

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Дніпродзержинський державний технічний університет
(ДДТУ)

**М. Д. Волошин, Я. М. Черненко,
А. В. Іванченко, М. А. Олійник**

Технологія неорганічних речовин

Частина 3

«МІНЕРАЛЬНІ ДОБРИВА»

Навчальний посібник

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються
за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія»*

Дніпродзержинськ
«ДДТУ»
2016

УДК 661.152(075.8)

ББК 35.32

Т38

Рецензенти:

Півоваров О. А. – д-р технічних наук, професор ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Савенков А. С. – д-р технічних наук, професор Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

Столяренко Г. С. – д-р технічних наук, професор Черкаського державного технологічного університету

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист № 1/11-14622 від 06.10.2015 р.)*

Волошин М. Д.

Т38 Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник / М. Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко, М. А. Олійник. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. — 354 с.

ISBN 978-966-175-130-8

В навчальному посібнику розглянуті сучасні технології одержання карбаміду, кальцієвої селітри, амоній сульфату, суперфосфату, органічних, рідких, складних та змішаних добрив. Посібник може бути використаний студентами спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» при вивченні курсу «Технологія неорганічних речовин», у курсовому та дипломному проектуванні.

ISBN 978-966-175-130-8

УДК 661.152(075.8)

ББК 35.32

© М. Д. Волошин, Я. М. Черненко
А. В. Іванченко, М. А. Олійник, 2016
© ДДТУ, 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА АГРОТЕХНІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ДОБРИВ	10
1.1. Класифікація добрив.....	10
1.2. Хімічні засоби захисту рослин і інші препарати.....	30
1.3. Агротехнічне значення добрив.....	34
2. ТЕХНОЛОГІЯ КАРБАМІДУ	40
2.1. Призначення карбаміду.....	40
2.2. Характеристика сировини та готової продукції.....	40
2.3. Фізико-хімічні основи процесу виробництва карбаміду...	47
2.4. Способи виробництва карбаміду.....	60
2.5. Опис технологічної схеми з рідинним рециклом.....	62
2.6. Опис технологічної схеми вузла одержання гранульованого карбаміду.....	65
2.7. Суміщені виробництва карбаміду і аміаку.....	67
2.8. Об'єднаний процес «Міцуї Тоацу».....	71
2.9. Об'єднаний процес «Снам Проджетті».....	75
2.10. Економічні переваги інтегрального процесу «Снам Проджетті».....	79
2.11. Основні апарати у виробництві карбаміду.....	81
2.12. Керування технологічним процесом і контроль виробництва.....	94
3. ТЕХНОЛОГІЯ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ	97
3.1. Призначення кальцієвої селітри	97
3.2. Сировина для виробництва кальцієвої селітри	97
3.3. Фізико-хімічні властивості кальцій нітрату та якість кальцієвої селітри	101
3.4. Способи виробництва кальцієвої селітри.....	105
3.4.1. Виробництво кальцієвої селітри з нітратної кислоти та вапняку	105

3.4.2. Виробництво кальцієвої селітри способом лужної абсорбції нітрозних газів	107
3.5. Технологічна схема виробництва модифікованої кальцієвої селітри	116
4. ВИРОБНИЦТВО АМОНІЙНОЇ СЕЛІТРИ	120
4.1. Застосування і якість амонійної селітри	120
4.2. Сировина для виробництва амонійної селітри.....	122
4.3. Вплив технологічних факторів на процес одержання селітри	124
4.4. Теоретичні основи процесу отримання амонійної селітри	129
4.5. Кінетика процесу отримання амонійної селітри.....	132
4.6. Сутність процесу та типи установок виробництва амонійної селітри	134
4.7. Опис технологічної схеми і основних апаратів виробництва амонійної селітри.....	138
4.8. Селітра вапняково-амонійна.....	140
4.9. Одержання амонійної селітри з висококонцентрованого плаву	142
4.10. Одержання амонійної селітри з добавками неорганічних речовин	144
4.11. Приготування деяких неорганічних добавок.....	149
4.12. Покриття амонійної селітри гідрофобними добавками....	150
4.13. Обробка амонійної селітри інертними водонерозчинними добавками	152
4.14. Стабілізація амонійної селітри.....	154
4.15. Водостійка амонійна селітра.....	159
4.16. Отримання амонійної селітри з мікроелементами.....	163
4.17. Апаратура у виробництві амонійної селітри.....	165
4.18. Техніка безпеки, охорона праці і протипожежні заходи.....	170

5. ТЕХНОЛОГІЯ КАЛІЄВОЇ СЕЛІТРИ ТА ІНШИХ КАЛІЙНИХ ДОБРИВ	179
5.1. Фізико-хімічні властивості калієвої селітри.....	179
5.2. Конверсійні методи виробництва калієвої селітри.....	180
5.3. Сировина для калієвої селітри.....	182
5.4. Технологічна схема виробництва калієвої селітри конверсійним методом.....	184
5.5. Прямі способи виробництва калієвої селітри.....	187
5.6. Опис основного устаткування.....	192
6. ВИРОБНИЦТВО АМОНІЙ СУЛЬФАТУ	195
6.1. Призначення амоній сульфату.....	195
6.2. Фізико-хімічні основи процесу виробництва амоній сульфату з коксового газу.....	200
6.3. Технологічна схема одержання амоній сульфату з коксового газу	202
6.4. Одержання амоній сульфату з гіпсу.....	206
6.5. Основне обладнання у виробництві амоній сульфату.....	209
6.6. Технологія безсатураторного одержання амоній сульфату з коксового газу	216
7. ФОСФАТНІ ДОБРИВА	221
7.1. Призначення та форми фосфатних добрив.....	221
7.2. Сировина для фосфатних добрив.....	225
7.3. Опис технологічної схеми одержання суперфосфату.....	231
7.4. Технологія подвійного суперфосфату.....	234
7.5. Технологія амофосу.....	236
8. ТЕХНОЛОГІЯ АЗОТНО-ФОСФАТНИХ ДОБРИВ ІЗ ФОСФАТ-ГЛАУКОНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ	253
8.1. Хімія процесу.....	254
8.2. Аналіз технологічних факторів.....	256
8.3. Технологічна схема процесу розкладання фосфат-глауконітової сировини нітратною кислотою	261

9. КОНДИЦІОНУВАННЯ, ЗБАГАЧЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОКОНЦЕНТРО- ВАНИХ ЗА P_2O_5 ПРИРОДНИХ ФОСФАТІВ.....	264
9.1. Загальні положення.....	264
9.2. Збагачення бідних фосфоритів.....	265
9.3. Механічні та термічні методи збагачення фосфоритів....	266
9.4. Хімічні методи збагачення природних фосфоритів.....	277
10. ТЕХНОЛОГІЯ СУПЕРФОСУ ТА ГРАНФОСУ.....	280
11. МІКРОДОБРИВА.....	285
11.1. Поняття про мікроелементи.....	285
11.2. Борні добрива.....	286
11.3. Мідні, марганцеві, цинкові, молібденові та кобальтові добрива.....	288
12. ОДЕРЖАННЯ ДОБРИВ З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ТЕПЛИЦЬ.....	291
12.1. Виробництво добрив з мікроелементами для захищеного ґрунту.....	291
12.2. Одержання складних безхлорних добрив з мікроелементами.....	295
13. МАГНІЄВМІСНИЙ СУПЕРФОСФАТ.....	303
14. ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНІ ТА ОРГАНІЧНІ ДОБРИВА.....	307
14.1. Нові технології одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод та органічної сировини....	307
14.2. Гній та зелена маса.....	315
14.3. Гумінові добрива.....	316
14.4. Технологія добрива на основі сапропелю.....	321
14.5. Технологія добрив на основі торфу.....	325
14.6. Інші види органо-мінеральних та органічних добрив...	327
15. РІДКІ АЗОТНІ ДОБРИВА.....	330
15.1. Рідкий аміак.....	330
15.2. Аміачна вода.....	331
15.3. Аміакати.....	333

16. ЗМІШАНІ ДОБРИВА.....	337
17. ШЛЯХИ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ.....	344
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	349
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК.....	351

ВСТУП

Для оброблення сільськогосподарських культур використовують усього близько 10% поверхні Землі, і при цьому можливості збільшення посівних площ у світі майже вичерпані. Тим часом населення планети безупинно зростає, і для забезпечення його їжею необхідно значне підвищення врожайності посівних культур. Одним з найважливіших шляхів для досягнення цього є застосування мінеральних добрив.

Добрива — це речовини, призначені для живлення рослин і підвищення родючості ґрунту. В даному курсі саме про технологію виробництва мінеральних добрив йде мова. Автори прагнули описати основні технологічні процеси одержання азотних, фосфатних і калійних добрив з добавками мікроелементів та показати, яким чином виробляються комплексні добрива на їх основі. Значне місце в даному посібнику приділено уваги неорганічним добривам, в які додають органічний субстрат.

Роль технології неорганічних речовин в підвищенні врожайності сільськогосподарських культур постійно зростає. Разом з тим ускладнюються умови для їхнього виробництва. Зростають ціни на енергоносії, особливо на природний газ. Відбулась заміна дешевого та високоякісного апатиту, що поставлявся з Росії, на африканські фосфорити. Але для переробки фосфоритової сировини необхідна особлива технологія одержання добрив. За запасами кухонної солі, калійних і магнієвих солей, сірки, карбонатів Україна посідає одну з перших позицій в світі. Крім калійних солей, апатитових і фосфоритових руд, є поклади торфу, сапропелю, сапоніту. В Приазов'ї розвідане апатит-рідкіснометалічне Новополтавське родовище, на північному заході — Стремигородське, Федорівське та Торчинське апатит-ільменітові родовища, відкриті фосфоритові родовища у Рівенській, Донецькій та Хмельницькій областях.

Українські родовища представлені в основному фосфоритами, які містять рідкоземельні або інші цінні речовини. Тому в Україні розробляються нові технології одержання добрив з вітчизняних родовищ, в тому числі комплексні. Слід відмітити вітчизняні технології одержання гранфосу та суперфосу, суперфосфату з добавками мікроелементів.

Посібник розбито на розділи, в кожному з яких описано технологію окремого виду добрива. Автори притримувались такої структури кожного розділу. Спочатку в розділі надано призначення даного виду добрива, вимоги до якості сировини, реагентів та готових і побічних продуктів, значимість для сільського господарства, далі викладаються хімія і механізм процесу, потім надається аналіз впливу сировини і головних технологічних факторів на вихід і якість готових продуктів. Потім описуються основні технологічні схеми процеси з додаванням технологічного режиму. В посібнику надано описання основної апаратури з ескізами. В певній мірі розглянуті питання охорони праці, автоматизації деяких технологічних процесів, економіки. Коротко освітлюються питання захисту апаратури від корозії, управління технологічними процесами, автоматизації, контролю виробництва. Асортимент мінеральних добрив неухильно зростає і тому окремий розділ присвячено класифікації та агротехнічному значенню добрив.

Приділена увага використанню відходів і побічних продуктів виробництва. Для найважливіших виробництв дано уявлення про напрямки подальшого удосконалення технології, спрямованого на зменшення кількості відходів та забруднення навколишнього середовища, економії енергії, підвищення якості готових продуктів.

1. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА АГРОТЕХНІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ДОБРИВ

1.1. Класифікація добрив

Оптимальний ріст рослин залежить від кліматичних факторів (світловий, тепловий, водний, атмосферний режими), забезпеченості поживними речовинами, а також від структури та кислотності ґрунтів, вмісту в них гумусу та інших властивостей. Всі ґрунти мають запас поживних речовин, але більша їх частина знаходиться в малодоступній формі. Тому для оптимізації живлення рослин в ґрунт вносять добрива.

Добрива класифікують за походженням, призначенням, складом, властивостям і способам отримання.

За походженням добрива розділяють на мінеральні, органічні, органо-мінеральні, бактеріальні й біомінеральні.

Мінеральні добрива — неорганічні речовини, які отримані на хімічних підприємствах; однак до них відносять і деякі органічні речовини, наприклад карбамід.

Органічні добрива містять живильні елементи, головним чином у вигляді органічних сполук, і є продуктами природного походження (гній, фекалії, торф, солома).

Органо-мінеральні добрива — суміші органічних і мінеральних добрив. Найбільш ефективною є хелатна форма, тобто органічна форма, у якій мікроелемент (переважно метал) знаходиться у зв'язку з хелатуючим агентом (переважно органічною кислотою).

Бактеріальні добрива — препарати, що містять культуру мікроорганізмів, що сприяють поліпшенню харчування рослин, сприяють нагромадженню в ґрунті засвоюваних форм живильних елементів. Вони поліпшують харчування рослин, хоча й не містять живильних речовин. До них відносяться азотбактерин, нітрагін, фосфобактерин, препарат АБМ. При правильному

їхньому застосуванні можна значно підвищити врожайність сільськогосподарських культур.

Біомінеральні добрива — суміш бактеріальних та мінеральних компонентів.

По строках внесення добрива розділяють на основні (передпосівні), внесені до посіву, припосівні, внесені під час посіву (наприклад, у рядки), і підживлювальні, що вносяться в період розвитку рослин.

За агрегатним станом добрива розділяють на тверді, рідкі (наприклад, аміак, водяні розчини й суспензії) і газоподібні (наприклад, діоксид вуглецю). Тверді добрива бувають (ДЕРЖСТАНДАРТ 24290-80) порошкоподібні (з розмірами кристалів більше 0,5 мм) і гранульовані (з розмірами гранул від 1 до 6 мм).

В складі рослин знайдено більш ніж 70 хімічних елементів. Для нормального росту рослин необхідні лише 15: С, О, Н, N, P, K, Ca, Mg, S, B, Fe, Mn, Cu, Mo, Zn. Кожний з цих елементів виконує в рослинах свою специфічну роль і не може бути замінений.

Поживні елементи, що містяться в ґрунті та рослинах у кількості від декількох відсотків до їх сотих часток (на суху речовину), називають макроелементами. До них відносяться: N, P, K, Ca, Mg, S, Na. Добрива, призначені для харчування рослин елементами, що вимагаються в досить малих кількостях, і стимулюють ріст рослин, називають мікродобривами, а живильні елементи, що втримуються в них мікроелементами.

Добрива можуть складатися також одночасно з макро- та мікроелементів (наприклад суміш Мо-солі з фосфатно-калійним добривом). Мікродобрива — добрива локального застосування, їх ефективність проявляється на ґрунтах з чітко вираженою нестачею того, чи іншого мікроелемента і на культурах, які більше потребують окремих мікроелементів.

Встановлено, що вміст мікроелементів у ґрунті недостатній, якщо кількість їх рухомих форм не перевищує таких величин: бору — 0,5; мангану — 400; цинку — 0,3; молібдену — 0,2; купруму — 5—10; кобальту — 1,5—2,5 мг на 1 кг сухого ґрунту.

Надлишкове використання мікродобрив може призвести до накопичення мікроелементів у ґрунтах і сільськогосподарській продукції, визивати негативні екологічні наслідки. Мікродобрива забезпечують приріст врожаїв в середньому на 10—12 % і поліпшують якість продукції. Найпоширеніші мікродобрива наведені в табл. 1.1.

Мікроелементам треба приділяти особливу увагу при організації живлення рослин. Незважаючи на невелику кількість споживання рослинами мікроелементів (Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Co, Ni та ін.), вони відіграють не менш суттєву роль у формуванні врожаю, ніж макроелементи (N, P, K, S, Mg, Ca).

Таблиця 1.1. Найпоширеніші мікродобрива

Елементи	Назва добрива	Вміст діючої речовини, %
Бор	Борна кислота	17
	Натрій борат (бура)	11
Молібден	Молібденова кислота	53
	Амоній молібдат	52
	Амоній-натрій молібдат	36
Мідь	Мідний купорос	24
Марганець	Манган сульфат	21—24
	Марганцевокислий калій	35
Кобальт	Кобальт сульфат	18—20
Ферум	Ферум сульфат (залізний купорос)	21—24

Нестача будь-якого елемента може бути лімітуючим фактором. Відомо, що коефіцієнт використання поживних речовин з ґрунту є невисоким. Так, для азотних та калійних

добрив він складає від 30 до 60 %, для фосфорних на різних ґрунтах від 15 до 40 %. А що стосується мікроелементів, то цей коефіцієнт складає менше, ніж 1 % від рухомих форм мікроелементів у ґрунті. Ці факти дозволяють зробити певні висновки щодо ефективної організації підживлення рослин.

По–перше, аналіз ґрунту на вміст мікроелементів, незважаючи на його важливість, не можна вважати таким, що однозначно відображає потреби рослин у мікроелементах, тому що їхні витяжки (водна, сольова та ін..) не є еквівалентними доступним формам цих елементів. Тобто на даному етапі розвитку науки ще немає достовірної методики визначення кількості доступних форм мікроелементів (саме «доступних», а не «рухомих»).

По-друге, навіть при достатній кількості мікроелементів у ґрунті рослини далеко не завжди можуть засвоїти їх. Так, наприклад, на ґрунтах з кислим показником рН стає майже недоступний для рослин молібден, тоді як марганець та цинк погано засвоюються на лужних ґрунтах; у період посухи або, навпаки, при збільшеній вологості погано засвоюється бор. Фактично будь-які погодні та ґрунтово-кліматичні умови сильно впливають на доступність мікроелементів для рослин. А нанесені на листову поверхню мікроелементи легко проникають у рослини, добре засвоюються, дають швидкий ефект. При листовому живленні макро- та мікроелементи безпосередньо включаються в синтез органічних речовин у листках або переносяться в інші органи рослин і використовуються у метаболізмі. Позакореневе живлення, при якому поживні елементи в рухомих формах доставляються у рослини, зазвичай набагато ефективніше, ніж внесення добрив у ґрунт. Своєчасне позакореневе підживлення дозволяє забезпечити рослини макро- та мікроелементами в критичні фази розвитку, коли рослина їх найбільше потребує, зменшити прояви стресу за дії несприятливих чинників довкілля, запобігти розвитку хвороб

через нестачу тих або інших елементів, створити оптимальні умови для росту і розвитку рослин.

За агрохімічним значенням добрива розділяють на прямі, що є джерелом живильних елементів для рослин і сприяють поліпшенню режиму харчування (азотні, фосфатні, калійні й т.д.), та непрямі, які служать для мобілізації речовин, що перебувають у ґрунті, шляхом поліпшення її фізичних, хімічних і біологічних властивостей, наприклад, для нейтралізації кислотності ґрунту вапнуванням або для меліорації гіпсуванням, тобто змінюють властивості ґрунту, тим самим, поліпшуючи режим живлення. Це такі добрива, як вапно й гіпс, бактеріальні добрива. Прямі мінеральні добрива можуть містити один або кілька різних живильних елементів.

Три головних живильних елементи — нітроген, фосфор і калій вносять під посіви в найбільших кількостях. За їхнім вмістом добрива розділяють на однокомпонентні або прості, до складу яких входить тільки один з головних живильних елементів, і комплексні, утримуючі два або три головних живильних елементи.

Наприклад, NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — однокомпонентні азотні добрива (хоча й Na і Mg також використовуються рослинами), а KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — комплексні.

По числу головних живильних елементів комплексні добрива називають подвійними (типу NP або PK, або NK) або потрійними (NPK); останні називають також повними.

Добрива, що містять більше 33 % діючих речовин, називають концентрованими, а більше 60 % — висококонцентрованими.

Комплексні добрива (табл. 1.2) розділяють на змішані й складні.

Таблиця 1.2. Найважливіші комплексні добрива

Назва добрив	Головні компоненти	Вміст основних діючих речовин
Суперфосфат амонізований	$\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	1,5—3 % N
Амофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	19—20 % P_2O_5
Амофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	21—25 % N, 20—25 % P_2O_5
Диамофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11—14 % N,
Нітроамофос	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	46—55 % P_2O_5
Нітроамофоска, азофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	13,5 % N, 46,5 % K_2O
Калій нітрат	KNO_3	18 % N, 46 % P_2O_5
Карбоамофоска	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	8—12 % N, 10—24 % K_2O
Нітрофоски	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{або } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ або } \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ або } \text{CaCO}_3)$	15—24% K_2O
		17—18,5 % N, P_2O_5 і K_2O
		По 18—20 % N, P_2O_5 і K_2O
Магній амоній-фосфат	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$	11—20 % N, 8—16 % P_2O_5
Амоній метафосфат		10—21 % K_2O
Амоній поліфосфат	$(\text{NH}_4)_5\text{O}_{10} + (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	35 % P_2O_5 , 18 % MgO , 17 % N, 80 % P_2O_5 12—25% N, 53—61 % P_2O_5

Змішаними називають механічні композиції добрив, що складаються з різнорідних часток, одержувані простим змішуванням порошкоподібних або гранульованих однокомпонентних або складних добрив. Для змішаних добрив треба

правильно підбирати компоненти, порушення може призвести до зниження ефективності добрив у результаті їх зволоження, злежування, втрат поживних речовин, переходу у важкодоступні для рослин форми. Не рекомендується змішувати амонійні добрива з лужними, можливі втрати азоту у вигляді аміаку, особливо при тривалому зберіганні сумішей. Деякі добрива не можна змішувати або слід змішувати лише в суворо обмежених співвідношеннях, тому що наявні в них сполуки можуть вступати в хімічну взаємодію, внаслідок чого втрачається азот у вигляді газоподібних оксидів азоту й аміаку, здійснюється перехід засвоюваного рослинами фосфору в важкодоступний стан, підвищується гігроскопічність і злежуваність змішаних добрив. Не слід також змішувати простий порошкоподібний суперфосфат з аміачною чи натрієвою селітрою і сечовиною в зв'язку з тим, що така суміш швидко зволожується, втрачає сипучість і при активному перемішуванні перетворюється в сиру масу, яка не розсіюється.

Можна змішувати ці добрива тільки тоді, коли до суперфосфату додати вапняк, крейду або доломітове борошно (15—20 %) від маси суперфосфату, цементний пил, фосфатшлак або кісткове борошно (20 %). Щоб запобігти втратам азоту, тукосуміші, які містять аміачні форми азотних добрив з добавками нейтралізаторів, після розсіювання треба відразу загортати в ґрунт.

Якщо ж добриво, що містить кілька живильних елементів, отримано в результаті хімічної реакції в заводській апаратурі, його називають складним. Складні добрива складаються з однорідних часток, що мають однаковий або близький хімічний склад; вони можуть містити живильні елементи в декількох формах. Складні добрива можуть бути й рідкими. Іноді називають складно-змішаними добрива, одержувані в результаті змішання твердих продуктів з добавкою газоподібних і рідких (плавів, розчинів) і наступного твердіння сумішей, що

супроводжується перекристалізацією й іншими процесами. Кількості діючих речовин в комплексних добривах можуть бути різними. Для складних і змішаних добрив характерна висока концентрація основних живильних елементів і відсутність або мала кількість баластних речовин, що забезпечує значну економію праці і засобів на їх транспортування, зберігання і застосування.

Останнім часом асортимент комплексних мінеральних добрив розширився за рахунок наступних видів: карбоамофос, метафосфат калій метафосфат, калій монофосфат, карбамід поліфосфат, карбоамофоска, магній-амоній фосфат, плавлений магній фосфат.

Добрива, у яких співвідношення живильних елементів відповідає агротехнічним вимогам (для певної культури, ґрунту й інші), називають урівноваженими. Якщо вміст одного з живильних елементів у добриві нижче необхідної норми, інші живильні елементи не дадуть високого врожаю. Від надлишку ж живильних елементів якість сільськогосподарських продуктів погіршується. Добрива, усі компоненти яких служать для харчування рослин, називають безбаластними. До них відносяться, наприклад, KNO_3 , NH_4NO_3 . Багатофункціональними називають мінеральні добрива, що містять крім головних живильних елементів, що роблять специфічний вплив на рослини й ґрунт, а саме: затримуючої або повільної дії добрив, що стимулюють розвиток рослин, поліпшують структуру ґрунту й затримують вологу.

Ґрунт складається із продуктів вивітрювання первинних гірських порід і продуктів розкладання рослинних і тваринних організмів. У результаті йонного обміну відбувається міграція елементів у ґрунті, зміна його структури, підвищується його родючість. Витяг живильних елементів коріннями рослин із ґрунтового розчину також відбувається в результаті йонного обміну. При цьому коріння віддають іони водню й гідро-

карбонату, які з'являються в результаті дисоціації карбонатної кислоти, що утворюється при диханні рослин.

Засвоєння рослинами добрив залежить від їхньої розчинності й від характеру ґрунтів, у першу чергу, від концентрації йонів водню в ґрунтовому розчині.

Ставиться проблема створення добрив з регульованою швидкістю віддачі живильних елементів. Уповільнений перехід будь-яких водорозчинних речовин у ґрунтовий розчин може бути досягнутий при покритті гранул добрива плівками з високомолекулярних сполук або при застосуванні гранульованих добрив, отриманих з порошків з добавками цих же сполук (наприклад, поліакриламід) або речовин, здатних полімеризуватися.

Запропоновано використовувати капсульовані добрива з «двошаровими» гранулами, ядро яких сформовано з компонента, що легко розчиняється, і покрито шаром іншого, повільно діючого добрива, причому цей зовнішній захисний шар може мати різну товщину й різний ступінь пористості (тобто проникності йонів).

Внесення добрив не тільки підвищує кількість засвоюваних рослинами живильних речовин у ґрунті, але й впливає на його фізико-хімічні й біологічні властивості, від яких також залежить його родючість. Одним з важливих факторів є зміна рН ґрунтового розчину. Внесення речовин, що володіють кислими або лужними властивостями, впливає на реакцію ґрунтового розчину. Однак внаслідок неоднакового використання рослинами катіонів і аніонів розчинених солей зміна рН може відбутися й при внесенні в ґрунт нейтральних солей. При систематичному внесенні таких речовин, як $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , ґрунтовий розчин може придбати кислу реакцію: замість катіонів, що витягаються рослиною, розчин збагачується іонами водню, що приводить до нагромадження в ґрунті вільної кислоти. Використання інших добрив, наприклад NaNO_3 приводить до нагромадження йонів

ОНГ. За цією ознакою добрива розділяються на фізіологічно кислі, лужні й нейтральні. Останні не змінюють рН ґрунтового розчину.

Величина рН ґрунтового розчину визначається його сполукою: наявністю в розчині вільних органічних або мінеральних кислот, підстав, кислих або основних солей. Це дуже важлива характеристика ґрунту, і по ній ґрунти ділять на сім груп (табл. 1.3).

Таблиця 1.3. Групування ґрунтів по величині рН

Група ґрунтів	Величина рН	Група ґрунтів	Величина рН
Сильно кислі	3,0—4,5	Слабко лужні	7,0—7,5
Кислі	4,5—5,5	Лужні	7,5—8,5
Слабко кислі	5,5—6,5	Сильно лужні	Більше 8,5
Нейтральні	6,5—7,0		

Кислотність — природна властивість багатьох типів ґрунтів: дерново-підзолистих, дерново-глеєвих, червоноземів, жовтоземів, солодій, осушених торфовищ, ясно-сірих лісових, деяких підтипів бурих лісових ґрунтів і ін. На таких ґрунтах необхідне застосування меліоративного прийому — вапнування. Перш ніж проводити вапнування, треба визначити рН ґрунтового розчину. Якщо рН нижче 4,5—5,0, то вапнування необхідно, тому, що серед культурних рослин тільки люпин переносить таку високу ґрунтову кислотність. Вносять вапно восени або навесні після перекопки. Норма внесення коливається від 2 до 10 кг на 10 м². Вона залежить, насамперед, від гранулометричного складу й величини рН і розрахована на доведення реакції до слабокислої (рН = 5,5).

На кислих ґрунтах середньо- і важко суглинистого складу вносять 5 кг вапна на 10 м² площі, на слабокислих ґрунтах дозу знижують до 4,5 кг. Легкі ґрунти (супіщані й легкосуглинисті) вимагають меншу кількість добрива — 3 кг на кислих ґрунтах і

2,5 кг на слабокислих. Вносять вапно 1 раз в 4—5 років. Але при визначенні дози має значення й форма добрива. На тих самих ґрунтах мергелю вносять приблизно у два рази більше, ніж меленого вапняку або крейди.

Не рекомендують вносити вапно одночасно із гноєм, тому що це приведе до втрати азоту із гною. Тому спочатку розкидають вапно, зашпаровують його в ґрунт, а потім вносять гній. Не можна вносити негашене або гашене (пушонку) вапно й відходи промисловості разом з аміачними формами азотних добрив.

У перший рік після проведення гіпсування бажано посіяти багаторічні трави: буркун, житняк, люцерну жовту. Вони сприяють поліпшенню структури ґрунту. Потім можна сіяти такі культури як соняшник, ячмінь, просо, кормовий гарбуз.

Для вапнування кислих ґрунтів використовують різноманітні вапняні матеріали, які підрозділяють у такий спосіб.

Природні карбонатні породи, що вимагають розмелу: вапняки, доломіти, крейда. Їхня якість залежить від тинини млива.

Природні карбонатні пухкі породи: туфи, гажу, доломітове борошно, мергель.

Відходи промисловості, що містять вапно: сланцева зола, торф'яна зола, шлаки металургійної промисловості, дефекат цукрових заводів, цементний пил і ін.

Велике значення мають фізичні властивості добрив. Водорозчинні вдобрювальні солі не повинні бути сильно гігроскопічними й злежуватися при зберіганні; вони повинні бути сипучими, легко розсіюватися на ґрунт, але в той же час зберігатися на ній протягом деякого часу. Цим вимогам у найбільшій мірі відповідають крупно кристалічні й гранульовані добрива. Нерозчинні у воді добрива засвоюються рослинами повільніше, тому їх не гранулюють, а застосовують у порошкоподібному виді.

Залежно від способу одержання розрізняють промислові й місцеві добрива. До промислових добрив ставиться більшість мінеральних добрив, тому що їх одержують із агроруд на хімічних заводах. Проте, серед мінеральних добрив є й місцеві добрива. Місцеві добрива — це гній, пташиний послід, торф, сирі мінеральні агроруди, компости, зелені добрива.

По видах живильних елементів добрива розділяють на азотні, фосфатні, калійні, магнієві, борні й т.д. Основними формами азотних добрив є: аміачна (аміак), амонійна (солі амонію — фосфати, сульфат, хлорид і ін.), нітратна (солі нітратної кислоти — кальцієва, калієва, натрієва селітри), амонійно-нітратна (NH_4NO_3) і амідна (карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). В табл. 1.4 наведені найважливіші азотні добрива.

Аміачний азот у ґрунті частково переходить у нітратну форму (також, як і в амоній сульфаті), тому добриво вважається фізіологічно кислим. Нітратні добрива є фізіологічно лужними, тому їх доцільно застосовувати на кислих ґрунтах.

Аміачно-нітратні добрива. У цій групі аміачна селітра NH_4NO_3 й вапняково-аміачна селітра $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та кальцій ціанамід CaCN_2 .

Таблиця 1.4. Найважливіші азотні добрива

Назва добрив	Головні компоненти	Вміст основних діючих речовин
Аміак рідкий	NH_3	82,3 % N
Аміак водний	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	16,5—20,5 % N
Карбамідо-формальдегідне	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_3$	33—42 % N
Амоній нітрат	NH_4NO_3	32—35 % N
Амоній сульфат	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9—21 % N
Кальцій нітрат	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13—15 % N
Натрій нітрат	NaNO_3	15—16 % N

Для створення запасів азоту служать природні й штучні органічні азотовмісні сполуки. До останнього ставляться, наприклад, оксамід (діамід щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{NCOCONH}_2$, що повільно розкладається в ґрунті з утворенням іонів NH_4^+ і NO_3^- ; похідні піридину $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; карбамідо-формальдегідні високомолекулярні композиції — уреаформи, карбаміформи (діметилентрисечовина, триметилентетрамочовина й інші) — продукти спільної конденсації карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_3)_2$ і формальдегіду CH_2O . Вони можуть служити джерелом азоту в ґрунті протягом тривалого часу. Для цієї ж мети придатні цитратнорозчинні солі типу MeNH_4PO_4 , наприклад, магній амоній фосфат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для збереження азоту в ґрунті використовують інгібітори нітрифікації — фізіологічно активні речовини (аміно- і хлорпохідні метилпіридину и др.), які пригнічують діяльність нітрифікуючих бактерій в ґрунті.

Рідкі азотні добрива це безводний аміак, аміачна вода, аміакати. Їхнє виробництво значно дешевше, ніж твердих добрив, однак певні незручності в транспортуванні й внесенні обмежують їхнє використання.

Безводний аміак NH_3 при зберіганні у відкритих ємностях швидко випаровується, кородує мідь, цинк і сплави, але нейтральний стосовно заліза, чавуну й сталі. Аміачна вода не руйнує чорні метали.

Аміакати. Одержують аміакати розчиненням у водному аміаку добрив у різних комбінаціях: амонійну селітру, амонійну й кальцієву селітри, карбамід, амонійну селітру. У результаті виходить рідина жовтого кольору зі змістом азоту від 30 до 50 %.

Вносять рідкі добрива спеціальними машинами й зашпаровують на глибину 10—12 см, а на легких ґрунтах із ціллю зменшення втрат азоту від випару аміаку глибину закладення добрива збільшують до 14—18 см. Рідкі азотні добрива характеризуються високими втратами азоту.

Мочевиноформальдегідні добрива (МФД) відносять до групи повільно діючих азотних добрив. Природно, що застосування МФД не викликає великого забруднення навколишнього середовища, але поліпшує якість продукції за рахунок зниження надходження нітратів.

До повільно діючих добрив ставляться й капсульовані азотні добрива. В таблиці 1.5 наведені найважливіші фосфорні добрива.

Фосфорні добрива підрозділяються на 3 групи:

- 1) утримуючі фосфор у водорозчинній формі;
- 2) утримуючі фосфор нерозчинний у воді, але розчинний у слабких кислотах;
- 3) утримуючі фосфор у вигляді не розчинних у воді й слабких кислотах сполук, що під дією ґрунтової кислотності й корневих виділень рослин поступово переходить у засвоювану рослинами форму.

Таблиця 1.5. Найважливіші фосфорні добрива

Назва добрив	Головні компоненти	Вміст основних діючих речовин
Суперфосфат подвійний	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	40—52 % P_2O_5
Суперфосфат простий	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	14—21 % P_2O_5
Знефторений 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
Преципітат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27—40 % P_2O_5
Фосфоритне борошно	$\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$	16—35 % P_2O_5
Фосфатні 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

Водорозчинні фосфати. До цієї групи відносять суперфосфати. За способом виробництва та вмісту P_2O_5 їх підрозділяють на прості й подвійні суперфосфати.

Суперфосфат простий — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ містить 16—20 % P_2O_5 , випускається в порошкоподібній і гранульованій формі. Гранульований суперфосфат має ряд переваг перед порошкоподібним: містить більше фосфору (до 22 %), не злежується при

зберіганні, добре розсіюється при внесенні. Недоліком його є те, що значну частину його маси складає баласт — кальцій сульфат, який сильно здорожує транспортування добрива, а при тривалому використанні сприяє загіпсовуванню ґрунту.

Суперфосфат подвійний — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ містить до 45 % і вище фосфору.

Нерозчинні у воді фосфати. Преципітат — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ містить до 35 % P_2O_5 Білий або ясно-сірий, що не злежується порошок, добре розсіюється при внесенні в ґрунт. Фосфор преципітату розчиняється в лимоннокислому амонії й досить добре доступний рослинам.

Знефторені фосфати містять від 28 до 32 % цитратно-розчинного P_2O_5 . При основному внесенні на дереново-підзолистих ґрунтах і чорноземах це добриво рівноцінно суперфосфату.

Плавлений фосфат магнію містить 20 % P_2O_5 і 12 % Mg. Рекомендують застосовувати на бідних магнієм піщаних і супіщаних ґрунтах.

Червоний фосфор містить близько 23 % P_2O_5 . Більше ефективний при внесенні в ґрунт разом з мікродобривами, наприклад, мідними, які відіграють роль каталізатора й сприяють переходу фосфору в сполуки, доступні рослинам.

Томасшлак — побічний продукт переробки багатих фосфором чавунів на сталь і залізо. Добриво містить не менш 14 % цитратно-розчинного фосфору у вигляді тетракальцій-фосфату $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ й силікокаріатиту $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \cdot \text{CaSiO}_3$. До його складу входять сполуки заліза, алюмінію, магнію, марганцю, молібдену, ванадію й ін.

Термофосфати. Містять від 18 до 34 % P_2O_5 Одержують ці добрива сплавкою або спіканням непридатних для виробництва суперфосфату фосфоритів або апатитів з лужними солями калію, натрію, силікатами, вапном, кварцом, металургійними шлаками. При цьому важкодоступний фосфор переходить у лимонно-розчинну форму.

Кістяне борошно є побічним продуктом переробки костей. Добриво містить до 30—35 % P_2O_5 і близько 1 % азоту. Кістяне борошно ефективно на кислих ґрунтах.

Фосфоритне борошно. Це дешеве фосфорне добриво, посідає друге місце по виробництву й застосуванню після суперфосфату. Зміст фосфору в ньому складає від 19 до 25 %. Фосфоритне борошно рекомендують застосовувати на кислих ґрунтах, тому що це сприяє переходу фосфатів у засвоювану рослинами форму. Фосфоритне борошно незручне тим, що сильно порошить. Для усунення цього недоліку його змішують із хлористим амонієм у співвідношенні P_2O_5 : N = 1:1. Одночасно цей прийом підвищує вміст розчинного фосфору в добриві. Або обробляють фосфоритне борошно при високій температурі дисульфатом калію, одержують складне добриво, що містить 16 % P_2O_5 і до 17 % K_2O .

При внесенні в ґрунт сумісно з фізіологічно кислими добривами фосфор фосфоритного борошна стає більше доступним для рослин.

Фосфоритне борошно використовують при виготовленні торфонавозних компостів, при цьому підвищується якість компосту й збільшується засвоюваність фосфатів. В табл. 1.6 наведені найважливіші калійні добрива.

Таблиця 1.6. Найважливіші калійні добрива

Назва добрив	Головні компоненти	Вміст основних діючих речовин
Калій хлорид	KCl	50—62 % K_2O
Змішані	KCl+NaCl; KCl+MgSO ₄	30—42 % K_2O
Калій сульфат	K_2SO_4	48—52 % K_2O

Калій входить до складу добрив у формі солей хлориду, сульфату, карбонату, фосфатів, нітрату. Живильні елементи, що втримуються в рослинах і в ґрунті в кількостях від декількох

відсотків до їхніх сотих часток (на суху речовину), називають мікроелементами. До них ставляться Ca, Mg, S, Mo і ін. По легкості засвоєння калію рослиною розрізняють три форми його сполук: 1) водорозчинний калій; 2) обмінний калій, тобто перехідний у ґрунтовий розчин у результаті іонно-обмінних процесів, і 3) необмінний, вхідний до складу безводних силікатів, з яких він витягається рослиною лише частково й дуже повільно.

Калійвмісний цементний пил — це відхід виробництва цементу. Містить від 14 до 35 % K_2O . Складається з карбонату, бікарбонату й сульфату калію. Містить карбонат кальцію, оксид магнію, полуторні оксиди, кремнієву кислоту, мікроелементи.

Калійні добрива роблять із природних солей — карналіту, сильвініту, полігаліту, каїніту, шеніту, нефеліну та ін. Вони характеризуються різним вмістом калію. Найпоширенішою сировиною для одержання сульфатнокислого калію є полігаліт, каїніт, глазерит, а хлористого калію — сильвініт, що містить від 10 до 25 % K_2O .

Калійні добрива підрозділяють на дві групи: сирі й концентровані. Сирі добрива одержують у ході дроблення й розмелу природних калійних солей, що містять у підвищених кількостях K_2O . Недоліком сирих калійних добрив є високий відсоток баласту, що збільшує витрати на транспортування й внесення. Із сирих калійних добрив найпоширеніші сильвініт і каїніт.

Менш концентровані шари родовищ ідуть у переробку для одержання концентрованих калійних добрив. Серед останніх найбільша питома вага належить хлористому калію.

Сирі калійні добрива. Сильвініт — $(KCl + NaCl)$. Це добриво містить до 18 % K_2O і 35—40 % Na_2O . Сильвініт гігроскопічний, злежується при зберіганні. Каїніт — $(KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O)$. Добриво містить 10—12 % K_2O . В його складі також є Na і Ca. Застосовують головним чином під цукровий буряк в суміші з хлористим калієм.

Концентровані калійні добрива, які містять більше 30 % калію — калій хлористий і сульфатнокислий. По вмісту хлору калійні добрива підрозділяють на хлорвмісні й безхлорні.

Хлористий калій KCl — вміст у ньому K_2O становить 63,2 %. Це біла, дрібно кришталева сіль, має деяку гігроскопічність, схильність до злежування. Калій з дрібнокришталевою формою активно поглинається ґрунтом і стає недоступний рослинам. Перевагу варто віддавати крупнокришталевим і гранульованим видам добрива, які до того ж і менше злежуються.

Калійна сіль. Добриво одержують, змішуючи хлористий калій із сирими калійними солями (сильвінітом, каїнітом). Це добриво містить не менш 40 % K_2O . Випускають і 30 %-ву калійну сіль — суміш сильвініту з каїнітом.

Калімагнезія — калій-магній сульфат (шеніт) — $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$. Подвійна сіль сульфатнокислого магнію й калію. Містить до 28 % K_2O . Гарне добриво під картоплю, особливо на легких ґрунтах.

Калімаг — $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Містить до 19 % K_2O . Хімічний склад такий: K_2SO_4 — 39 %, $MgSO_4$ — 55 %, $NaCl$ — 1 %, інше — нерозчинний залишок.

Калій сульфат K_2SO_4 містить 45—52 % K_2O . Роблять із західноукраїнських родовищ лангбейніту. Добриво не гігроскопічне, не злежується. Рекомендується під культури, які негативно реагують на хлор, особливо на дереново-підзолистих ґрунтах.

Калій-електроліт містить до 42 % K_2O . Являє собою відхід виробництва магнію з карналіту. Складається із хлоридів калію, магнію й натрію.

