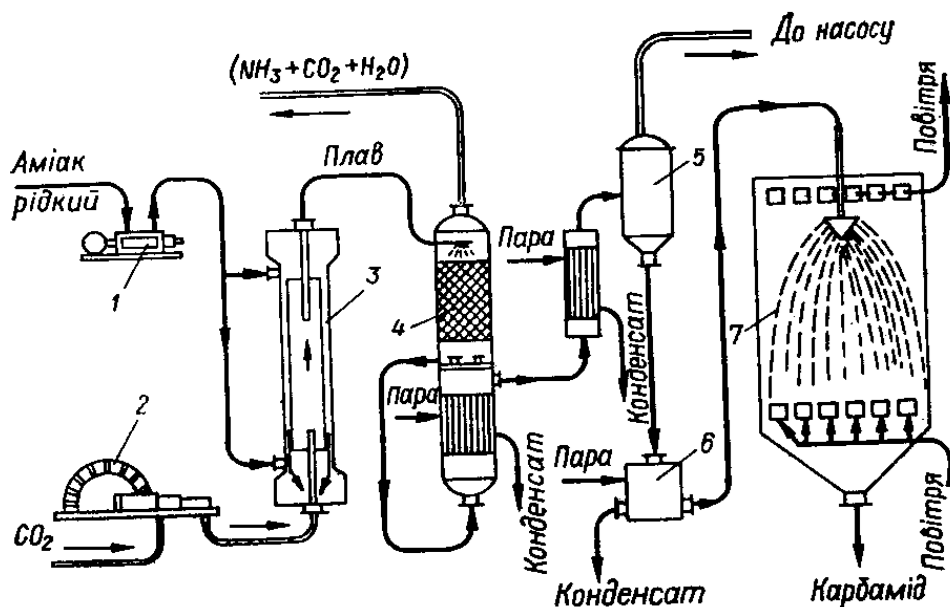


Рис. 10.4. Схема виробництва сечовини:

- 1 – насос; 2 – компресор; 3 – колона синтезу; 4 – колона дистиляції;
5 – випарний апарат; 6 – збірник; 7 – грануляційна башта

10.3.3. Рідкі азотні добрива

Найширше застосовуються такі азотні добрива: рідкий NH_3 , аміачну воду і аміакати (розчини азотовмісних сполук в NH_3 або в аміачній воді).

Рідкий NH_3 – найбільш концентроване добриво, в якому близько 82% Нітрогену. Зберігають і перевозять його у сталевих цистернах або балонах під тиском не менш як $16 \cdot 10^5$ Па.

Аміачна вода – 20-25%-ний водний розчин NH_3 , в якому близько 20% Нітрогену. Аміачну воду зберігають і перевозять у звичайних цистернах і сталевих балонах.

Аміакати бувають у твердому або рідкому стані. Тверді аміакати – це комплексні сполуки, що утворюються внаслідок взаємодії NH_3 з іншими сполуками. Аміакати Zn, Co, Cu та інші можуть бути одночасно і мікродобривами. Рідкі аміакати виготовляють, насичуючи аміаком водні розчини аміачної або кальцієвої селітри, карбаміду або сумішей цих сполук чи розчиняючи ці сполуки в аміачній воді. В аміакатах міститься від 30 до 45% Нітрогену.

Аміаки зберігають і перевозять в цистернах або балонах під невеликим тиском. Азот із NH_3 засвоюється рослинами так само як і N_2 інших азотних добрив. Щоб запобігти втратам NH_3 , рідкі азотні добрива треба вносити в ґрунт на глибину 10-12 см.

Застосування рідких азотних добрив потребує набагато менше праці, рідкі добрива розподіляються в ґрунті рівномірніше, ніж тверді.

Виробництво рідких добрив нескладне, здійснюється за скороченою схемою, яка не передбачає переробки NH_3 , виробництва HNO_3 і виготовлення аміачної селітри або карбаміду.