Рідкі комплексні добрива (РКД). РКД представляють собою водні розчини або суспензії, які містять два або більше основних живильних елементи. Їх одержують при нейтралізації фосфатної кислоти аміаком, доводячи рН до 6,5.

РКД мають ряд переваг перед твердими добривами.

По-перше, вони не запалюються, не отрутні, не вибухонебезпечні. По-друге, при необхідності в них можна додавати мікроелементи, стимулятори росту, деякі пестициди. При цьому для деяких біологічно активних сполук РКД служить консервантом, що попереджає швидке псування стимулятора росту.

По-третє, їхнє внесення в ґрунт легко механізується, вносити можна як на задану глибину, так і розприскуючи на поверхні (з наступним закладенням у ґрунт).

Гіпс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Найпоширеніший у природі мінерал із групи сульфатів. Це нешкідливий для рослин і тварин матеріал. Розчинність гіпсу у воді слабка, але зі збільшенням тинини помелу вона збільшується приблизно в 1,5 рази.

Для максимальної ефективності прийому дозу гіпсу розраховують по змісту в ґрунті обмінного натрію з використанням наступної формули:

$$G = 0,086 \cdot (\text{Na} - 0,1 T) \cdot H \cdot D, \quad (1.1)$$

де G — доза гіпсу в т/га, Na — зміст обмінного натрію в мг-екв/100 г ґрунту, T — ємність поглинання в мг-екв/100 г ґрунту, H — потужність меліорного шару, см, D — щільність ґрунту, г/см³.

Азотбактерин. Поліпшує азотне живлення рослин. Випускається у вигляді порошку й рідини. Його використовують для обробки насіння, бульб і коренів розсади. На 100 м² площі потрібно 30—50 г азотбактерину. Обробку проводить у день посадки у місцях, захищених від прямих сонячних променів.

Нітрагін містить клубенькові бактерії й використовується для обробки насіння бобових культур. Застосовують його й для поліпшення вкорінення саджанців обліпихи, па коріннях якої також поселяються клубенькові бактерії.

Препарат АМБ складається із цілого ряду бактерій, які в ґрунті розкладають гумус, органічні залишки, вивільняючи елементи харчування для рослин. Препарат вносять на

малогумусних ґрунтах, де він робить найбільший ефект. Рекомендують застосовувати його в такий спосіб. До 100 кг просіяного торфу, який добре розклався, додають 10 кг вапна, 10 кг фосфорних добрив і 100 г маткової культури АМБ. Компоненти добре перемішують і зберігають у темному приміщенні 3 тижні. У міру висихання суміш воложать і перемішують. Готове добриво вносять у лунки при посадці в дозах 2,5—5 кг на 100 м².

Фосфоробактерин містить культуру бактерій, які переводять фосфорорганічні речовини в доступні для рослин сполуки. Випускається у вигляді порошку. Ефективний на високогумусних ґрунтах. Застосовують фосфоробактерин і для бактеризації розсади.

Загальні правила застосування й зберігання мінеральних добрив. При використанні добрив не перевищуйте рекомендовані дози, це той випадок, коли «більше» не значить «краще».

Уникайте потрапляння мінеральних добрив на листя й інші наземні частини рослин.

Вносите добрива в ті строки, коли вони в максимальному ступені використовуються рослинами, це значно підвищує їхню ефективність.

Рідкі підгодівлі проводите після поливу рослин, інакше може бути опік кореневої системи.

Будь-які підгодівлі припиняють за 4—10 тижнів (залежно від культури) до збирання врожаю, щоб у продукції якнайменше накопичувалося нітратів.

Добрива не вносять глибоко в землю, тому що при глибокому закладенні рослини не зможуть їх повністю використовувати й вони підуть у ґрунтові води, що викличе забруднення навколишнього середовища.

Добрива не можна розсипати на поверхні ґрунту, сподіваючись на те що вони вберуться разом з дощами: можуть отруїтися птахи або тварини, азот з добрив при цьому частково губиться за рахунок розкладання на повітрі й зникнення.

Про використання мінеральних добрив, а також хімічних препаратів проти сільськогосподарських шкідників і хвороб необхідно попереджати членів родини й сусідів.

Якщо мінеральні добрива злежалися, їх можна використовувати навесні для позакореневої підгодівлі рослин або поливу, попередньо розчинивши у воді. Крім того, такі добрива можна додавати при готуванні компосту або ґрунтової суміші (3—5 % від маси).

Зберігати мінеральні добрива найкраще в чистому сухому сараї в поліетиленових пакетах з етикетками. Етикетки не можна поміщати усередину пакета: при контакті із сіллю напис може бути втрачений й доводиться проводити додатковий аналіз для розпізнавання добрива.

Ферменти — біологічні каталізатори. Присутні у всіх живих клітках. Беруть участь у перетворенні речовин у клітках, тим самим регулюючи обмін речовин. По хімічній природі — білки.

Біоценоз — цілісна система рослинних, тварин організмів і мікроорганізмів, зв'язаних між собою взаємообумовленими відносинами, що забезпечують її стійкість.

1.2. Хімічні засоби захисту рослин і інші препарати

Крім добрив сільське господарство споживає велику кількість фізіологічно активних речовин для захисту врожаю, для боротьби із тваринами й рослинами, щоносять шкоду сільському господарству, для регулювання фізіологічних процесів у рослинному організмі. Речовини, що знищують шкідників і хвороби рослин, носять загальну назву пестицидів, «Пестицид» у дослівному перекладі означає «убиваючий заразу» (від лат. *pestis* — зараза й *caedo* — убивати). Їх також називають отрутохімікатами.

Отрутні препарати, що знищують комах, які шкодять рослинам, називають інсектицидами. Препарати, призначені для боротьби з паразитуючими на рослинах грибками й вірусними захворюваннями, називають фунгіцидами, а для боротьби зі збудниками бактеріальних хвороб рослин — бактерицидами. Деякі препарати є одночасно й інсектицидами, і фунгіцидами. Незалежно від цієї класифікації за назвою інсектофунгіциди часто мають на увазі взагалі всі речовини, що застосовуються для боротьби зі шкідниками й хворобами рослин.

Є препарати, які використовують як антисептичні засоби для знезаражування ґрунтів, зерна й сховищ продукції, а також як консервуючі засоби для харчових продуктів і тваринної сировини. Фунгіциди, що знезаражують насіння, називають протруйниками.

Знищення шкідливих теплокровних тварин здійснюють препаратами, названими зооцидами.

Усе ширше стали застосовувати фізіологічно активні речовини — стимулятори або регулятори росту рослин. Залежно від умов і дози стимулятори росту можуть по-різному впливати на рослини: у малих дозах вони звичайно активують ріст рослин, а в більших — сповільнюють або повністю придушують їхній розвиток. Стимулятори використовують для збільшення врожаю, для одержання безнасінних плодів, для прискорення їхнього дозрівання, для гальмування розвитку насіння, бульб, бруньок, квітів (наприклад, з метою зміни строків цвітіння, дозрівання), для затримки проростання картоплі й інших плодів при тривалому зберіганні, а і для інших цілей. Особливо ефективні вони при знищенні бур'янів. Препарати, використовувані для цієї мети, називають гербіцидами. Дефоліанти — речовини, що викликають обпадання листів, — дозволяють механізувати збирання врожаю бавовни, овочів і інших культур; десіканти, тобто речовини, що висушують, — полегшити збирання плодів.

Як пестициди використовують багато хімічних речовин у твердому, рідкому або газоподібному стані. Часто рослини

піддають обприскуванню суспензіями або емульсіями, а також запиленню тонко розмеленими препаратами — дустами, які являють собою суміші активно діючих речовин з інертними носіями (наповнювачами). Речовини, що роблять токсичну дію в газо- або пароподібному стані, називають фумігантами. До них ставляться й тверді речовини, що виділяють отрутні пари (наприклад, ціанід кальцію, що виділяє під дією атмосферного повітря пари синильної кислоти).

Внаслідок біологічної активності пестициди мають токсичність стосовно теплокровних тварин і людини. По ступені токсичності, обумовленої середньо смертельною дозою на 1 кг маси тварини, їх умовно ділять на чотири групи: 1) сильнодіючі речовини, середньо смертельна доза яких менше 50 мг/кг; 2) високотоксичні — при дозі 50—200 мг/кг; 3) середньо токсичні — при дозі 200—1000 мг/кг і 4) малотоксичні — при середньо смертельній дозі, що перевищує 1000 мг/кг.

Раніше пестицидами служили головним чином неорганічні речовини. У цей час знаходять широке застосування більше ефективні й менш шкідливі для людини й сільськогосподарських тварин органічні препарати й препарати біологічного походження (бактеріальні, антибіотики й ін.). Однак і неорганічні отрути не втратили свого значення й використовуються в значних кількостях. Найпоширенішими неорганічними пестицидами є сполуки фтору — кремнефториди натрію, калію, амонію, цинку, магнію, фторид натрію; сполуки миш'яку — арсеніти натрію й кальцію, паризька зелень, арсенати кальцію, цинку, марганцю, натрію, свинцю; солі барію, наприклад, хлорид барію; сполуки міді — мідний купорос і основні сульфати міді, бордоська рідина, хлор оксид міді; синильна кислота й ціаніди, зокрема цианоплав; вільний ціанамід і кальцій ціанамід; хлорати магнію й кальцію; хлорне вапно, залізний купорос, сірка, сода, вапно, фосфіди цинку й алюмінію, хромати цинку й інші.

Пестициди значно підвищують продуктивність сільського господарства: кожна гривна, витрачена на ці препарати, дозволяє зберегти продуктів рільництва більше, ніж на 10 грн., продуктів садівництва — на 20—100 грн.

Останнім часом для підвищення продуктивності праці в сільському господарстві стали застосовувати багатофункціональні комплексні препарати — гранульовані продукти, що складаються з добрив з добавками мікродобрив, інсектофугицидів, гербіцидів і стимуляторів росту.

Добавки мінеральних солей до кормових раціонів прискорюють розвиток тварин, збільшують продуктивність скотарства й птахівництва. Кормовими засобами є: поварена сіль, карбонат кальцію, фосфати кальцію, натрію, амонію, солі заліза, міді, цинку, кобальту, марганцю й інші, а також карбамід (сечовина). Консервантами, тобто засобами, що зберігають коштовні живильні речовини в кормах, служать: натрію дисульфід $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, натрію гідросульфід NaHSO_3 , фосфати амонію, карбонати амонію й ін.

Застосування в сільському господарстві мінеральних добрив і інших солей, поряд з механізацією й передовими методами агротехніки, дає величезний економічний ефект.

У багатьох випадках ті самі солі, що є добривами, використовують для різноманітних цілей. Наприклад, агоній нітрат — одне із кращих азотних добрив, але в той же час його широко застосовують як компонент для вибухових речовин; кальцій ціанамід служить дефоліантом, а може застосовуватися як добриво; карбамід — добриво, кормовий засіб і напівпродукт для виробництва пластмас і т.д. Відповідно до цього встановлені певні вимоги до якості продуктів, узаконені державними стандартами або технічними умовами (ТУ), погодженими між виробником і споживачем. ДСТ і ТУ передбачають також певні види тари й методи аналізів сировини і готової продукції.

1.3. Агротехнічне значення добрив

Для оброблення сільськогосподарських культур використовують всього 10 % поверхні Землі. При цьому можливості збільшення посівних площ у світі майже вичерпані. Тим часом населення планети безупинно зростає, і для забезпечення його їжею необхідно значне підвищення врожайності. Одним з найважливіших шляхів для досягнення цього є застосування мінеральних добрив.

Майже всі мінеральні добрива є солями, одержуваними з природних мінералів, а також з азоту повітря. До них відносяться такі продукти як суперфосфати, солі калію, сульфат, нітрат і фосфати амонію та ін.

В утворенні тканини рослини, в його зростанні і розвитку бере участь більшість хімічних елементів. Основними з них, утворюючими 90 % маси сухої речовини рослин, є вуглець, кисень і водень; 8—9 % рослинної маси складають: азот, фосфор, магній, сірка, кальцій, калій. На частку інших елементів доводиться всього 1—2 %; до них відносяться такі життєво важливі елементи як бор, залізо, мідь, марганець, цинк, молібден, кобальт і ін. Основну масу кисню, вуглецю і водню рослини одержують з повітря і води, інші елементи воно вилучають з ґрунтового розчину.

Особливо важливе значення у мінеральному живленні рослини має азот; він входить до складу білків, що є основою рослинного і тваринного життя. Білки — головна складова частина протоплазми і ядра клітини. Азот входить і до складу хлорофілу, за допомогою якого рослини асимілюють вуглець з діоксиду вуглецю, що знаходиться в атмосфері і сонячну енергію.

Сполуки фосфору мають важливе значення у диханні і розмноженні рослин. Вони містяться в багатьох життєво важливих речовинах рослинної тканини (ферментах, вітамінах і ін.) Найбільша їх кількість знаходиться в насінні у вигляді складних

білків — нуклеопротейдів (до 1,6 %* у перерахунку на P_2O_5), з яких побудовані хромосоми — носії спадковості. Посилення живлення фосфором збільшує кількість насінин, тобто частку зерна у врожаї зернових культур, підвищує посухостійкість, морозостійкість рослин і вміст у них цінних речовин — крохмалю в картоплі, сахарози в цукровому буряку і т.п.

Важливе значення в регулюванні життєвих процесів, що відбуваються в рослині, має калій. Він поліпшує водний режим, сприяє обміну речовин і утворенню вуглеводів. Вміст калію (K_2O) у сухій речовині рослини досягає 4—5 %, а в золі листів — 30—60 %. Приріст врожаю змінюється залежно від характеру ґрунтів, кліматичних умов, якості добрив, агротехнічних заходів і ін. (табл. 1.7).

Таблиця 1.7. Підвищення урожайності від внесення в ґрунт фосфору, азоту і калію

Культура і вид продукції	Приріст урожаю, в т на 1 т внесеного		
	N_2	P_2O_5	K_2O
Бавовна-сирець	10—14	5—6	2
Корні цукрового буряку	120—160	50—55	40—50
Цукор	20—22	8—9	6—7
Бульба картоплі	100—150	40—80	40—60
Крохмаль в бульбах картоплі	17—18	6—6,5	5—5,5
Пшениця і жито	12—15	7—8	3—4

* Наведено приблизні дані

Деякі елементи, що потрібні в незначних кількостях, як, наприклад, залізо, майже завжди знаходяться в будь-якому ґрунті. Елементи ж, необхідні рослинам у великій кількості, особливо азот, фосфор, калій, вносять у вигляді добрив. У природі відбувається природний кругообіг живильних елементів, у результаті якого вони повертаються в ґрунт.

Так, азот, що міститься в тканині рослини в органічній формі, при гнитті частково переходить в амонійну форму, потім за допомогою бактерій — у нітритну і нітратну форми і знову засвоюється рослиною. Використовується також і деяка кількість вільного азоту з повітря, асиміляція якого відбувається в результаті діяльності бульбочкових бактерій, які розвиваються на коренях. Атмосферний нітроген фіксується також при грозових розрядах — з нітрогену і кисню повітря утворюється нітроген оксид, що при взаємодії з вологою перетворюються в нітратну кислоту. Остання надходить разом з дощами в ґрунт, де вона з основами утворює нітрати.

Однак частина елементів живлення витрачених на розвиток рослин, у ґрунт не повертається — вона виноситься з врожаєм (табл. 1.8). Значна їх частина вимивається з ґрунту дощовими водами або в результаті взаємодії з компонентами ґрунту виявляється у формі, не придатній для засвоєння рослинами.

Таблиця 1.8. Втрати речовин із ґрунту з врожаєм, кг/га

Діюча речовина	При врожаї, ц/га				
	озимої пшениці		цукрового буряку		кукурудзи (зеленої маси)
	15	30	150	270	600
N ₂	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

Якщо зменшення вмісту діючих, тобто живильних речовин у ґрунті не буде компенсуватися внесенням добрив, вона буде виснажуватися, що призведе до зменшення урожайності.

Це може відбутися, коли в ґрунті містяться ще достатньо великі запаси необхідних для живлення рослин елементів, тому що урожай залежить не від загального, валового їх запасу, а тільки від тієї частини, що знаходиться в засвоєній рослинами формі. Ця частина складає лише деяку частку

загального запасу і поступово поповнюється за рахунок останнього, однак поповнення відбувається значно повільніше, ніж винос живильних речовин із ґрунту з врожаєм. Тому внесення добрив є важливим агротехнічним заходом, що забезпечує високі врожаї.

Добре розчинні азотні добрива, особливо нітрати, вимиваються з ґрунту. Деяка частка азоту під дією мікроорганізмів відновлюється з іона NO_3^- до N_2 і N_2O і звітряється в атмосферу (денітрифікація). Тому мінеральний азот у ґрунті практично не накопичується і його необхідно вносити у великих кількостях. Винос фосфору з урожаєм у 2—3 рази менше, ніж азоту. Верхній шар ґрунту містить 0,02—0,5 % фосфору у вигляді органічних і неорганічних сполук. Фосфор малорухомий у ґрунті і може в ньому накопичуватися, але при цьому частина його перетворюється у форми, погано засвоювані рослинами. Тому доводиться вносити значні кількості фосфорних добрив.

Якість добрив визначають головним чином вмістом у них діючих речовин у засвоюваній формі: азотних — вмістом нітрогену N, фосфатних — P_2O_5 , калійних — калію в перерахуванні на K_2O . Чим вище врожайність, тим більше виноситься з ґрунту діючих речовин. При внесенні в ґрунт повного добрива (що містить нітроген, фосфор і калій) урожай сільськогосподарських культур підвищується в 1,5—3 рази. Кожна гривня, витрачена на мінеральні добрива, при правильному їх використанні дає приріст урожаю на 3—8 гривень.

Наступні приблизні числа показують, як змінюється врожай (у ц/га) від застосування добрив в умовах належної агротехніки:

	Без добрив	З добривами
Бавовна	8—9	27—30
Пшениця	10—12	30—60
Цукровий буряк	100—120	200—500

Застосування добрив підвищує продуктивність праці в сільському господарстві. Одна людино-година, що витрачається на виробництво мінеральних добрив, дозволяє заощадити більш 15 людино-годин на польових роботах за рахунок підвищення врожайності; внесення в ґрунт 1 т живильних речовин зберігає 275 людино-годин праці.

Кількість внесених добрив на 1 га посівної площі в сільськогосподарській практиці коливається в наступних межах: азотні — від 30 до 300 кг N, фосфатні — від 45 до 200 кг P₂O₅, калійні — від 40 до 250 кг K₂O. Використання добрив не тільки збільшує врожай, але і поліпшує якість сільськогосподарських продуктів: збільшує вміст білка в зерні, крохмалю в картоплі, цукру в буряку і винограді, підвищує міцність волокон бавовни, льону; рослини стають більш витривалими, легше переносять морози і посуху.

Однак кількість внесених добрив не повинна перевищувати необхідної норми — це погіршує врожай і шкодить навколишньому середовищу. Надлишок добрив проникає з ґрунтовими і дощовими водами у водойми, що заростають у результаті евтрофікації (переудобрення), особливо фосфорними солями. Бурхливо розростаючись, водорості поглинають усі живильні речовини і кисень, що призводить до загибелі інших мешканців — риби та ін.

В Україні при великій розмаїтості ґрунтово-кліматичних умов і вирощуваних культур потрібна не тільки велика кількість добрив, але і їх різноманітний асортимент.

Не всі неорганічні солі мають однакове господарське значення. Деякі з них застосовують у досить обмежених кількостях, масштаби ж світового видобутку й виробництва інших досягають мільйонів і навіть десятків мільйонів тонн у рік. Із всіх мінеральних солей, виготовлених штучними способами, у самих великих масштабах роблять ті, які використовують як сільськогосподарські добрива.

Запитання для самоперевірки

1. За якими ознаками класифікують добрива?
2. Як поділять добрива по видах живильних елементів?
3. Які добрива відносять до нітратних форм?
4. Нагадайте формулу діаміду щавлевої кислоти.
5. Що таке інгібітори нітрифікації?
6. Скільки азоту містить безводний аміак?
7. Як розшифрувати МФД?
8. Преципітат чи подвійний суперфосфат містить більше фосфору?
9. Яку технологію застосовують для одержання термофосфатів?
10. Які добрива називають багатфункціональними?
11. Яку структуру має шар капсульованого добрива?
12. З яких матеріалів виробляють органічні добрива?
13. Які речовини називають мікроелементами?
14. Склад доломітового борошна.
15. Хімічна формула калімагнезії.
16. Які добрива відносять до сірковмісних?
17. На яких ґрунтах необхідне вапнування?
18. Що можна сказати про фосфобактерин?
19. Яке призначення мають пестициди?

2. ТЕХНОЛОГІЯ КАРБАМІДУ

2.1. Призначення карбаміду

Карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — діамід вугільної кислоти, званий також сечовиною, у чистому вигляді є безбарвними кристалами, що не мають запаху, з щільністю при 25 °С 1330 кг/м³, плавкі при 132,7 °С. Технічний продукт — білі або жовтуваті кристали у формі голкоподібних ромбічних призм. Карбамід застосовують в якості мінерального добрива для рослин та для підкормки тварин, в процесі депарафінації дизельного палива, для виробництва алкілмочевини, для одержання карбамідо-формальдегідних смол, уреїдів і інших гетероциклічних сполук в органічному синтезі, у виробництві деревинно-волокнистих плит, для одержання гербецидів, меламіну, в фармацевтичній промисловості, в нейрохірургії для лікування набряку мозку.

У порівнянні з різними мінеральними добривами карбамід містить багато азоту (46,2 % азоту). Його можна застосовувати для будь-яких ґрунтів та сільськогосподарських культур. Карбамідний азот безпосередньо входить в структуру білків та вуглеводів. Відомі розробки мега-установок карбаміду продуктивністю до 5000 т/добу.

2.2. Характеристика сировини та готової продукції

У виробництві карбаміду в якості сировини застосовують діоксид вуглецю, аміак, а також азот, силікагель, карбамідо-формальдегідну смолу.

Діоксид вуглецю повинен мати об'ємну частку вуглецю не менш 98 % та масову частку вологи в межах 0,98—4,9 %. Крім того в діоксиді вуглецю обмежують вміст палих речовин — не більш 0,5 % об'ємних.

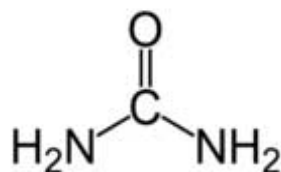
Аміак рідкий марки А повинен містити аміаку не менш як 99,9 % мас. В ньому обмежується вміст мастила (не більше $0,2 \text{ мг/дм}^3$), заліза (не більше 1 мг/дм^3), хлору (не більше $0,5 \text{ мг/кг}$), оксиду вуглецю (не більше $30 \pm 10 \text{ мг/кг}$), вологи (не більше $0,2\text{—}0,4 \%$).

Азот повинен містити азоту не менш 97 % об'єм., кисню не більше 1,0 % об'єм., мати точку роси — 40.

Силікагель гранульований марки КСМГ повинен мати насипну щільність не менше 760 г/дм^3 , масову частку зернин не менше 94 %.

Карбамідоформальдегідна смола містить карбаміду в межах 20—24 % мас. та формальдегіду 54—60 %.

Карбамід являє собою білі гранули, які мають температуру плавлення $132,7 \text{ }^\circ\text{C}$, густину $1,33 \text{ кг/дм}^3$. За нормальними умовами карбамід вибухобезпечний, не токсичний. Він розчинюється в воді, етиловому спирті, аміаку, сірчистому ангідриді. Його структурна формула має такий вигляд



Насичений водний розчин при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ містить 51,8 %, при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ — 71,9 %, при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ — 95,0 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. З аміаком карбамід утворює амікат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{NH}_3$, що містить 77,9 % карбаміду і плавкий при $46 \text{ }^\circ\text{C}$. З кислотами карбамід, що є слабкою основою (при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ константа дисоціації $1,5\text{—}10^{-14}$), утворює сольові сполуки: нітрат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{HNO}_3$, малорозчинний у воді, при нагріванні розкладається з вибухом; фосфат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$, що добре розчиняється у воді, але при цьому повністю дисоціюється. З деякими солями карбамід також утворює комплексні сполуки.

Великий інтерес представляють, зокрема, ті з них, в яких обидва компоненти є добривами, наприклад $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ і особливо карбофосфат—фосфат карбаміду $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$.

З підвищенням температури розчинність карбаміду в рідкому аміаку значно збільшується; вище 30°C вона більша, ніж у воді. При нагріванні під атмосферним тиском до температури плавлення карбамід починає розкладатися з виділенням аміаку. Спочатку він ізомеризується в ціанат амонію, який дисоціює на ціаністу кислоту і аміак:



Ціаніста кислота, взаємодіючи з карбамідом, утворює біурет:



У присутності надлишку аміаку утворення біурету протікає із значно меншою швидкістю шляхом безпосередньої взаємодії молекул карбаміду:



Добавка нітрату амонію також приводить до стабілізації карбаміду.

Готовий карбамід транспортують навалом або в мішках вагою 50 кг в вагонах або в металевих контейнерах. Для роздрібною торгівлі продукт пакують в поліетиленові пакети вагою до 3 кг. Для зберігання застосовують закриті склади. Контейнери з карбамідом дозволяється зберігати на відкритих майданчиках. З ростом вмісту вологи і аміаку зменшується міцність гранул і збільшується схильність їх до руйнування і злежування, що призводить до втрат продукту при транспортуванні, ускладнює механізацію завантажувально-розвантажувальних робіт і внесення карбаміду до ґрунту. Готовий карбамід (табл. 2.1) випускають двох марок: А — для використання в промисловості і тваринництві, Б — для використання в сільському господарстві.

Таблиця 2.1 Технічні показники якості карбаміду (ГОСТ 2081–92)

Технічні показники якості	Марка А	Марка Б, гатунку		
	І гатунку	вищого	І	ІІ
Зовнішній вигляд	Білі і слабо зафарбовані гранули			
Масова доля:				
азоту в перерахунку на суху речовину, %, не менше	46,2	46,2	46,2	46,2
біурету, %, не більше	1,4	1,4	1,4	1,4
вологи, %, не більше				
метод висушування	0,3	0,3	0,3	0,3
метод Фішера	0,6	0,5	0,5	0,6
вільного аміаку, %, не менше	0,03	—	—	—
Гранулометричний склад, масова доля гранул розміром, %:				
від 1 до 4 мм, не менше		94	94	94
від 2 до 4 мм, не менше		70	50	
менше 1 мм, не більше		3	5	5
Розсипчастість, %, не менше		100	100	100
Статична міцність гранул, кгс/гранулу, не менше		0,7	0,5	0,3
Добавка: карбамідо-формальдегідна смола, %	0,2—0,5			

Гранулометричний склад карбаміду залежить від технології та апаратурного оформлення процесів гранулювання та наступного охолодження. Але навіть досконалі технологічні процеси не призводять до абсолютно однорідного гранулометричного складу карбаміду. Через руйнування гранул і утворення пилу при транспортуванні і зберіганні карбамід злежується, особливо в регіонах з жарким і вологим кліматом.

Тому особливу увагу приділяють різного роду домішкам і покриттям, що забезпечують повну розсипчастість гранул. Домішки, і, в особливості, покриття одночасно виконують і іншу функцію — знижують швидкість розчинення карбаміду і, тим

самим, збільшують ступінь його засвоєння рослинами: так як швидкість засвоєння карбаміду менше швидкості його розчинення, значна частина його вимивається з ґрунту та втрачається.

Загальний вигляд готового гранульованого карбаміду наведено на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Загальний вигляд гранульованого карбаміду

Модифікування товарного карбаміду шляхом введення в його сполуку добавок або покриття гранул різними речовинами має своєю метою підвищити ефективність його використання в землеробстві й тваринництві. У результаті застосування модифікаторів зберігається сипкість карбаміду при його транспортуванні, зберіганні й використанні, підвищується міцність гранул, уповільнюється гідроліз і нітрифікація в ґрунті, підвищується живильна цінність завдяки введенню додаткових живильних речовин, зокрема, мікроелементів.

Карбамід може втратити сипкість через утворення контактів зчеплення між частками. Розрізняють три основних типи контактів: когезійні, фазові й рідинні. Когезійні контакти виникають, якщо на поверхні зіткнення часток відсутні адсорбційні шари молекул повітря або інших речовин. Вплив

навантажень на частки при транспортуванні свіжого, добре висушеного карбаміду, коли адсорбція газів і пари на його поверхні мінімальна, приводить до збільшення кількості крапок когезійного контакту й до ущільнення продукту. Ефективний спосіб боротьби з когезійним ущільненням — охолодження гранульованого продукту: при зниженні його температури збільшується адсорбція повітря на поверхні, що утрудняє або усуває когезійний контакт.

Якщо охолодження здійснюється в киплячому шарі, то при цьому нерівності поверхні гранул стираються й зменшується можливе число крапок контакту. Останнє досягається, якщо застосовувати й такі методи обробки гранул, як часткове їхнє поверхневе оплавлення при підтримці маси гранул нижче крапки плавлення карбаміду або продувка водяною парою, а потім сухим повітрям при $T > 373 \text{ K}$.

При деякому зволоженні продукту між частками виникають фазові контакти в результаті самодифузії молекул, розчинення карбаміду на рівній поверхні гранул і кристалізації його в крапках торкання. У цих крапках утворюються меніски, над якими тиск пари води нижче, ніж над рівною поверхнею. При великому зволоженні фазові контакти переходять у рідинні (коагуляційні): відбувається утворення шарів насиченого розчину, що зв'язують зерна в єдиний агломерат, який зміцнюється при зниженні температури. Фазові й рідинні контакти призводять до злежування й злипання кульок карбаміду.

Для усунення цих процесів застосовують модифікатори. За своїм характером і механізмом дії вони можуть бути розділені на кілька груп: 1) поверхнево-активні речовини; 2) інертні ізолюючі речовини; 3) речовини, що вступають у хімічну взаємодію з карбамідом на поверхні часток; 4) речовини, що вводяться до кристалізації й змінюючи фізичну структуру продукту. Всі ці модифікатори, усуваючи злежування карбаміду, одночасно

знижують швидкість його розчинення й, отже, вимивання із ґрунту.

Поверхнево-активними модифікаторами карбаміду можуть бути рідкі й тверді нафтопродукти, аміни, карбонові кислоти і їхні похідні, ефіри фосфорної кислоти, солі алкіларенсульфокислот, кетони, заміщені карбаміди й амідіни, четвертинні амонійні солі, полісахариди, поліефіри, полівініловий спирт, кремнійорганічні сполуки, білкові речовини.

У якості інертних ізолюючих речовин використовують як неорганічні, так і органічні матеріали. Неорганічні покриття являють собою здебільшого тверді тонкодисперсні речовини, досить інертні хімічно — кремнію діоксид, різні алюмосилікати, зокрема, цеоліт, бентоніт, кізерит і ін., цинку оксид, карбон оксид, кальцію карбонат. Гранули покривають карбонатом кальцію, наносячи на поверхню CaO або Ca(OH)_2 і обробляючи їх газоподібним CO_2 при температурі 290—335 К и тиску 0,2 МПа. Застосовують також неорганічні речовини, що мають самостійну вдобрювальну цінність — сульфати кальцію або магнію, фосфати амонію, сполуки мікроелементів.

Серед неорганічних покриттів гранул карбаміду особливе місце займає елементарна сірка, що підвищує живильну цінність карбаміду, застосовуваного як в удобрювальних, так і в кормових цілях.

Гранули можна покривати порошкоподібною сіркою, однак показано, що при цьому швидкість розчинення карбаміду не знижується, хоча й усувається його злежування.

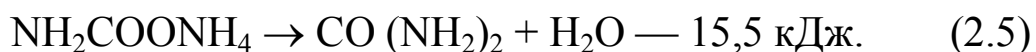
Тому більша увага приділялася карбаміду, покритому розплавленою сіркою. Було показано, що близько 10 % азоту, що втримується в цьому добриві, виділяється протягом перших 2—3 діб після внесення, а інший азот повільно засвоюється протягом 5 місяців.

2.3. Фізико-хімічні основи процесу виробництва карбаміду

Синтез карбаміду із аміаку та діоксиду вуглецю відбувається у дві стадії. В першій стадії утворюється карбамат амонію:



На другій стадії карбамат амонію відщеплює воду і перетворюється в карбамід:



Обидві реакції є зворотними, стан рівноваги яких визначається умовами ведення технологічного процесу і залежить від об'ємної швидкості, температури, тиску, ступеню заповнення апарату, а також від співвідношення NH_3 і CO_2 та кількості води, яка вводиться у систему з вихідними реагентами.

Процес протікає зі створенням двох фаз: газоподібної (CO_2 , NH_3 , H_2O) і рідкої, яка складається з розплавлених і розчинених компонентів (аміаку, карбамату амонію, карбаміду, вуглеамонійних солей і води). Карбамід створюється переважно у рідкій фазі з розплавленого карбамату амонію. Карбамат амонію при 150—220 °С може розкладатися на аміак і діоксид вуглецю. Для придушення цієї реакції синтез карбаміду ведуть під високим тиском.

Швидкість утворення і вихід карбаміду тим вище, чим вище температура. Вище 180 °С криві виходів проходять крізь максимум — при подальшому збільшенні тривалості нагрівання реакційної маси ступінь конверсії карбамату в карбамід зменшується. Це пояснюється, по-перше, тим, що при підвищенні температури зростає не тільки швидкість перетворення карбамату в карбамід, але і швидкість його розкладення на NH_3 і CO_2 , а по-друге, підсиленням ролі побічних реакцій.

Вплив температури показаний на рис. 2.2, з якого видно, що з підвищенням температури рівновага зрушується у бік утворення карбаміду, однак вплив температури на рівновагу є невеликим. Так, при 140 °С вихід карбаміду складає 43 %, а при підвищенні температури до 190 °С вихід збільшується на 6,2 %.

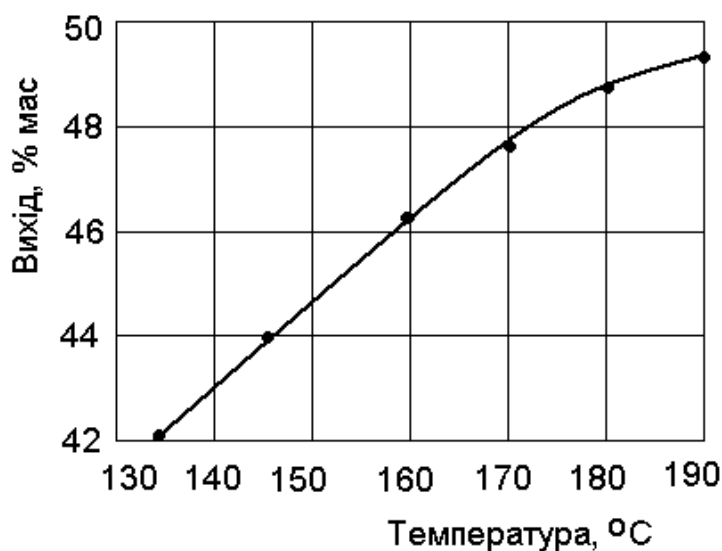


Рис. 2.2. Залежність виходу карбаміду від температури

Вплив щільності завантаження апарата на вихід карбаміду при різних температурах показано на рис. 2.3. Зростання щільності завантаження приводить до збільшення виходу карбаміду. Оскільки карбамід утворюється тільки в рідкій фазі, то чим більше щільність завантаження, тим менше обсяг газової фази і тим менша кількість карбамату амонію переходить у виді NH_3 і CO_2 у газову фазу.

Вплив води. Вода, що утворюється за реакцією (2.4), на початку процесу позитивно впливає на вихід карбаміду, знижуючи температуру плавлення карбамату амонію, що сприяє утворенню рідкої фази.

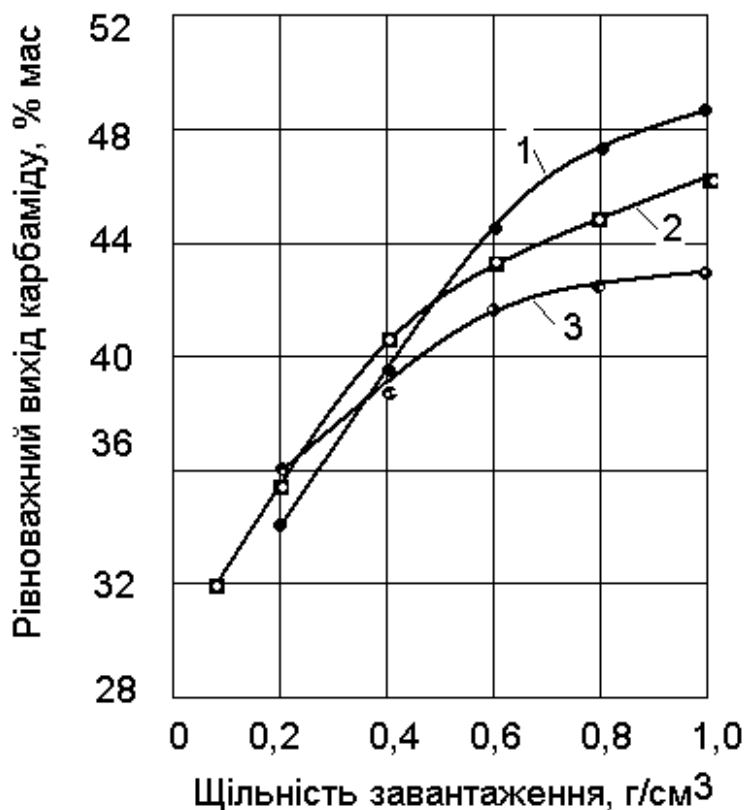


Рис. 2.3. Залежність рівноважного виходу карбаміду від щільності завантаження при температурі, °C: 1 — 170; 2 — 160; 3 — 140

В міру накопичення води в системі рівновага реакції починає зрушуватися вліво, що негативно позначається на виході карбаміду (рис. 2.4).

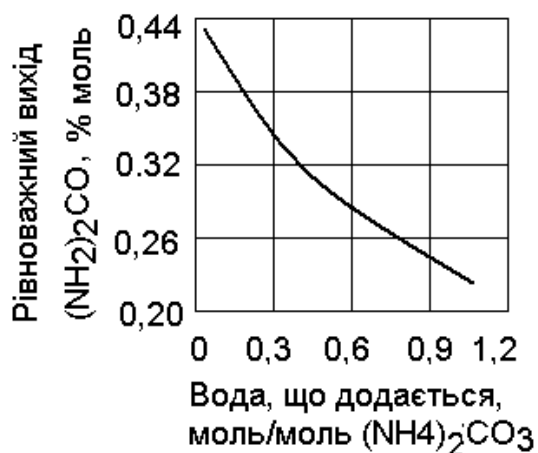


Рис. 2.4. Вплив води, яка додається, на рівноважний вихід карбаміду при температурі 160 °C

Вплив надлишку CO_2 . При дослідженні впливу надлишкової кількості CO_2 (понад стехіометричного) на вихід карбаміду встановлено, що надлишок діоксиду вуглецю не впливає на збільшення виходу карбаміду. Концентрація діоксиду вуглецю, застосовуваного для синтезу карбаміду, значно впливає на її вихід: чим вище концентрація CO_2 у вихідному газі, тим вище ступінь конверсії. Так, при початковому вмісту у вихідному газі 98—99 % CO_2 ступінь конверсії складає 65—66 %, при вмісту 85—86 % CO_2 і інших рівних умовах вона знижується до 45 %.

На збільшення виходу карбаміду робить надлишок аміаку у вихідній суміші понад стехіометричної кількості. При наявності надлишкового аміаку зменшується шкідливий вплив реакційної води, що виділяється, знижується ступінь гідролізу карбамату амонію і, таким чином, зменшується утворення побічних продуктів. Крім того, при надлишку аміаку зменшується корозія апаратури.

Вплив тиску на процес синтезу карбаміду зв'язано з високим тиском пару над розчинами карбамату амонію. З підвищенням температури тиск пару над розчинами карбамату амонію різко зростає. Звідси випливає, що процес синтезу карбаміду при високих температурах (180—190 °C) необхідно вести під тиском, що відповідає тиску пари над розчинами карбамату амонію при даній температурі.

На рис. 2.5 показано рівноважний тиск над плавом карбаміду при різних температурах та щільності завантаження. Найбільший вплив на збільшення виходу карбаміду має надлишок аміаку у вихідній суміші зверх стехіометричної кількості. При надлишку аміаку зменшується шкідливий вплив реакційної води, що виділяється, знижується ступінь гідролізу карбамату амонію і, таким чином, зменшується утворення побічних продуктів. Крім того, при надлишку аміаку зменшується корозія апаратури.

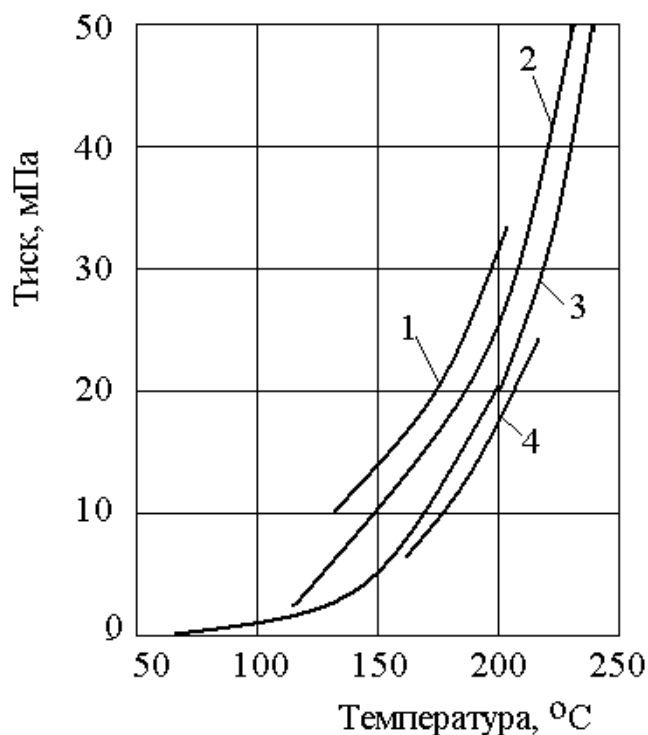


Рис. 2.5. Залежність рівноважного тиску над плавом карбаміду від температури при щільності завантаження, г/см³: 1 — 0,9—1,1; 2 — 0,676; 3 — 0,5; 4 — 0,3 (співвідношення NH₃:CO₂ = 2)

Зміна виходу карбаміду в часі при нагріванні карбамату амонію для різних температур наведена на рис. 2.6.