10.4. Виробництво калійних добрив

Калійні добрива бувають:

- концентровані, одержані в результаті переробки калійних руд на збагачувальних фабриках (KCl , K_2SO_4);
- сирі солі, одержані при розмелі калійних руд;
- змішані солі, одержані змішуванням сирих солей і концентрованих калійних добрив (як правило KCl).

В залежності від виду сировини, в склад якої входить калій, всі калійні добрива поділяють на хлористі (хлористий калій) і безхлорні (калій сульфат – K_2SO_4 , калімагнезія – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ і ін.).

За природними запасами перше місце займають хлористі, тобто сильвінітові, сильвініто-карналітові і карналітові руди, продуктом переробки яких є хлористий калій.

Сировиною для виробництва безхлорних калійних добрив є лангбейнітові, каїнітові і каїніто-лангбейнітові руди, які мають порівняно мале поширення, відрізняються складним мінералогічним складом і часто несприятливими умовами залягання. В результаті переробка таких руд, а часто і видобуток, відрізняється складністю і обходиться дорожче, ніж видобуток і переробка хлористих калійних руд.

Всі методи переробки калійних руд, які широко застосовуються в даний час є різновидом методів збагачення, які основані на різних фізичних і хімічних властивостях мінералів, що входять до складу руди.

Серед способів збагачення калійних руд головне місце займають механічний (флотація) і хімічний (метод галургії).

В основі галургійного способу лежить різна розчинність солей у воді в залежності від температури середовища і наступна роздільна кристалізація солей із розчину при охолодженні. Так, з руди, наприклад з силвініту ($\text{NaCl} + \text{KCl}$), вилуговують гарячим розчином (оборотним розчином) Калій хлорид; Натрій хлорид (галіт) при цьому не вилуговується і у вигляді відходу виробництва видаляється у відвал. Одержаний гарячий розчин з високим вмістом KCl після очистки в спеціальних апаратах від різних домішок (сольового і глинистого шламу) подається на охолодження, в результаті чого з освітленого розчину випадають кристали KCl . Після відділення кристалів KCl , так званий маточний розчин повертається в процес. У тих випадках, коли галітові відходи використовують, наприклад для виробництва соди, їх після промивки розчиняють у воді, а потім одержані розчини Натрій хлориду перекачують на содовий завод.

Другим широко поширеним способом збагачення калійних руд є спосіб флотації, в основі якого лежить різна здатність мінералів, які входять в склад руди, змочуватися рідинами.

Рідина і поміщені в неї подрібнені частинки руди утворюють суміш – пульпу. При пропусканні через останню повітря, частинки, що не змочуються рідиною, прилипають до пухирців повітря і виносяться на поверхню; разом з утвореною піною їх видаляють для наступної переробки. Частинки руди, які змочуються рідиною, залишаються у пульпі, тобто тонуть. Так відбувається розділення корисних мінералів від мінералів домішок (пустої породи).

Технологічна схема комплексної переробки каїніто-лангбейнітової руди дозволяє одержати поряд з калійними добривами харчову сіль, бішофіт, а

також розчини $MgCl_2$ придатні для виробництва бішофіту і металічного магнію. Вона складається з таких основних стадій виробництва:

1. Переробка руди з одержанням основних продуктів: Калій сульфату або калімагнезії (сульфатний цикл виробництва).
2. Флотація і переробка лангбейніто-полігалітового залишку.
3. Регенерація калійних солей з надлишкових шенітових розчинів.

Технологічні процеси переробки полімінеральних руд на калійні добрива побудовані на даних розчинності солей в п'ятикомпонентній системі Na^+ , K^+ , Mg^{2+}/Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O . Аналіз політерми розчинності солей в цій системі показує, що практично неможливо з допустимим технологічним виходом відділити корисні калійно-магнієві мінерали від галіту одно-стадійним розчиненням руди у воді або оборотних розчинах. Навіть у найпростішому випадку, коли у полімінеральній руді містяться тільки легкорозчинні калійні мінерали (каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, сильвін KCl , карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), утворені при розчиненні руди розчини завжди насичені Натрій хлоридом і виділення з них чистих калійних солей утруднене.