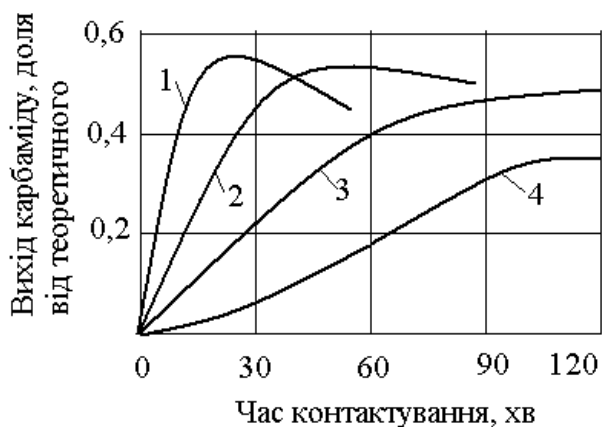


Рис. 2.6. Залежність виходу карбаміду із карбамату амонію від час при температурі, °C: 1 — 200; 2 — 180; 3 — 160; 4 — 140

Швидкість утворення і вихід карбаміду тим більше, чим вище температура. Вище 180 °С криві виходів проходять через максимум — при подальшому збільшенні тривалості нагрівання реакційної маси ступінь конверсії карбамату в карбамід зменшується. Це пояснюється, по-перше, тим, що при підвищенні температури зростає не тільки швидкість перетворення карбамату амонію в карбамід, але і швидкість його розкладання на NH_3 і CO_2 , а, по-друге, посиленням ролі побічних реакцій.

Промисловий процес зазвичай ведуть при температурі 185—200 °С, тиску 13,4—14,7 МПа та мольному співвідношенні $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ 2,66 : 1,00. Так як карбамід має відносно невисоку температуру плавлення (460 К), в промисловості його гранулюють шляхом розбризкування розплаву в середовищі газу або рідини.

На рис. 2.7 показана розчинність в системі $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ — H_2O .

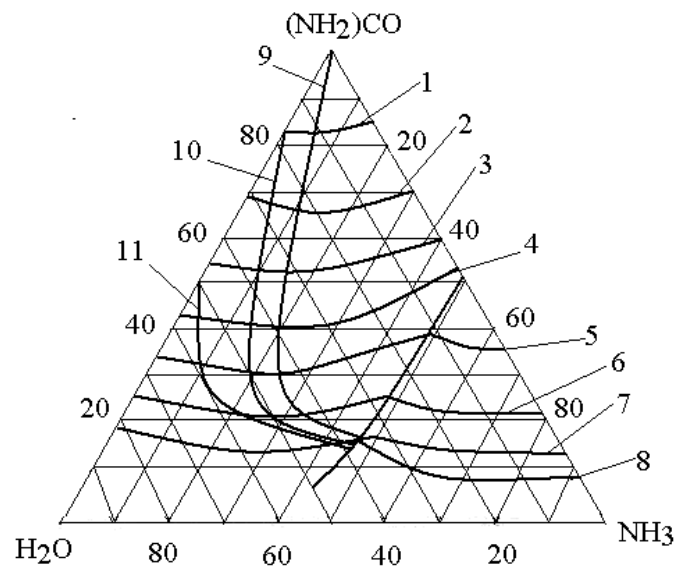


Рис. 2.7. Політермічна діаграма стану системи $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — NH_3 — H_2O з кривими тиску (МПа: 9 — 0,1; 10 — 0,075; 11 — 0,025) пару насичених розчинів при температурі, °С: 1 — 120; 2 — 100; 3 — 80; 4 — 60; 5 — 40; 6 — 20; 7 — 0; 8 — мінус 20. Склад виражений в % мол.

Нижче 60 °С з розчинів амоній карбамату кристалізуються вуглеамонійні солі: від — 13 до 5 °С — карбонат, а від 5 до 60 °С — сесквікарбонат, або полуторний амоній карбонат — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$. Температура плавлення чистого амоній карбамату 152—155°С; у присутності вуглеамонійних солей, карбаміду, води ця температура знижується.

Розчинність в системі «карбамід—вода» наведена на рис. 2.8.

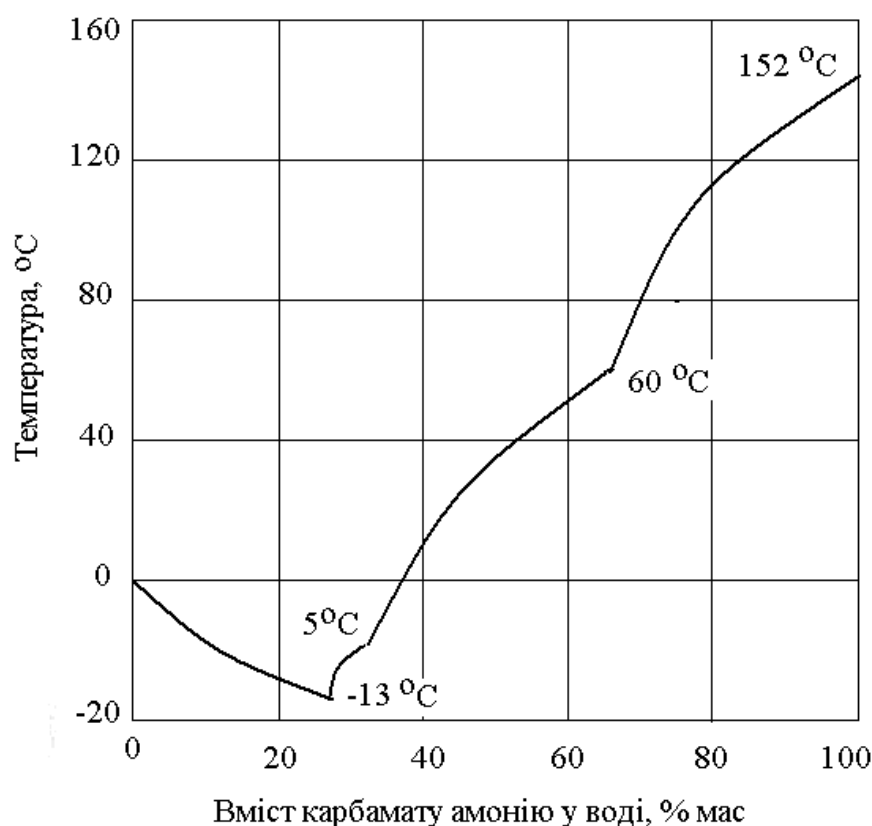


Рис. 2.8. Розчинність в системі карбамат амонію—вода

Швидкість утворення карбамату амонію збільшується приблизно пропорційно квадрату тиску. При атмосферному тиску і невисокій температурі утворення карбамату амонію йде дуже поволі, а при 10 МПа і 150 °С проходить практично миттєво. З підвищенням загального тиску в системі зростає також ступінь конверсії карбамату амонію в карбамід (рис. 2.9).

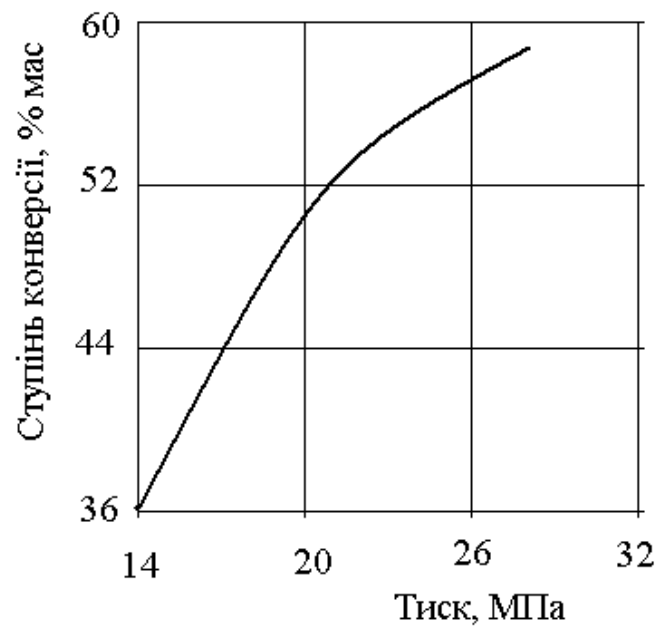


Рис.2.9. Вплив тиску на ступінь конверсії карбамату амонію в карбамід

На рис. 2.10 видно, наскільки сильно знижується температура плавлення $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ у присутності $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Евтектична суміш, що містить 51 % $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ і 49 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, плавиться при 98 °С.

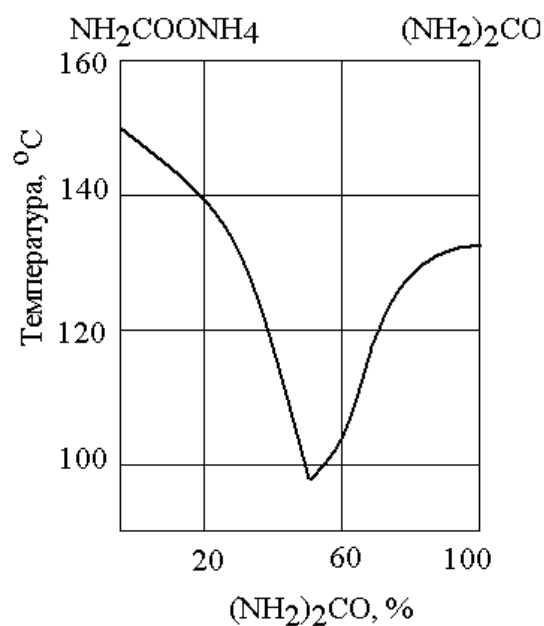


Рис. 2.10. Діаграма плавкості системи амоній карбамат—карбамід

Використовуються, однак, і інші методи — гранулювання в барабанних і тарілкових грануляторах, пресування, екструзія та ін.

Процес гранулювання речовин із розплавів у баштах складається з таких стадій: 1) розбризування розплаву; 2) затвердіння і охолодження крапель при їх падінні у повітрі; 3) остаточне охолодження гранул (переважно в киплячому шарі, розташованому у нижній частині башти або поза нею).

В процесі випарки розплав карбаміду майже повністю звільнюється від води, підігрівається з метою попередження кристалізації і подається на гранулювання. Відоме емпіричне рівняння для розрахунку коефіцієнту теплопередачі до розплаву карбаміду при кінцевій температурі 158°C і атмосферному тиску:

$$\alpha = 1,18 \cdot q^{0,65}, \quad (2.6)$$

де α — коефіцієнт теплопередачі, ккал/(м²·год·град); q — питома теплове навантаження, ккал/(м²·год).

Карбамід гранулюють у баштах, до яких подають повітря для охолодження утворених при розпилу плаву вільно падаючих крапель. Важливим питанням технології гранулювання є вірний вибір висоти грануляційної башти.

Процес утворення гранул умовно можна розбити на три етапи: 1) охолодження рідких крапель від початкової температури плаву до температури затвердіння; 2) затвердіння рідких крапель при постійній температурі; 3) охолодження твердих гранул від температури затвердіння до температури продукту на виході з грануляційної башти.

Принцип розрахунку висоти башти складається у встановленні зв'язку між часом польоту часток під впливом сили тяжіння і висотою польоту, і визначенні часу польоту, необхідного для відведення тепла від часток, що летять в охолоджуюче середовище в кожному етапі. Залишаючи розпилюючий устрій гранулятора, частки розплаву спочатку на протязі деякого часу рухаються у невстановленому режимі з

прискоренням. Потім під дією опору середовища швидкість руху часток зменшується і вони починають рухатися у встановленому режимі з постійною швидкістю.

Час польоту часток у невстановленому режимі визначається рівнянням:

$$\tau_{\text{н}} = \frac{2md}{\mu F} \cdot \int_{\text{Re}}^{\text{Re}} \frac{d \text{Re}}{\varphi - \lambda \text{Re}^2}, \quad (2.7)$$

де $\tau_{\text{н}}$ — час польоту часток у невстановленому режимі; m — маса частки; d — її діаметр; F — поверхня частки; Re — критерій Рейнольда;

$$\text{Re} = \frac{Ud\gamma_c}{\mu g}, \quad (2.8)$$

де U — швидкість руху частки у невстановленому режимі; γ_c — щільність середовища; μ — динамічна в'язкість середовища; Re — число Рейнольда, що відповідає початковій швидкості частки; g — прискорення сили тяжіння; Φ — постійна, що залежить від геометричної форми частки; λ — коефіцієнт опору середовища.

Коефіцієнт λ для сферичних часток залежить від показника критерію Рейнольдса. В області турбулентного руху часток при $\text{Re} = 500 - 20000$ $\lambda = 0,43$.

Користуючись цими даними, можна графічно вирішити рівняння (1.4). У деяких випадках можна графічно вирішити інтеграл в цьому рівнянні аналітично. Як що відомо, що частки рухаються в турбулентному режимі, то рівняння (1.4) можна привести до вигляду:

$$\tau_{\text{н}} = \frac{dm}{\mu F \sqrt{\Phi \lambda}} \cdot \ln \left[\frac{(U_y + U)(U_y - U_0)}{(U_y - U)(U_y + U_0)} \right], \quad (2.9)$$

де U_y — швидкість руху часток у встановленому режимі; U_0 — початкова швидкість руху часток.

Таким чином, по наведеним рівнянням можна визначити висоту падіння часток у невстановленому і встановленому режимах.

Розглянемо далі охолодження крапель у польоті. Частки діаметром 2 мм складають значну долю в гранулах, що отримують в грануляційних баштах. Гранула діаметром 2 мм важить приблизно $5 \cdot 10^{-3}$ г і має поверхню приблизно $0,126 \text{ см}^2$. Зниження температури цієї краплі в польоті за час t_H можна знайти із наступного рівняння:

$$\Delta t_H = \frac{\alpha \cdot F \cdot \tau_H \Delta \theta}{G_k C_p(p)}, \quad (2.10)$$

де Δt_H — зміна температури краплі; α — коефіцієнт теплопередачі від краплі до середовища; $\Delta \theta$ — різниці температур краплі і середовища, град.; C_p — теплоємність рідкого карбаміду; $C_p = 0,509$ кал/г·град; G_k — вага краплі, г; F — поверхня краплі, см^2 .

При технологічних розрахунках вузла грануляції необхідно також враховувати розподіл крапель плаву по діаметрам при розпилюванні, початкову швидкість польоту крапель; нагрівання охолоджуючого повітря і швидкість його руху, розподіл струму повітря і струму падаючих часток по об'єму башти, уніс пилу з башти та ін.

Важливим питанням при розгляданні процесу гранулювання є механізм утворення гранул з визначеним гранулометричним складом. Останній визначається багатьма факторами і поперед всього властивостями розплаву і конструкцією пристрою, що розпилює. Ефективний засіб для забезпечення монодисперсного складу продукту — накладення регулярних збурень частоти на струмені розплаву, що витікають із розбризкувача і розпадаються на краплі. Ці збурення можна викликати: поширенням пружних

коливань в середині рідини, що заповнює розбрикувач, або в середовищі, що оточує струмені; повздовжніми або поперечними коливаннями самого розбрикувача; періодичною зміною розходу рідини, що надають до отворів витікання; впливом на струмені тимчасового електричного і магнітного поля.

Прикладами конструкцій, що реалізують цей вплив, є вібророзбрикувачі, в яких вібратор діє на мембрану, що понурена в розплав, або безпосередньо на днище розбрикувача, і передає йому осьові коливання.

Висоту грануляційної башти можна скоротити, якщо процес охолодження гранул проводити у киплячому шарі, розташованому у нижній частині башти.

Залежність дальності польоту гранули $d = 1,8$ мм від горизонтальної складової початкової її швидкості (висота падіння 30 м) наведена на рис. 2.11.

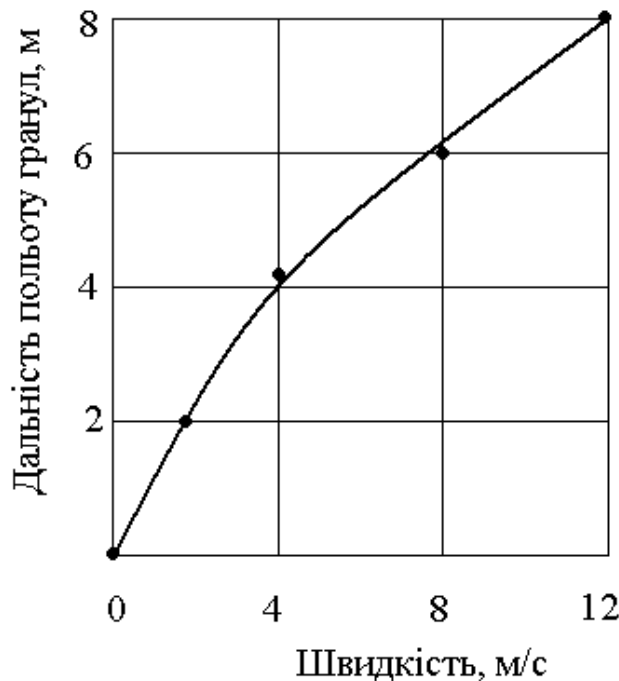


Рис. 2.11. Залежність дальності польоту гранули $d = 1,8$ мм від горизонтальної складової початкової її швидкості (висота падіння 30 м)

Видно, що чим більше швидкість, тим більше дальність польоту гранул. Розподіл швидкостей потоку повітря у башті в значній мірі залежить від умов введення потоку. Для попередження завихрення у нижній частині башти встановлюють розподільчий устрій, який забезпечує близьке до рівномірного розподілу швидкостей повітря в башті в тангенціальному напрямку (в осьовому напрямку залишається безладним) та нерівномірним. Такий розподіл швидкостей потоку повітря дозволяє попередити налипання матеріалу на стінки башти, при цьому розподіл гранул, що падають, відносно поперечного перетину башти залишається нестационарним, що в значній мірі ускладнює характер руху гранул у башті. У звичайних робочих умовах для попередження налипання та зменшення необхідної поверхні башти забезпечують стаціонарне падіння гранул шляхом підтримування середньої швидкості потоку повітря, що сходить. Середня швидкість повинна бути менше критичної швидкості для забезпечення вітання гранул.

Вплив продуктивності башти. Збільшення продуктивності башти зазвичай супроводжується значним підвищенням температури гранул на виході з апарату та налипанням продукту в нижній частині башти (особливо літом). Очищення конусів — це тяжка та шкідлива праця. Вторинна переробка здобутого при цьому продукту, простої башти в період очистки також пов'язані зі значними затратами. Зменшення вмісту крупної фракції в продукті дозволяє незначно збільшити продуктивність грануляційних башт.

Розподіл навантаження по перетину башти. Формування та охолодження гранул залежать від їх температури по висоті башти, яка в свою чергу, залежить від розподілу навантаження по перетину апарату. Порівняння результатів розподілу навантаження по перетину башти на різних висотах показує, що більш висока температура гранул відповідає ділянкам з максимальним навантаженням. При рівномірному розповсюдженні потоку гранул по перетину башти досягається найбільша продуктивність.

Вплив розподілу повітря по перетину башти. При подаванні повітря у башту крізь псевдозріджений шар гранул (який розташовано по всьому днищу башти) забезпечується більш рівномірний розподіл по перетину апарата. Охолодження гранул у псевдозрідженому шарі та рівномірний розподіл повітря дозволяють зменшити охолодження гранул у польоті (карбамід — до температури 110—115 °С, замість 70—80 °С). У таких баштах завдяки збільшенню лінійної швидкості повітря вдається у 6—8 разів підвищити щільність зрошення та відповідно скоротити їх перетин. При цьому зменшується необхідна висота падіння гранул через гальмовий ефект зустрічного потоку повітря та більш високої температури гранул у кінці їх польоту. Гальмовий ефект зустрічного потоку повітря по-різному відображується на часі падіння гранул, бо останні мають неоднаковий розмір та падають у башті з великою швидкістю.

2.4. Способи виробництва карбаміду

В результаті синтезу карбаміду утворюється плав, що складається з води, карбаміду, карбамату і карбонатів амонію і надлишку аміаку. Плав далі піддають дистиляції для термічного розкладання карбамату і карбонатів і витягання, що не перетворилися на карбамід аміаку і діоксид вуглецю, а отримуваний водний розчин карбаміду переробляють в твердий продукт.

Промислові способи виробництва карбаміду розрізняються не стільки умовами синтезу (температура, тиск, відношення $\text{NH}_3:\text{CO}_2$), скільки методами уловлювання і використання газів дистиляції плаву — суміші аміаку з діоксидом вуглецю, ступінь перетворення яких в карбамід зазвичай не перевищує відповідно 50 і 70 %. Невеликі виробництва карбаміду, що комбінуються з могутнім виробництвом нітрату амонію, можуть працювати за розімкненою схемою, тобто без повернення газів дистиляції на

отримання карбаміду. В цьому випадку дистиляцію ведуть в один ступінь і увесь аміак, що виділився, поглинають з суміші газів нітратною кислотою для отримання нітрату амонію. Сучасні і найбільш довершені виробництва карбаміду великої потужності працюють за замкнутими схемами, по яких продукти дистиляції повністю повертаються на синтез карбаміду. Вдосконалення таких схем йде у напрямі підвищення одиничної потужності агрегатів і ступеня корисного використання енергетичних ресурсів процесу.

Рециркуляцію газів дистиляції можна здійснювати різними способами: 1) з газовим рециклом — продукти дистиляції повертаються в газоподібній формі; 2) з частковим або повним рідинним рециклом — в цикл повертають рідкий аміак або розчини (суспензії) вуглеамонійних солей.

Безпосереднє повернення в цикл синтезу газової суміші NH_3 і CO_2 , що отримується при дистиляції, вимагає її стиснення (до тиску синтезу) при високій температурі щоб уникнути утворення твердого карбамату амонію. Робота компресорів в цих умовах утруднена, вони піддаються сильній корозії. Тому в способах з газовим рециклом потрібно заздалегідь розділяти гази дистиляції, обробляючи їх селективними абсорбентами для витягання NH_3 і CO_2 . Наприклад, промиваючи гази в абсорбері розчином нітрату карбаміду, з них можна витягнути аміак; що залишився в газовій фазі CO_2 може бути використаний знов. При регенерації поглинаючого розчину в десорбері виділяється аміак, який повертають в цикл синтезу.

Якщо абсорбентом служить водний розчин моноетанол-аміну $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, із газів дистиляції витягується діоксид вуглецю, газоподібний аміак, що залишається, може бути зріджений і повернений в цикл. При нагріванні поглинача, що витікає з абсорбера десорбується CO_2 , а регенований розчин знов поступає в абсорбер.

Процеси з рідинним рециклом набули найбільшого поширення. У них газу дистиляції поглинають водою, і утворений концентрований розчин вуглеамонійних солей повертають на синтез карбаміду. Найбільш здійсненими являються процеси, в яких дистиляцію плаву, тобто розкладання карбамату амонію і відгонку аміаку, здійснюють в струмі NH_3 або CO_2 при тиску синтезу.

2.5. Опис технологічної схеми з рідинним рециклом

Розкладання карбамату амонію в плаві після колони синтезу ведуть при тиску, що наближений до тиску на стадії синтезу, продувкою плаву стисненим діоксидом вуглецю або стисненим газоподібним аміаком. В цих умовах карбамат амонію дисоціює, бо при продувці діоксидом вуглецю різко знижується парціальний тиск і порушується рівновага процесу. Цей процес відрізняється використанням тепла утворення карбамату і більш низькими витратами електроенергії. На рис. 2.12 наведено опис спрощеної технологічної схеми агрегату синтезу карбаміду потужністю 330 тис. т/рік. Водний розчин карбамату і вуглеамонійних солей, газоподібні CO_2 і NH_3 із конденсатору високого тиску 20 надходять під тиском 14—14,5 МПа до нижньої частини колони синтезу карбаміду 1, де при 185—200 °С і приблизно на протязі години закінчується утворення карбамату і протікає синтез карбаміду.

Ступінь конверсії CO_2 в карбамід складає 57 %. Рідка реакційна суміш (плав) надходить до стріперу 19 і стікає по трубкам вниз. Протитоком плаву подають стиснутий в компресорі до тиску 14—14,5 МПа двоокис вуглецю, до якого для утворення пасивуючої плівки і зменшення корозії обладнання додано повітря у кількості, що забезпечує в суміші концентрацію 0,5—0,8 об'ємних % кисню.

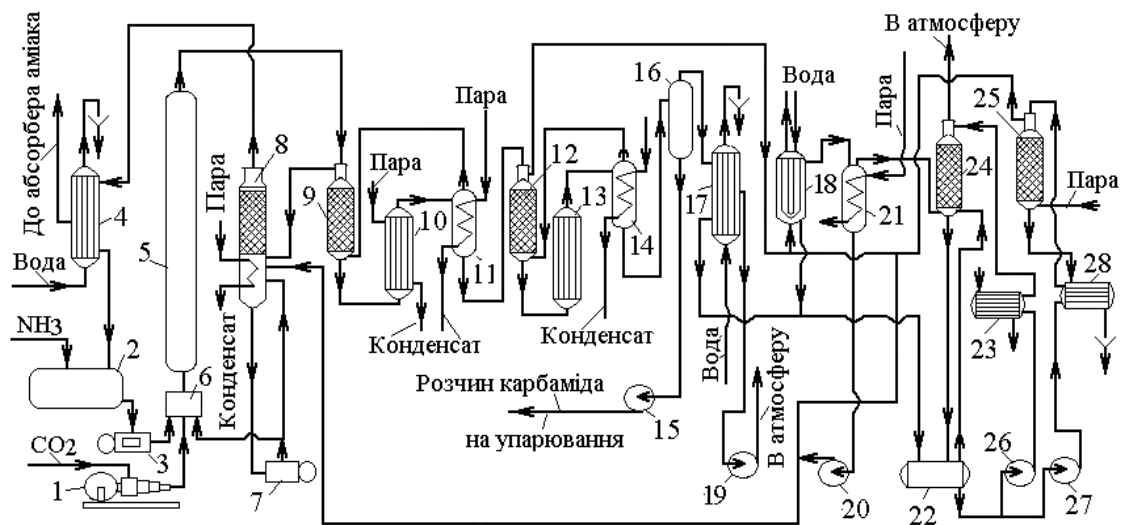


Рис. 2.12. Технологічна схема відділення синтезу і плаву карбаміду (з рідинним рециклом): 1 — чотириступеневий компресор; 2 — танк рідкого аміаку; 3 — плунжерний насос для аміаку; 4 — конденсатор першого ступеню; 5 — колона синтезу; 6 — змішувач; 7 — плунжерний насос; 8 — промивна колона; 9 — ректифікаційна колона I ступеню; 10 — підігрівач I ступеню; 11 — сепаратор I ступеню; 12 — ректифікаційна колонна II ступеню; 13 — підігрівач II ступеню; 14 — сепаратор II ступеню; 15, 19, 20, 26, 27 — насоси; 16 — вакуум-випарник; 17 — конденсатор; 18 — холодильник; 21 — резервуар; 22 — збірник розчину амонійних солей; 23 — холодильник; 24, 25 — абсорбер; 28 — теплообмінник

В результаті зниження парціального тиску аміаку починається розкладення карбамату з одночасним поглиненням тепла. Температура в стріпері, що дорівнює $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, підтримується за рахунок обігріву міжтрубного простору водяною парою (тиск $2,5\text{ МПа}$). Гази, що виходять з верхньої частини апарату разом зі свіжим CO_2 надходять у конденсатор високого тиску 20. Сюди ж надходить рідкий аміак і розчин вуглеамонійних солей, що подаються інжектором 21. В конденсаторі утворюється карбамат; тепло, що виділяється, використовується для випаровування конденсату, який знаходиться в міжтрубному просторі апарату 20, з отримання пари тиском $0,3\text{ МПа}$.

Із верхньої частини колони синтезу безперервно виходять гази, що не прореагували, та надходять до скрубера високого тиску 2, в якому більша їх частина конденсується, утворюючи водний розчин карбамату і вуглеамонійних солей. Тепло, що виділяється, відводять у холодильнику 3. Отриманий в скрубери розчин надають інжектором 21 в апарат 20, а потім в колону синтезу. Гази, що не сконденсувалися в апараті 2, дроселюються і надходять на кінцеве вловлювання в абсорбер низького тиску 5.

Водний розчин карбаміду, що містить також 4—5 мас. % карбамату, після апарату 19 дроселюється до тиску 0,3 МПа; при цьому частина карбамату розкладається. Газорідинна суміш надходить догори ректифікаційної колони 18; рідка фаза стікає по насадці вниз протитоком газопаровій суміші, що піднімається знизу ввверх. Тепло, що необхідне для повного розкладення карбамату, передається розчину у підігрівачі 17, що обігрівається водяною парою. В колоні 18 підтримується температура 130—140 °С. Із верхньої частини її виходять NH_3 , CO_2 і водяна пара. В конденсаторі низького тиску 7, що охолоджується водою, водяні пари зріджуються, в них майже розчинюються повністю аміак і двоокис вуглецю. Повне поглинення аміаку завершується в скрубери 9, який зрошується аміачною водою, і в системі кислої абсорбції, що не вказана на схемі. Отриманий розчин вуглеамонійних солей насосом високого тиску 10 повертають в скрубери 2 для наступної переробки в карбамід.

З нижньої частини колони 18 при 130—135 °С виходить 70 %-вий водний розчин карбаміду. Після зниження тиску до атмосферного розчин насосом 4 подають у випарні апарати першої та другої ступені 15 і 14, де він упарюється до концентрації 99,8 %. Температура на першій ступені випарки 125—135 °С і тиск 33—40 кПа, температура на другій ступені 135—140 °С і тиск 3 кПа.

Рівень в баку підтримується зміною числа працюючих грануляторів 3. Із напірного баку плав надходить на гранулятори і розбризкується в середині стволу гранбашти.

За час польоту з висоти 92,60 м до апарату охолодження з «киплячим шаром» (КШ) 4 (відм. 8.00) краплі плаву карбаміду застигають у гранули, далі по жолобу надходять в сито-бурат СБ 2505 (СБ 2506), в якому відбувається відсів гранулометричної фракції більше 5 мм.

Готовий продукт після «сито-бурат» надходить на конвеєр і відправляється на склад або станцію відвантажування.

Гранули розміром 5 мм і більше після «сито-бурат» відводяться до реактору, де розчинюються в стічній воді. Отриманий розчин карбаміду насосом надається в збірник для подальшої переробки у вузлі випарювання разом зі свіжим розчином, що надходить з рециклу.

Повітря на охолодження гранул карбаміду в апараті «КШ» з надлишковим тиском не менш 0,98 кПа надається вентиляторами 6 з атмосфери.

Очистка повітря, що відходить з гранбашти, від пилу карбаміду виконується в очисному пристрої. Вузол очистки повітря складається з ванни 8, циркуляційних насосів 9, фільтрів розчину карбаміду 10, сітчастого фільтру для розпилення циркулюючого розчину карбаміду 11. В очисному пристрої пил карбаміду вловлюється розпиленням через форсунки розчином від насосів 9. Повітря з гранбашти через пристрій, сітчастий фільтр викидається в атмосферу.

Рівень в ванні очисного пристрою підтримується автоматично. Також передбачена автоматична періодична промивка сітчастого фільтру на виході з гранбашти по секціям подачею води на форсунки від насосу.

Для покращення фізичних властивостей карбаміду — збільшення міцності гранул, зменшення злежування — в останній час почали вводити у плав кондиціонуючі добавки —

формальдегід або продукти конденсації карбаміду з формальдегідом (та іншими альдегідами), амоній сульфат та інше. Незначний додаток натрій поліфасфату (наприклад, 20—45 %-вого його розчину перед випарюванням плаву) значно збільшує міцність гранул карбаміду. Виготовлений карбамід поліфосфат твердіє у вигляді просторової сітки із переплетених волокон, яка виконує роль зміцнюючої гранулу арматури. При додаванні лише 0,15—0,3 % полі фосфату міцність гранул зростає приблизно у 1,3—1,7 разів відповідно. Вміст азоту у продукті при цьому зменшується тільки на десяті долі відсотку, але оскільки воно повинно відповідати державному стандарту, то це лімітує можливу масу додатку та ступінь зміцнення гранул.

Для зменшення злежування гранул карбаміду перед складуванням його обробляють органічними або неорганічними реагентами: жирними кислотами, мінеральними мастилами, сіркою, глиною, тальком, поверхнево-активною речовиною тощо. Покриття гранул карбаміду сповільнює перехід його у ґрунтовий розчин, що дозволяє створювати у ґрунті запас азоту.

Існують розробки мега-установок карбаміду продуктивністю до 5000 т/добу.

Варіант стріпінг-процесу, запропонований компанією *Snamprogetti*, припускає використання аміаку в якості стріпінг-агенту. NH_3 і CO_2 реагують з утворенням карбаміду при тиску 15 МПа і температурі 180 °С. Непрореагований карбамат розкладається в стріпері під дією аміаку.

2.7. Суміщені виробництва карбаміду і аміаку

Відома безліч варіантів кооперації виробництва карбаміду з іншими виробництвами. Відзначимо, зокрема, пропозицію про поєднання з синтезом алкандіолів і з отриманням численних продуктів на основі парового крекінгування вуглеводнів, а також

Об'єднаний процес отримання метанолу—карбаміду—аміаку—водню. Переважна ж більшість технічних рішень відноситься до інтегрального процесу синтезу карбаміду і аміаку. Оскільки обидва сировинні потоки для синтезу карбаміду (NH_3 і CO_2) поступають з установки синтезу аміаку, ці два виробництва неминуче завжди взаємозв'язані; тільки звичайно зв'язок їх вельми обмежений.

З аналізу схем роздільного виробництва NH_3 і $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ слідує, що існує немало об'єктивних недоліків такої технології, які можуть бути усунені тільки шляхом глибокої кооперації. Наприклад, на установку синтезу карбаміду CO_2 поступає при тиску близькому до атмосферного, а рідкий NH_3 під тиском приблизно 1,5 МПа, тоді як в технологічній лінії синтезу аміаку CO_2 одержують при $P \sim 3$ МПа (звичайно при 2,5 МПа йде процес абсорбції), а NH_3 — при $P \sim 20$ МПа і вище. Далі відзначимо, що для очищення конвертованого газу від CO_2 в аміачному виробництві застосовують спеціальні абсорбенти (розчини моноетаноламіну, МДЕА, розчини поташу і т.п.), для регенерації яких потрібні великі енерговитрати. В той же час у виробництві карбаміду рециркулюючі потоки є ефективними поглиначами CO_2 . Як одна з істотних передумов об'єднання схем є те, що виробництво карбаміду відрізняється високою енергоємністю, а сучасні багатотоннажні установки аміаку володіють порівняно дешевими енергетичними ресурсами. Нарешті, різні газові потоки з агрегату синтезу аміаку могли б служити стріпінг-агентами у вузлі дистиляції плаву карбаміду.

Ідея глибокої кооперації була запатентована в Німеччині майже одночасно з пуском першої установки промислового отримання карбаміду ще в двадцятих роках ХХ сторіччя. За цим способом в зону синтезу карбаміду як один з початкових компонентів подають після попереднього охолодження газову суміш, що виводиться з колони синтезу аміаку, або рідкий NH_3 безпосередньо після синтезу. Оскільки в цьому випадку NH_3

містить домішки H_2 , N_2 , Ar і ін., передбачають окислення H_2 киснем, який вводять в реактор карбаміду спільно з CO_2 . Причому, після виділення карбаміду з плаву синтезу рідкий аміак не рециркулюють, а відвантажують у вигляді товарного продукту.

Діоксид вуглецю з синтез-газу для виробництва аміаку пропонують виділяти конденсацією при глибокому охолодженні або абсорбцією в одну або декілька ступенів водою, аміачною водою, водними розчинами вуглеамонійних солей (ВАС) і карбаміду, насиченими вуглеводнями, рідким аміаком в поєднанні з безводним плавом карбаміду або з яким-небудь розчинником карбамату амонію. Процес абсорбції проводиться при низькому або високому (аж до тиску синтезу карбаміду) тиску. Після поглинання CO_2 , згідно одному з варіантів, CO , що міститься в синтез-газі, піддають каталітичному окисленню і знов абсорбують CO_2 . Щоб виключити забруднення синтез-газу аміаком при поглинанні CO_2 використовують розчин з мінімальною концентрацією NH_3 .

Для розділення суміші N_2 , H_2 і NH_3 , що виводиться з реактора синтезу аміаку, NH_3 сорбують водою, водним розчином вуглеамонійних солей (РВАС) або розчином карбаміду; абсорбат передають в зону синтезу карбаміду або використовують його для поглинання CO_2 з синтез-газу. Існує варіант, по якому передбачена регенерація абсорбенту шляхом віддувки NH_3 з розчину інертним и газом з подальшим використанням газової суміші як стріпінг-агент в зоні дистиляції плаву синтезу карбаміду. В іншому випадку частина NH_3 виділяють ректифікацією аміачної води і зріджують.

У деяких патентах рекомендується скраплення CO_2 з синтез-газу здійснювати безпосередньо в зоні синтезу карбаміду, куди, разом з аміаком, вводять рециркулюючий РВАС. Якщо загальний вміст CO_2 в синтез-газі перевищує потребу в ньому виробництва карбаміду, надлишок CO_2 задалегідь абсорбують розчином поташу.

Безумовно, вельми привабливо виглядає задум отримання карбаміду взаємодією CO_2 з синтез-газу і NH_3 з суміші N_2 , H_2 і NH_3 , що виводиться з реактора аміаку, при подачі обох потоків безпосередньо в колону синтезу карбаміду. Але не виключено, що низький ступінь перетворення (унаслідок присутності великої кількості інертів в зоні синтезу) не дозволить здійснити дану пропозицію на практиці.

Енергію дроселювання продукційної суміші з реактора NH_3 (з метою виділення N_2 і H_2 , які не прореагували) використовують для стиснення рідкого NH_3 , що направляється в реактор карбаміду.

У ряді патентів передбачають утилізацію тепла синтез-газу, наприклад, для нагрівання плавку синтезу карбаміду в зоні дистиляції.

При поєднанні виробництв NH_3 і $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ з'являються додаткові можливості застосування різних газових потоків як стріппінг-агенти на стадії дистиляції. Продувають плавку очищеним від CO_2 синтез-газом при тиску синтезу карбаміду або при зниженому тиску з подальшою абсорбцією відігнаних NH_3 і CO_2 з газової суміші з утворенням розчину карбамату амонію, рециркулюючого в зону синтезу карбаміду. Синтез-газ призначають для продування плавку і без очищення від CO_2 . По схемі, створеній японськими фахівцями, сирий синтез-газ піддають контакту з РВАС при $P > 12$ МПа. При цьому з газу частково абсорбується CO_2 . Газовим потоком віддувають CO_2 і NH_3 , що залишився, з плавку синтезу карбаміду, після чого змішаний газовий потік подають на вторинний контакт з розчином з першої зони абсорбції і утворений абсорбат повертають в колону синтезу карбаміду. Один із запатентованих способів передбачає двохступінчасте продування плавку синтезу карбаміду спочатку синтез-газом, а потім газовим потоком з попереднього ступеня абсорбції з нього NH_3 і CO_2

До теперішнього часу жодна з інтегральних схем виробництва карбаміду і аміаку не упроваджена в промислових умовах. Найбільш вивчені в промисловому масштабі і практично підготовлені до промислового використання способи фірм «Міцуї Тоацу» і «Снам Проджетті».

2.8. Об'єднаний процес «Міцуї Тоацу»

Синтез-газ для виробництва NH_3 одержують відомими методами, наприклад, конверсією вуглеводневої сировини (рис. 2.19).

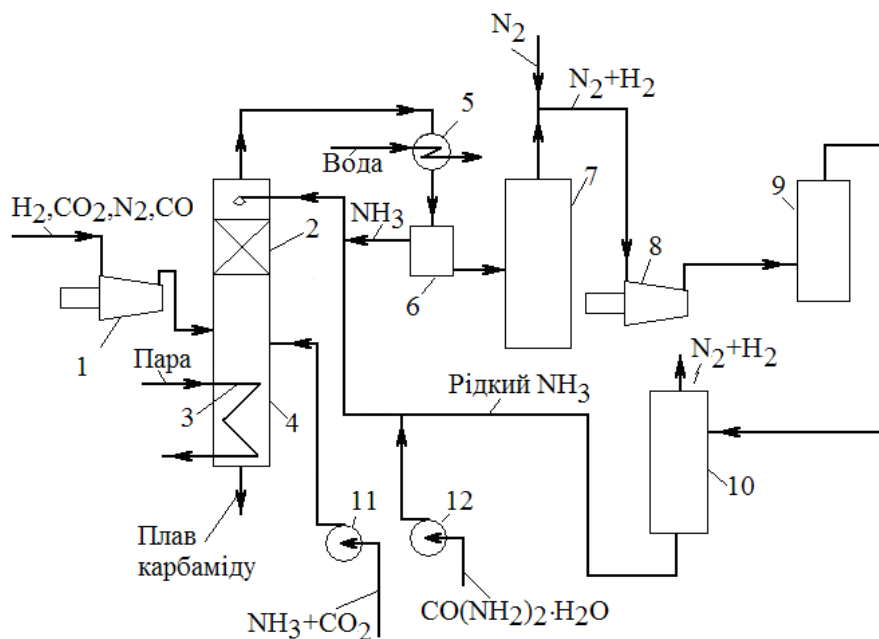


Рис. 2.19. Схема з'єднаного виробництва карбаміду та аміаку фірми «Міцуї Тоацу»: 1, 8 — компресори, 2 — абсорбер CO_2 , 3 — теплообмінник, 4 — реактор синтезу карбаміду, 5 — холодильник, 6 — сепаратор, 7 — вузол очищення від CO , 9 — реактор синтезу аміаку, 10 — сепаратор аміаку, 11, 12 — насоси

Конвертований газ стискають компресором до тиску синтезу карбаміду. Цей тиск варіюється залежно від мольного

співвідношення $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, але звичайно воно не вище 15 МПа (переважно від 20 до 30 МПа). Стислий газ вводять в апарат, реактор синтезу карбаміду, Об'єднаний з абсорбером CO_2 . Газ поступає в нижню частину абсорбера. У верхню частину абсорбера подають розчинник карбамату амонію—воду, водний розчин аміаку, водний розчин карбаміду. Як абсорбент також може бути використаний метиловий спирт. Абсорбенти можуть містити невеликі кількості домішок інших речовин. Абсорбер 2 обладнаний насадкою у вигляді кілець Рашига або ковпачковими тарілками.