Технологічна суть переробки полімінеральної руди полягає у взаємодії Калій хлориду і Магній сульфату, які знаходяться в ній у вигляді будь-яких мінералів, які розчиняються у процесі переробки. В залежності від того, в яких співвідношеннях знаходяться Калій хлорид і Магній сульфат, полімінеральна руда може бути перероблена, або тільки на K_2SO_4 , або на K_2SO_4 і калімагнезію в певному співвідношенні, або тільки на калімагнезію. Таким чином, асортимент калійних добрив, які одержують з полімінеральної руди, визначається так званим сильвінітовим коефіцієнтом β , який дорівнює масовому відношенню вмісту сильвіну в породі до каїніту.

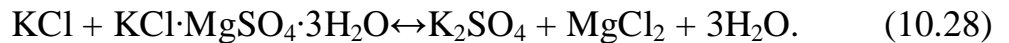
Так, при переробці руди, розчинна частина якої складалася б тільки з каїніту ($\beta = 0$), в якості готової продукції можна було би одержати тільки калімагнезію (шеніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$):



Якщо в розчинній частині руди, крім каїніту, є ще й сильвін, який знаходиться в еквімолярному співвідношенні з каїнітом, то масове відношення Калій хлориду до каїніту становитиме:

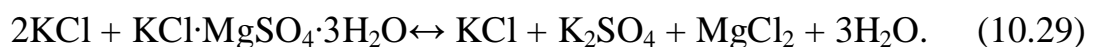
$$\beta = \frac{KCl}{KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O} = \frac{74,56}{248,92} = 0,3. \quad (10.27)$$

У цьому випадку готовий продукт можна одержати повністю у вигляді K_2SO_4 :



При вмісті у руді 0,5 моля KCl на 1 моль каїніту $\beta = 0,15$ і продукт в перерахунку на K_2O буде складатися на $2/3$ з K_2SO_4 і на $1/3$ з шеніту.

Якщо в сильвініто-каїнітовій руді вміст сильвіну більший ніж еквімолярне по відношенню до каїніту (наприклад на кожний моль каїніту припадає 1,5 моля KCl), то $\beta > 0,3$ (наприклад 0,409) і вміст $MgSO_4$ недостатній для конверсії всього KCl руди у сульфат. При цьому неминуче виділення надлишкової частини KCl у окремий продукт:

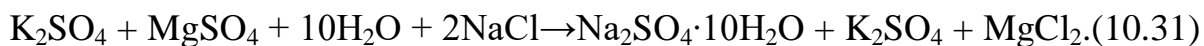


При наявності у полімінеральній руді значної кількості лангбейніту ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), а також епсоміту ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), шеніту і кізериту ($MgSO_4 \cdot xH_2O$), можливий асортимент калійної продукції доцільно визначати за коефіцієнтом α ; цей коефіцієнт представляє собою масове відношення KCl , який міститься у сильвіні, каїніті і карналіті, до магній сульфату, який знаходиться у всіх калійно-магнієвих мінералах. Одержання в якості основного калійного продукту K_2SO_4 забезпечується при $\alpha = 1,24$. Якщо $\alpha > 1,24$, вміст в руді $MgSO_4$ недостатній для повного перетворення KCl у K_2SO_4 , і частина хлориду повинна бути виведена з процесу. Якщо $\alpha < 1,24$, то кінцевим продуктом може бути суміш K_2SO_4 з шенітом, або тільки шеніт



Однак і в цьому випадку K_2SO_4 можна одержати шляхом видалення з процесу надлишкового SO_4^{2-} -йону, наприклад, у вигляді мірабіліту, який

кристалізується при охолодженні до 0⁰С шенітового розчину репульпованого з галітом.



Одержання основних продуктів

Після подрібнення руду з розмірами частинок – 5 мм розчиняють послідовно у трьох горизонтальних апаратах з рамними мішалками за протитечійно-прямотечійною схемою: руда поступає у І апарат, де розчин розчиняється з температурою 105-110⁰С у ІІІ. В кожному апараті руда і розчин рухаються в одному напрямку. Тверду фазу передають з апарата в апарат з допомогою нахиленого ківшового елеватора. Технологічний режим розчинення руди:

Температура, ⁰ С	в І апараті	65-70
	в ІІ апараті	70-75
	в ІІІ апараті	75-80
Час розчинення, хв.		35-40.