Висоту зони абсорбції встановлюють з розрахунку запобігання можливості проскакування CO_2 . У верхню частину зони абсорбції вводять рідкий NH_3 і розчин карбаміду, що стискається плунжерним насосом 12, з вузла кристалізації і центрифугування. Розчин, що виводиться із зони абсорбції, направляють в реактор синтезу карбаміду 4. У разі потреби цей потік можна підігріти в теплообміннику. В реакторі синтезу карбаміду 4 температуру підтримують в інтервалі 160—200 °С.

Плав синтезу карбаміду виводять з нижньої частини реактора 4 і обробляють відомими способами (наприклад, дистиляцією) для виділення карбаміду. Розчин не конвертованих NH_3 і CO_2 з домішкою карбаміду рециркулюють насосом.

Газ, що виходить із зони абсорбції, повністю вільний від домішки CO_2 . Цей газ подають через холодильник в сепаратора, де відділяють NH_3 , що повертається в зону абсорбції 2, а газовий потік, що залишився, направляють у вузол очищення від CO 7. Якщо застосовується мідноаміачне очищення, то в газі допустимо невеликий вміст NH_3 . Але у випадку, якщо очищення від CO здійснюється відмиванням рідким азотом або метануванням, необхідне повне попереднє видалення NH_3 .

У вузлі очищення 7 встановлюють мольне співвідношення $\text{H}_2:\text{N}_2$, що вимагається для проведення реакції синтезу NH_3 . Очищений газ компресором 8 стискають до 40—50 МПа і

подають в реактор синтезу аміаку 9. Отриманий NH_3 виділяють з реакційної суміші відомими способами і в рідкому вигляді направляють в сепаратор аміаку 10. Газ, що не прореагував, повертають в реактор синтезу NH_3 9.

Спосіб суміщеного виробництва карбаміду і аміаку запатентований фірмою «Міцуї Тоацу» в декількох варіантах, в основному відмінних технікою абсорбції CO_2 з сирого синтез-газу і складом вживаного абсорбенту. В другій половині ХХ століття фірмою була пущена пілотна установка продуктивністю за карбамідом 5 т/добу. Схема установки відповідає способу і відрізняється від викладеного вище варіанту тим, що абсорбцію CO_2 під високим тиском з синтез-газу (для виробництва NH_3 здійснюють карбаматним розчином і рідким аміаком, а теплоту потоку синтез-газу використовують для дистиляції плав синтезу карбаміду.

Газ, отриманий конверсією вуглеводнів і подальшою конверсією CO , під тиском близько 3 МПа і при температурі 200 °С подають через теплообмінники — кип'ятильники I і II ступеня дистиляції плав карбаміду в компресор, стискаючий газовий потік до 30 МПа. При такому тиску CO_2 з газу поглинають в абсорбері карбаматним розчином (отриманим абсорбцією газів дистиляції з циклу синтезу карбаміду) і свіжим NH_3 з циклу синтезу NH_3 . Розчин, що виводиться з абсорбера, містить NH_3 , карбамат амонію і деяку кількість карбаміду, що утворився, направляють в реактор синтезу карбаміду під тиском 25 МПа. З урахуванням часткового утворення карбаміду в абсорбері CO_2 об'єм реактора в цьому випадку менше ніж в звичайному процесі. Разом з розчином з абсорбера CO_2 в реактор подають рециркулюючий рідкий NH_3 . Плав синтезу карбаміду піддають двохступінчастій дистиляції; отриманий розчин карбаміду подають в кристалізатор; кристали відділяють в центрифусі, розплавляють і гранулюють в башті. Синтез-газ, очищений в абсорбері від CO_2 , промивають в скрубєрі водою для

видалення NH_3 , потім звільняють від домішок CO і CO_2 метануванням і під тиском 27 МПа подають в реактор синтезу аміаку. Установа працювала 400 діб, у тому числі 30 діб безперервно.

Об'єднаний процес має наступні переваги.

– В контурі синтезу карбаміду виключається компресор CO_2 і, відповідно, скорочуються витрати енергії. Виключаються аміачні насоси і, приблизно на 56 %, знижуються витрати на стиснення NH_3 .

– Спрощується стадія очищення синтез-газу від CO_2 : виключаються витрати енергії на регенерацію абсорбенту, повністю ліквідується регенераційна апаратура. Абсорбери CO_2 , що працюють під високим тиском, більш компактні і ефективні.

– Виключається установка для регенерації NH_3 з аміачної води, отриманої при уловлюванні NH_3 з продувних газів синтезу NH_3 , у зв'язку з використанням її у виробництві карбаміду. Оскільки в абсорбері CO_2 частково протікає реакція утворення карбаміду, розміри колони синтезу карбаміду можуть бути зменшені. В результаті спрощення технології і скорочення загального числа стадій знижується чисельність обслуговуючого персоналу. Вартість інтегральної установки на 5—10 % нижче за капітальні витрати на автономні агрегати синтезу аміаку і синтезу карбаміду. Знижуються енергетичні витрати, що ілюструється табл. 2.2 і 2.3.

Таблиця 2.2. Зниження енергетичних витрат (з розрахунку на 1 т карбаміду) при використуванні з'єднаної схеми в порівнянні з виробництвом на роздільних установках

Статті витрат	Майданчик з повним рециклом	Об'єднаний процес
Електроенергія, кВт·год./т	165	93
Пара, т/т	1,3	0,52
Охолоджуюча вода, т/т	120	100

Примітка. Прийнято, що у виробництві NH_3 витрати залишаються незмінними, вся економія має місце у виробництві карбаміду.

Таблиця 2.3. Енергетичні і сировинні витрати в процесах виробництва карбаміду і аміаку (з розрахунку на 1 т $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ і 0,580 т NH_3)

Статті витрат	Окремий процес			Об'єднаний процес		
	аміак	карбамід	всього	аміак	карбамід	всього
Природний газ, включаючи сировину, 10^6 кДж	115	2,89	26,04	24,28	—	24,28
Електроенергія, кВт·год	5	160	165	5,00	60	65,00
Охолоджуюча вода, т	116	110	226	67,00	120	187

За рахунок економії капіталовкладень і зниження енерговитрат очікуване зниження собівартості карбаміду складе 6—7 %.

Об'єднаний процес при всіх перерахованих перевагах непозбавлений і недоліків. Основним з них є зниження гнучкості і неможливість (або складність) забезпечення окремої роботи частин комбінованого агрегату.

В зв'язку з цим доречно нагадати, що свого часу напівзамкнені схеми отримання карбаміду виявилися неконкурентоспроможними, саме через жорсткий зв'язок виробництва карбаміду і солей амонію, і були витиснені замкнутими схемами.

Деяке ускладнення з'єднаного методу може викликати дебаланс сировини. Якщо сировиною служить нафта, то CO_2 надмірний по відношенню до потужності виробництва карбаміду, розрахованого виходячи з ресурсів NH_3 . В цьому випадку необхідно встановлювати допоміжну установку абсорбції CO_2 . Якщо ж CO_2 недостатньо, наприклад, при конверсії метану, необхідно передбачати збут надмірного аміаку.

2.9. Об'єднаний процес «Снам Проджетті»

В основу процесу встановлені наступні новітні розробки фахівців фірми: виділення NH_3 з продукційної газової суміші після реактора синтезу NH_3 водною абсорбцією; обезводнення

вологого рециркулюючого в контурі синтезу NH_3 газу уприскуванням рідкого NH_3 ; стріпінг-процес виробництва карбаміду.

Ступені отримання конвертованого газу нічим не відрізняються від аналогічних ступенів при автономному виробництві аміаку. Проте слід зазначити, що теплоту охолодження конвертованого газу використовують для дистиляції плаву синтезу карбаміду і попереднього підігріву рециркулюючого рідкого аміаку.

Конвертований газ стискається від 3—3,5 МПа до 18—20 МПа і подається в абсорбер з падаючою плівкою, де CO_2 поглинається концентрованим розчином аміаку з утворенням карбамату амонію. Велика частина теплоти абсорбції може бути регенерована (попередній нагрів котельної живильної води).

Вміст аміаку в поглинаючому розчині складає близько 80 % мас., що забезпечує отримання висококонцентрованого карбаматного розчину при 130—140 °С з масовим співвідношенням $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3,0—3,5$.

Звільнений від CO_2 конвертований газ, з домішкою що випарувався в абсорбері CO_2 аміаку (14—15 % об.), подають в метанатор на остаточне очищення від CO і CO_2 . Потім сполучають з газовим потоком, що виводиться з реактора синтезу аміаку, і направляють в плівковий абсорбер для поглинання аміаку. (По іншому варіанту процесу, газ відмивають водою від аміаку до подачі на метанування). Залишковий вміст аміаку в газі знижується до 0,5 % об.; з абсорбера виводять висококонцентрований розчин аміаку, а також побічний потік продувного газу і основний газовий потік. Абсорбер сконструйований так, щоб уникнути змішення рециклового і свіжого газу перед здувкою. Далі основний потік газу обезводнюють шляхом охолодження і промивки рідким аміаком. З цією метою в нього уприскують частину аміаку, який рециркулює в реактор синтезу карбаміду.

Свіжий карбаматний розчин з абсорбера CO_2 спільно з рециркулюючим потоком NH_3 і VAC поступає в нижню частину

реактора синтезу карбаміду, куди вводять також газову суміш NH_3 і CO_2 із стріпінг-дистилятора. За рахунок тепла конденсації цієї суміші підтримується тепловий баланс реактора.

Плав синтезу з верхньої частини реактора карбаміду поступає самопливом в стріпінг-дистилятор, де він нагрівається парою, яка конденсується.

Частину непрореагованого NH_3 і CO_2 відпарюють в потоці аміаку і повертають в реактор. Плав синтезу, що залишився, дроселюється і поступає на остаточну переробку.

Об'єднаний метод відрізняється наступними характерними особливостями. В порівнянні з роздільним виробництвом аміаку і карбаміду виключений вузол відмивання CO_2 з конвертованого газу і вузол конденсації аміаку з продукційної газової суміші після реактора синтезу аміаку. Велика частина теплоти утворення карбамату амонію утилізується шляхом попереднього підігріву котельної живильної води, що проходить по міжтрубній зоні в тому ж напрямі, що і потік аміачної води. В результаті температура реакційної суміші перевищує температуру кристалізації карбамату амонію. Вологий синтез-газ піддається обезводненню під дією частини аміаку, рециркулюючого в реактор синтезу карбаміду, що дає економію енергії. Реактор синтезу карбаміду працює в автотермічних умовах. Через відсутність екзотермічної реакції утворення карбамату амонію з свіжої сировини, тепловий баланс реактора повинен підтримуватися засобами ззовні.

В інтегральному процесі прийнятий найдоцільніший спосіб підведення тепла: подача гарячої пари з дистилятора безпосередньо в реактор. Це дозволяє обійтися без карбаматного конденсатора і істотно спростити контур синтезу карбаміду, звівши його до реактора і дистилятора.

Один з основних технологічних елементів інтегральної схем «Снам Проджетті» — новий процес виділення аміаку з продукційної суміші після колони синтезу аміаку. Газовий потік з

реактора синтезу аміаку під тиском близько 12 МПа охолоджують до 40 °С і направляють у вузол абсорбції аміаку. Абсорбцію здійснюють в теплообміннику з падаючою плівкою, в якому газ, що підіймається по трубках, контактує з низхідною плівкою рідини — води або слабого розчину аміаку. Теплоту абсорбції відводять охолоджуючою водою зовні труб. Завдяки ефективному охолодженню і масообміну виходить дуже концентрований розчин аміаку (50 % мас. і вище), а залишковий вміст аміаку в газах знижується приблизно до 0,5 % об. Промитий газ, насичений водою, поступає в наступний вузол осушення.

Після видалення продувних газів промитий газ змішують з свіжою азотоводневою сумішшю і подають в регенеративний теплообмінник, в якому він охолоджується висушеним газом до мінус 15. мінус 20 °С. Тут велика частина води з вологого газу конденсується до залишкового вмісту 50 мг/дм³, а конденсат відводиться у вигляді розчину аміаку.

Потім по ходу потоку в газ уприскують рідкий аміак. Частина цього аміаку адіабатично випаровується, викликаючи подальше переохолодження, а рідкий аміак, що залишився, відділяють від газу в кінцевому сепараторі; в рідкому аміаку міститься практично вся вода, яка була в газі до уприскування. За рахунок регулювання кількості надмірного аміаку в кінцевому сепараторі одержують у результаті розчину аміаку достатньої концентрації (85—90 % мас.), а залишковий вміст водяної пари у висушеному газі не перевищує 1—3 мг/дм³. Рідкий аміак уприскують не стільки для охолодження газу за рахунок випаровування аміаку, скільки для промивки газу рідким аміаком і абсорбції останніх слідів води. Час контакту між рідиною і газом в системі осушення обмежено. Це дає можливість підтримувати у висушеному газі вміст аміаку нижче за насичення, тобто абсорбція води відбувається швидше за випаровування аміаку. В результаті вміст аміаку в газі зростає від 0,5 до

1,5—2 % об., що прийнятне для нормальної роботи реактора синтезу аміаку.

Отриманий розчин аміаку ректифікують, після чого одержують рідкий аміак (99,9 %) і слабкий розчин аміаку (5—10 % мас.). Як вже наголошувалося, в з'єднаній схемі розчин аміаку використовують для абсорбції CO_2 з конвертованого газу.

2.10. Економічні переваги інтегрального процесу «Снам Проджертті»

Розробники процесу указують на наступні достоїнства з'єднаної схеми:

- економія теплової енергії, споживаної при звичайному методі видалення CO_2 з конвертованого газу;
- економія теплової і/або механічної енергії, що вимагається для відділення аміаку від N_2 і H_2 , які не прореагували;
- економія механічної енергії на стиснення CO_2 до тиску синтезу карбаміду;
- економія капіталовкладень за рахунок відмови від традиційного вузла поглинання CO_2 і ступеня відділення аміаку (в контурі синтезу аміаку), стиснення CO_2 і карбаматного конденсатора (в контурі синтезу карбаміду). В інтегральному процесі потрібен тільки повітряний компресор і компресор для сирого конвертованого газу, який, завдяки порівняно високій густині останнього в порівнянні з синтез-газом, має менше ступенів стиснення і/або менше число оборотів.

Головний недолік об'єднання двох процесів — недостатня експлуатаційна гнучкість технологічного процесу, обумовлена строгою залежністю двох виробництв. Проте, і при виробництві аміаку і карбаміду на роздільних установках між ними існує певний взаємозв'язок. Дійсно, у разі припинення виробництва аміаку необхідно зупиняти установку виробництва карбаміду,

унаслідок відсутності CO_2 , що виділяється на стадії очищення конвертованого газу на установці синтезу аміаку. Навпаки, відключення установки синтезу карбаміду не спричиняє за собою зупинку виробництва аміаку за наявності відповідного складу для продукту. У разі об'єднання двох процесів відключення однієї з установок спричиняє за собою відключення іншої установки. При цьому повинні враховуватися наступні чинники:

- досвід свідчить про те, що ступінь надійності аміачної лінії нижче, ніж ступінь надійності виробництва карбаміду. Іншими словами, зупинки в основному матимуть місце в агрегаті аміаку; тому той факт, що агрегат аміаку в інтегральному процесі пов'язаний з агрегатом карбаміду, не обов'язково означає значне зниження робочої гнучкості;

- мета об'єднання двох установок полягає не тільки в удосконаленні їх, але і в спрощенні процесу і підвищенні його надійності за рахунок зменшення числа машин і апаратів, що входять в інтегральну схему виробництва аміаку і карбаміду. В цьому відношенні інтегральна установка більш надійна, ніж роздільне виробництво.

Тому з одного боку, об'єднання виробництва аміаку і карбаміду дещо знижує експлуатаційну гнучкість, оскільки установка очищення конвертованого газу від CO_2 є у той же час установкою синтезу карбаміду, яка на перший погляд значно складніше, ніж звичайна установка очищення конвертованого газу від CO_2 . Але, з другого боку, таке об'єднання означає більш високу потенційну надійність, обумовлену спрощенням установки в частині процесів синтезу і аміаку, і карбаміду на базі інтеграції. Тільки досвід покаже, якій з цих протилежних ефектів матиме більший вплив на надійність всього виробництва.

Економічність і простота нової технології, яка розроблена італійською фірмою, дозволяє вважати її перспективною.

2.11. Основні апарати у виробництві карбаміду

Колонна синтезу карбамату (рис. 2.14) є порожнистим циліндровим апаратом з сферичним днищем, виготовленим з вуглецевої низьколегованої сталі; дотичні з плавом внутрішні поверхні апарату захищені листовими хромонікельмолібденовою сталлю X17H16M3T або титаном.

Багатошаровий корпус високого тиску (25—30 МПа) виготовляється з листової вуглецевої сталі. Використання титану як корозійний-стійкий матеріал дозволяє підвищити температуру синтезу до 200 °С. Для контролю за станом футеровки в корпусі колони є отвори, сполучені із загальним колектором. Реакційна маса поступає в колону через нижній штуцер і поступово рухається до вихідного штуцера в плоскій кришці; для кращого перемішування плаву в нижній частині колони є градчасті перегородки. Габарити колони при потужності агрегату 1250 т/добу (450 тис. т/год.): діаметр 2—2,5 м, висота 30—35 м (об'єм — до 160 м³).

Загальний вид колони синтезу карбаміду надано на рис. 2.14.

Плав, що утворився в колоні синтезу, що містить 30—31% карбаміду, 21—22 % карбамату амонію, 33—34 % надмірного аміаку і 16—17 % води, прямує на двоступінчасту дистиляцію.

Стрипер (рис. 2.15) являє собою вертикальний кожухотрубний теплообмінник плівкового типу, в верхній частині якого над трубною дошкою встановлений розподільувач подачі реакційної суміші в трубку апарату.

Рівномірність надходження реакційної суміші в трубки стриперу забезпечується за рахунок каліброваних отворів, що знаходяться на кожній насадці трубки стриперу.

В нижній частині стриперу встановлений розподільувач діоксиду вуглецю, який рівномірно розподіляє діоксид вуглецю по трубкам апарату і в вигляді плівки стікає до низу. У трубному просторі стрипера відбувається розкладання карбамату та віддвув свіжим діоксидом вуглецю продуктів розкладання (аміаку,

діоксид у вуглецю, води й інертів), які приділяються з верхньої частини стрипера в конденсатор високого тиску (ВТ) для конденсації й утворення карбамату.

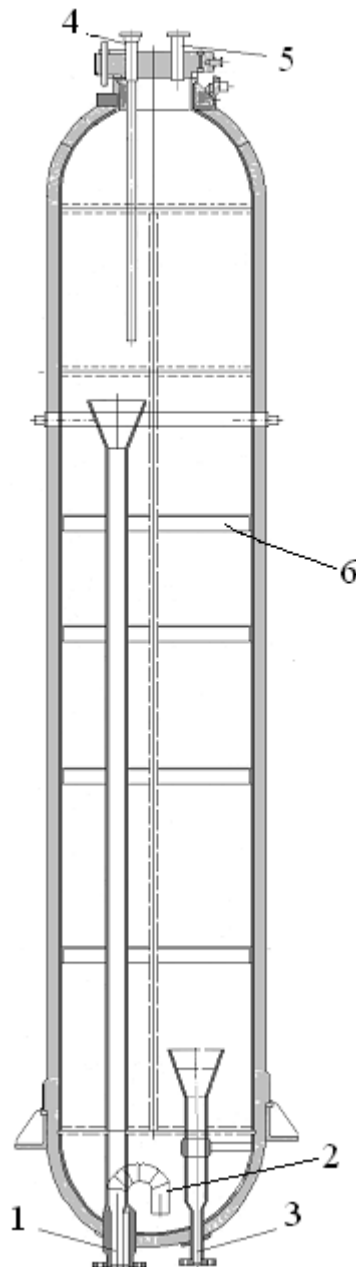


Рис. 2.14. Загальний вид колони синтезу карбаміду: 1 — штуцер для виводу оборотного аміаку; 2 — штуцер для виводу рідинної фази; 3 — штуцер для вводу свіжого аміаку та діоксиду вуглецю; 4 — карман для термопар; 5 — штуцер; 6 — решітки

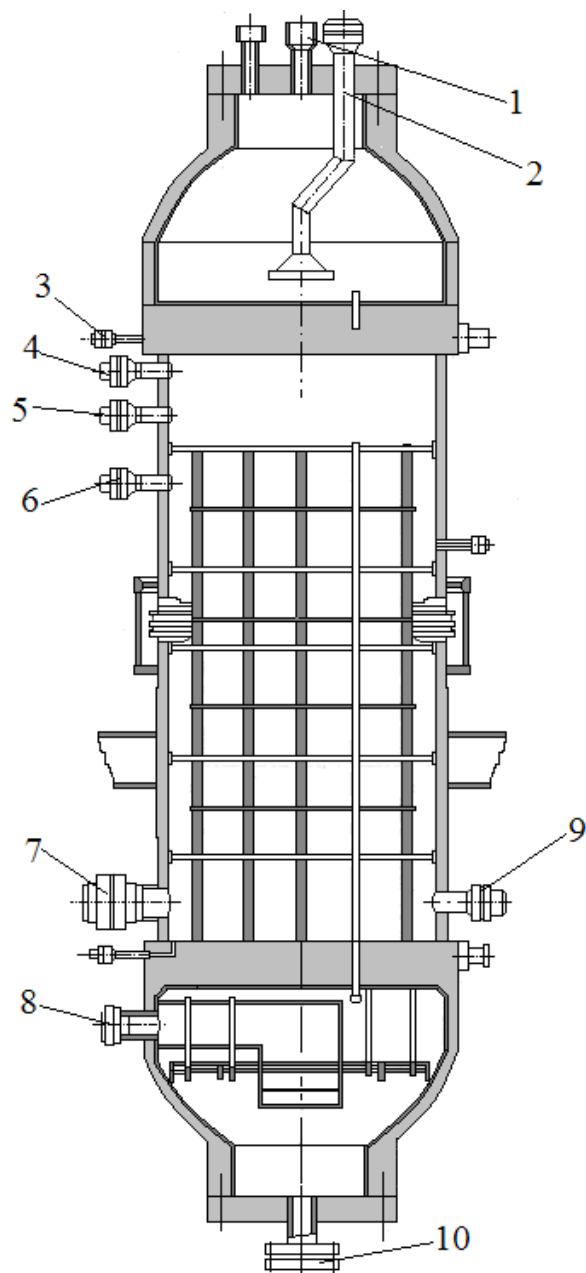


Рис. 2.15. Загальний вид стріпера: 1 — вихід рідини; 2 — вхід CO_2 ; 3 — випуск; 4, 5 — вихід конденсату; 6 — вхід інертів; 7 — вхід пари; 8 — вхід газу; 9 — запобіжна мембрана; 10 — вихід газу

Тепло, необхідне для проведення стріпінг-процесу, створюється за рахунок конденсації насиченої водяної пари з тиском не більше 2,06 МПа. Температурний режим стріпера впливає на повноту відгону з розчину карбаміду, аміаку й діоксид у вуглецю, які не прореагували. Для підвищення температури в

стрипері, тиск пари в сатураторі збільшують. Тиск пари в сатураторі регулюється таким чином, щоб плав, що виходить із стриперу, містив 6—9 % аміаку, і складав при 100 % навантаженні 1,8—2,1 МПа, при 70 % навантаженні 1,6—1,9 МПа.

Поверхню теплообміну в стрипері змінюють, при необхідності, зміною рівня конденсату в стрипері. Злив конденсату здійснюється або з верхньої частини конденсорного простору через переливну трубу, або через одну із двох нижче розташованих труб, постачених запірними вентилями.

Протитоком до реакційної суміші в стрипер подається діоксид вуглецю з тиском 14,7—15,1 МПа, температурою 115—120 °С і об'ємною витратою не менш 13000 м³/год.

Реакція розкладання карбамату амонію ендотермічна. Теплота, необхідна для проведення процесу розкладання карбамату амонію, створюється за рахунок конденсації насиченої водяної пари, що надходить в міжтрубний простір стриперу з тиском 1,6—2,1 МПа із сатуратора високого тиску.

Внаслідок відносно низької температури, з якою підводиться СО₂ (115—120 °С), температура рідинної плівки знижується з 180—185 °С до 160—178 °С.

Реакційна суміш із температурою не більше 175 °С з масовою часткою карбаміду не менш 54 %, діоксиду вуглецю не більше 10 %, аміаку 6—8 %, інше вода дроселюється до тиску 0,25—0,35 МПа виводиться з нижньої частини стрипера та спрямовується в ректифікаційну колону для остаточного розкладання карбамату амонію.

Газоподібна фаза, що утворилася при розкладанні карбамату амонію і свіжий діоксид вуглецю із верхньої частини стриперу відводяться в конденсатор високого тиску (ВТ). В конденсатор через інжектор високого тиску подається свіжий аміак від насосів і вуглеамонійна суміш із скрубера високого тиску (ВТ), а також невелика кількість реакційної суміші із колони синтезу. Кількість рідкого аміаку, що подається, регулюється таким

чином, щоб відношення мольних часток аміаку, діоксиду вуглецю і води в газовій фазі склало відповідно 2,8—3,5 : 1 : 0,4—0,7. При такому співвідношенні досягається оптимальний режим роботи установки.

Стрипер виготовлений з вуглецевої сталі, внутрішні поверхні якого футеровані нержавіючою сталлю. Поверхня теплообміну 1177 м²; діаметр (D) = 2,22 м; H = 11,02 м. Міжтрубний простір: тиск (P) = 2,06 МПа; T = 225 °С. середовище: пар. V = 12,45 м³. Трубний простір: тиск (P) = 15,1 МПа; T = 225 °С. середовище: NH₃, розчин карбаміду, CO₂, об'єм (V) = 14,42 м³.

Колона ректифікації (рис. 2.16) — являє собою вертикальний, циліндричний апарат, що призначений для відділення надлишкових аміаку і діоксиду вуглецю із розчину карбаміду. Вона складається із скрубера — 1, сепаратора — 2 і підігрівача — 3. Заповнення насадкою «НОРТОН» скрубера по всій висоті забезпечує кращий контакт газової і рідкої фаз.

Карбамід — карбаматний розчин надходить в колону через верхній штуцер і стікає до низу по насадці. Протитоком через насадку знизу вгору рухається газова фаза, що виділилася при розкладанні карбамату амонію в підігрівачі. В шарах насадки відбувається масотеплообмін між потоками, що рухаються назустріч один одному.

Розчин карбамід—карбамат, пройшовши нижній шар насадки, потрапляє на «глуху» тарілку і по переливній лінії надходить в підігрівач (в трубний простір), де підігрівається паром під тиском 0,3—0,4 МПа до температури 130—140 °С. Після сепаратора розчин з масовою часткою карбаміду не менше 67 %, аміаку не більше 2,0 %, діоксиду вуглецю не більше 1,0 %, біурету не більше 0,5 %, остання частина — вода, надходять в вакуум-випарник, де в умовах вакууму відбувається відгонка аміаку, діоксиду вуглецю і парів води. Газова фаза із колони ректифікації з об'ємною часткою аміаку не більше 38 %, діоксиду

вуглецю не більше 52 % (остання частина водяна пара і інертні гази) надходить в верхню частину додаткового конденсатора, де відбувається часткова конденсація аміаку, діоксиду вуглецю, водяної пари.

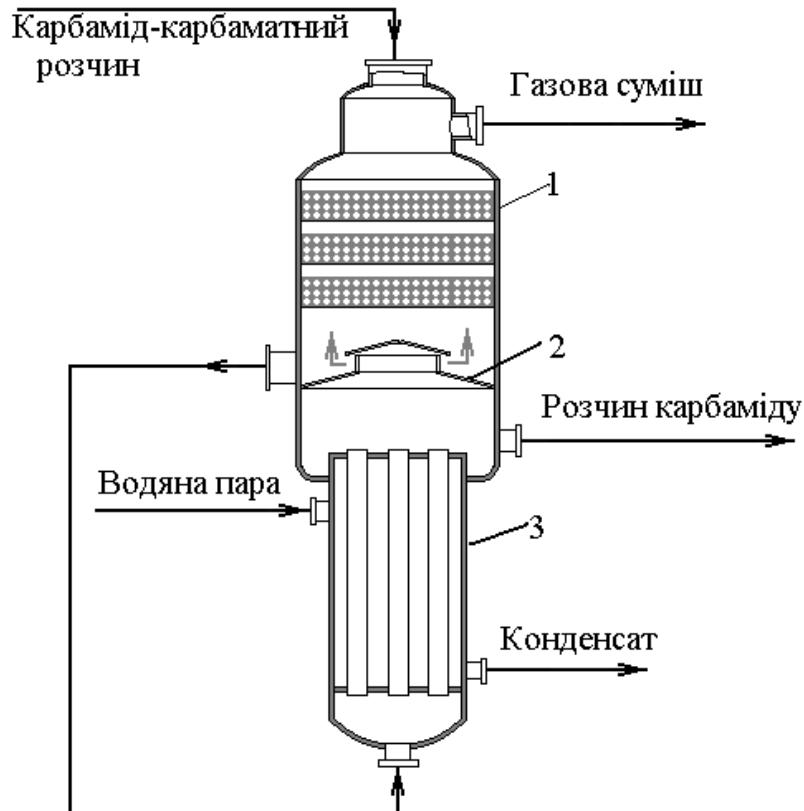


Рис. 2.16. Колона ректифікації розчину карбаміду: 1 — скруббер з насадкою «НОРТОН»; 2 — сепаратор (кишеня); 3 — трубчастий підігрівник розчину карбаміду

Ректифікаційна колона має діаметр 1600 мм, висоту 7200 мм, робочий тиск 0,3 МПа, робоча температура 135 °С, сталь марки Х18Н10Т.

Промивна колона (рис. 2.17) діаметром 1,4 м і висотою 7 м заповнена насадкою у виді сталевих кілець; у нижній частині колони встановлений нагрівач і мається барботажний пристрій. Тут близько 90 % діоксиду вуглецю поглинається розчином вуглеамонійних солей, інші 10 % CO_2 абсорбуються у верхній

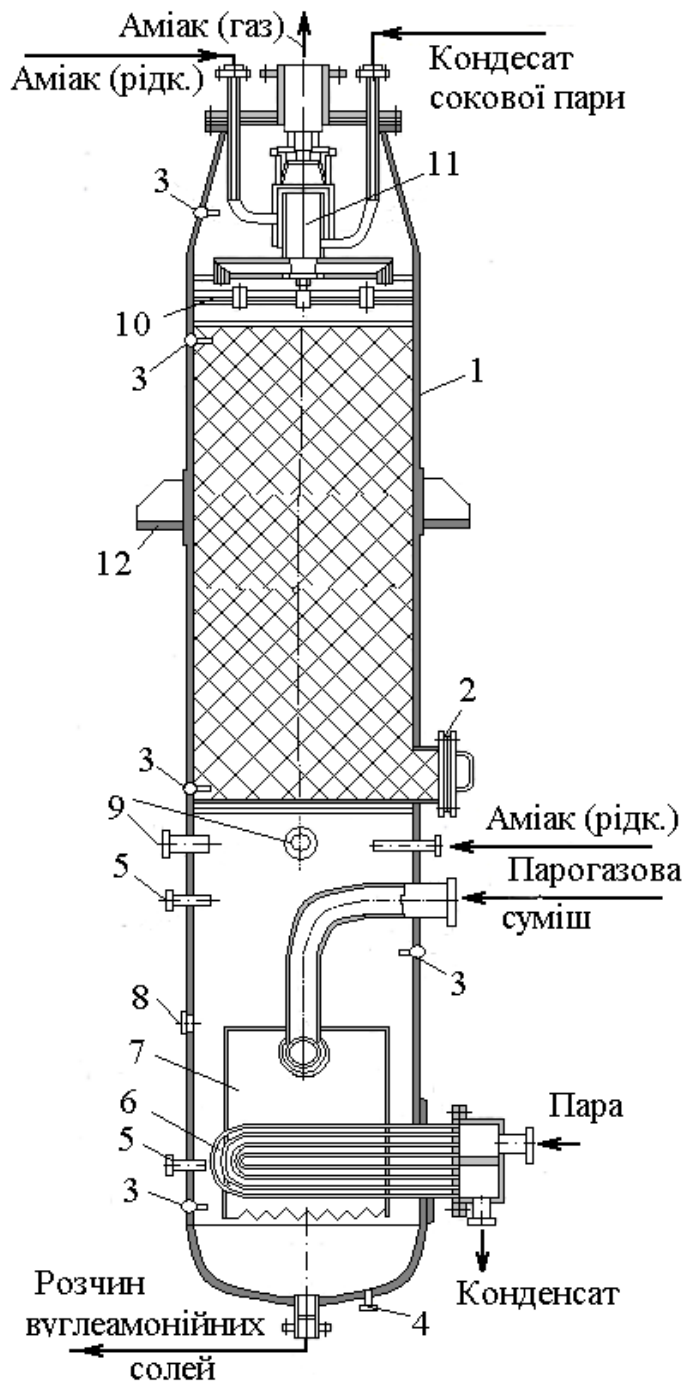


Рис. 2.17. Промивна колона: 1 — насадка; 2 — люк; 3 — штуцери для термопари; 4 — дренажний штуцер; 5 — штуцер до регулятора рівня; 6 — підігрівник; 7 — барботер (розподільник газу); 8 — скло рівнеміра; 9 — штуцер для входу розчину вуглеамонійних солей; 10 — розподільна тарілка; 11 — змішувач; 12 — лапа опорна

частині колони. Колона виготовлена з хромонікелевої і хромонікелемолібденової сталі. У верхній частині колони підтримується температура в межах 45—50 °С, у нижній — 92—95 °С, тиск у колоні 1,6—1,75 МПа.

Грануляційна установка складається з гранулятора зі змінною корзиною, яка закріплена за допомогою притисків та шпυльок на плиті.

Гранулятор сполучений механічною передачею з мотор-редуктором. Ремінна передача захищена кожухом. Під час роботи мотор-редуктор обертає гранулятор з частотою 66 об/хв. На рамі мотор-редуктору кріпиться аерозольний генератор, який прислугує для утворення повітряно-мастильного аерозолу, що подається в пневматичний шариковий вібратор гранулятора. Аерозольний генератор має штуцер Е для підведення повітря (очище-

ного з тиском 0,04—0,01 МПа) і пневмокабелю для подання аерозолю у вібратор.

Для підведення комунікацій до гранулятора передбачені:

- телескопічний патрубок (діаметр 100 мм) – подача плаву карбаміду в гранулятор;
- штуцер Г (діаметр 20,5 мм) — подача сухої перегрітої пари для підігріву гранулятора перед пуском та після зупинки;
- штуцер Д (діаметр 10,5 мм) — з'єднання з блоком живлення повітря для визначення рівня плаву в корзині;
- штуцер (діаметр 10,5 мм) — з'єднання з аерозольним генератором для подачі мастикового аерозолю на шариковий вібратор.

Принцип дії гранулятора. В основу дії обертового гранулятора покладено здатність струї рідини дробитися на строго рівномірні краплі при утворенні на поверхні струї періодичних обривів на однаковій відстані один від одного. Такі регулярні обриви накладаються на струмень за рахунок періодичної зміни швидкості течії плаву при розповсюдженні у плаві імпульсів тиску від випромінювача віброколивань.

У якості генератора віброколивань використовується пневматичний шариковий вібратор, який працює спільно з аерозольним генератором. Гранулятор простий по конструкції, надійний у роботі, довговічний, має довгий пробіг між профілактичними періодами.

Устрій та робота гранулятора. Гранулятор складається з корзини з перфорованим днищем, розподільвача плаву, закріплених на порожньому роторі, який укладений в підшипниковому вузлі. У верхній частині гранулятора міститься пневматичний шариковий вібратор з резонатором, Об'єднаний зі штоком. Підшипниковий вузол з ротором, розподільвачем плаву та корзиною укладений на корпус. На роторі встановлений шків, який передає обертання на ротор від мотор-редуктору.

Гранулятор працює таким чином. Фільтрований плав поступає в обертовий гранулятор крізь патрубков. Проходячи крізь розподільвач плав, прикріпленого до порожнього ротору, плав заспокоюється, рівномірно розподіляється у корзині і у вигляді ламінарних струменів стікає з отворів у днищі в об'єм грануляційної башти. Від пневматичного шарикового вібратора крізь шток віброколювання передаються плав, який знаходиться в корзині. При цьому утворюються імпульси тиску, які розповсюджуються від випромінювача до отворів стікання та далі на струмені плав, сприяючи подрібненню суцільних струменів на рівномірні краплі.

Шток виконаний порожнім та, крім загального значення (передача віброколювань), використовується у якості п'єзометричної трубки для вимірювання рівня плав в грануляторі. Для з'єднання пневмокабелю від вимірювальної схеми служить штуцер у верхній частині штоку, а у нижній частині, поглибленої у плав, мається отвір діаметром 3 мм для виходу вимірювального повітря.

Устрій та робота пневматичного шарикового вібратора. Пневматичний шариковий вібратор складається з корпусу з привареною кришкою. В корпус встановлюється обойма з шариком. Обойма притиснута у корпусі різьбовою пробкою з отвором для виведення повітря. До корпусу за допомогою притиску та двох шпильок з гайками закріплюється резонатор. Для закріплення випромінювача до вібратора на притиску передбачена різьба М8, в яку вкручується притискний гвинт. Штуцер служить для подання повітряно-мастильного аерозолу.

Вібратор працює таким чином. Повітряно-масляний аерозоль від аерозольного генератора під тиском поступає у вібратор. Під дією вихрового руху повітря шарик котиться по біговій доріжці обійми, досягає кругової частоти, яка співпадає з власною частотою резонатора та входить у резонанс. Стабільні колювання вібратору з резонансною частотою свідчить про нормальну його роботу.

Вібратор укомплектований резонатором частоти коливань на 450 Гц. На цьому робочому діапазоні навантажень (40—55 т/год.) заміни резонатору не вимагається.

Генератор мастикового аерозолю (аерозольний генератор) призначений для утворення повітряно-мастильного аерозолю та подачі його в пневматичний шариковий вібратор.

У якості приводу, який обертає корзину гранулятора, використовується планетарний мотор-редуктор ЗМП-40-35, 5-75-120-УЗ-380В виготовлений по ТУ 2-056-0224821-278-89. На приводному кінці редуктора встановлюється шків. Передача обертового моменту здійснюється за допомогою механічної передачі.

Опис схеми подачі повітря на гранулятор. Повітря з заводської сіті під тиском не менше 0,2 МПа подається на вібратор, з якого проходить поступово крізь фільтр повітря, редуктор тиску, генератор мастикового аерозолю. Фільтр призначений для додаткового очищення повітря від механічних домішок та конденсату. Редуктор призначений для зниження тиску повітря до $0,04 \pm 0,01$ МПа.

Подача повітря на шток для виміру рівня плаву: повітря відбирається з сіті повітря після чого поступає у блок живлення повітря, за допомогою якого встановлюється потрібний розхід повітря 4 л/год. Після чого повітря поступає крізь порожній шток у корзину гранулятора. Стовп плаву утворює гідростатичний опір потоку повітря. Чим вище рівень плаву у грануляторі, тим більший тиск утворюється в п'єзометричній трубці.

Фільтр плаву карбаміду. Характеристика фільтру: 1) конструкція прямоточна з конусним сітчастим фільтроелементом; 2) пропускна здатність — 120 т/год; 3) тонкість фільтрації — 500 або 670 мкм; 4) виконання — корозійностійке.

Фільтр встановлюється у вертикальній частині існуючого трубопроводу подачі карбаміду в гранулятор на виведенні, зручний для обслуговування вручну. Спосіб кріплення корпусу

фільтра до трубопроводу — фланцевий або зварний, у залежності від обставин.

Конструкція фільтра передбачає можливість накопичення великої кількості (об'ємом до одного літру) продуктів забруднення в нижній частині фільтра і збереженням номінальної пропускної здатності гранулятора, яка дорівнює максимальній його продуктивності. Тому, враховуючи, що в останній час очищення гранулятора від забруднень здійснюється не частіше одного разу на тиждень, то припустима періодичність очищення фільтра — 1 раз на місяць.

Фільтр розроблений таким чином, що для зміни фільтроелементу у випадку забруднення необхідна мінімальна кількість операцій та відповідно часу.

Це досягнуто наступними рішеннями: 1) невеликими габаритами та використанням зручних гайок кріплення кришки фільтра, якими кріпиться одночасно і фільтроелемент; 2) простою та надійністю фіксації кришки при розборці фільтра; 3) зручний для прошивання конфігурації фільтроелементу.

Один з варіантів грануляційних пристроїв з відцентровим порожнистим розбризкувачем зображений на рис. 2.18.

Система шківів дозволяє при необхідності змінювати швидкість обертання розбризкувача в межах 250—450 об./хв. Збільшення числа обертів розбризкувача з 250 до 450 об/хв приводить до зменшення діаметра гранул приблизно на 20 %. Гранулятор відцентрового типу (рис. 2.18) виконується з нержавіючої сталі й обертається із частотою 400—450 об/хв. При роботі таких грануляторів основне навантаження по селітрі доводиться на відносно невеликий кільцевий простір, що перебуває на відстані 4—6 м від осі грануляційної вежі, а її центральний і бічний об'єми практично не працюють. Внаслідок різної кутової швидкості, навіть у випадку використання кращих відцентрових грануляторів, у вежу викидаються неоднакові по розмірах краплі плаву, на остигання й формування яких потрібні різний час і різна висота вежі.

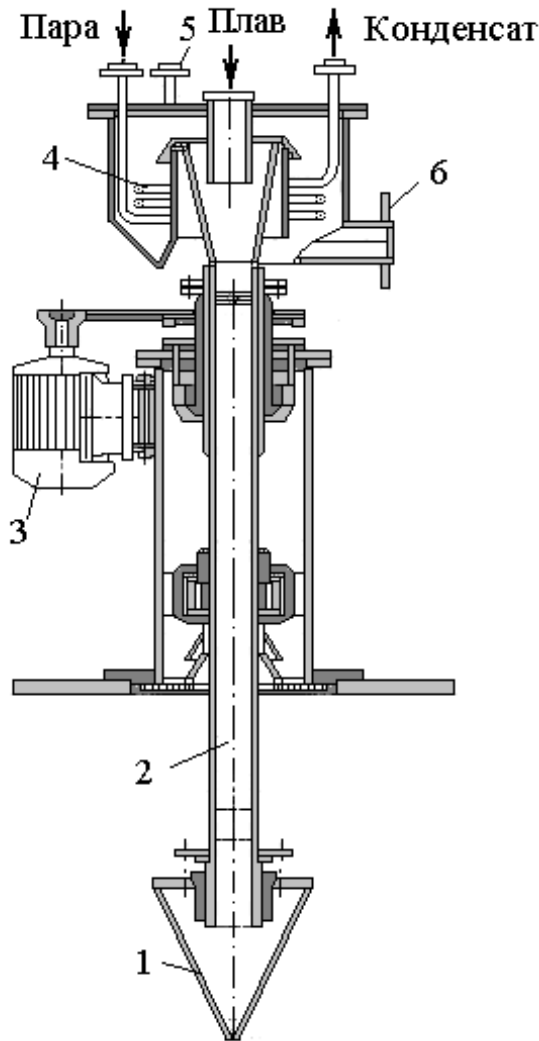


Рис. 2.18. Пристрій для гранулювання з порожнистим розбризкувачем відцентрового типу: 1 — розбризкувач; 2 — вал; 3 — електродвигун; 4 — змійовик для підігріву плаву; 5 — повітряник; 6 — штуцер лінії переливу

конуса з перфорованими стінками й патрубком для уведення плаву зверху. Для гранулювання плаву амонійної селітри застосовують гранулятори у вигляді батареї труб, постачених паровими сорочками й отворами для виходу розплаву. Колектори батареї з'єднані з вібраторами, що створюють у трубах 300—

Розроблено схему автоматичного контролю засмічення фільтрів і отворів розпилювача статичного гранулятора, що передбачає видачу безперервного світлового сигналу при нормальному плинні процесу, а також видачу безперервного світлового й звукового сигналів при відхиленні режиму на 15—25 % від нормального із вказівкою конкретної причини порушення (забитий фільтр, решітка розпилювача).

Порушення технологічного режиму в кожному разі супроводжуються падінням витрати плаву й, залежно від причини порушення, падінням і підвищенням рівня плаву безпосередньо перед розпилювачем. Розроблена й освоєна в промисловості схема автоматичного контролю працездатна й надійна в експлуатації. Запропоновано вдосконалену конструкцію гранулятора розплавлених речовин, що складається з обертового

1000 вібрацій у секунду, що забезпечує одержання однорідних гранул. Для цього розплав насосом подається через підігрівник у дві розташованих у верхній частині вежі батареї труб.

Розбризування плаву у вежі здійснюється через сопла під надлишковим тиском до $0,3 \text{ мН/м}^2$: карбамід — 26 кН/м^2 , амоній нітрат — $0,25 \text{ мН/м}^2$. Розбризувачі мають трубку довжиною 150—200 мм з отворами діаметром 0,8—1,6 мм, спрямовану нагору під кутом 15—60°. Розплав виходить із сопів зі швидкістю 3—10 м/с. При цій швидкості потік плаву до виходу із сопів є безперервним. Потім під дією сил поверхневого натягу й відповідної ваги потік розпадається на краплі, що падають у зустрічному потоці холодного повітря (10—38 °С).

2.12. Керування технологічним процесом і контроль виробництва

Складний комплекс операцій виробництва карбаміду може бути здійснений з дотриманням оптимального технологічного режиму тільки за допомогою автоматично діючих приладів. Описувані нижче основні способи контролю і регулювання найважливіших параметрів технологічного процесу одержання карбаміду за схемою з рідинним рециклом можуть бути використані і для інших схем виробництва карбаміду.

У буферному збірнику регулюється рівень рідкого аміаку за допомогою поплавкового вимірника (датчик рівня) і регулятора, що впливає на подачу аміаку з заводської мережі. Є світлові і звукові сигнали, що оповіщають про аварійне переповнення або спорожнення збірника.

Перед подачею рідкого аміаку зі збірника в плунжерні насоси його попередньо охолоджують в аміачному холодильнику. Щоб запобігти закипанню рідкого аміаку в трубопроводах перед насосами, температура рідкого аміаку повинна бути на 10—15 °С нижче температури його кипіння при даному тиску

(1,2—1,5 МПа). У зв'язку з цим у трубопроводі перед плунжерними насосами контролюється і регулюється температура рідкого аміаку. Заданий режим охолодження аміаку підтримується шляхом регулювання рівня рідини і тиску аміаку, що випаровується, у міжтрубному просторі холодильника. Регулятор рівня впливає на клапан, установлений на лінії подачі аміаку в холодильник, а тиск регулюється випаровуванням аміаку і подачею його в заводську мережу або в абсорбер (датчиком тиску слугує пневматичний дистанційний манометр). При підвищенні температури рідкого аміаку на виході з холодильника спрацьовує світлова і звукова сигналізація.

Перед подачею в колону синтезу рідкий аміак підігрівається до заданої температури, остання регулюється клапаном на паропроводі аміачного підігрівника. У комплект регулятора температури входить термопара.

Заданий режим у колонах синтезу карбаміду підтримують, змінюючи витрату аміаку і тиск у колоні відповідно до коливань подачі експанзерного газу (CO_2). Тиск у колоні регулюють шляхом зміни кількості плаву, що виходить з колони синтезу. Автоматичне регулювання співвідношення кількостей аміаку і діоксиду вуглецю передбачає вплив вихідного сигналу на лінії CO_2 на виконавчий механізм регулюючого клапана на лінії рідкого аміаку.

Сигнал регулятора тиску впливає на регулювальний клапан, установлений на лінії виходу плаву з колони синтезу, за допомогою цього клапана тиск знижується до тиску системи дистиляції 1 ступеня. Постійна температура в колоні синтезу підтримується при регулюванні температури рідкого аміаку в підігрівнику.

У системах дистиляції 1 і 2 ступеня встановлюється постійна температура, вимірювана термопарою з регулюючим пристроєм. Виконавчий механізм установлений на лінії подачі пари в підігрівники. У сепараторах автоматично регулюється

рівень рідини за допомогою клапана, що змінює кількість вихідного з нього розчину карбаміду. Постійний тиск у системах дистиляції підтримується регуляторами, встановленими після абсорберів на трубопроводах інертних газів.

У вузлі абсорбції і десорбції газів дистиляції також автоматично регулюються задані тиск і температура. У збірнику розчину амонійних солей і в десорбері аміаку автоматично забезпечується постійний рівень рідини.

Для регулювання подачі розчину карбаміду на випарювання встановлений ротаметр, що впливає через вторинний прилад на регулювальний клапан. Постійна температура у випарних апаратах регулюється зміною подачі пари у випарники. Задана величина вакууму у випарних апаратах регулюється підсмоктуванням атмосферного повітря.

Одночасно з автоматичним регулюванням технологічного процесу здійснюється аналітичний контроль виробництва карбаміду. Систематично відбираються проби з метою контролю якості вихідної сировини (аміак і двоокис вуглецю) і складу проміжних продуктів (розчини карбаміду після колони синтезу і із сепараторів 1 і 2 ступеня, амонійних солей, карбаміду до і після випарювання, а також перед кристалізацією або гранулюванням і ін.). Аналізується також готовий продукт, перевіряється його відповідність стандартним вимогам. Для контролю втрат аміаку і карбаміду аналізуються стічні води з десорбера аміаку.

Запитання для самоперевірки

1. Що є сировиною для виробництва карбаміду?
2. При яких умовах протікає процес синтезу?
3. Які фактори впливають на технологічний режим процесу синтезу?
4. Що таке дистиляція?

5. Які існують схеми виробництва карбаміду?
6. Які шкідливі домішки існують у виробництві карбаміду, що забруднюють атмосферу?
7. Що являє собою «стрипінг-процес»?
8. Розповісти, як протікає процес грануляції карбаміду.
9. Який основний апарат процесу синтезу?
10. Описати процес випарювання у випарних апаратах.

3. ТЕХНОЛОГІЯ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ

3.1. Призначення кальцієвої селітри

Кальцієва селітра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ використовується як в твердому вигляді, так і у вигляді розчинів. Гранульована селітра — безводне азотне добриво, добре розчиняється у воді, містить 17,5 % азоту в нітратній формі та 24 % кальцію. Гранули світло-сірого кольору з діаметром 1—4 мм. Пакується готовий продукт в поліпропіленові мішки вагою 100, 50 і 25 кг та в пакети вагою 1 кг без доступу повітря. Розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — безбарвний, з жовтуватим або світло-сірим забарвленням з масовою долею азотнокислого кальцію не менше 40 %. Внесення в ґрунт кальційвмісних сполук сприяє збільшенню рухливих форм кальцію, підвищує мікробіологічну і ферментативну активність ґрунту. В аграрному комплексі України спостерігається тенденція до розширення площ під краплинним поливом як у захищеному, так і у відкритому ґрунтах з використання розчинів кальцієвої селітри, насамперед, для підживлення овочевих культур.

Сфера використання КС в інших, крім аграрної, галузях весь час розширюється, зокрема, як основи антижеледних сумішей та інгібіторів корозії, добавки в будівельні суміші, як одного із компонентів емульсійних вибухових речовин та акумулювальних розчинів у холодильній техніці.

Концентровані розчини кальцієвої селітри можуть використовуватися як водовіднімальний агент у виробництві концентрованої нітратної кислоти.

3.2. Сировина для виробництва кальцієвої селітри

Виробництво кальцієвої селітри базується на переробці кальційвмісної сировини та нітратної кислоти, в деяких випадках джерелом азоту є нітрозні газ.

Використовують неконцентровану нітратну кислоту, яку виробляють на хімічних підприємствах України з наступними показниками (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Показники якості неконцентрованої нітратної кислоти

Найменування показників	Норма для гатунку		
	Вищого	Першого	Другого
1. Зовнішній вигляд	безбарвна або жовтувата рідина без механічних домішок		
2. Масова частка нітратної кислоти, %, не менше	57,0	66,0	46,0
3. Масова доля оксидів азоту (N ₂ O ₄), %, не більше	0,07	00,1	0,2
4. Масова доля залишку після прожарювання, %, не більше	0,004	0,02	0,05

У виробництві кальцієвої селітри сировиною може використовуватися вапняк (CaCO₃), негашене вапно (CaO) та гашене вапно (Ca(OH)₂). Вапняк має переважно білий, світло-сірий і жовтуватий колір, але домішки можуть забарвлювати його в бурий, червоний, зелений або чорний кольори. До складу карбонатної частини вапняку входять доломіт CaMg(CO₃)₂, FeCO₃ і MnCO₃ (менш 1 %), некарбонатні домішки — глинисті алюмосилікати й мінерали кремнезему (обпал, халцедон, кварц), у невеликих кількостях оксиди, гідроксиди й сульфідні Fe, Ca₃(PO₄)₂, CaSO₄ та органічні сполуки. Винятком є крейда, яка містить 99 % чистого кальциту. До вапняку прийнято відносити породи із вмістом кальциту не менш 50 %. За хімічним складом вапняки поділяють на сім класів А—Ж. Із сировини класів А і Б отримують відповідно жирне (пластичне) і пісне маломагнезіальне вапно, із сировини класів В і Г — магнезіальне, із сировини класів Д і Е — доломітове, а з сировини класу Ж — гідралічне вапно.

При використанні вапняку як кальційвмісної сировини для виробництва кальцієвої селітри недоліком процесу є мала швидкість взаємодії кислоти з вапняком, що значно збільшує час проведення процесу. Вміст органічних домішок у вапняку призводить до утворення стійкої піни, яку важко усунути. Це потребує встановлення додаткового технологічного обладнання та застосування речовин-піногасників для боротьби з піною. В табл. 3.2 наведені вимоги до хімічного складу вапняків.

Таблиця 3.2 . Вимоги до хімічного складу вапняків

Компонент	Вміст, % мас.						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
CaCO ₃ , не менше	92	86	77	72	52	77	72
MgCO ₃ , не більше	5	6	20	20	45	45	8
Глинисті домішки (SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃), не більше	3	8	3	8	3	8	20

Також одним із недоліків використання вапняку є наявність у ньому оксидів феруму, мангану, нерозчинних та водорозчинних речовин, купруму, піску і вологи.

Одним із видів кальційвмісної сировини є негашене або повітряне вапно CaO.

Залежно від хімічного складу й умов твердіння, вапно CaO підрозділяють на повітряне, що твердіє в повітряно-сухих умовах, і гідралічне або (гідратне), яке твердіє на повітрі й у воді.

Характеристика та склад основних видів негашеного вапна наведена у табл. 3.3.

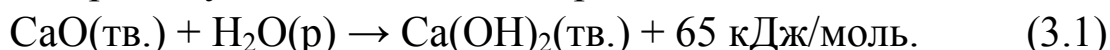
Як кальційвмісну сировину використовують негашене вапно CaO. Адже при цьому немає недоліків, які виникають при використанні вапняку, а саме, вміст у вапняку органічних домішок, що призводить до утворення стійкої піни, яку важко усунути, та виділення CO₂.

Таблиця 3.3. Характеристика негашеного та гідратного вапна

Найменування показника	Норма для вапна, %, мас							
	Негашене						Гідратне	
	Кальцієве			Магnezійне і доломітове				
	1	2	3	1	2	3	1	2
Активні CaO + MgO, не менше: без добавок	90	80	70	85	75	65	67	60
з добавками	65	55	–	60	50	–	50	40
Активний MgO, не більше	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)	–	–
CO ₂ , не більше: без добавок	3	5	7	5	8	11	3	5
з добавками	4	6	–	6	9	–	2	4
Непогашені зерна, не більше	7	11	14	10	15	20	–	–

Примітки: 1. В дужках вказаний вміст MgO для доломітового вапна. 2. CO₂ у вапні з добавками визначають газооб'ємним методом. 3. Для кальцієвого вапна 3-го гатунку, що використовується для технологічних потреб, допускається за домовленістю зі споживачем вміст зерен, які не погасилися не більше 20 %.

Також можливе використання гашеного вапна, яке отримують обробкою негашеного вапна водою, взятою в стехіометричному співвідношенні за реакцією:



Утворюється твердий розсипчастий порошок. При додаванні води більше стехіометричної кількості отримують суспензію — вапняне молоко потрібної концентрації.

Використання вапняного молока Ca(OH)₂ у якості кальційвмісної сировини є привабливим через відсутність органічних домішок та порівняно невеликий вміст пустої породи (недопал), піску та глини. Склад і властивості вапняного молока, яке використовується в содовому виробництві, наведені в табл. 3.4. В складі вапняного молока нормуються домішки, мг/дм³: SiO₂ + нерозчинні в HCl 20—30; R₂O₃ 5—8; Mg(OH)₂.

Використання вапняного молока призводить до одержання низько концентрованої розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (20 %), на концентрування якого потрібна велика затрата енергоресурсів.

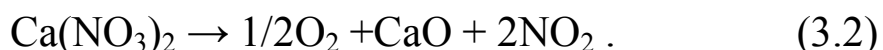
3.3. Фізико-хімічні властивості нітрату кальцію та якість кальцієвої селітри

Кальцій нітрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — безбарвні кристали з кубічною решіткою температура плавлення яких $561\text{ }^\circ\text{C}$ та густина $2,36\text{ г/см}^3$. Може кристалізуватися в вигляді безводної солі або гідратів (табл. 3.4).

Таблиця 3.4. Властивості нітрату кальцію

Кальцій нітрат	Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	Теплота утворення з елементів, кДж/моль
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	561	940,5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	1540,33
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	45	1839,2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	43	2131,8

При нагріванні вище $561\text{ }^\circ\text{C}$ безводна сіль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ розкладається з виділенням кисню і утворенням оксидів кальцію і азоту за реакцією:



Кальцій нітрат належить до добре розчинних у воді речовин і може кристалізуватись із різною кількістю кристалізаційної води в залежності від температури. В інтервалі температур від мінус $28\text{ }^\circ\text{C}$ до мінус $4,7\text{ }^\circ\text{C}$ його розчинність зменшується від 43,9 до 12,5 мас. %, твердою фазою є лід. В інтервалі температур від 0 до $42,7\text{ }^\circ\text{C}$ його розчинність зростає від 50,5 до 69,7 мас. % і в розчині він знаходиться у виді чотирьох водного кальцій нітрату. В інтервалі температур $42,6\text{—}51,1\text{ }^\circ\text{C}$ концентрація

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ становить 70,6—75,2 мас. % та відповідає три гідрату $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При температурі 50,6 °С та концентрації 77,0 мас. % в розчині знаходиться тільки дигідрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В інтервалі температур 51,6—151,1 °С та концентрації $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 78,1—79,0 мас. % в розчині знаходиться безводний кальцій нітрат.

Одною із важливих властивостей кальцій нітрату є розчинність безводної солі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у воді в межах температури від мінус 5 °С до 35 °С наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5. Розчинність безводного кальцій нітрату у воді

Сіль	Розчинність солі г/100 г H_2O при температурі, °С								
	-5	0	5	10	15	20	25	30	35
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	87,5	95,5	100	115	122	129	138	150	170

Серед тиску пари води над насиченими розчинами різних солей (KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), найнижчий тиск пари над $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що вказує на гарну розчинність та високу гігроскопічність та злежуваність такого добрива тому при виробництві кальцієвої селітри необхідно отримувати безводний продукт з вмістом вологості до 2 % вологості.

Злежуваність ефективно усувається кондиціонуванням гранул продукту різними речовинами, зокрема обробкою розчином вуглеамонійних солей, або масляним розчином жирних амінів у кількості 1,0—0,5 % з наступним припудрюванням сухим діатомітом.

В'язкість водяних розчинів КС при температурі від 50 °С і концентрації у межах від 30,55 до 80 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, наведена у табл. 3.6.

Таблиця 3.6. В'язкість водяних розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (мПа · с)

Температура, °С	Концентрація $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, %					
	31	40	49	60	70	80
50	1,26	2,05	3,80	—	—	—
60	—	1,72	3,13	7,73	51,29	—
70	0,91	1,45	2,70	6,13	35,47	—
80	0,79	1,25	2,26	4,65	24,90	—
90	0,69	1,09	1,95	4,09	19,32	105,62
100	0,61	0,96	1,71	3,71	15,43	78,04

Питома теплоємність водяних розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в межах температури 21—51 °С і наведена в табл. 3.7.

Таблиця 3.7. Питома теплоємність водних розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Концентрація $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, мас. %	Теплоємність, кДж/(кг·К)
47,9	2,617
37,8	2,869
26,75	3,179
15,4	3,541
8,4	3,814
4,4	3,979

Тиск парів над водними розчинами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ наведене в табл. 3.8.

Таблиця 3.8. Тиск парів над водяними розчинами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, кПа

Концентрація $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, мас. %	Температура, °С							
	70	80	90	100	110	120	130	140
50	18,0	29,3	44,0	64,7	97,3	—	—	—
55	16,0	24,7	37,3	56,0	85,3	—	—	—
60	13,3	20,0	32,0	48,0	73,3	—	—	—
65	12,0	16,0	26,0	40,0	61,3	85,3	—	—
70	—	10,7	18,7	31,3	50,0	69,3	96,0	—
75	—	—	12,0	23,3	38,0	40,0	70,0	99,0

В Україні кальцієва селітра виробляється Казенним хімічним заводом «Заря» (м. Рубіжне, Луганська обл.) та ПрАТ «Хімдивізіон», м. Дніпродзержинськ у вигляді розчину та гранульованого продукту (табл. 3.9).

Таблиця 3.9. Показники якості кальцієвої селітри

Показники	Норма марки Г
Масова частка $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, %	90,0—99,0
Масова частка азоту в сухій речовині, %, не менше	15,4
Масова частка $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %, не більше	1,5
Масова частка води, % не більше:	
методом Фішера	3,0
методом висушування	2,0
Масова частка NH_4NO_3 , %	0—8,0
Гранулометричний склад:	
Масова частка гранул 1—4 мм, %, не менше	93,0
Масова частка гранул менше 1 мм, %, не більше	7,0
Розсипчастість, %	100,0

Гранульована кальцієва селітра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — гранули сферичної форми білого або світло-сірого кольору.

За фізико-хімічними показниками кальцієва селітра повинна відповідати нормам, зазначеним у табл. 3.10.

Таблиця 3.10. Фізико-хімічні властивості гранульованої $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Показники	Значення
Густина, г/дм ³	1,6—2,35
Насипна щільність, г/дм ³	0,8—1,2
Міцність гранул, кг/гранулу	0,6—5,0
Кут природного нахилу	34
Температура плавлення, К	423—783
Теплота розчинення, кДж/моль	73,7
Теплоємність при 298 К, кДж/(моль · К)	1,5

3.4. Способи виробництва кальцієвої селітри

Відомі наступні способи виробництва кальцієвої селітри:

пряма взаємодія крейди або вапняку з нітратною кислотою; абсорбція нітрозних газів вапняним молоком з наступною інверсією отриманих розчинів нітратною кислотою; азотно-кислотне розкладання фосфатів. За цим способом як основні продукти одержують такі добрива, як преципітат, нітрофос або нітрофоску; кальцієва ж селітра є побічним продуктом; 2) взаємодія оксиду кальцію із двооксидом азоту при 300—400 °С — так званий сухий спосіб, що має обмежене застосування.

3.4.1. Виробництво кальцієвої селітри з нітратної кислоти та вапняку

Схема виробництва кальцієвої селітри показана на рис. 3.1. Нітратна кислота (40—48 %-ва) з напірного бака самопливом надходить у реакційну вежу 3, заповнену вапняком (шматки розміром 100—150 мм).

Вапняк (вміст CaCO_3 94—97 %) завантажують у вежу за допомогою скіпового підйомника. У нижній частині вежі є колосникові решітки, на які опирається вапняк. Двооксиду вуглецю, що виділяється у вежі відсмоктується вентилятором 1, бризки, що захоплюються газом, затримуються в бризковловлювачі 2 і стікають у відстійники 5 і 6. У вежі підтримується розрідження в межах 15—25 мм. вод. ст. Кислий розчин кальцієвої селітри, що виходить з вежі, відстоюється в ємностях 5 і 6, де осаджуються частки піску й інші нерозчинні домішки. Через бачок 4 частина розчину знову подається на зрошення реакційної вежі, а інший розчин відводиться на донейтралізацію в апарат 8. Для донейтралізації застосовують аміак або вапно-пушонку. При введенні в розчин аміаку в кальцієвій селітрі утворюються домішки нітрату амонію, за присутності якого полегшується кристалізація $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ із плаву.

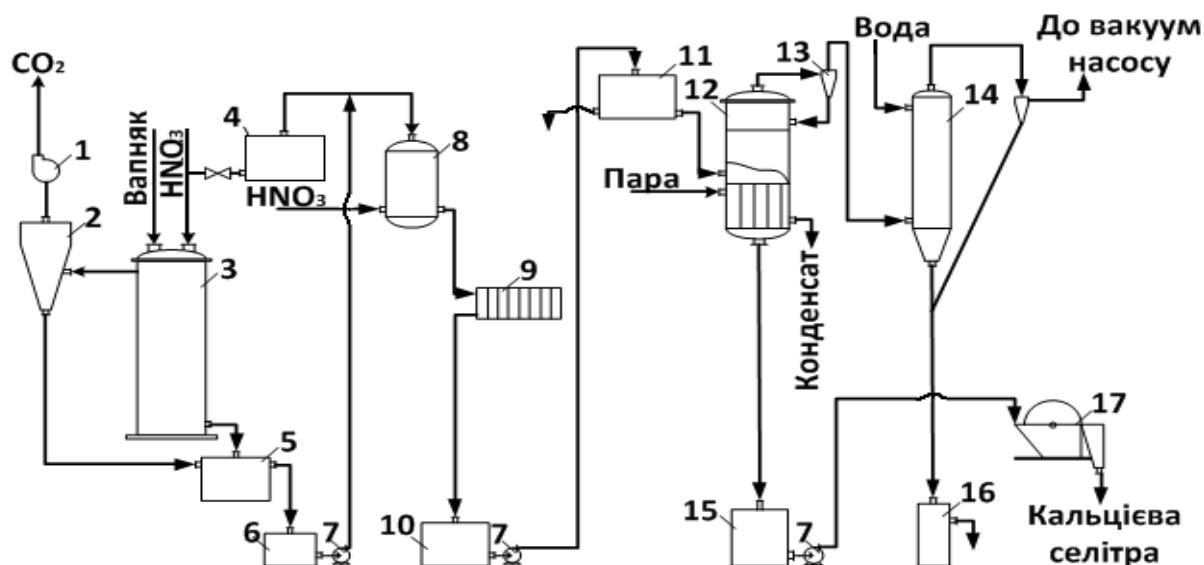


Рис. 3.1. Схема виробництва кальцієвої селітри з вапняку і нітратної кислоти: 1 — вентилятор; 2 — бризковловлювач; 3 — реакційна вежа; 4 — напірний бак для кислого розчину кальцієвої селітри; 5, 6 — відстійники кислого розчину кальцієвої селітри; 7 — відцентрові насоси; 8 — донейтралізатор; 9 — фільтрпрес; 10 — збірник відфільтрованого розчину; 11 — напірний бак; 12 — випарний апарат; 13 — вловлювач; 14 — барометричний конденсатор; 15 — збірник плаву кальцієвої селітри; 16 — барометричний ящик; 17 — охолоджуючі вальці

Вежі, донейтралізатор, відстійники й насоси виготовляються з нержавіючої сталі марки X18H9T.

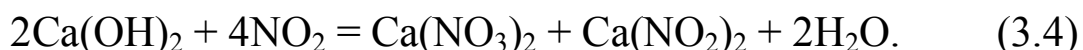
Нейтралізовані розчини кальцієвої селітри звичайно сильно забруднені домішками, що містяться у вапняку, відділення яких пов'язане з великими труднощами. Для фільтрування в'язких розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, що утворюються, звичайно застосовують фільтрпреси, хоча продуктивність їх невелика.

Розчин, відфільтрований на фільтрпресі 9, надходить у збірник 10 і далі подається на випарювання. Розчин, який поступає на випарювання містить 49 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і 3 % NH_4NO_3 . У випарному апараті 12, концентрація розчину підвищується до 75 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Отриманий при цьому плав кальцієвої селітри направляють на кристалізацію, яку можна проводити на охолоджуючих вальцях 17, грануляційних вежах або в апаратах БГСХ.

Одним з найбільших недоліків цього способу є мала швидкість реакції, тобто затрачається відносно великий проміжок часу для розкладу вапняку кислотою. Це в свою чергу призводить до потреби багатократної циркуляції транспортного розчину кальцієвої селітри. Отже для досягнення заданої концентрації в розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ затрачається додаткова електроенергія для циркуляції розчину, тим самим погіршуються техніко-економічні показники всього виробництва. Також існують труднощі при очищенні таких розчинів, так як при розкладанні вапняку вони забруднюється різними домішками, які погіршують якість продукту та можуть призводити до спінювання на різних технологічних стадіях.

3.4.2. Виробництво кальцієвої селітри способом лужної абсорбції нітрозних газів

При промиванні нітрозних газів вапняним молоком утвориться луг, що містить кальцій нітрит з домішкою деякої кількості кальцій нітрату:



Абсорбцію оксидів нітрогену вапняним молоком (рис 3.2) проводять у вежах, зрошуваних циркулюючим розчином, у якому підтримують надлишкову лужність до 30 г/дм^3 , додаючи до нього вапняне молоко ($100\text{—}130 \text{ г/дм}^3 \text{ CaO}$) або сухе вапно.

Це дозволяє одержувати концентрованіший луг. Температура лугу, що надходить на зрошення, перебуває в межах $30\text{—}35 \text{ }^\circ\text{C}$. Із відхідних нітрозних газів при лужній абсорбції вловлюється не менш 92% оксидів нітрогену. Луг, що витікає з абсорбційних веж, піддається обробці нітратною кислотою для перетворення (інверсії) нітриту в нітрат:



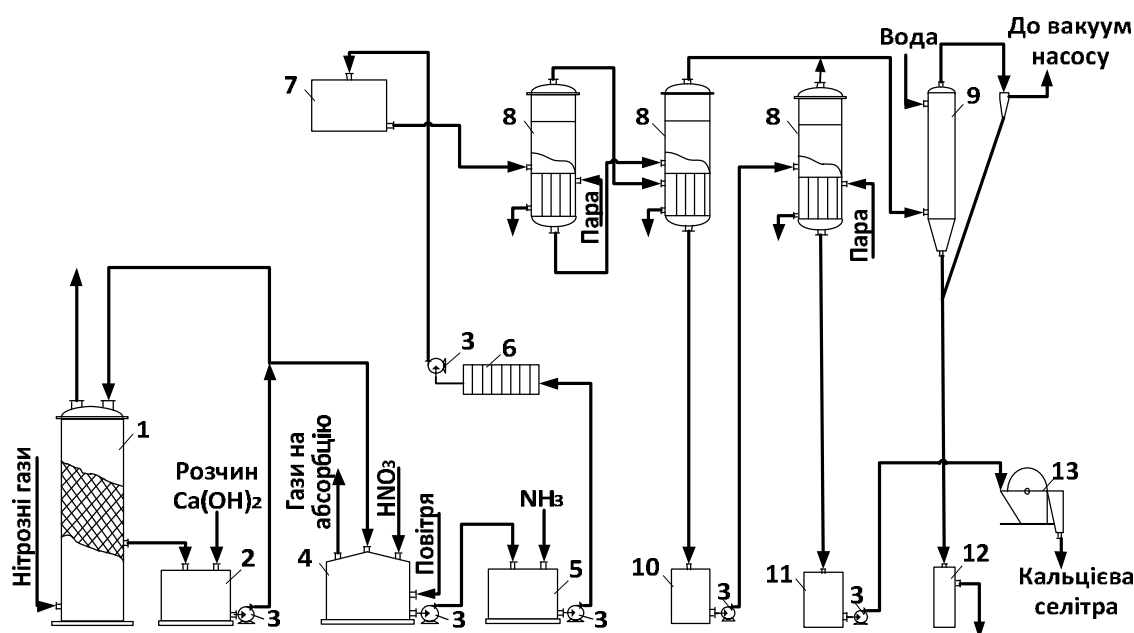


Рис. 3.2. Схема виробництва кальцієвої селітри методом лужної абсорбції нітрозних газів: 1 — абсорбційна вежа; 2 — збірник нітрит-нітратного луку; 3 — відцентрові насоси; 4 — інвертор; 5 — донейтралізатор; 6 — фільтрпрес; 7 — напірний бачок для відфільтрованого розчину; 8 — випарні апарати; 9 — барометричний конденсатор; 10 — збірник упареного розчину кальцієвої селітри; 11 — збірник плаву кальцієвої селітри; 12 — барометричний ящик; 13 — охолодні вальці

Оксид нітрогену (II), що виділяється при інверсії, повертають в абсорбційну систему виробництва розведеної (слабкої) нітратної кислоти. Інверсію проводять в апараті 4 при обігріві гострою парою й з інтенсивним перемішуванням розчину стисненим повітрям.

В інвертованому розчині залишається надлишок нітратної кислоти, який нейтралізують аміаком в апараті 5. При цьому утвориться деяка кількість аміачної селітри, присутність якої позитивно впливає на процес наступної кристалізації чи грануляції нітрату кальцію. Далі розчин фільтрують на фільтрпресі 6, підігрівають до 60—70 °С і направляють на упарювання в одно- або багатокорпусній випарній установці. Звичайно застосовують випарні апарати вертикального типу із внутрішньою або виносною гріючою камерою.

За одноступінчастою схемою випарювання (однокорпусна установка) упарювання розчину проводиться при наступних умовах:

Тиск гріючої пари, кПа	50
Розрідження в апараті, мм. рт. ст.	500
Склад розчину, що надходить на випарку, %	
Ca(NO ₃) ₂	25
NH ₄ NO ₃	1,4
Склад плаву на виході з апарата, %	
Ca(NO ₃) ₂	82
NH ₄ NO ₃	6
Температура плаву на виході з апарата, °С ...	120
Температура сокової пари, °С.....	105

У випадку застосування трьохступінчастої схеми випарки перший і другий випарні апарати працюють безупинно, третій — періодично. Перший по ходу розчину випарний апарат обігрівается свіжою парою (тиск 0,6—0,8 МПа). У зоні випарювання розчину тиск сокової пари може становити 0,15—0,3 МПа.

У другому випарному апараті випарювання розчину проводиться при розрідженні (залишковий тиск у зоні випарювання 0,02 МПа). Для обігріву другого корпусу використовується сокова пара, що відбирається з першого випарного апарату. Розчин, що виходить із другого випарного апарату, збирається в бак звідки подається на остаточне упарювання в третій випарний апарат, що працює при розрідженні 600 мм рт. ст. і свіжою парою, що обігрівается (тиск 0,6—0,8 МПа).

При зазначеному розрідженні температура кипіння розчину становить близько 110 °С, концентрація плаву на виході з апарата досягає приблизно 85—86 % з урахуванням наявності NH₄NO₃. При атмосферному ж тиску такий розчин кипить при 150 °С і концентрація плаву лише небагато перевищує 79 %.

При такій технології на 1 т продукту витрачається 0,675 т нітратної кислоти, 0,54 т вапняку, 0,011 т аміаку, біля 0,9 т пари (1 МПа) і 35 кВт·год ($126 \cdot 10^3$ кДж) електроенергії.

Режим роботи трьохкорпусної випарної установки при упарюванні розчинів кальцієвої селітри характеризується наступними показниками (табл. 3.11).

Із третього випарного апарата плав зливають у ємність 11 і далі передають на кристалізацію, що здійснюється на охолодних вальцях 13, грануляційних вежах або в апаратах БГС.

Кристалізація є найбільш складним процесом у виробництві кальцієвої селітри. Механізм утворення кристалів кальцієвої селітри дотепер недостатньо з'ясований.

Таблиця 3.11. Режим роботи трьохкорпусної випарної установки

Показники	1-й корпус	2-й корпус	3-й корпус
Концентрація розчину, %:			
на вході в апарат	25	36	60
на виході з апарату	36	60	86
Тиск пари, мПа:			
гріючої	0,6	0,15	0,6
сокової	0,15	0,02	0,02
Температура кипіння розчину, °С	118—120	78—80	110—112

Структура кристалів солі, що утворюються, буває різна: іноді при кристалізації виходять тверді, що легко відділяються від охолоджуючої поверхні агрегати кристалів; в інших випадках утворюється в'язкий сиропоподібний плав, що не застигає у тверду скоринку.

Навіть при сильному переохолодженні плаву кальцієвої селітри іноді не відбувається кристалізація. Щоб викликати кристалізацію, у плав вносять затравку — кристали кальцієвої селітри, однак кристалізація при цьому не завжди проходить однаково, що в ряді випадків пов'язане з мінливістю температур плавлення солі.

Великий вплив на процес кристалізації $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ має амоніачна селітра, у присутності якої швидкість кристалізації нітрату кальцію збільшується в 1,5—2 рази з одночасним зниженням температури кристалізації на $50\text{ }^\circ\text{C}$. Чим більше амонійної селітри міститься в розчині, тим краще йде кристалізація. Для нормального протікання процесу кристалізації кальцієвої селітри звичайно цілком достатньо присутності в плаву 5—6 % NH_4NO_3 від кількості нітрату кальцію. Однак установлено, що при вмісті 5 % амонійної селітри 72 %-вий плав кальцієвої селітри (густина $1,72\text{ г/см}^3$) на охолоджуючих вальцях зовсім не кристалізується, тоді як плав, що містить 73—82 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (густина $1,76—1,88\text{ г/см}^3$), кристалізується добре, а 83 %-вий плав (густина більше $1,88\text{ г/см}^3$) кристалізується погано.

Домішки нітратів феруму й алюмінію майже не мають впливу на швидкість кристалізації кальцієвої селітри, у присутності ж силікатів і нітрату натрію її кристалізація ускладнюється (виходять липкі кристали, які погано твердіють).

Кристалізацію кальцієвої селітри з добавкою амонійної селітри проводять на охолодних вальцях при $90\text{ }^\circ\text{C}$, при цьому більша частина солі кристалізується у вигляді дигідрату $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Температуру плаву в кориті вальців підтримують близько $110\text{ }^\circ\text{C}$.

Для зменшення гігроскопічності кальцієвої селітри після кристалізації на охолоджуючих вальцях можна змішувати її з гідрофобними речовинами (наприклад, з парафіністим мазутом, або з кондиціюючими добавками). Змішування проводять у невеликому обертовому барабані-змішувачі, куди дозують гідрофобну добавку.

Перед завантаженням у тару кальцієву селітру варто охолоджувати до $30\text{ }^\circ\text{C}$, тому що гаряча сіль схильна до злипання, і це погіршує її сипучість.

Охолодження кальцієвої селітри проводиться в барабані, через який продувається охолоджене повітря. Після охолодження кальцієва селітра надходить по транспортеру в пакувальне відділення.

Продукт упаковують у паперові або у поліетиленові мішки місткістю 40—50 кг. Для розважування застосовують автоматичні ваги, мішки зашивають на зшивальних машинах і зберігають у закритих сухих складах.

Приблизні витратні коефіцієнти на 1 т товарної кальцієвої селітри, що містить 82 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

Розчин нітрату кальцію 25 %-вий, т	3,3
Пара (0,6 МПа),	2,0
Вода, м ³	75,0
Електроенергія, кВт · год	23,5
Мішки, шт	20

Як відхід виробництва на 1 т селітри утворюється 1,6 т парового конденсату.

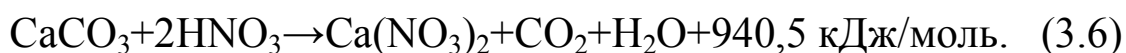
Даний спосіб виробництва кальцієвої селітри не є дуже привабливим. Це пояснюється тим, що при такій технології виробництво перебуває у прямій залежності від попереднього виробництва, тобто від отримання нітрозного газу. Складність полягає й у тому, що нітрозний газ повинен бути високої концентрації, недоліком цього способу є також отримання розчину кальцієвої селітри малої концентрації. Отже розчин потрібно упарювати, для забезпечення заданих фізико-хімічних показників. Крім вищесказаного, дана технологія виробництва є небезпечною, бо при проходженні реакції поглинання вапняним молоком нітроси утворюється нестабільна сполука — нітрит кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, який є вибухонебезпечним.

Розроблено спосіб гранулювання кальцієвої селітри (а також карбаміду й інших речовин із плавів), що рекомендується

використовувати БГСХ або розбризкування крапель плаву у вежі в потоці повітря.

Також можливе отримання гранульованого продукту, згідно якому плав нітрату кальцію розбризкують в потоці повітря. Упарювання розчинів, грануляцію і охолодження нітрату кальцію можна здійснювати в одному апараті з киплячим шаром матеріалу. За кордоном освоєно спосіб кристалізації крапель розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в потоці мінерального масла з наступним відділенням гранул від масла на центрифугах.

Одержання кальцій нітрату розкладанням нітратною кислотою крейди відбувається за рівнянням:



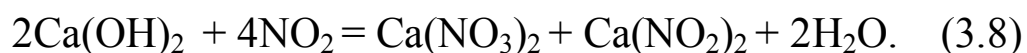
Швидкість взаємодії кислоти з вапняком мала, що значно збільшує час проведення процесу та призводить до необхідності збільшення габаритів циркуляційних веж.

Вміст органічних домішок у вапняку призводить до утворення стійкої піни, яку важко усунути. Це потребує встановлення додаткового технологічного обладнання та застосування речовин-піногасників. Наявність в розчинах після нейтралізації нітрату амонію — речовини порівняно нестійкої потребує зниження температури при упарюванні, що сповільнює цей процес. А при підвищенні температури випарювання можливе розкладання NH_4NO_3 та закислення конденсату.

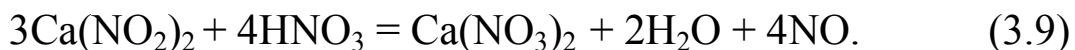
Виробництво кальцій нітрату із нітрозних газів здійснюється при поглинанні вапняним молоком концентрації $100\text{—}130 \text{ г/дм}^3$ хвостових нітрозних газів після абсорбції виробництв нітратної кислоти під атмосферним тиском. По мірі проходження газів через систему поглинальних скрубєрів, утворюється луг, який містить нітрит кальцію з домішками кальцій нітрату.

Утворення кальцій нітрату описується наступними рівняннями:





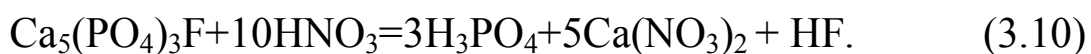
Співвідношення одержаного нітриту до нітрату залежить від ступеня окиснення газу. Одержану речовину піддають інвертуванню нітратною кислотою з метою перетворення кальцій нітриту в нітрат за рівнянням реакції:



В інвертованому 25 % розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ залишається надлишок нітратної кислоти, яку нейтралізують аміаком, внаслідок чого утворюється певна кількість амонійної селітри. Далі розчин фільтрують, підігрівають та подають на упарювання, а після чого кристалізують.