При розчиненні руди, в розчин переходять легкорозчинні калійні мінерали: сильвін, шеніт, карналіт. Важкорозчинні мінерали – полігаліт ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), лангбейніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$) і галіт (NaCl) – виводять із ІІІ апарату ківшовим елеватором і подають на планфільтр.

Гарячий насичений розчин з І апарату після виділення з нього у відстійниках сольового і глинистого шламів направляють на 9-ступеневу вакуум-кристалізаційну установку (ВКУ), де охолоджують від 65 до 32⁰С. При цьому починається кристалізація шеніту. Подальше охолодження суспензії до 20⁰С відбувається в каскаді з шести поверхневих кристалізаторів, які охолоджуються водою і NH_3 (останній апарат). Шенітову суспензію згущують у відстійниках і фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах; далі шеніт поступає або на сушку, де утворюється готовий продукт (калімагнезія), або на двостадійний розклад його до Калій сульфату.

Шенітовий маточний розчин підігривають у поверхневих конденсаторах ВКУ до 45-50⁰С і розділяють на два потоки. Один через підігрівачі поступає на розчинення руди, другий – в цикл регенерації калійних солей.

Переробка шеніту на K_2SO_4 здійснюється у дві стадії. В реактор на I стадії подають шеніт, розбавлений сульфатний розчин з другої стадії і воду. Одержаний тут концентрований сульфатний розчин відділяють від шеніто-сульфатної суспензії в згущувачі-солевідділювачі і відстійнику та подають на ВКУ разом з насиченим розчином з відділу розчинення руди для кристалізації шеніту. Згущена шеніто-сульфатна суспензія піддається дорозкладу свіжою водою на II стадії. При цьому одержують розбавлений сульфатний розчин, який повертається на I стадію і K_2SO_4 , який відділяють від розчину у згущувачах – сольовідділювачах, фільтрують на барабанних фільтрах і сушать в апаратах киплячого шару. Зневоднення і сушка шеніту також здійснюється в апаратах киплячого шару. Час розкладу шеніту на I стадії складає 30-60 хв, на другій – 10-15 хв. Температуру розкладу шеніту на обох стадіях підтримують 48-49⁰С.

Флотація і переробка лангбейніто-полігалітового залишку

Лангбейніто-полігалітовим залишком називають нерозчинену в апаратах для розчинення частину руди такого складу (%):

Галіт	53,8	Каїніт	3,9
Лангбейніт	17,0	Глина	7,3
Полігаліт	9,2	Ангідрит	1,8
Кізерит	7,4		

Лангбейніто-полігалітовий залишок подрібнюють в стержневих млинах до розмірів 0,5 мм, обробляють реагентами (2%-ний розчин кремнієвої кислоти і поліакриламід – депресори для глинистих шламів, луг для створення необхідного рН середовища і жирні кислоти $C_7 - C_9$ – колектор для калійно-магнієвих мінералів) і направляють у флотомашини, де калійні мінерали піднімаються з піною, а галіт з основною масою глинистої речовини залишається в камерах флотомашин. Галітові відходи згущують у відстійниках, зневоднюють на барабанних вакуум-фільтрах, репульпують розсолем з хвостосховища і скидають на хвостосховище.

Флотаційний концентрат згущують у відстійниках, фільтрують на барабанних фільтрах і розчиняють в коритоподібнім трисекційнім апараті з рамною мішалкою сумішшю води і епсомітового розчину при температурі 75-90⁰С.

Нерозчинний полігалітовий залишок після III стадії розчинення згущують у солевідділювачах, фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах і сушать в апаратах киплячого шару. В результаті одержують калійно-магнієве добриво місцевого значення з вмістом 10-13% K₂O.