Висока ефективність поглинання оксидів азоту вапняним молоком досягається при проведенні процесу в барботажному і пінному режимах. Основним недоліком такої технології виробництва є дуже мала концентрація розчину кальцієвої селітри після нейтралізації — 20—25 %, що призводить до збільшення навантаження на технологічне устаткування.

Кальцій нітрат є побічним продуктом деяких виробництв фосфорних та складних добрив шляхом розкладення природних фосфатів нітратною кислотою. Нітратнокислотна переробка фосфатів описується рівнянням:



та супроводжується утворенням фтористого водню, який у водних розчинах спричинює підвищену корозію обладнання.

Кальцій нітрат входить до продукту, який є сумішшю нітратів та містить: 81 % $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 10 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 9 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, що відповідає наступному загальному складу: 79 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6 % NH_4NO_3 , 15 % H_2O .

Кальцій нітрат отримують виділенням розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ із нітратнокислотної витяжки, яку обробляють кальцій карбонатом, або його водною суспензією при

температурі вище 20 °С до рН 3—5. Суспензію перед відділенням осаду додатково обробляють лужним реагентом, бажано кальцій гідроксидом концентрацією 120 г/дм³ у вигляді водної суспензії до рН 6—8. Концентрація отриманого розчину становить в межах 35—45 %.

За іншою схемою виділення кристалогідрату нітрату кальцію із азотнофосфорнокислого розчину супроводжується охолодженням, кристалізацією, відділенням кристалів з маточного розчину, промивкою нітратною кислотою та охолодженням до мінус 10 °С. Кальцієву селітру зі вмістом амоній нітрату 0,5—60 %, отримують з нітратнокислотної витяжки шляхом здійснення стандартних операцій за винятком нейтралізації залишкової кислотності аміаком до досягнення рН 6,1—7,6.

Останнім часом проводяться дослідження щодо отримання кальцій нітрату із збідненої вітчизняної сировини нітратно-кислотою витяжкою.

В усіх випадках виробництво кальцій нітрату, як побічного продукту нітратнокислотного розкладення фосфорної сировини вимагає великої кількості циркулюючих розчинів, зокрема маточного, розчину промивки та низьких температур кристалізації — до мінус 20 °С, що в свою чергу призводить до великих енергозатрат.

Гранульовану кальцієву селітру можна одержати змішуванням розчину кальцієвої селітри з карбамідом і наступною грануляцією в сушарці-грануляторі при температурі 95—115 °С. Одержане таким чином азотне добриво має склад $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Гранульована кальцієва селітра з добавкою карбаміду має деякі переваги у порівнянні з кристалічною кальцієвою селітрою, зокрема підвищений вміст азоту — 18,2—33,5 % (з урахуванням амідного азоту).

3.5. Технологічна схема виробництва модифікованої кальцієвої селітри

Принципова технологічна схема такого виробництва представлена на рис. 3.3.

Частина розчину, як циркулюючий розчин із збірної ємності 12 по закріпленому трубопроводі, за допомогою насосів надходить у проміжну ємність 17 для накопичення певного запасу перед подачею цього розчину в апарат 1. Сюди ж при перемішуванні подають конденсат сокової пари із стадії випарювання та повертають виробничі стоки, що утворилися на різних стадіях виробництва з розрахунку отримання 35 %-го розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

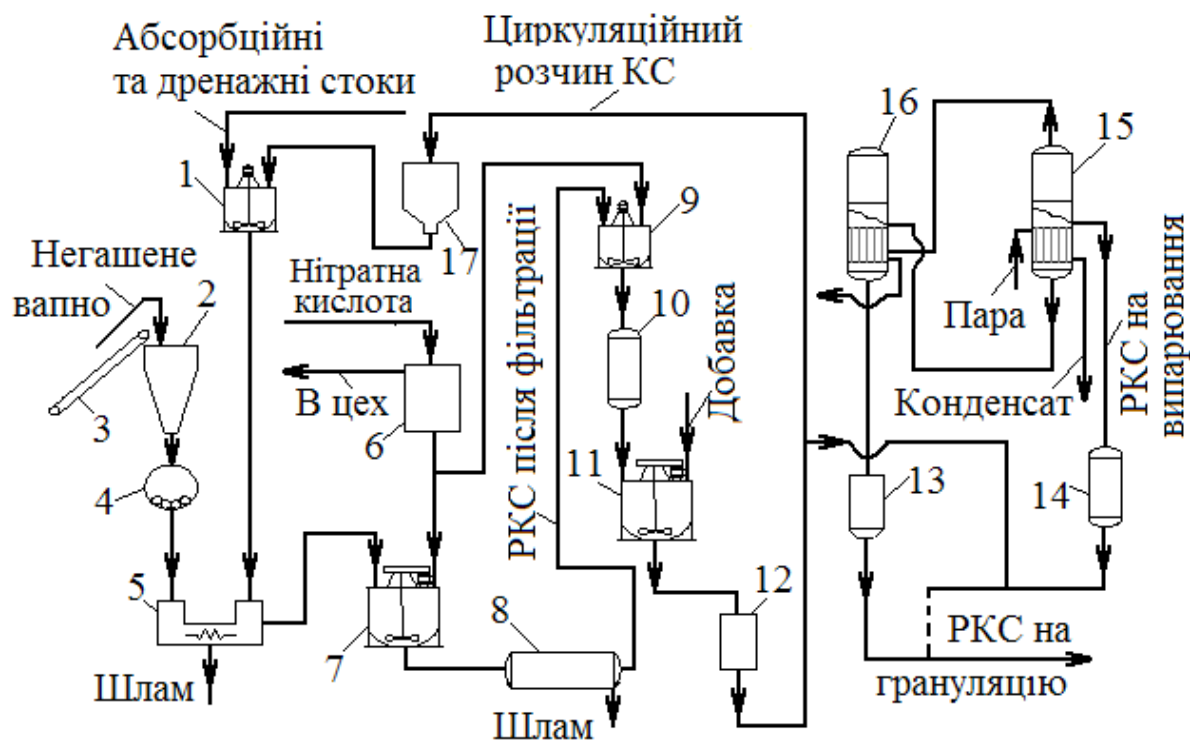
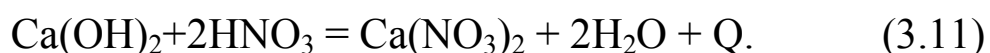


Рис. 3.3. Принципова технологічна схема виробництва модифікованої кальцієвої селітри: 1 — ємність для змішування; 2 м бункер; 3 — стрічковий дозатор; 4 — шаровий млин; 5 — пристрій гашення вапна; 6 — ємність HNO_3 ; 7 — нейтралізатор; 8 — фільтрпрес; 9 — реактор заокислення; 10 — накопичувальна ємність; 11 — реактор введення добавки; 12, 13, 14, 17 — накопичувальні ємності; 15, 16 — випарні апарати

Негашене вапно стрічковим транспортером 3 завантажується в живильний бункер 2, звідки у потрібній кількості надходить у кульовий млин 4. Після чого одночасно у вапногасник 5 подається циркулюючий 35 % розчин КС з апарату 1, та подрібнене негашене вапно надходить у заданій кількості з кульового млина 4, де відбувається гасіння вапна з утворенням суспензії вапна концентрацією 35%. Внаслідок гасіння вапна відбувається зростання температури розчину до 75—98 °С в залежності від кількості доданого вапна, також у вапногаснику відбувається часткове видалення нерозчинних домішок (пісок, недопал).

Нітратна кислота масовою часткою не менш 54,6—56 % зі складу кислот цеху подається в напірну ємність 6. Для виключення можливості переливу кислоти й підтримки постійного рівня напірна ємність обладнана лінією переливу на склад, з напірної ємності нітратна кислота самопливом надходить у нейтралізатор 7, куди також подається транспортний розчин.

У нейтралізаторі взаємодія нітратної кислоти з суспендованим вапном в транспортному розчині здійснюється по наступній екзотермічній реакції:



При чому температура реакційної суміші зростає до 102—108 °С. Для підтримки температури розчину в нейтралізаторі 7 на рівні 85 °С, на останньому є сорочка водяного охолодження, куди подається оборотна вода з водооборотного циклу (на схемі не показано) з температурою в літню пору не більше 28 °С, у зимовий час не менш 5 °С і тиском 0,25—0,5 МПа. З нейтралізатора 7 розчин кальцієвої селітри надходить на фільтрування.

На фільтрпресі 8 розчин фільтрується від нерозчинних і механічних домішок.

Шлам після фільтрпресу за допомогою шнекового механізму вивантажується на стрічку транспортера й транспор-

тером подається в бункер. З бункера шлам автомашиною вивозиться на звалище сухих відходів.

Після фільтрації розчин кальцієвої селітри подається в апарат 9, де відбувається введення нітратної кислоти, що забезпечує донейтралізацію CaO та MgO , які містяться в розчині. Внаслідок донейтралізації зменшується кількість нерозчинних домішок в продукті. Далі підкислений розчин накопичується в збірнику 10 та направляється в реактор 11, де вільна кислота нейтралізується введенням добавки до рН 6,5—7,0. Нейтралізований розчин збирається в збірнику 12, після чого частина його йде на приготування транспортного розчину, а інша частина відвантажується як готовий продукт. За необхідності розчин упарюють до потрібної концентрації на випарній установці з попереднім накопиченням в збірнику 14. У випарних апаратах I-го ступеня 15 упарювання ведеться при атмосферному тиску насиченою парою з тиском 0,9 МПа.

У випарних апаратах I-го ступеня розчин кальцієвої селітри концентрується до масової частки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ не менш 55 % при температурі розчину 105—115 °С.

З випарних апаратів I-го ступеня упарений розчин надходить у випарні апарати II-го ступеня 16.

Випарні апарати II-го ступеня 16 обігриваються соковою парою з температурою 120 °С, тиском не більше 0,2 МПа. Масова частка розчину після випарних апаратів II-го ступеня стає не менш 65—67 %.

Запитання для самоперевірки

1. Яка сировина застосовується для виробництва кальцієвої селітри?
2. Чим відрізняється гашене вапно від негашеного?
3. Які існують промислові способи виробництва кальцієвої селітри?

4. Фізико-хімічні властивості гранульованої кальцієвої селітри.
5. Чим нейтралізують надлишок нітратної кислоти у виробництві кальцієвої селітри?
6. Яка робоча температура гасіння вапна?
7. Чи можете Ви схематично відтворити основні технологічні схеми виробництва кальцієвої селітри?
8. Напишіть реакцію взаємодії вапна з нітратною кислотою.
9. Який показник процесу нейтралізації є визначальним у виробництві кальцієвої селітри?

4. ВИРОБНИЦТВО АМОНІЙНОЇ СЕЛІТРИ

4.1. Застосування і якість амонійної селітри

Амонійна селітра NH_4NO_3 застосовується як добриво, а також для виготовлення вибухових речовин (амонітів, гранулітів), як реагент для розчинення цирконієвих оболонок твелів при регенерації опроміненого ядерного палива. Продуктивність промислових агрегатів з виробництва амонійної селітри сягає 450—520 тис. т/рік. Світове виробництво амонійної селітри складає 33 млн. т/рік, в тому числі 25 млн. т/рік амонійної селітри високої щільності.

Якість амонійної селітри повинна відповідати вимогам, які наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Якість готової селітри по ДСТУ 7370:2013

Показники якості	Марка А	Марка Б гатунку		
		вищого	першого	другого
Вміст NH_4NO_3 , % мас	98,0	Не нормовано		
Вміст азоту, % мас	—	34,4	34,4	34,0
Вміст води, % мас не більше	0,3	0,3	0,3	0,3
pH 10 %-го водяного розчину, не менш	5,0	5,0	5,0	5,0
Нерозчинних в 10 % розчині нітратної кислоти, %	$\leq 0,2$	Не нормовано		
Масова частка гранул, %				
Від 1 до 3 мм	≥ 93	Не нормовано		
Від 1 до 4 мм	—	95,0	95,0	95,0
Менш 1 мм	$\leq 4,0$	3,0	3,0	4,0
Більше 6 мм	0,0	0,0	0,0	0,0
Міцність гранул, Н/гранулу	5,0	—	7,0	5,0
Розсипчастість, % не менш	100	100	100	100
Добавка для кондиції	Магній нітрат			

При транспортуванні і зберіганні амонійну селітру оберігають від нагріву, від впливу полум'я, від забруднення сторонніми домішками; забороняється зберігати її й транспортувати разом з іншими речовинами й матеріалами.

Готова аміачна селітра схильна до злежування. Тому охолоджені гранули після обробки в апараті з киплячим шаром надходять на впакування в поліетиленові або ламіновані паперові мішки, мішки, які просочені бітумом і попереджують поглинання вологи селітрою. Для попередження злежування у розчин нітрату амонію можливо додавати магній нітрат, амоній сульфат, глину, тальк, діатоміт, вермікуліт. Добавка нітрату магній нітрату сприяє зв'язуванню вільної води плаву внаслідок утворення кристалогідрату $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Вона сповільнює перехід модифікації II в III й забезпечує метастабільний перехід II→IV, що збільшує міцність гранул. Введення в плав нерозчинних речовин приводить до утворення гранул з дрібнокристалічною структурою, підвищеними щільністю й міцністю.

Застосування засобів, що знижують злежуваність продукту, дозволяє здійснювати його безтаре зберігання й транспортування насипом.

Чистий амоній нітрат не чутливий до ударів або тертя, але за певних умов має вибухові властивості. Внаслідок цього його використовують й як сировину для виробництва амонійно-селітрових вибухових речовин — амонітів (сумішей NH_4NO_3 з деревним борошном й іншими органічними матеріалами з добавкою нітропродуктів), амоналів (сумішей, що містять алюмінієвий порошок) і ін. Вони вибухають тільки від детонатора. Вибухи чистої амонійної селітри можуть бути викликані термічним розкладанням солі в замкнутому просторі. При цьому газоподібні продукти розкладання (NO_2) служать каталізаторами подальшого розкладання, що приводить до вибуху. Вибухонебезпечність NH_4NO_3 зростає в присутності мінеральних кислот і домішок, що легко окисляються (мастил й ін.) і зменшується

при збільшенні вологості солі. Для запобігання самодовільного розкладання до неї додають стабілізатори — речовини, що зв'язують нітратну кислоту, що утворює при розкладанні, і NO_2 або виділяють при взаємодії з NH_4NO_3 аміак, що нейтралізує нітратну кислоту й відновлює оксиди азоту до елементарного азоту. Стабілізаторами є карбамід (0,05—0,1 % від маси селітри), кальцій й магній карбонати й ін.

Амонійна селітра, що містить близько 35 % N, — одне з найбільш ефективних азотних добрив. Це безбаластове добриво, і вартість перевезення азоту, що втримується в ньому, нижча, ніж під час перевезення інших азотних добрив (за винятком карбаміду й рідкого аміаку).

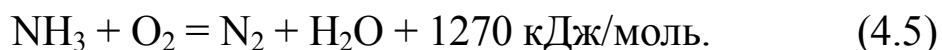
4.2. Сировина для виробництва амонійної селітри

Сировиною для виробництва амонійної селітри є газоподібний аміак і неконцентрована нітратна кислота. Аміак NH_3 — газ за нормальних умов. 1300 дм^3 аміаку за нормальних умов важить 1 кг. При атмосферному тиску аміак охолоджений до мінус 33,4 °C переходить в рідкий стан. Критична температура аміаку дорівнює 132 °C, а температура переходу аміаку в твердий стан це мінус 77,7 °C. Теплоємність газоподібного аміаку при атмосферному тиску і температурі 0 °C 1,877 кДж/(кг °C). Аміак добре розчинюється у воді із створенням аміачної води за реакцією



Аміак може створювати нітрат, амоній сульфат та амоній карбонат, хлористий амоній, карбамід (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

На відкритому повітрі амоніак горить за реакцією



Рідинний аміак відповідно до ДОСТ-6221-90 випускають наступних трьох сортів (табл. 4.2).

Таблиця 4.2. Показники якості рідинного аміаку

Показники	Сорти		
	вищий	перший	другий
Вміст NH ₃ , % не менш	99,96	99,9	99,6
Вміст вологи, % не більше	0,04	0,1	0,4
Домішки, мг/дм ³ , не більше			
мастило	2,0	8,0	8,0
залізо	1,0	2,0	2,0

У виробництві амонійної селітри застосовують газоподібний аміак, який отримують з рідинного аміаку другого сорту. В ньому може міститися до 5 г/дм³ амоній карбонату, водень, метан, аргон (в сумі до 1 % мас.). Рідинний аміак зберігається в танках ємністю до 100 м³ під тиском до 1,5 МПа.

У виробництві амонійної селітри використовують нітратну кислоту з концентрацією більше 45 % (45—58 %), вміст оксидів азоту не повинен перевищувати 0,1 %. У виробництві амонійної селітри можуть бути використані відходи аміачного виробництва, наприклад, аміачна вода, танкові й продувні гази, що відводяться зі сховищ рідкого аміаку й одержувані при продувках систем синтезу аміаку. Крім того, у виробництві амонійної селітри використовуються також гази дистиляції з виробництва карбаміду.

Неконцентрована нітратна кислота повинна відповідати наступним вимогам згідно ТУ:ТУУ 24.1-33968601-001:2008. (табл. 4.3).

Таблиця 4.3. Якість нітратної неконцентрованої кислоти

Показники	Сорти		
	вищий	перший	другий
Концентрація HNO ₃ , % мас, не менш	57	56	47
Вміст азот оксидів, % мас, не більше	0,07	0,1	0,2
Прожарений залишок, % мас, не більше	0,004	0,02	0,05

Концентрована нітратна кислота повинна відповідати вимогам, які надані в табл. 4.4.

Таблиця 4.4. Вимоги до якості концентрованої нітратної кислоти згідно з ГОСТ 701–89

Показники	марка	
	А	Б
Концентрація HNO_3 , % мас, не менш	98,6	97,5
Вміст H_2SO_4 , % мас, не більше	0,05	0,06
Вміст азот оксидів в перерахунку на N_2O_4 , % мас, не більше	0,2	0,3
Прожарений залишок, % мас, не більше	0,014	0,025

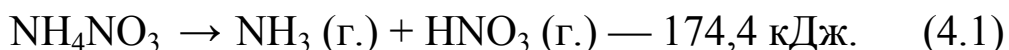
Для поліпшення окремих властивостей нітратної кислоти іноді застосовують добавки з фосфориту та доломіту.

4.3. Вплив технологічних факторів на процес одержання селітри

Технологія виробництва амонійної селітри полягає у нейтралізації нітратної кислоти газоподібним аміаком. Після утворення розчину, звичайно з концентрацією 83 %, зайва вода випарюється до стану розплаву селітри, у якому вміст нітрату амонію становить 95—99,5 % залежно від сорту готового продукту. Для використання в якості добрива розплав гранулюють, сушать, прохолоджують й покривають сполуками для запобігання злежування. Для забезпечення можливості безтарних перевезень і збереження стабільності кристалічної модифікації при тривалому строку зберігання в амонійну селітру вносять такі добавки, як магнезит, кальцій сульфат, продукти розкладання сульфатної сировини нітратною кислотою в кількості до 0,5 % мас. Аміачна селітра має прозорі гігроскопічні кристали з температурою плавлення 169,6 °С, форма яких може бути кубічною (в інтервалі температур 125,8—169,6 °С), тетра-

гональною (в інтервалі 84,2—125,8 °С), ромбічною (в інтервалі 16,9—84,2 °С). В кристалічній формі селітра має щільність 1,725 г/см³, а в рідинному стані 1,414 г/см³ при температурі 220 °С, та 1,436 г/см³ — при 170 °С. При фазовому перетворенні спостерігається зміна щільності селітри. Тепловий ефект розкладання селітри на азот, водяну пару і кисень дорівнює 112,6 кДж/моль. Температура розкладання при атмосферному тиску 210 °С. Амоній нітрат добре розчинений у воді. При температурі 100 °С розчинність дорівнює 1000 % мас. При випаровуванні волога віддаляється практично повністю. При відносній вологості повітря більш як 60 % амоній нітрат починає поглинати вологу. Добавка 1,2 % магній нітрату понижує гігроскопічну точку NH₄NO₃ на 8—12 % при одночасному підвищенні швидкості водопоглинання.

При нагріванні вище 110 °С амоній нітрат розкладається на аміак й нітратну кислоту:

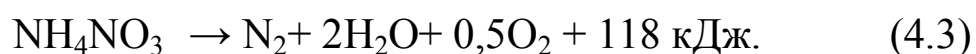


Швидкість цієї реакції невелика, вона залежить від температури, і, наприклад, при 165 °С втрата маси за добу не перевищує 6 %. Волога сіль піддається більше інтенсивному термічному розпаду, тому що насичений розчин, що втримується в ній, при нагріванні розкладається швидше, ніж тверда сіль.

При 200—270 °С іде інтенсивне розкладання по реакції:



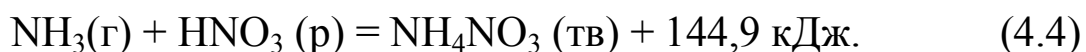
Амоній нітрат може підтримувати горіння, тому що при підвищених температурах він є окиснювачем. При швидкому нагріванні до 400—500 °С відбувається розкладання з вибухом за реакцією:



Практично вибухонебезпечна температура 300 °С.

Вибухова небезпека селітри зростає у присутності мінеральних кислот, мастил. Карбамід, кальцій і магній карбонати стабілізують селітру.

Одержання нітрату амонію в промисловості здійснюють поглинанням аміаку нітратної кислотою за реакцією



На практиці нітратна кислота містить 40—53 % води. Тому створений розчин нітрату амонію піддають випарюванню, щоб одержати тверду речовину. Для цього доцільно використовувати теплоту нейтралізації, як це видно з рис. 4.1.

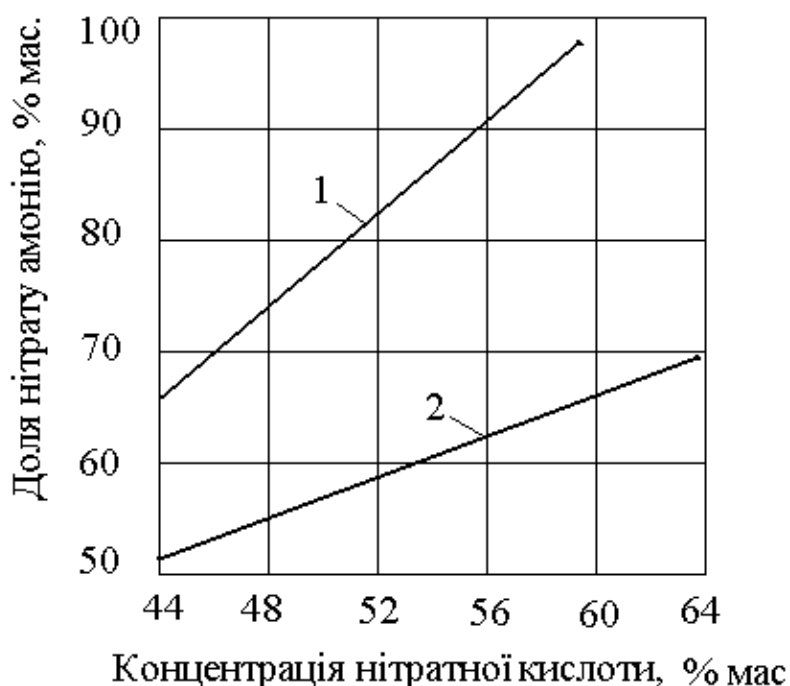


Рис. 4.1. Залежність долі NH_4NO_3 в одержуваному розчині від концентрації вихідної кислоти при 70°C при використанні теплоти реакції (1) та без використання її (2)

Процес нейтралізації нітратної кислоти аміаком відбувається з видаленням теплоти, яка залежить від концентрації нітратної кислоти, тобто теплота тим більше, чим більше концентрація кислоти (рис. 4.2).

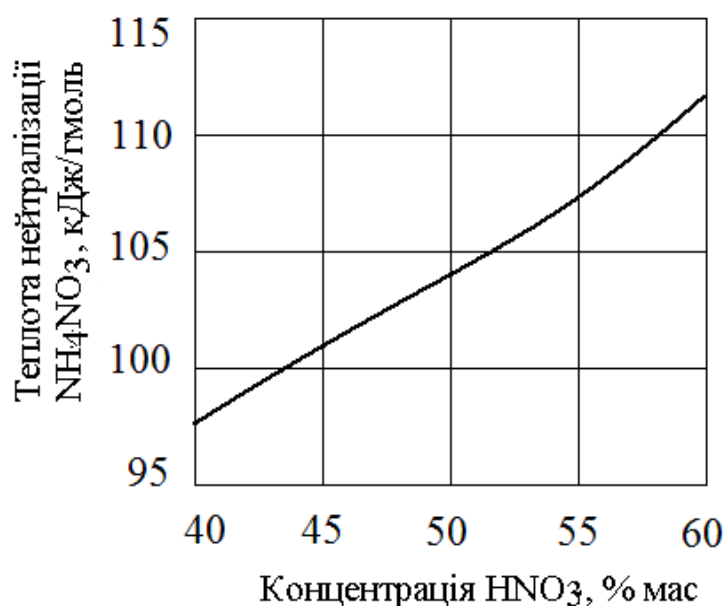


Рис. 4.2. Залежність теплоти нейтралізації амонійної селітри від концентрації нітратної кислоти

При зберіганні селітри вона поглинає вологу внаслідок своєї гігроскопічності і при підсиханні або різкому охолодженні може злежуватися внаслідок створення нових кристалів солі. Тому перед упаковкою готової селітри для зменшення злежування її гранулюють або охолоджують до температури менше $30\text{ }^\circ\text{C}$, або застосовують щільну герметичну упаковку. Крім того, корисно доводити остаточну вологість селітри до 1—2 % мас.

Міцність гранул селітри залежить від температури. Як видно з рис. 4.3, сила роздавлювання кульок селітри тим більша, чим більше температура. І при зменшенні остаточної вологості кульок ця сила зменшується. Також видно, що чим більше вологість і вище температура, тим більше сила роздавлювання, тим більше злежуваність.

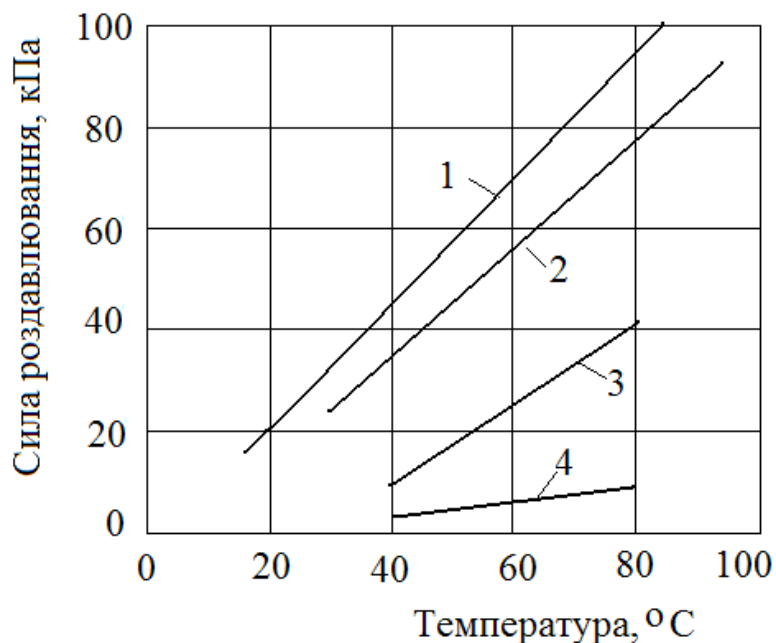


Рис. 4.3. Залежність сили роздавлювання кульок селітри від температури при вологості, % мас: 1 — 1,3; 2 — 1,1; 3 — 0,5; 4 — 0,09

При зростанні температури і вологості селітри вміст NH_4NO_3 в її насиченому стані підвищується (рис. 4.4).

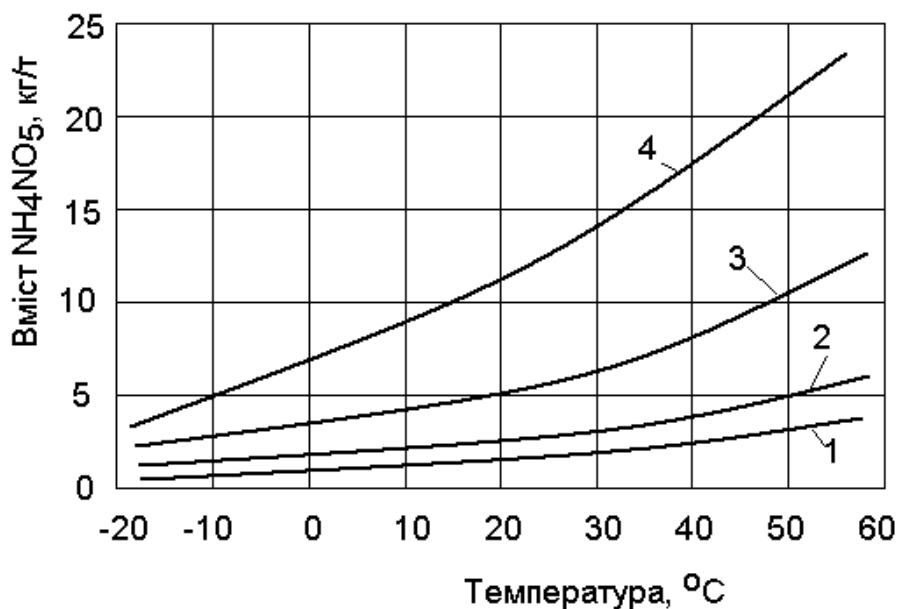


Рис. 4.4. Залежність вмісту NH_4NO_3 у вигляді насиченого розчину в готовому продукті від його температури і вологості, % мас.: 1 — 0,10; 2 — 0,15; 3 — 0,30; 4 — 0,60

4.4. Теоретичні основи процесу одержання амонійної селітри

Амоній нітрат NH_4NO_3 (амонійна селітра), при атмосферному тиску в інтервалі від мінус 50°C до температури плавлення $169,6^\circ\text{C}$ існує в п'ятьох кристалічних формах I—V, що розрізняються структурою, питомим обсягом й іншими властивостями кристалів. На політермічній діаграмі системи $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 4.5) показані температурні інтервали стабільності I—V кристалічних форм. Модифікація V стабільна нижче $-16,9^\circ\text{C}$. Температурні межі й швидкість взаємо-перетворень модифікацій залежать від вологості селітри й від наявності в ній інших домішок.

Амоній нітрат добре розчинний у воді. Наприклад, при 100°C у 1 кг води розчиняється більше 10 кг NH_4NO_3 . Випарюванням розчину NH_4NO_3 при температурі вище температури його кристалізації воду можна видалити практично повністю, і розчин перетвориться в розплавлену сіль.

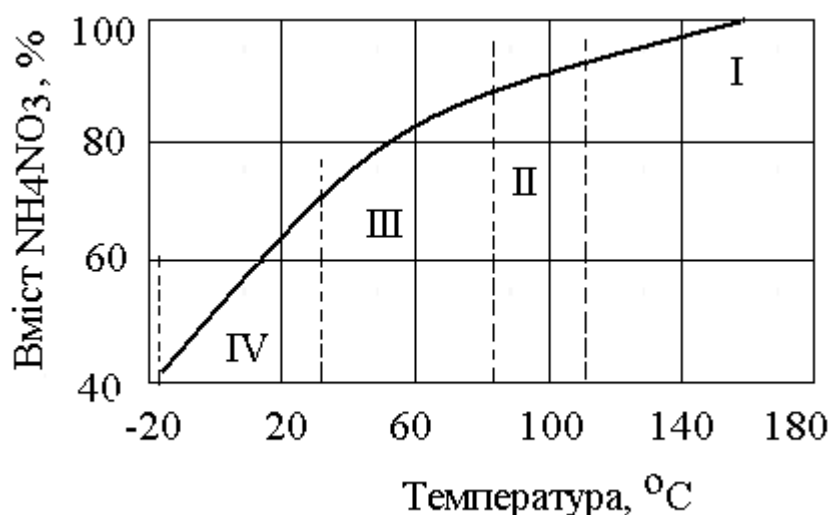


Рис. 4.5. Залежність розчинності NH_4NO_3 у воді від температури та форми кристалів: I — кубічна; II — тетрагональна; III — ромбічна моноклінна; IV — ромбічна біпірамідальна

Амоній нітрат досить гігроскопічний, при відносній вологості повітря більшої 60 % він буде зволожуватися. Гігроскопічність амоній нітрату й швидкість поглинання ним вологи з повітря, як правило, збільшуються при додаванні розчинних неорганічних солей. Так, добавка 1,2 % магній нітрату знижує гігроскопічну крапку NH_4NO_3 на 8—12 %, швидкість поглинання вологи при цьому збільшується.

Через велику розчинність у воді, значного температурного коефіцієнта розчинності, гігроскопічності й поліморфних перетворень амоній нітрат сильно злежується, що ускладнює його застосування. Використовують різні засоби боротьби зі злежуванням:

1. Випуск продукту в гранульованому вигляді з мінімальним (не більше 0,2 %) вмістом вологи й охолодження гранул, щоб утворилася кришталева форма IV, стабільна при температурі нижче 32,3 °С.

2. Застосування кондиціонуючих добавок, що вводять у розчин нітрату амонію до його кристалізації, — магній нітрату, одержуваного розчиненням магнезиту в азотній кислоті; кальцій й магній нітратів, що утворюється при розкладанні доломіту; амоній сульфату або еквівалентної кількості сульфатної кислоти; сумішей фосфорної й сульфатної кислот (або їхніх амонійних солей); сумішей відбірної кислоти, діамоній фосфату та амоній сульфату. Використовують також одержані розкладанням в азотній кислоті розчини фосфоритного борошна (РФМ) або апатиту (РАП) і добавки твердих нерозчинних речовин (глини, тальку, діатоміту, вермикуліту й інших), що прискорюють кристалізацію плаву при гранулюванні. Механізм дії перерахованих добавок може бути різним. Добавка магній нітрату сприяє зв'язуванню вільної води плаву внаслідок утворення кристалогідрату $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вона сповільнює перехід модифікації II в III й забезпечує метастабільний перехід II → IV, що збільшує міцність гранул. Введення в плав

нерозчинних речовин приводить до утворення гранул з дрібно-кристалічною структурою, підвищеними щільністю й міцністю.

3. Обробка гранул поверхнево-активними речовинами, здатними утворювати гідрофобні плівки. Для цієї мети застосовують 40 %-вий розчин диспергатора НФ, одержаного конденсацією сульфокислот нафталіну з водяним розчином формальдегіду, а також жирні кислоти і їхні аміни.

4. Опудрювання гранул тонкоподрібненими діатомітом, талькомагнезитом, вермикулітом, крейдою, каоліном і т.д. Цей прийом супроводжується сильною запиленістю виробничих і складських приміщень і тому не використовується.

Ефективним засобом для запобігання зволоження й зменшення злежування нітрату амонію є впакування солі в герметизовану тару, наприклад у поліетиленові або ламіновані паперові мішки. Застосування засобів, що підвищують якість продукту, дозволяє здійснювати його безтаре зберігання й транспортування.

Волога сіль піддається більше інтенсивному термічному розпаду, тому що насичений розчин, що втримується в ній, при нагріванні розкладається швидше, ніж тверда сіль.

З підвищенням концентрації нітратної кислоти за інших рівних умов виділяється більше теплоти, при використанні якого випаровується більше води, і виходять більш концентровані розчини амонійної селітри. Але якщо концентрація кислоти перевищує 58 % HNO_3 , в апараті нейтралізації розвивається висока температура, що може привести до розкладання нітратної кислоти і, отже, до збільшення втрат азоту.

При раціональному використанні тепла, що виділяється при нейтралізації, можна одержати за рахунок випару води концентровані розчини й навіть плав амонійної селітри. Відповідно до цього розрізняють схеми з одержанням розчину амонійної селітри з наступним випарюванням його (багато-стадійний процес) і з одержанням плаву (однотадійний або

безвипарювальний процес). У промисловій практиці найбільше поширення одержали установки, що працюють під атмосферним тиском з використанням теплоти нейтралізації (ВТН). Одержуваний при нейтралізації розчин амонійної селітри, що містить 60—80 % NH_4NO_3 , спаровують до стану плаву (94,5—98,5 % NH_4NO_3).

Процес розпарювання можна проводити під тиском чи при розрідженні. В міру збільшення концентрації розчинів амонійної селітри температура кипіння їх безупинно підвищується. Наприклад, при атмосферному тиску температура кипіння 95 %-вого плаву амонійної селітри складає 176 °С, а 96,89 %-вого — 196 °С. Висококонцентрований плав амонійної селітри вже при температурі 185 °С починає розкладатися з виділенням теплоти, тому при одержанні таких плавів розпарювання розчинів доцільно проводити у вакуумі, що дозволяє знизити температуру кипіння.

Процес кристалізації амонійної селітри екзотермічний, тобто протікає з виділенням теплоти. Кількість теплоти, що виділилося при кристалізації, залежить від температури плаву, і температури солі після кристалізації. При підвищенні концентрації плаву в процесі кристалізації також виділяється тепло в кількості, що відповідає теплоті розчинення NH_4NO_3 . Загальної кількості теплоти, що виділяється при кристалізації, досить, щоб з 92,5—94 %-вого плаву амонійної селітри, одержати майже суху сіль (вологістю 0,1—0,2 %). Однак процеси кристалізації з використанням теплоти, що виділяється, йдуть повільно, тому не вигідні.

4.5. Кінетика процесу отримання амонійної селітри

Амоній нітрат в залежності від температури існує в п'ятьох кристалічних модифікаціях, термодинамічно стійких при атмосферному тиску. Кожна модифікація існує лише у

визначеній області температур, і перехід з однієї модифікації в іншу супроводжується змінами в кристалічній структурі, виділенням теплоти, стрибкоподібною зміною питомого обсягу і т.д. Поліморфні переходи є оборотними.

Термодинамічні температури модифікаційних перетворень нітрату амонію можна змінювати лише введенням добавок неорганічних солей, що змінюють його кристалічні ґрати у випадку утворення твердих чи розчинів хімічних сполук. Характерною рисою поліморфних перетворень у твердій фазі, що відносяться до топохімічних реакцій, є локалізація їхнього протікання у визначених ділянках кристала.

Для опису кінетики модифікаційних перетворень нітрату амонію використовують рівняння Єрофєєва:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot \tau^n), \quad (4.5)$$

де α — частка речовини, що прореагувала до моменту часу τ ; k і n — константи.

Величина n відбиває характер розвитку реакційної зони і залежить від природи утворення кристалів і їхнього росту. При трьохмірно зростаючих кристалах $n = 3$, а при плоских (двомірних) і лінійних (одномірних) $n = 2$ чи $n = 1$, відповідно.

Константу швидкості утворення кристалів можна розраховувати зі співвідношення:

$$K = A \cdot k^{1/n}, \quad (4.6)$$

де K — константа швидкості, с^{-1} .

Умови попередньої термічної обробки також впливають на швидкість модифікаційних перетворень нітрату амонію. Для опису температурної залежності швидкості модифікаційних перетворень існують рівняння для переходу низькотемпературної модифікації у високотемпературну і для зворотного переходу:

$$K = B \cdot \exp\left[-E/R \cdot (T - T_n)\right], \quad (4.7)$$

$$K = B \cdot \exp\left[-E/R \cdot (T_n - T)\right], \quad (4.8)$$

де B — константа; R — універсальна газова постійна; E — енергія активації (енергія формування кристалічних ґрат); T_n і T — відповідно температури модифікаційного перетворення і досвіду.

4.6. Сутність процесу та типи установок виробництва амонійної селітри

Процес виробництва амонійної селітри складається з наступних основних стадій:

- нейтралізація нітратної кислоти газоподібним аміаком, що протікає по рівнянню реакції (4.4);

- розпарювання розчинів амонійної селітри до стану плаву. Розпарювання розчину NH_4NO_3 ведуть звичайно в двох ступенях, спочатку до концентрації 90 % NH_4NO_3 , а потім до плаву, що містить 98,5—99,0 % NH_4NO_3 . Останній піддають рідше кристалізації в чашкових кристалізаторах, але переважно грануляції в грануляційних баштах. При одержанні селітри безупарним способом відразу одержують висококонцентрований плав NH_4NO_3 ;

- кристалізація солі і плаву. Унаслідок високої гігроскопічності амонійної селітри її гранулюють. Гранули мають меншу питому поверхню у порівнянні з дрібно кристалічною сіллю, і тому повільніше звожуються;

- сушка й охолодження солі;

- упакування.

Можливі наступні принципово різні схеми одержання амонійної селітри з використанням теплоти нейтралізації:

- установки, що працюють при атмосферному тиску (надлишковий тиск сокової пари 0,015—0,02 МПа);

- установки з вакуум-випарником;

- установки, що працюють під тиском, з однократним використанням теплоти сокової пари;

- установки, що працюють під тиском, із дворазовим використанням теплоти сокової пари (одержання концентрованого плаву).

У промисловій практиці знайшли широке застосування як найбільш ефективні установки, що працюють при атмосферному тиску, з використанням теплоти нейтралізації й частково установки з вакуум-випарником. Цей спосіб користується найбільшою популярністю, оскільки потребує самих низьких інвестиційних затрат.

Одержання амонійної селітри по цьому методі складається з наступних основних стадій: 1) одержання розчину амонійної селітри нейтралізацією нітратної кислоти аміаком; 2) випарювання розчину амонійної селітри до стану плаву; 3) кристалізація солі із плаву; 4) сушіння й охолодження солі; 5) упакування.

Процес нейтралізації здійснюють у нейтралізаторі ВТН (використання тепла нейтралізації), який працює при невеликому надлишковому тиску, щоб запобігти кипіння розчину амонійної селітри в зонах реакції та змішування, оскільки це мінімізує втрати аміаку. Він призначений для одержання розчину амонійної селітри шляхом нейтралізації 58—60 % нітратної кислоти газоподібним аміаком з використанням теплоти реакції для часткового випарювання води з розчину під атмосферним тиском по реакції (4.4).

Безпека процесу нейтралізації забезпечується автоматичними блокуваннями, що припиняють подачу сировини в апарати ВТН при порушеннях співвідношення витрат нітратної кислоти й газоподібного аміаку або при рості температури в реакційній зоні вище 180 °С; в останньому випадку в ВТН автоматично подається конденсат водяної пари.

Підігрівник призначений для підігріву 58—60 % нітратної кислоти від температури, при якій він зберігається на складі, до

температури 80 пароповітряної 90 °С за рахунок теплоти сокової пари з апарата ВТН підігрівач газоподібного аміаку призначений для нагрівання аміаку до 120 пароповітряної 180 °С.

Донейтралізатор призначений для нейтралізації аміаком надлишкової кислотності розчину аміачної селітри, що безупинно надходить із апарата ВТН, і, що вводяться в якості добавки сульфатної й фосфорної кислот. Висококонцентрований плав одержують у випарному апараті в один щабель під атмосферним тиском. Промивне й фільтруєче встаткування необхідно для відмивання пилу аміачної селітри, яка уноситься повітрям з башти, аерозольних часток амонійної селітри з пароповітряної суміші випарного апарату, повітря з башт, сокової пари з апаратів ВТН, а також аміаку із цих потоків. При раціональному використанні тепла, підігріта сировинна 60 %-ва нітратна кислота може перетворитися у розчин амонійної селітри (АС) концентрацією 95 % мас., але з міркувань безпеки концентрація розчину АС зазвичай обмежується 92 % мас.

Відповідно до цього розрізняють схеми з одержанням розчину амонійної селітри з наступним випарюванням його (багатостадійний процес) і з одержанням плаву (одностадійний або безвипарювальний процес). Існують різні способи виробництва грануляту, такі як лускування, гранулювання в барабанних або тарільчастих грануляторах, в лопастних змішувачах-грануляторах (рис. 4.6) або грануляторах киплячого шару, але найбільш простий — в гранбаштах.

Грануляційна башта складається із трьох частин: верхня частина — зі стелею й перехідником до промивного скрубера; середня частина — властиво корпус; нижня частина — із прийомним конусом. Продукт вивантажується на реверсивний конвеєр через прямокутну щілину в нижньому корпусі. Апарат для охолодження гранул у киплячому шарі призначений для охолодження гранул вихідних із грануляційної вежі від 110—120 до 40—45 °С.

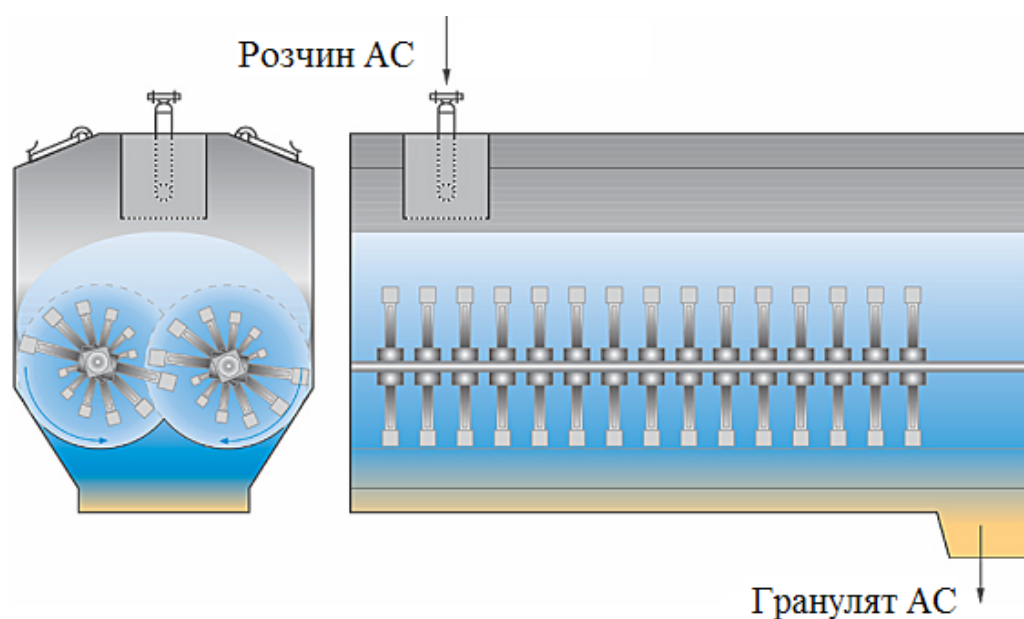


Рис. 4.6. Лопатний змішувач-гранулятор компанії «Uhde»

Під псевдозрідженням розуміється процес переходу шару зернистого матеріалу в «текучий» стан під дією потоку повітря. Якщо під шар гранул з певною швидкістю подавати повітря, гранули починають інтенсивно переміщатися відносно один одного й шар їх набагато збільшується в об'ємі. По досягненні певної швидкості найбільш дрібні гранули починають залишати границі киплячого шару й несуться потоком повітря. Таке явище відбувається, якщо тиск потоку повітря перевищує силу ваги гранул. Опір шару матеріалів майже не залежить від швидкості газу й дорівнює ваги матеріалу, що доводиться на одиницю площі. Киплячий шар гранул здобуває властивості, властиві краплинної рідини. Температура всього об'єму киплячого шару гранул, як і будь-якої киплячої рідини, практично однакова.

Сучасні великотоннажні агрегати хімічних виробництв мають ряд специфічних особливостей, які варто враховувати при розробці систем автоматизації таких об'єктів:

- послідовна технологічна структура із твердими зв'язками між окремими стадіями процесу при відсутності проміжних ємностей;

- більша продуктивність окремих апаратів, розрахована на повну потужність агрегату;
- територіальне розташування місць апаратників.

Більша потужність і послідовна структура агрегату задають підвищені вимоги до надійності контролю, регулювання й захисти, тому що вихід з ладу окремого елемента найчастіше приводить до повної зупинки агрегату й, як наслідок, до більших економічних втрат.

4.7. Опис технологічної схеми і основних апаратів виробництва амонійної селітри

В промисловості відомі агрегати амонійної селітри АС-67 продуктивністю 1360 т/добу, розроблений в 1967 році, та агрегати АС-72 (1972 р.) і АС-72М, продуктивністю 1560 т/добу. Питомі капітальні вкладення при будівництві таких великих установок менші, продуктивність праці на них вища, собівартість продукту нижча. Для забезпечення цього потрібна висока надійність безперебійної роботи, тому що (на відміну від цехів, оснащених декількома малопотужними агрегатами, у тому числі резервним) зупинка агрегату великої потужності приводить до припинення виробництва всієї маси готового продукту і значних економічних втрат.

Для агрегату АС-67 передбачено використання добавки у вигляді сульфатної кислоти, що вводиться у розчин, для АС-72 — сульфатно-фосфатної добавки, для АС-72М — магнезійної (магній нітрату).

На рис. 4.7 представлена технологічна схема агрегату АС-72М.

Газоподібний аміак, пройшовши підігрівник 1, де нагрівається до 120—160 °С, і 58—60 %-ва нітратна кислота з підігрівника 2 з температурою 80—90 °С надходять у два паралельно працюючі апарати ВТН 3. У них підтримують тиск близько до атмосферного.

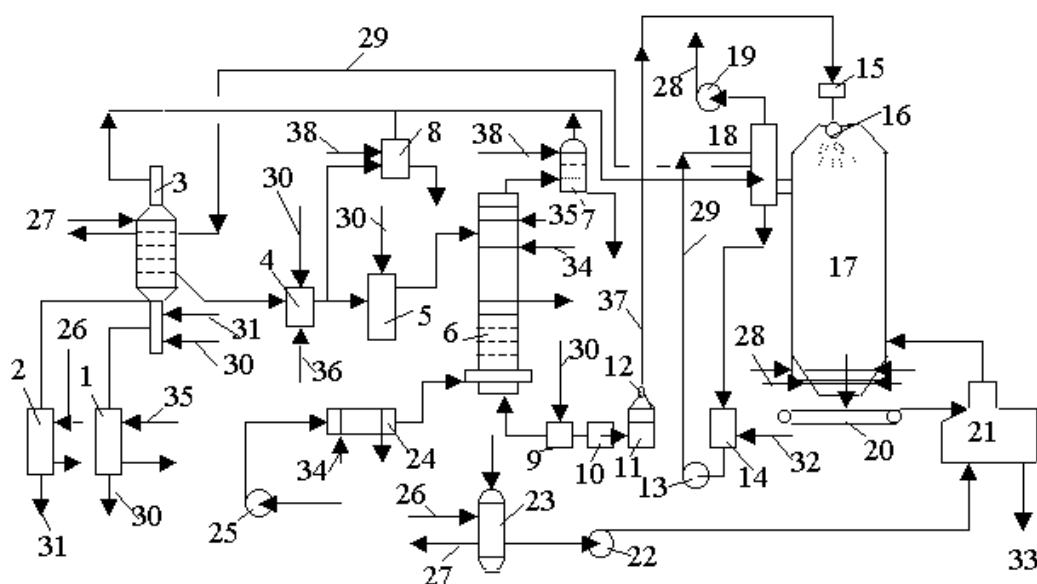


Рис. 4.7. Технологічна схема агрегату АС-72М: 1 — підігрівник аміаку; 2 — підігрівник нітратної кислоти; 3 — апарат ВТН; 4, 5 — донейтралізатори; 6 — комбінований випарний апарат; 7 — промивач пароповітряної суміші; 8, 18 — скрубери; 9 — гідрозатворювач-донейтралізатор; 10 — фільтр плаву; 11 — бак для плаву; 12 — заглибний насос; 13 — відцентровий насос; 14 — бак для розчину нітрату амонію; 15 — напірний бак; 16 — акустичний гранулятор; 17 — грануляційна вежа; 19, 22 — вентилятори; 20 — стрічковий транспортер; 21 — холодильник з киплячим шаром гранул; 23, 24 — підігрівники повітря; 25 — нагнітач повітря; 26 — сокова пара; 27 — конденсат сокової пари; 28 — повітря; 29 — 20 %-вий NH_4NO_3 ; 30 — NH_3 ; 31 — HNO_3 ; 32 — вода; 33 — гранульована амонійна селітра на склад і упакування; 34 — пара; 35 — конденсат; 36 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 37 — плав; 38 — розчин

Концентрація нейтралізованого продукту, що іде з апаратів, складає 89—2 % NH_4NO_3 .

Розчин амоній нітрату, що впливає з апарата ВТН, нейтралізується аміаком у двох донейтралізаторах — основному 4 і контрольному 5. Сюди ж уводять добавку, що конденсує — 30—40 %-вий розчин $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. З концентрацією 0,1—0,5 г/дм³ надлишкового аміаку розчин NH_4NO_3 надходить на доупарювання в комбінований випарний апарат 6.

Звідси плав через гідрозатвор-донейтралізатор 9 і фільтр 10 направляється в прийомний бак 11, а з нього за допомогою

заглибного насоса 12 по трубопроводу з антидетонаційною насадкою перекачується в напірний бак 15, що знаходиться над грануляційною вежею 17. З напірного бака плав подається у вежу через три віброакустичних гранулятори 16.

Корпус грануляційної вежі має прямокутний перетин 11×8 м і загальну висоту 63,5 м. Через отвори в нижній частині у вежу засмоктується зовнішнє повітря і повітря з апарата киплячого шару 21, у якому гранули досушуються і доохолоджуються. Висота падіння краплі в грануляційній вежі не перевищує 50 м. Падаючи в потоці повітря, вони затвердіють і перетворюються в гранули. Плав селітри з вологістю 0,2 % починає кристалізуватися при $167\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ цілком затвердіє.

З нижньої конусної частини вежі гранули надходять на стрічковий транспортер 20, що подає їхній у трьохсекційний апарат 21 для доохолодження в киплячому шарі з автономною подачею повітря в кожен секцію.

Якщо відносна вологість атмосферного повітря більше 60 %, його пропускають через підігрівники 23. Температура гранул після холодильника $30\text{—}50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

З верхньої частини грануляційної вежі повітря, що іде, надходить у шістьох скрубєрів 18, де відмивається від пилу NH_4NO_3 і аміак циркулюючим 20 %-вим розчином амоній нітрату, і вентиляторами 19 викидається в атмосферу.

Через ці ж скрубєри проходять і гази з випарного апарата після промивника 7 і з донейтралізатора зі скрубєра 8.

4.8. Селітра вапняково-аміачна

Селітра вапняно-аміачна гранульована $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (табл. 4.5) — добриво, до складу якого входять аміачна селітра й вуглекислий синтетичний кальцій (крейда синтетична).

**Таблиця 4.5. Селітра вапняково-аміачна гранульована
ТУ 001-77381580-2006**

Показники	Норма
Сумарна масова частка нітратного й амонійного азоту в перерахуванні на азот, %	25—27
Масова частка кальцій карбонату, %, не менш	19
Масова частка кальцій нітрату, %, не більше	1,0
Масова частка води, %, не більше	0,5
Гранулометричний склад:	
масова частка гранул розміром від 1 до 4 мм., %, не менш	95
масова частка гранул розміром менш 1 мм., %, не більше	3
масова частка гранул розміром більше 6 мм., %, не більше	2
Статична міцність гранул, Н/гранулу, не менш	7
Розсипчастість, %, не менш	100

Вапняно-амонійна селітра характеризується підвищеною міцністю гранул, гарною розсипчастістю, плинністю, стабільним гранулометричним складом, не злежується при зберіганні. Вноситься під більшість сільськогосподарських культур в усі типи ґрунтів, характеризується високою засвоюваністю азоту, не викликає закислення ґрунтів. Особливістю є те, що на відміну від амонійної селітри вапняно-амонійна селітра вибухобезпечна.

Систематичне застосування звичайних форм азотних добрив потреба рослин у магнії збільшується, внаслідок чого варто застосовувати селітру, нейтралізовану доломітом, що у цих умовах більше ефективна, чим нейтралізована вапняком. Застосування селітри у дозах 3—5 ц/га забезпечує близько 50 % річної потреби рослин у магнії.

До складу селітри входить 2 % магнію, 4 % кальцію й 27 % азоту. Завдяки такій сполуці вапняно-амонійна селітра має комплексний вплив на рослини.

Поставляється навалом, упакована в м'які контейнери, у поліпропіленові мішки з поліетиленовим вкладишем по 50 кг або в п'ятишарові паперові ламіновані клапанні мішки по 50 кг.

4.9. Одержання амонійної селітри з високо-концентрованого плаву

Лише в рідких випадках, головним чином при виробництві продукту для технічних цілей, розчини амонійної селітри упарюють до плаву концентрацією 98,2—98,5 % NH_4NO_3 . При кристалізації такого плаву одержують гранули селітри, що через короткий час набувають незадовільних фізичних властивостей і майже цілком руйнуються. Так, гранули, отримані з 98,4 %-вого плаву при відсутності добавок і завантаженні в шестишарові паперові мішки, у процесі збереження в добрих умовах (температура повітря 23—28 °С, штабель мішків 2,5 м) менш, ніж через 1,5 місяця перетворювалися в грудки злежалих уламків гранул.

Багаторічний досвід виробництва амонійної селітри показував, що з підвищенням концентрації плаву або висушуванні отриманих гранул зростають їх міцність і розсипчастість.

З огляду на цю обставину, за кордоном і у нас стали одержувати гранульовану амонійну селітру з висококонцентрованого плаву. Одночасно продовжують використовувати різні добавки, що поліпшують фізичні властивості готового продукту.

Кристалізація 99,5—99,6 %-го плаву дозволила значно поліпшити міцність і розсипчастість селітри. Не виключено, що в найближчому майбутньому гранульовану амонійну селітру стануть одержувати з плаву з залишковою вологістю до 0,1 % і тоді міцність гранул ще більше зросте.

Для роздавлювання практично сухих гранул селітри діаметром 2—2,4 мм вимагаються великі зусилля: 0,63—1,12 кг, що відповідає 14—15 кг/см².

Однак гранули амонійної селітри, отримані навіть з висококонцентрованого плаву, нерідко швидко втрачають міцність внаслідок впливу деяких факторів. Тут відзначимо тільки два фактори: зберігання продукту при низьких температурах і понад термін, установленого стандартом.

Досвіди показали, що в зимових умовах після п'яти місяців зберігання міцність гранул амонійної селітри вологістю 0,35—45 % склала лише 61—63 % початкової; після восьмимісячного зберігання продукту при звичайних температурах міцність гранул вологістю 0,3 % знизилася на 62 % у порівнянні з початковою.

Для одержання висококонцентрованого плаву упарювання розчинів амонійної селітри доводиться виконувати при 175—180 °С. При цих температурах можливе невелике термічне розкладання амонійної селітри, тому нерідко розчини упарюють в два етапи: спочатку процес здійснюють у звичайних випарних апаратах до утворення 90—98,5 %-го плаву; отриманий плав доупарюють за допомогою підігрітого повітря у випарних апаратах спеціальної конструкції при 175—180 °С, іноді в присутності невеликої кількості аміаку.

Порівняно недавно стали приділяти увагу підтримуванні визначеного рН плаву амонійної селітри, що направляє на грануляцію. Є дані, які вказують, що з плавів зі слабколужним середовищем одержують більш міцні гранули, ніж з нейтрального або слабкокислого плавів.

З цього випливає, що при одержанні висококонцентрованих плавів амонійної селітри в повітря, що надходить у доупарювальний апарат, доцільно додавати невелику кількість аміаку. Незначне підвищення витрати аміаку доцільно ще і тому, що попереджає можливість утворення нітратної кислоти при гідролізі плаву.

Випробувані і впроваджені вітчизняні високопродуктивні апарати для доупарювання плаву селітри. Усі діючі (з 1967—1968 рр.) і споруджувані виробництва амонійної селітри обладнані випарними апаратами, у яких висококонцентрований плав одержують за допомогою гарячого повітря. Це дозволяє знизити вологість готового продукту (вміст маточного розчину) до 0,3—0,5 %, що значно поліпшує його фізичні властивості.

Слід зазначити, що одержання висококонцентрованого плаву є найбільш значним удосконаленням технології виробництва амонійної селітри, здійсненим за останні роки. Сумніви з приводу того, що одержання висококонцентрованого плаву супроводжують значні втрати селітри, не виправдалися. Виявилося, що за рахунок термічного розкладання і, очевидно, внаслідок сублимації амонійної селітри, навіть при температурах 175—200 °С, втрати її не перевищують 0,25 %.

4.10. Одержання амонійної селітри з добавками неорганічних речовин

Ці методи широко поширені у вітчизняній промисловості. Технологія приготування деяких добавок розглянута нижче. Тут ми зупинимося на передбачуваних принципах дії добавок, що складаються в основному з добре розчинних солей: кальцій і магній нітратів і амоній сульфату.

Механізм зменшення злежуваності амонійної селітри під дією цих добавок вивчався багатьма дослідниками. Сутність результатів деяких досліджень, а також відомості про дослідження добавок у промислових умовах викладені нижче.

1. Кальцій і магній нітрати можуть утворювати кристалогідрати $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — тверді сполуки зі значним вмістом плаву амонійної селітри, добавки нітратів кальцію і магнію, що містяться в ньому, вилучають частину води з маточного розчину, який залишається в солі, утворюючи зазначені кристалогідрати. У результаті цього ослаблюються зв'язки між частинками амонійної селітри, тому що скорочується кількість перемичок («містків») між ними і вони стають дуже неміцними. Цим частково усуваються умови, що сприяють злежуваності амонійної селітри.

2. Кристалогідрати нітратів кальцію і магнію при невисоких температурах здатні віддавати і поглинати частину кристаліза-

ційної води. Тому їх можна розглядати як буферні сполуки, деякою мірою регулюючи вологообмін між повітрям і частинками амонійної селітри.

Завдяки цій властивості кристалогідратів виключається можливість накопичення в гранулах селітри значної кількості маточника і перехід його в міжгранульний простір, що при остиганні солі сприяло б збільшенню її злежуваності.

3. Розчинність будь-якої солі, як відомо, знижується при додаванні до її водного розчину іншої солі з однойменним іоном. При використанні як добавки нітратів кальцію і магнію, що мають однойменний з аміачною селітрою іон NO_3 , розчинність її в маточному розчині знижується. Отже, при охолодженні солі випадає менша кількість дрібних кристалів.

Гранульована селітра без добавок кальцій і магній нітратів при скиданні мішка з висоти 2,5 м розбивається на великі шматки, для роздавлювання яких вимагаються великі зусилля. Наприклад, чиста селітра, завантажена в мішки при температурі 35 °С, уже після десятиденного зберігання в складських умовах дає 43 % грудок (від вихідної маси солі), для роздавлювання яких необхідне зусилля в 0,55 МПа; при 50 °С — 51 % грудок і потрібно зусилля в 2,26 МПа. Гранульована селітра з добавками кальцій і магній нітратів, завантажена в паперові мішки при температурі до 50 °С, має більш ніж 90 % розсипчастість. Така сіль, незважаючи на велику кількість деформованих гранул, мало злежується, і при її випробуванні утворюються грудки, що порівняно легко роздавлюються від невеликих зусиль.

Вплив добавок розчину апатиту (РАП) і розчину фосфоритної муки (РФМ) на злежуваність амонійної селітри приблизно така ж, як і добавки доломіту (ДЛМ); невеликі відхилення, що спостерігаються, за ступенем розсипчастості не мають практичного значення. Однакова за ефективністю дія добавок РАП, РФМ і ДЛМ пояснюється тим, що за вмістом основних компонентів вони мало відрізняються між собою.

4. На деяких закордонних виробництвах амонійної селітри для зменшення злежуваності готового продукту застосовують добавку магній нітрату.

Відомо, що така добавка була запропонована і вивчена радянськими дослідниками. Однак як добавку довелося застосувати продукти азотнокислого розкладання широко розповсюджених доломітів, тому що в районах розташування виробництв амонійної селітри немає достатньої кількості сировини для одержання магній нітрату (магнезит, магній карбонат).

Вплив магній нітрату на зменшення злежуваності амонійної селітри трактується по-різному. Уже відзначалося, що при додаванні магній нітрату відбувається утворення кристалогідратів, що сприяє збереженню сипкості селітри.

Дослідники наводять і інше пояснення дії цієї добавки. Припускають, що наявний у частинках амонійної селітри, хоча б у невеликих кількостях, маточник (насичений при даній температурі розчин селітри) у присутності магній нітрату стає пересиченим.

На одному з вітчизняних виробництв амонійної селітри застосовується добавка магній нітрату, одержуваного з магнезиту. Ця добавка являє собою визначений інтерес, тому що позитивно впливає не тільки на зменшення злежуваності селітри, але і на стабілізацію її частинок.

Встановлено, що при випуску амонійної селітри вологістю не вище 0,45 % (за Фішером) з вмістом 0,35 % магній нітрату (рахуючи на MgO) міцність гранул складає не менш 700 г/гранулу. Відомо, що якщо з амонійної селітри тим чи іншим шляхом видалити всю вологу (особливо за допомогою нітрату магнію), то такий продукт не зазнає модифікаційних перетворень III ↔ IV. З літературних даних, для досягнення в промислових умовах доброї розсипчастості і стабілізації гранул найбільш сприятливим є застосування добавки магній нітрату (1,8 %) при залишковій вологості гранул 0,4 %. За тими ж даними гранули

амонійної селітри, що містять 2 % магній нітрату, не потребують припудрювання. При охолодженні або остиганні готового продукту з такого маточника виділяється набагато менше дрібних кристалів, ніж з «чистого» маточника. Так, додавання 1 % магній нітрату до амонійної селітри вологістю 1 % знижує розчинність селітри в 2,7 рази. Отже, у стільки ж раз зменшується випадання селітри в осад.

Крім того, добавка магній нітрату перешкоджає збільшенню об'єму амонійної селітри при модифікаційному переході в області 32,3 °С.

5. Добавка амоній сульфату сприяє зменшенню злежуваності гранульованої амонійної селітри. Цей факт пояснюють утворенням подвійних солей типу $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, які підвищують в'язкість маточника, що перешкоджає його виходу на поверхню гранул, що зазвичай призводить до їх цементування. В присутності добавок отримується дуже твердий продукт з високою стійкістю при зберіганні. При цьому важливо, що добавка амоній сульфату виключає фазовий перехід в амонійній селітрі при 32,3 °С.

Спостерігається збільшення кількостей площ, які збіднені сіркою, підвищило споживання таких сірковмісних добрив, як амоній сульфат-нітрат, який має збалансоване співвідношення азоту та сірки (26 % та 14 % відповідно).

При цьому слід звернути увагу на те, що зі звітів центральних лабораторій підприємств нітратної промисловості, де наведені результати промислових дослідів з одержання амонійної селітри з добавкою амоній сульфату, не можна зробити однозначних висновків. За даними дослідників, добавка амоній сульфату порівнянні з добавкою ДЛМ більш позитивно позначається на якості амонійної селітри; за іншими даними, добавка амоній сульфату не має переваг перед добавкою ДЛМ. Це питання викликає великий теоретичний і практичний інтерес, очевидно, варто ще досліджувати.

6. Значний інтерес представляє розроблена однією з закордонних фірм добавка з назвою «Пермален-34». Ця добавка (припускаємо, що в її склад входять органічні і неорганічні речовини), за опублікованими даними, успішно застосовується для одержання міцних гранул амонійної селітри, що не злежуються.

При використанні добавки «Пермален-34» амонійна селітра зазнає тільки два модифікаційних переходи: при 124 і 43 °С. З огляду на те, що при зберіганні готового продукту температура 43 °С буває рідко, знайдене зміщення модифікаційних перетворень має для практики чимале значення.

Гранули амонійної селітри, що містять 0,4 % добавки «Пермален-34», витримують, не руйнуючись, понад 30 температурних змін в межах від 0 до 60 °С.

Незруйновані міцні гранули можна одержати при використанні добавки, що складає із суміші: 0,2 % борної кислоти, 0,2 % диамонійфосфату і 0,01 % сульфатної кислоти. Цю суміш компонентів (у вигляді водного розчину) додають у висококонцентрований плав амонійної селітри перед її гранулюванням.

4.11. Приготування деяких неорганічних добавок

Мішалка-нейтралізатор призначена для нейтралізації аміаком продуктів азотнокислотного розкладання доломітів. Це циліндричний апарат з нержавіючої сталі діаметром 2200 мм, обладнаний штуцерами для подачі розчинів (витяжки) і газоподібного аміаку. В середині розташований вал з лопатями, є також люк для чищення апарата.

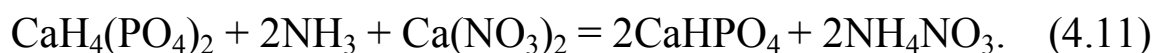
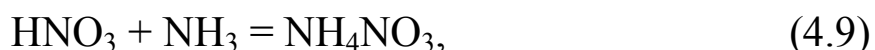
Одержання добавок РАП і РФМ. Для одержання добавок із продуктів нітратнокислого розкладання фосфоровмісної сировини застосовуються апатитовий концентрат, фосфоритне

борошно або їх суміші. З огляду на властивості апатиту і фосфоритного борошна (утворення пилу, грудкування при потраплянні вологи), їх доводиться зберігати в закритих складах. Це ж обумовлює необхідність використання при одержанні добавок РАП і РФМ (на відміну від добавки ДЛМ) специфічного устаткування (механічні лопати, шнеки, контейнери, стрічкові транспортери та ін.).

За однією зі схем добавку РАП одержують в такий спосіб. Контейнери з апатитом електротельферами подаються на площадку до верхньої частини реакторів розкладання апатиту. У реактори на $\frac{1}{2}$ їх об'єму заливають 45—47 %-ву нітратну кислоту, потім з контейнерів поступово висипається апатит.

Для прискорення реакції розкладання апатиту азотною кислотою в нижню частину реактора через барботер подається повітря під тиском 0,45—0,5 МПа. Після закінчення 2—3 год виходить розчин, що містить 90—120 г/дм³ фосфорних сполук (рахуючи на P₂O₅), нітрати і деякі інші солі, а також 250—300 г/дм³ вільної кислоти. Прояснений шляхом відстоювання розчин надходить з реактора в нейтралізатор. Він являє собою циліндричний апарат, у нижню частину якого одночасно подаються витяжка і газоподібний аміак. Нейтралізована витяжка через гідрозатвор у верхній частині апарата-нейтралізатора відводиться в збірник, звідки дозується в розчини амонійної селітри (86—88 % NH₄NO₃) перед їх упарюванням до стану плаву.

При нейтралізації витяжки газоподібним аміаком протікають наступні реакції:



Реакції взаємодії фосфорних сполук з аміаком можуть протікати з різною швидкістю в залежності від середовища, температури, тривалості взаємодії компонентів і інших умов.

Для попередження можливості випадання в осад утворених нерозчинних солей — трикальційфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і преципітат CaHPO_4 — збірники частково упарених розчинів амонійної селітри оснащені барботерами, через які безупинно подається стиснене повітря.

4.12. Покриття амонійної селітри гідрофобними добавками

Цей спосіб заснований на зменшенні швидкості поглинання вологи шляхом покриття поверхні частинок амонійної селітри водонепроникними плівками органічних гідрофобних речовин. При цьому частинки селітри ізолюються одна від одної і між ними не виникає перемичок, що сприяють злежуванню солі. Нанесення гідрофобної плівки дозволяє приблизно в 3—5 разів зменшити швидкість поглинання водної пари з повітря. Крім того, така плівка гальмує переміщення маточного розчину зсередини частинок селітри до їх поверхні.

Як гідрофобні речовини були випробувані парафін, суміш технічного вазеліну і бітуму, каніфоль, різні олії, парафінистий мазут і ін. Майже всі гідрофобні добавки являють собою воскоподібні речовини, що переходять у рідкий стан при 60—80 °С. Їх наносять на гарячі частинки солі в кількості 0,2—0,3 % її ваги. Нанесення гідрофобної плівки на частинки селітри виконується в апаратах барабанного типу. За кордоном застосування гідрофобних плівок сполучають з іншими прийомами поліпшення фізичних властивостей продукту (охолодження солі, розсівання гранул з відділенням пилу і т.п.)

На деяких вітчизняних виробництвах як добавки були випробувані парафін і мазут, збагачений парафіном (вміст парафіну в мазуті досягало 20—25 %). При застосуванні цих добавок у великих масштабах одержували гранульовану і лускату

селітру зі зменшеною гігроскопічністю і розсипчастістю, наближеною до 100 %.

Для усунення злипання частинок селітри, покритих парафінистим мазутом, були застосовані припудрювальні добавки, нерозчинні у воді (вапняковий пил, фосфоритне борошно та ін.).

Досить добрі результати зі зменшення швидкості поглинання вологи з повітря і зі зниження злежуваності селітри отримані також при додаванні парафінової антраценової олії і суміші рівних частин вазеліну, каніфолі і парафіну.

Продукт протягом багатьох місяців залишався сипким навіть при зберіганні в несприятливих складських умовах. Однак від застосування добавок парафіну і парафінистого мазуту довелося відмовитися, тому що при цьому значно підвищувалася чутливість селітри до удару і збільшувалася її вибухонебезпечність. В останні роки в закордонних країнах як добавки до амонійної селітри стали застосовувати патентовані органічні гідрофобні речовини (вміщуючі, зокрема, групу NH_2) у сполученні з припудрювальними неорганічними добавками. Продукт упаковують у поліетиленову тару.

При випробуванні в промислових масштабах високомолекулярний диспергатор НФ показав добрі результати у відношенні зниження злежуваності селітри. Він являє собою білий порошок, розчинний у воді і сольових розчинах. Диспергатор НФ є натрієвою сіллю дисульфокислоти — динафтилметану. Амонійна селітра з добавкою НФ зберігає сипкість значно краще, ніж селітра з добавкою РФМ. При цьому вміст вологи в готовому продукті був у межах 0,6—0,8 %, а основної речовини 99,2—99,4 %. Після річного зберігання продукт, що містив 0,05—0,1 % диспергатора НФ, мав 100 %-ву розсипчастість.

Досліди показали, що додавання (у вигляді 40 %-вого водного розчину) у плав селітри навіть 0,03–0,05 % диспергатора НФ при 165 °С викликає утворення великої кількості піни. З подаль-

шим підвищенням температури плаву піноутворення підсилюється. При цьому збільшується в плаву і вміст вільної нітратної кислоти, що вказує на прискорення процесу термічного розкладання амонійної селітри.

Запропоновано також диспергатор НФ наносити на гранули готового продукту за допомогою форсунок з отворами діаметром 3мм, під тиском повітря близько 0,25 МПа.

Останнім часом виконані дослідження з застосування деяких синтетичних смол як добавки, що поліпшує не тільки фізичні, але й агрохімічні властивості комплексних добрив з високим вмістом амонійної селітри. Наприклад, випробувані удобрювальні суміші, що складаються з амонійної селітри, суперфосфату і хлористого калію, зокрема в співвідношенні $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$.

У таку суміш вводили 1 %-вий розчин поліакриламін (ПАА), клей 4 або 6 на основі акрилових смол або співполімер 8 (співполімер акрилатів).

Показано, що добавка ПАА значно підвищує міцність гранул змішаних добрив і приблизно вдвічі зменшує їх гігроскопічність (аналогічні результати отримані і при використанні клеїв на основі співполімеру 8). У зразках змішаних добрив без добавок амонійна селітра розчинялася у воді в чотири рази швидше, ніж у таких же зразках з добавкою ПАА. Доведено, що добавка ПАА затримує вимивання поживних речовин із ґрунту, що сприятливо позначається на рослинах, особливо в початковий період їх розвитку.

4.13. Обробка амонійної селітри інертними водонерозчинними добавками

Цей прийом заснований на роз'єднанні частинок амонійної селітри в результаті їх припудрювання нерозчинними у воді неорганічними речовинами. Припудрювальні добавки, рівно-

мірно розподіляючись між частинками амонійної селітри, на якийсь час затримують протікання процесів, що сприяють злежуванню солі.

У якості припудрювальних добавок використовують деякі види глин, вапняковий пил, кізельгур, фосфоритне борошно та ін. Такі добавки застосовують у кількості 2—4 % від ваги амонійної селітри. Амонійну селітру змішують із припудрювальними добавками зазвичай в обертових апаратах барабанного типу.

Застосовувані добавки не повинні володіти більшою гігроскопічністю, ніж чиста аміачна селітра; вони повинні добре прилипати до поверхні частинок, бути досить сухими, тонко розмеленими. Крім того, добавка і домішки, що містяться в ній, не повинні вступати в хімічну взаємодію з амонійною селітрою.

При використанні добавок, що не відповідають цим вимогам, гігроскопічність і злежуваність амонійної селітри не тільки не зменшується, але може навіть зрости. Відзначимо, що припудрювальні добавки дають тільки тимчасовий ефект. Навіть при короткочасному зберіганні селітри починається «проростання» її кристалів через припудрювальну добавку, у результаті чого продукт злежується.

Добрі результати отримані при використанні в якості припудрювальних добавок різних відходів виробництв (цинкового білила, марганцевих сполук та ін.). Амонійна селітра, припудрена цими добавками, протягом 4—6 місяців зберігала 98 %-ву розсипчастість.

Велика увага приділяється з'ясуванню можливості використання у вигляді припудрювальної добавки вермикуліту. До складу вермикуліту Донецького та інших родовищ входить: 26—34 % кремнезему, 32—40 % полуторних оксидів, 15—20 % магній оксиду, невеликі кількості вологи і багато інших компонентів (калій, натрій та ін.). Випробуються вермикуліти, отримані після прожарювання (спучені), до і після хімічної їх обробки нітратною або сульфатною кислотою.

Лабораторні дослідження показали, що вермикуліти різних родовищ при додаванні в кількості 2—3 % до чистої амонійної селітри або добавкою РАП у кілька разів зменшують злежуваність готового продукту (навантаження при роздавлюванні 0,03—0,04 проти 0,09—0,13 МПа). За попередніми результатами, дослідні партії амонійної селітри з добавкою вермикуліту протягом декількох місяців не злежуються і гранули не руйнуються.

4.14. Стабілізація амонійної селітри

Запропоновано велике число неорганічних добавок, що перешкоджають модифікаційним перетворенням амонійної селітри (або сповільнюють їх) при зміні температурних умов. Деякі з них знайшли промислове застосування, хоча вони не цілком вирішують проблему зберігання амонійної селітри в стабільному стані.

Як стабілізуючі добавки найбільше докладно вивчені: магній, кальцій і калій нітрати, амоній сульфат і суміш борної кислоти з діамонійфосфатом і амоній сульфатом. Ці добавки перешкоджають модифікаційним перетворенням амонійної селітри або зрушують їх у бік більш високих чи низьких температур. Наприклад, добавка кальцій і магній нітратів при охолодженні селітри в киплячому шарі і вмісті в ній менш 0,3 % вологи викликає зсув температури модифікаційного переходу II \rightarrow IV з 45 до 48 °С. Добавка калій нітрату призводить до зниження температури перетворення IV \rightarrow III з 32 до 22 °С і підвищенню температури переходу III \rightarrow II з 82 до 106 °С.

Крім того, для стабілізації частинок амонійної селітри запропоновано застосовувати добавки, утворюючі штучні центри кристалізації, які повинні сприяти одержанню гранул високої міцності. До таких добавок відносяться: різні глини, кремнезем і деякі інші речовини.

У закордонній практиці частіше інших використовується добавка магній нітрату, яку вводять у плав у кількості до 2 % ваги амонійної селітри.

Якщо замість нітрату магнію застосовується оксид магнію, то при нагріванні її з амонійною селітрою порівняно швидко утвориться $Mg(NO_3)_2$. При вмісті в плаву до 1 % магній оксиду температура фазового переходу амонійної селітри зрушується з 32 до 55 °С.

За одними даними, гранули амонійної селітри з додаванням нітрату магнію здатні, не руйнуючись, зазнавати сотні разів фазові переходи в інтервалі температур від 20 до 45 °С; за іншими даними, при додаванні 1,2 % $Mg(NO_3)_2$ уже після 50 переходів при 32,3 °С руйнується 60 % гранул.

Магній нітрат впливає на температуру перетворення III → II, підвищуючи її з 82 до 90 °С.

Для безводної системи NH_4NO_3 — $Mg(NO_3)_2$ виявлені дві нових сполуки — $NH_4Mg(NO_3)_3$ і $(NH_4)_3Mg(NO_3)_5$, яким приписують позитивне значення у відношенні стабілізації гранул амонійної селітри.

Додавання магній нітрату значно підвищує стійкість частинок амонійної селітри проти руйнувань у точках її модифікаційних переходів. Однак не можна не враховувати, що одночасно ця добавка різко збільшує гігроскопічність амонійної селітри. Так, наприклад, гранули амонійної селітри, що містять 1,9 % нітрату магнію, у порівнянні з гранулами, у яких відсутня ця добавка, поглинають вологу в 19 разів більше протягом першої години, у 6 разів — за наступні 3 години й у два рази більше — за період від 24 до 72 годин. З цього виходить, що при тривалому зберіганні продукту (за одними даними 6 місяців, за іншими — рік) гранули з добавкою нітрату магнію руйнуються.

Додавання до амонійної селітри 1 % нітрату кальцію стабілізує її IV форму, зміщаючи температуру переходу IV → III до 50 °С. На перетворення ж III → II Кальцій нітрат майже не впливає.

Як і магній нітрат, додавання кальцій нітрату різко збільшує гігроскопічність амонійної селітри і тому не вважається перспективним як стабілізуюча речовина. За кордоном для стабілізації амонійної селітри використовують добавку 2—3 % калій нітрату.

У порівнянні з іншими нітратами калій нітрат менше протидіє руйнуванню гранул, яке викликається модифікаційними перетвореннями.

Дуже суперечливі відомості маються в літературі щодо використання для стабілізації частинок селітри так названого «Нукло-процесу», застосовуваного на практиці деякими американськими фірмами. Сутність цього способу — утворення в плаву амонійної селітри в момент його гранулювання центрів кристалізації з заданими властивостями. Для цієї мети застосовується від 0,1 до 4 % добавок, оптимальні розміри і форма частинок яких заздалегідь знайдені дослідним шляхом.

Є відомості, що гранули амонійної селітри, отримані при використанні «Нукло-процесу», мають велику міцність перетворень; за іншими даними, така селітра вже після 50 модифікаційних переходів містить 16 % зруйнованих гранул.

До речовин, що мають здатність утворювати центри кристалізації, відносять бентоніти. Основою бентонітів є мінерал монтморилоніт, склад якого часто виражають формулою $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Цей мінерал у різних кількостях містить натрій, калій, магній, кальцій, залізо, цинк. Приблизний склад одного зі зразків бентоніту (%): SiO_2 — 53,5; CaO — 1,5; K_2O — 0,4; Na_2O — 1,1; Al_2O_3 — 20,1; MgO — 2,8; H_2O — 10,4; Fe_2O_3 — 3,2 і SO_3 — 6,1.

Додавання бентонітів у плав, що містить 0,3—0,4 % вологи, дозволяє підвищити міцність гранул на 13—33 %, перешкоджає модифікаційному переходу III ↔ IV, що призводить до зниження злежуваності готового продукту.

Як добавку, що стабілізує амонійну селітру, запропонована суміш, що складається з борної кислоти, діамонійфосфату і амоній сульфату, компоненти якої складають відповідно 0,2, 0,2 і 0,01 % від ваги готового продукту. Ця добавка застосовується в промислових масштабах як для стабілізації частинок гранульованої амонійної селітри, так і для добрив, які її містять. Добавку вводять у плав перед його гранулюванням у кількості не більш 0,5 % від маси амонійної селітри.

Відзначається, що застосування водного розчину такої добавки дозволяє одержувати гранули селітри, здатні витримувати при зберіганні протягом двох років більше 300 модифікаційних переходів при 32 °С.