Для відділення глинистих шламів насичений лангбейнітовий розчин з I апарату для розчинення лангбейніту поступає в освітлювач, а потім в головний (сульфатний) цикл виробництва на стадію вакуум-кристалізації шеніту або на автономні ВКУ і установку поверхневих кристалізаторів, аналогічних установкам головного циклу виробництва. Розчин охолоджується до температури 20⁰С і шеніт кристалізується.

Регенерація калійних солей з надлишкових шенітових розчинів

При переробці каїніто-лангбейнітової руди на калімагнезійу або K₂SO₄ відбувається конверсія KCl і MgSO₄, які містяться у сировині, з утворенням MgCl₂, який цілком залишається в маточному шенітовому розчині. Для того, щоб попередити сповільнення процесу розчинення руди в оборотних розчинах внаслідок накопичення в них MgCl₂, частину шенітового розчину необхідно виводити з головного циклу. З метою регенерації солей калію, які входять в склад шенітового розчину, а також для одержання хлор-магнієвої продукції всі надлишкові розчини піддають чотирістадійному випаровуванню з послідовним виділенням харчової солі, каїніту, карналіту і бішофіту.

Надлишкову частину шенітового розчину підігрівають в апаратах погрузного горіння (ПГ) до 85-90⁰С і подають у двокорпусні вакуум-випарні установки з виносною горючою камерою і примусовою циркуляцією розчину. Температура в I корпусі 110-112⁰С, у II – 75-80⁰С. При цьому кристалізується Натрій хлорид. Суспензію згущують у відстійниках і

розфільтровують на центрифугах. Сушку NaCl проводять в апаратах киплячого шару.

Освітлений розчин із згущувача NaCl поступає в апарати ПГ для підігрівання і далі на двокорпусні вакуум-випарні установки (ВВУ) другої стадії випарки. Склад сольової маси розчину при температурах випарювання 80-100⁰С знаходиться в полі кристалізації лангбейніту, який і виділяється у тверду фазу. Лангбейнітову суспензію (розчин містить до 35% MgCl₂) подають в каскад поверхневих кристалізаторів, де її охолоджують водою до 25⁰С. При цьому відбувається перекристалізація лангбейніту в стабільну тверду фазу – каїніт. Згущений каїніт фільтрують на дискових фільтрах, репульпують маточним шенітовим розчином і перекачують в головний цикл в перший поверхневий кристалізатор шеніту, де відбувається конверсія каїніту в шеніт.

Освітлений каїнітовий розчин підігривають в апаратах ПГ до 95-100⁰С і подають на знесульфачення 25%-ним розчином CaCl₂. Час знесульфачення – 10 хв. Утворену суспензію напівводного CaSO₄ згущують у відстійниках і фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах. Кек з фільтра репульпують водою з метою гідратації CaSO₄ до двоводного, потім знову фільтрують, перемішують з розсолем хвостосховища і скидають на хвостосховище.

Злив з гіпсового згущувача –знесульфачений розчин – випарюють на III стадії випарки в апаратах ПГ при 120-125⁰С до вмісту в розчині 31-32% MgCl₂. Упарений розчин самопливом поступає на охолодження до 35⁰С в поверхневі кристалізатори, які охолоджуються водою, де кристалізується суміш солей, яка складається в основному з галіту і карналіту. Суміш згущують, центрифугують і направляють в поверхневі кристалізатори штучного каїніту (після II стадії випарки) де відбувається конверсія карналіту в каїніт:



Карналітовий розчин, освітлений в згущувачі, через буферну ємність направляють на IV стадію випарки в апарат ПГ при температурі 140-145⁰С до

вмісту 45-46% $MgCl_2$. Упарений розчин – стоп бішофіту – охолоджують на кюльвальцях і готовий продукт (пластівцевий бішофіт) відвантажують на склад.

Калійні полімінеральні руди можна переробляти і флотаційним методом.

Флотаційна технологічна схема складається з таких основних стадій:

1. Подрібнення і дрібне подрібнення руди до 0,5 мм.
2. Флотація руди, фільтрація і сушка концентрату.
3. Обробка галітових відходів.
4. Протитечійна промивка шламів.