Як стабілізуючу добавку досліджували амоній сульфат. Були взяті зразки амонійної селітри в суміші із амоній сульфатом (1, 5, 10, 15 % та ін.) і зразки, отримані перекристалізацією солі, що випадала при упарюванні й охолодженні суміші розчинів NH_4NO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Продукт не злежувався або мало злежувався — залежно від умов і тривалості зберігання. Ще на початку 50-х років з'явилися патенти, що вказують на можливість використання в невеликих кількостях амоній сульфату для стабілізації частинок амонійної селітри. Однак відзначалося, що при додаванні 1 % амоній сульфату до амонійної селітри слабкіша стабілізуюча дія, ніж при додаванні магній і калій нітратів.

В присутності десятих часток відсотка амоній сульфату міцність гранул амонійної селітри залишається такою ж, як була до зберігання, або навіть значно зростає. Наприклад, після шести-місячного зберігання амонійної селітри продукт мав 100 %-ву розсипчастість і містив тільки невелику кількість не кристалізованих гранул.

Застосування амоній сульфату дозволяє запобігати запиленню амонійної селітри. Відомо, що на тих виробництвах амонійної селітри, де припинили використання добавок ДЛМ, у галереях різко підвищився вміст у повітрі селітряного пилу.

Після додавання до амонійної селітри амоній сульфату запылення в галереях готового продукту майже не спостерігається.

Друга розробка — застосування нітратно-кислотної витяжки НКВ у виробництві стабілізованої амонійної селітри. Склад стабілізованої селітри, % мас.: NH_4NO_3 — 80,0, НКВ — 20,0. Добриво містить (мас. %): N — 28,0, P_2O_5 — 4,0.

Технологія стабілізованої амонійної селітри складається з таких стадій: розкладання фосфат-глауконітової сировини нітратною кислотою; фільтрація нітратно-кислотної витяжки; нейтралізація нітратно-кислотної витяжки; випарювання; сушіння; гранулювання та пакування готового продукту.

Схему одержання стабілізованої амонійної селітри наведено на рис. 4.7.

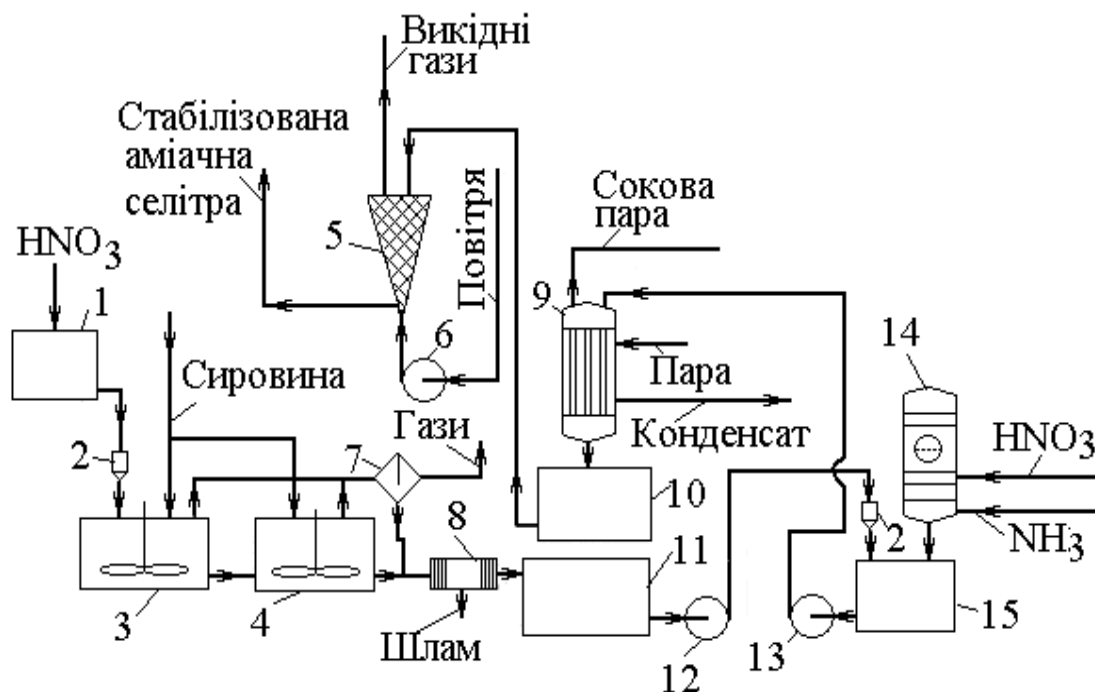


Рис. 4.7. Принципова технологічна схема одержання стабілізованої амонійної селітри: 1 — напірний бак; 2 — дозатори; 3, 4 — реактори; 5 — грануляційна башта; 6 — вентилятор; 7 — сепаратор; 8 — фільтр-прес; 9 — випарний апарат; 10, 11, 15 — проміжні ємності; 12, 13 — насоси; 14 — амонізатор

Сировина (фосфат-глауконітовий концентрат) подається в реактори 3, 4, куди одночасно з напірного баку 1 через дозатор 2 поступає нітратна кислота в співвідношенні 1 : 1,1. Розкладання фосфориту здійснюється 56 % нітратною кислотою за температур 55—60 °С, внаслідок чого утворюється нітратно-кислотна витяжка, яку направляють на процес виділення нерозчинного залишку. Кислі гази (HF, NO₂) і пара, які виділяються з реакторів 3, 4, вентилятором через сепаратор 7 спрямовуються в цех очищення газів. Виділення нерозчинного залишку проводиться на фільтр-пресі 8.

Шлам відводиться і далі може використовуватися як будівельний матеріал, у вигляді добавок до бетонних сумішей, з метою підвищення морозостійкості і швидкості твердіння залізобетонних виробів. Освітлений розчин поступає в проміжну ємність 11, і насосом 12 подається через дозатор 2 в проміжну ємність 15. Туди ж подається розрахункова кількість нітратної кислоти і аміаку. У апараті 15 отримується аміачна селітра з добавкою. В апараті 15 також відбувається нейтралізація розчину амонійної селітри аміаком. З апарату 15 насосом 13 62—65 %-вий розчин подається у випарний апарат 9.

Процес гранулювання амонійної селітри відбувається у грануляційній башти 5 за температур 174—185 °С, розмір гранул 2,0—3,0 мм — головна фракція.

4.15. Водостійка амонійна селітра

Амонійну селітру в чистому вигляді і продукти, до складу яких вона входить (наприклад, амоніти), часто доводиться застосовувати в умовах підвищеної вологості (у болотистих місцях, шахтах і т.п.). У зв'язку з цим частину селітри виробляють з добавками, що додають їй водостійкості. Водостійка селітра може тривалий час знаходитися в умовах підвищеної вологості, не втрачаючи своїх первинних фізичних властивостей.

Водостійку амонійну селітру одержують нанесенням на частинки солі гідрофобної плівки, яка утворюється із ферум сульфату $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і суміші синтетичних жирних кислот з парафіном. Спочатку додаванням розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ до плаву селітри одержують так названу «озалізнену» селітру, потім у результаті оброблення її жирними кислотами з парафіном на поверхні частинок селітри утворюються залізні солі жирних кислот.

Розчин ферум сульфату готують із купоросу FeSO_4 , окиснюючи його нітратною кислотою з невеликим додаванням сульфатної кислоти. При цьому протікає реакція:



У водному розчині ферум сульфат піддається гідролізу:

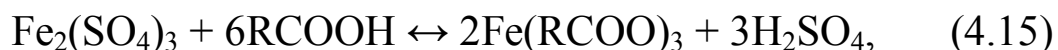


При підвищених температурах можливе утворення основної солі:



Для запобігання гідролізу й утворення основної солі в розчин додають сульфатну кислоту.

При взаємодії ферум сульфатів з жирними кислотами протікають реакції:



Деякі залізні солі жирних кислот, що утворюються на поверхні частинок селітри, здатні поглинати жирні кислоти, що не вступили в реакцію. У результаті цього на частинках селітри утворюються гідрофобні плівки («кислі мила») типу $\text{Fe}(\text{RCOO})_3 \cdot \text{RCOOH}$.

В табл. 4.6 наведені основні дані про жирні кислоти і їх суміші (1 : 1) з парафіном, застосовуваних для одержання водостійкої амонійної селітри.

Таблиця 4.6. Жирні кислоти для одержання водостійкої амонійної селітри

Показники	Жирні кислоти	Суміш з парафіном
Консистенція при 20 °С	Тверда	Тверда
Колір	Темно-жовтий	Темно-жовтий
Температура, °С		
плавлення	50	56
застигання	47	46
спалаху	213	195
В'язкість умовна при 100 °С	1,73	1,23
Зольність, % мас	0,045	0,043
Вологість	Відсутня	Відсутня

Водостійку амонійну селітру випускають у дрібнокристалічній, лускатій і гранульованій формах. За винятком деякої допоміжної апаратури для одержання цих форм водостійкої селітри застосовується таке ж устаткування, як для виробництва амонійної селітри, використовуваний в сільському господарстві.

Якість водостійкої амонійної селітри повинна відповідати МРТУ6-03-162-64. В табл. 4.7 наведено склад готового продукту.

Таблиця 4.7. Склад готової стабілізованої амонійної селітри, % мас, (у перерахунку на суху речовину)

Показники	Значення
Амоній нітрат, не менше	99,0
Волога, не більше	0,8
Вільні чи зв'язані жирні кислоти і парафін	0,3—0,4
Залізо	0,06—0,09
Кислотність водного розчину, не більше	0,09
Нерозчинні в соляній кислоті речовини (після прожарювання), не більше	0,08

Процес одержання водостійкої амонійної селітри підрозділяється на наступні стадії:

1. Приготування розчину ферум сульфату.
2. Приготування суміші жирних кислот з парафіном.

3. Приготування «озалізненої» амонійної селітри.

4. Нанесення суміші жирних кислот з парафіном на частинки «озалізненої» амонійної селітри.

Розчини феруму сульфату можна готувати, застосовуючи як сировину кристалічний залізний купорос FeSO_4 чи розчиняючи обрізки заліза в 75 %-ній сульфатній кислоті.

В останньому випадку процес здійснюється в такий спосіб. У розчинник, що представляє собою циліндричну судину, оснащений колосниковими ґратами, паровим обігрівом, люком у верхній частині, вихлопною трубою і відповідними патрубками для підведення кислоти, пари, конденсату та ін., через люк завантажують обрізки заліза. Потім люк закривають і апарат приблизно на 1/3 його об'єму заливають паровим конденсатом, після чого здійснюють продувку гострою парою, щоб запобігти утворенню вибухової повітряно-водневої суміші.

Далі включається циркуляційний насос і в апарат подається задана кількість сульфатної кислоти. При цьому в розчиннику підтримується температура 60—70 °С. У результаті взаємодії заліза із сульфатною кислотою одержують розчин залізного купоросу (щільність 1,38—1,41 кг/м³), що містить 5—6 % вільної сульфатної кислоти. Цей розчин насосом передається в реактор-окисник; туди ж для збільшення швидкості реакції вводять нітратну кислоту (до 5—10 %-вого надлишку). Вміст апарата нагрівають до 80—85 °С.

Перехід забарвлення розчину від зеленого до коричнево-червоного свідчить про повне окиснення закисного (двовалентного) заліза в окисне (тривалентне). Після цього подачу нітратної кислоти припиняють, нагрівають розчин до кипіння і дають йому відстоятися від зважених домішок, потім охолоджують до 35—40 °С і насосом перекачують у напірний бак.

У готовому розчині міститься 120—140 г/дм³ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і не більш 1 г/дм³ FeSO_4 (у перерахуванні на залізо). Азот оксиди, що утворюються в ході реакції, відводяться по газопроводу на

установку розведеної нітратної кислоти, або після розведення повітрям, направляються у вихлопну трубу.

«Озалізнену» селітру готують у такий спосіб. Розчин амонійної селітри упарюють до 98,5—98 %-вого плаву і з напірного бака повільно вливають у нього розчин ферум сульфату. Одночасно для нейтралізації кислотності середовища в розчин подають газоподібний аміак. Цю операцію виконують у спеціальному абсорбері, у кориті охолодного вальця, у буферних баках плаву чи селітри, в інших апаратах. Потім «озалізнений» і нейтралізований плав піддають кристалізації на охолодних вальцях, у чашкових кристалізаторах з «докристалізаторами» або в грануляційних баштах.

Після частинки селітри наносять плівку суміші жирних кислот з парафіном. Для цього жирні кислоти і парафін розплавляють і змішують їх у рівних об'ємах. При одержанні водостійкої селітри в гранульованій формі покриття частинок сумішшю жирних кислот з парафіном здійснюють у барабані-змішувачі, що обертається зі швидкістю 3—5 об./хв.

Гранули надходять у тічку барабана, де гребінкою над гранулами розподіляється розплавлена суміш жирних кислот з парафіном, а потім направляються в пакувальне відділення. Лускату і дрібнокристалічну водостійку селітру перед упакуванням сушать у барабанних сушарках.

У водостійкої селітри більш підвищена сприйнятливність до детонації, ніж у звичайного продукту, особливо при вмісті вологи менш 0,6 %.

4.16. Отримання амонійної селітри з мікроелементами

Відомо, що застосування мікродобрив сприяє значному зростанню врожаю та поліпшенню якості рослинної продукції. Як мікродобрива застосовують в основному неорганічні сполуки, до складу яких входять мікроелементи. Внаслідок дефіцитності солі

кольорових металів поставляються в сільське господарство в обмеженій кількості. У зв'язку з цим, великого значення набуває переробка промислових відходів з метою одержання мікроелементів.

Для створення добрив, до складу яких входять мікроелементи, проведені дослідження сполук міді, цинку і молібдену з метою виділення та введення їх в добрива. Як джерела мікроелементів вибрані відпрацьовані каталізатори виробництва аміаку і формсечовини, що містять перелічені мікроелементи в достатній кількості.

Вміст мікроелементів у відпрацьованих каталізаторах

Каталізатор	Вміст мікроелементів, %
ГІАП-10	ZnO — 91
K—CO	Cu — 41, Zn — 28, MnO — 1,5
Залізомолібденовий	Mo — 80

Процес отримання добрив з мікроелементами включає наступні стадії:

- введення порошкоподібного елементовмісної добавки в розплав селітри на стадії гранулювання;
- введення мікроелемента з розчином на стадії гранулювання;
- сухе змішування добрива з джерелом мікроелемента.

Поряд з тим, що отримана селітра містить додатково мікроелементи, введення додатку покращує її фізичні властивості, зокрема підвищується міцність гранул. Характеристику селітри з мікроелементами наведено в табл. 4.8.

Таблиця 4.8. Фізико-хімічні властивості амонійної селітри з мікроелементами

Додаток	Міцність г/гранулу	Злежування, кг/зразок	Волога, %
Без додатка	885	15	0,2
1 % Zn (ГІАП-10)	845	0	0,58
0,3 % Mo	788	0	0,45
1 % Cu, 0,67 % Zn, 0,035 % Mn (K—CO)	840	0	0,61

Як видно з даних табл. 4.8, отримані зразки селітри з додатком мікроелементовмісних порошків незначно поступаються в міцності гранул без добавок, але мають перевагу в стійкості проти злежування.

Таким чином, з наведених досліджень випливає, що більш перспективним вважається спосіб внесення мікродобавок у вигляді відповідних розчинів в розплав перед гранулюванням амонійної селітри, або змішування готових гранул; порошком подрібненого відпрацьованого каталізатора з додатками зв'язувальних компонентів.

4.17. Апаратура у виробництві амонійної селітри

Одним з основних апаратів виробництва амонійної селітри є апарат ІТН. На рис. 4.8 показаний схематичний розріз апарата ВТН-72. Нижня його частина — реакційна — має діаметр 1,6 м, а верхня — сепараційна — 3,8 м. Загальна висота апарата приблизно 10 м. У середині корпусу 1 реакційної частини знаходиться реакційна склянка 2 (діаметр 1,2 м і висота 4,3 м), унизу якого мають отвори. У низ реакційної зони через титанові барботери 3 і 4 надходить аміак і нітратна кислота. Швидкість витікання аміаку в отворах барботера 30—50 м/с (6650 отворів діаметром 3 мм), а нітратної кислоти — 2—3 м/с (2160 отворів діаметром 1,5 мм). За рахунок теплоти реакції з розчину NH_4NO_3 , що утвориться, випаровується частина води, що надійшла в складі нітратної кислоти. Унаслідок цього утвориться піднімальна сила, і паро-рідинна емульсія викидається з верха реакційної склянки через занурений у розчин завихрувач 5, що сприяє поділу паро рідинної суміші. По циліндричній щілині між реакційною склянкою і корпусом апарата розчин рухається вниз, продовжуючи спаровується в процесі циркуляції за рахунок теплоти, переданої через стінку склянки, і повертається в нього через нижні отвори.

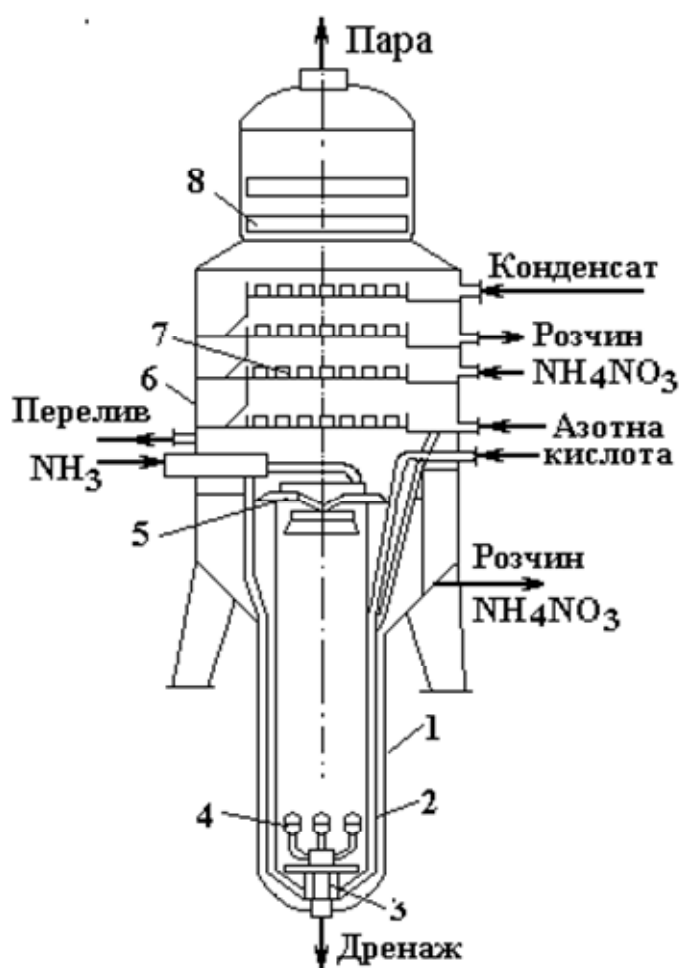


Рис. 4.8. Апарат ВТН: 1 — корпус реакційної частини апарата; 2 — реакційний стакан; 3 — барботер аміаку; 4 — барботер нітратної кислоти; 5 — завихрувач; 6 — корпус сепаратора, 7 — ковпачкова тарілка, 8 — сітчастий відбивач бризок

Верхня частина апарата служить сепаратором 6, у якому сокова пара, піднімаючи зі швидкістю 0,6 м/с, промивається на чотирьох барботажних ковпачкових тарілках 7. На двох нижніх тарілках пар омивається від аміаку 20—25 %-вим водним розчином NH_4NO_3 , підкисленим нітратною кислотою, а на двох верхніх — конденсатом сокової пари уловлюються пари HNO_3 і бризи розчину NH_4NO_3 . Для остаточного звільнення від бризів служить відбійник 8. Промивні розчини повертаються в апарат ВТН.

Якщо для нейтралізації аміаку використовується 54—58 %-ва нітратна кислота, одержують розчини з вмістом 86—88 % NH_4NO_3 , та після упарювання до плаву 98,5 % їх доупарюють до концентрації NH_4NO_3 99,6 — 99,8 %.

Упарювання розчинів амонійної селітри до концентрації 89—90 % проводиться в випарних апаратах вертикального типу, до консистенції плаву — в апаратах горизонтального типу, які складаються з двох і більше або у вертикальних апаратах. Процес нейтралізації здійснюють у нейтралізаторі ВТН, що дозволяє використовувати теплоту реакції для часткового випарювання розчину. Він призначений для одержання розчину амонійної селітри шляхом нейтралізації 58—60 % нітратної кислоти газоподібним аміаком з використанням теплоти реакції для часткового випарювання води з розчину під атмосферним тиском по реакції 4.4.

Безпека процесу нейтралізації забезпечується автоматичними блокуваннями, що припиняють подачу сировини в апарати ВТН при порушеннях співвідношення витрат нітратної кислоти й газоподібного аміаку або при росту температури в реакційній зоні вище 180 °С; в останньому випадку в ВТН автоматично подається конденсат водяної пари.

Підігрівник призначений для підігріву 58—60 % нітратної кислоти від температури, при якій він зберігається на складі, до температури 80—90 °С за рахунок теплоти сокової пари з апарата ІТН підігрівач газоподібного аміаку призначений для нагрівання аміаку до 120—180 °С. Донеітралізатор призначений для нейтралізації аміаком надлишкової кислотності розчину аміачної селітри, що безупинно надходить із апарата ВТН, і ті, що вводяться в якості добавки сульфатної й фосфорної кислот. Висококонцентрований плав одержують у випарному апараті в один щабель під атмосферним тиском (рис. 4.9).

Промивне й фільтруюче встаткування необхідно для відмивання пилу амонійної селітри, яка уноситься повітрям з

вежі, аерозольних часток амонійної селітри з пароповітряної суміші випарного апарата, повітря з веж, сокової пари з апаратів ІТН, а також аміаку із цих потоків.

Доупарювання плаву до кінцевої концентрації 99,6—99,8 % NH_4NO_3 здійснюється за допомогою повітря в апаратах з плівкою, що падає.

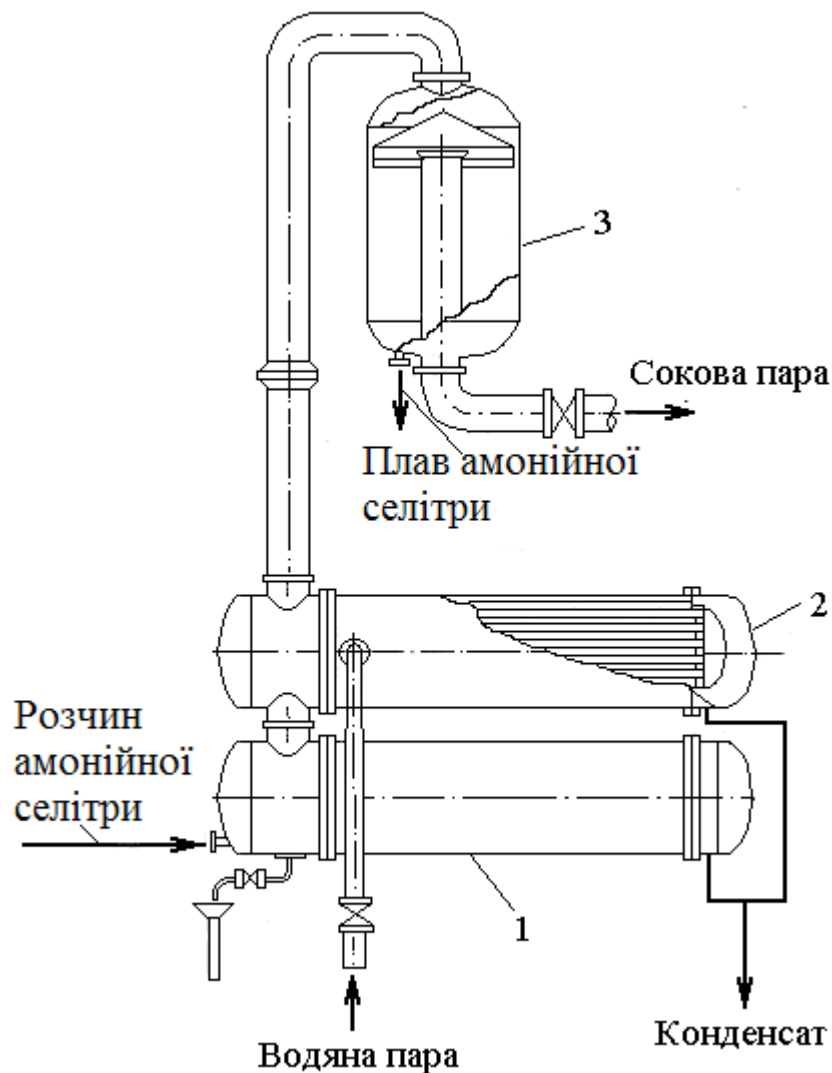


Рисунок 4.9. Двохсекційний випарний апарат: 1 — перша секція; 2 — друга секція; 3 — сепаратор

Горизонтальний апарат типу АС. Це кожухотрубний апарат (рис. 4.10.) довжиною 4700 мм, діаметром 700 мм; з 184 трубками довжиною 4000 мм и діаметром 32×2,5 мм. Він призначений для

попереднього упарювання розчинів до концентрації 82—85 % NH_4NO_3 за рахунок теплоти конденсації сокової пари з апаратів ІТН.

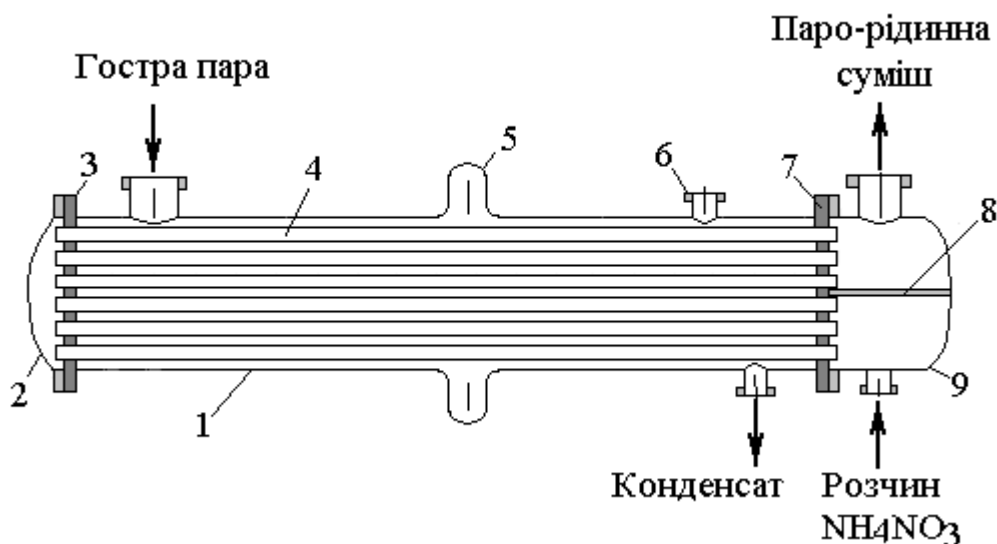


Рисунок 4.10. Горизонтальний випарний апарат: 1 — корпус двохходового теплообмінника; 2 — задня голівка; 3, 7 — трубні решітки; 4 — кип'ятильні трубки; 5 — лінзовий компенсатор; 6 — штуцер для продувки; 8 — перегородка; 9 — передня розділова голівка

Випарний апарат виконаний з нержавіючої сталі (крім фланців); він складається з однієї секції з поверхнею теплообміну 66 м^2 , сепаратора і гідрозатвору; трубчатка — двохходова без голівки, що плаває, кожух постачений компенсатором. Горизонтальний апарат іншого типу призначений для упарювання 82—85 %-вих розчинів до стану плаву, який містить не менш 98 % NH_4NO_3 , за рахунок теплоти конденсації насиченої пари тиском 0,9 МПа. Апарат складається з однієї, двох та більш двохходових (по розчину) секцій, установлених один над одним, сепаратора і гідрозатвору.

Найбільш часто застосовуються випарні апарати довжиною 6400 мм і діаметром 820 мм з поверхнею теплообміну 120 м^2 . В розрахунках на 1 т селітри поверхня теплообміну приймається до $18 \text{ м}^2/\text{год}$, в залежності від концентрації вихідних розчинів.

4.18. Техніка безпеки, охорона праці і протипожежні заходи

У виробництві амонійної селітри підтримується такий технологічний режим і застосовуються такі апарати, прилади, регулятори і захисні пристрої, що забезпечують безпеку роботи і нормальні гігієнічні умови праці обслуговуючого персоналу. Однак необхідно пам'ятати, що у виробництві амонійної селітри доводиться мати справу з речовинами, у визначених умовах небезпечними для людського організму. До таких речовин відносяться: аміак, рідка і пароподібна нітратна кислота, азот оксиди, плав селітри, каустична сода, пара і гарячий конденсат. Крім того, готовий продукт є потенційно вибухо- і вогнебезпечною речовиною.

Деякі з вищеперерахованих речовин токсичні (аміак, пара кислоти, азот оксиди), інші здатні утворювати вибухові суміші (газоподібний аміак у суміші з повітрям), володіють сильною випалювальною дією (плав селітри, каустична сода).

Частина устаткування (випарник і підігрівник аміаку, випарні апарати та ін.), арматури і трубопроводів у виробництві амонійної селітри працює під підвищеним тиском. У цих цехах експлуатуються ліфти і вантажопідйомні механізми. Таке устаткування знаходиться під контролем інспекції. У виробництві амонійної селітри можлива небезпека для людини пов'язана також із застосуванням апаратів, що працюють при високих температурах (нейтралізатори, випарні апарати), з експлуатацією електроустаткування, машин і механізмів, що мають рушійні частини (вакуум–насоси, шнеки, транспортери та ін.).

У робочих інструкціях докладно описані умови безпечного ведення технологічного режиму й експлуатації устаткування. Нижче будуть розглянуті тільки деякі специфічні властивості речовин, застосовуваних у виробництві амонійної селітри, і зазначені найважливіші правила техніки безпеки, охорони праці і протипожежного режиму.

У виробництві амонійної селітри нейтралізація нітратної кислоти здійснюється великими об'ємами аміаку, який у суміші з повітрям або киснем при відомих умовах може утворювати вибухонебезпечні суміші. Межа вибуховості сумішей аміаку з повітрям — від 15 до 28 %, сумішей аміаку з киснем — від 13,5 до 82 %.

Одним з основних засобів для запобігання можливості утворення вибухонебезпечних аміачних сумішей є повна герметизація апаратури і комунікацій. Неприпустимі витікання аміаку в приміщення, а також підсмоктування повітря в апаратуру і комунікації, в яких знаходиться аміак або його розчини. Концентрація аміаку в повітрі виробничих приміщень не повинна перевищувати 20 мг/м^3 .

Ремонт апаратури і комунікацій, у яких знаходився аміак, повинний здійснюватися тільки після їх промивання водою, продувною парою або нітрогеном. При цьому вміст кисню в продувному азоті повинний бути не більш 3 % об.; домішки палих газів в азоті зовсім неприпустимі.

Захист від дії газів і пари кислоти. Газоподібний аміак, навіть при невеликій концентрації його в повітрі ($0,07\text{—}0,14 \text{ мг/м}^3$), викликає подразнення слизових оболонок органів дихання і сльозотечу. При концентраціях вище $1,5 \text{ г/м}^3$ аміак викликає задуху; тривале отруєння амоніаком може призвести до смерті. Поріг сприйняття запаху NH_3 — 37 мг/м^3 .

Азот оксиди, що містяться в нітратній кислоті, через щільності в комунікаціях і апаратурі можуть проникати в повітря робочих приміщень. Ці оксиди (крім N_2O) отрутні і небезпечні тим, що наслідки отруєння звичайно виявляються тільки через багато годин. Граничнодопустимий вміст азот оксидів в повітрі виробничих приміщень складає $0,005 \text{ г/м}^3$ (у перерахуванні на N_2O_5); пилу NH_4NO_3 — $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Пара нітратної кислоти дуже отрутна і може викликати задуху і судороги.

Для видалення з приміщень отрутних газів і кислої пари необхідний повітрообмін, який може бути природним (провітрювання приміщень), штучним і змішаним. У приміщеннях виробництва амонійної селітри, де можливе проникання шкідливих газів у повітря, передбачена природна і припливно-втяжна вентиляція.

При отруєнні потерпілий повинний бути негайно винесений із загазованої ділянки: влітку — у двір, взимку — у тепле приміщення. До прибуття лікаря потерпілому повинна бути надана перша допомога (відповідно до інструкцій).

Для індивідуального захисту від отрутних газів і кислої пари застосовуються фільтруючі, шлангові та ізолюючі протигази. Дія фільтруючих протигазів заснована на поглинанні хімічно активною масою отрутних газів і пари, що містяться у вдихуваному повітрі. Фільтруючі протигази дозволяється застосовувати при концентрації в повітрі не менш 10 % об. кисню і не більш 2 % шкідливих газів. При більш високій концентрації шкідливих газів або недостатньому вмісті кисню в повітрі необхідно користатися тільки шланговими протигазами або кисневими ізолюючими приладами.

У виробництві амонійної селітри найчастіше застосовуються протигази наступних марок:

Марка В (коробка жовта) — для захисту від оксидів азоту і пари нітратної кислоти;

Марка К (коробка зелена) і марка КД (коробки сіра) — для захисту від аміаку.

Шланговий протигаз являє собою шолом-маску, оснащену гофрованою гумовою трубкою довжиною не менш 20 м. Кінець трубки повинний бути виведений із загазованого приміщення в зону чистого повітря. Таким протигазом зазвичай користуються при чищенні і ремонті баків, нейтралізаторів, колодязів і т.д.

Кисневий ізолюючий прилад має сталевий балончик, у якому кисень знаходиться під тиском не менш 5 мПа. Діоксид

вуглецю CO_2 , що виділяється при диханні, поглинається спеціальною масою в регенеративному патроні. Після очищення в такому патроні видихуване повітря збагачується киснем із балончика і знову стає придатним для дихання. Кисневим приладом користуються при ремонтах скрубєрів–нейтралізаторів, реакторів для приготування добавок і іншої апаратури.

Захист від опіків. Рідкий аміак, нітратна кислота, їдкі луги, плав амонійної селітри, потрапляючи на шкіру, викликають сильні опіки. Особливо небезпечні опіки очей, вони можуть призвести до втрати зору. При потраплянні бризків рідкого аміаку, нітратної кислоти і плаву селітри очі необхідно негайно промити великою кількістю води і звернутися в медпункт.

У випадку потрапляння цих речовин на шкіру спочатку необхідно насухо витерти вражене місце тканиною (ганчіркою), потім промити його водою, змазати сульфідиновою маззю і звернутися в медпункт.

При роботі з азотною кислотою, рідким аміаком і їдкими лугами необхідно одягати рукавички, фартух, чоботи і захисні окуляри.

Захист від ураження струмом. Для людини становить небезпеку струм силою більш 0,05 А і напругою вище 12 В. Необережне поводження з електроустаткуванням і проводами, що знаходяться під напругою, може призвести до місцевого опіку або загального ураження людини струмом навіть до смерті. Варто мати на увазі, що електричний струм особливо небезпечний в умовах підвищеної вологості повітря. При цьому під напругою можуть виявитися не тільки струмоведучі частини електроустаткування, але і сторонні металеві предмети.

Надаючи допомогу потерпілому, необхідно пам'ятати, що не можна торкатися голими руками до людини, що знаходиться під напругою. Спочатку варто виключити рубильник на ділянці, де відбулося ураження струмом; якщо це неможливо, необхідно

від'єднати потерпілого від джерела струму за допомогою не електропровідних підручних засобів.

До прибуття лікаря постраждалому необхідно робити штучне дихання.

Деякі заходи для запобігання аварій. Раніше були описані можливі порушення нормального технологічного режиму, неполадки в роботі устаткування і заходи для їх усунення. Тут додатково перераховані деякі обмежувальні правила, якими необхідно керуватися для запобігання аварій у виробництві амонійної селітри.

1. Забороняється робота на несправному устаткуванні і при відсутності всіх необхідних для ведення процесу контрольно-вимірювальних приладів (КВП).

2. Виробничому персоналу не дозволяється ремонтувати електроустаткування і контрольно-вимірювальні прилади без участі електрика і працівника цеху КВП.

3. Забороняється ремонт апаратів і машин, що мають приводи від електродвигунів, без попереднього розбирання схеми їх електричного живлення.

4. Не дозволяється здійснювати ремонт апаратів, машин, насосів і іншого устаткування, що знаходиться під тиском або цілком не випорожненого від речовин, що містилися в них.

5. Забороняється здійснювати ремонт апаратів і чищення ємкостей, якщо залишковий вміст пальних речовин у них перевищує 0,5 % об.

6. Не допускається різка зміна навантажень на апарати.

7. Апарати і комунікації, що підлягають ремонту, повинні відключатися від загальних комунікацій за допомогою заглушок. Кількість і місця установок заглушок повинні фіксуватися в спеціальному журналі.

8. Не дозволяється вводити в роботу устаткування, що знаходилося в резерві або ремонті, без дозволу керівника виробництва.

9. Забороняється під час роботи устаткування знімати захисні огороження.

10. Забороняється робота на апаратах, комунікаціях і насосах при недостатньому ущільненні фланцевих з'єднань і значних пропусків аміаку, нітратної кислоти або пари.

11. Забороняється вносити в цикл виробництва амонійної селітри розчини селітри, нітратної кислоти та інші продукти, які збираються при пропусках, протоках і т.п.

12. Усі фланцеві з'єднання на устаткуванні і комунікаціях нітратної кислоти повинні скріплюватися болтами, гайками або шпильками, виконаними з нержавіючої сталі.

13. Сальникові ущільнення на насосах, що транспортують концентровані розчини амонійної селітри, повинні охолоджуватися водою.

14. Усі зміни проектних рішень, пов'язані з застосуванням у виробництві амонійної селітри органічних речовин (наприклад, добавок), з виготовленням або монтажем різного устаткування, що працює під підвищеним тиском (парозволожувач, випарні апарати, випарник аміаку та ін.), повинні бути в обов'язковому порядку погоджені з проектною організацією.

15. Забороняється розпушення злежалої амонійної селітри з застосуванням навіть незначних кількостей вибухових речовин.

Протипожежні заходи. У виробництві амонійної селітри пожежі можуть виникнути з різних причин, наприклад, унаслідок короткого замикання при несправності електроустаткування або пошкодження електропроводки; через перевантаження електродвигунів, самозапалювання пальних матеріалів, просочених азотною кислотою, або паперових мішків (тари), просочених аміачною селітрою; при здійсненні газо- і електрозварювальних робіт поблизу від місць перебування пальних речовин і ін.

Основні умови, що забезпечують протипожежну безпеку, полягають у точному дотриманні технологічного режиму і правил внутрішнього розпорядку; підтримці електроустаткування

й електропроводки в справному стані; своєчасному виконанні вимог пожежного нагляду при виконанні зварювальних робіт; дотриманні чистоти робочих місць.

Мішки з-під амонійної селітри, обтиральні кінці, масла, гас і інші пальні матеріали повинні зберігатися в спеціально відведених місцях.

При прориві ущільнювальних прокладок на кислотних комунікаціях необхідно вживати заходи до того, щоб кислота не попадала на електричні кабелі, щити керування і т.п. При займанні електричних проводів та електродвигунів необхідно відключити їх від джерела струму і гасити полум'я азотом, азбестовою полотниною або сухим вогнегасником.

Просочені в маслі ганчірки, і масло в тарі не можна гасити водою. Для цього необхідно застосовувати пісок або пінні вогнегасники. Пожежу на складі амонійної селітри або в залізничних вагонах, завантажених мішками із селітрою, треба гасити водою, попередньо одягнувши фільтруючий протигаз.

При пожежі (і аварії) у цеху обслуговуючий персонал не має права залишати робочі місця без дозволу начальника зміни або інших керівників цеху. Усі сторонні особи повинні бути видалені з приміщення цеху. Про виникнення пожежі треба негайно повідомити в пожежну команду. До її прибуття варто використовувати для ліквідації пожежі наявні протипожежні засоби. В аварійних випадках необхідно зупинити устаткування відповідно до інструкцій.

У результаті впровадження у виробництво амонійної селітри деяких прогресивних технічних рішень виникли нові задачі з техніки безпеки в цьому виробництві. Деякі з них перераховані нижче. Стадія одержання висококонцентрованого плаву. Одержання майже безводного плаву викликало необхідність систематично контролювати чистоту вихідних розчинів амонійної селітри і сировини — аміаку й нітратної кислоти.

Відомо, що деякі домішки збільшують терморозкладення амонійної селітри, відновлюють її до утворення нестійкого нітрату амонію і т.п. Особливо небезпечне потрапляння в плав амонійної селітри домішок мастил, що майже завжди містяться у вихідному аміаку.

Установлено, що вміст домішок мастил не повинний перевищувати 24 мг/м³ у газоподібному аміаку, 7 мг/кг NH₄NO₃ у плаву і готовому продукті. Запропоновано вважати допустимим вміст в азотній кислоті не більш 30 мг/л хлор-іона.

Для запобігання потрапляння в газоподібний аміак мастил передбачений ряд заходів як у цеху синтезу аміаку, так і на стадії зберігання і випаровування рідкого аміаку. Для видалення забруднень мастилом у виробництві амонійної селітри необхідно періодично здійснювати пропарку деяких апаратів, ємкостей і комунікацій.

Як відзначалося, одержання концентрованого плаву здійснюється при температурах близько 180 °С тобто в умовах, близьких до початку утворення закису азоту. У зв'язку з цим доцільно для запобігання термічного розкладання селітри в повітря, що направляється в доупарювальні апарати, дозувати невелику кількість газоподібного аміаку.

Водостійка аміачна селітра. Такий продукт випускають приблизно в тих же умовах, при яких одержують "звичайну" гранульовану амонійну селітру. Згідно з прогнозами, випуск водостійкої селітри в найближчі роки буде поступово зростати.

Існуючі норми виробництва «звичайної» амонійної селітри не передбачають спеціальних заходів з техніки безпеки у випадку використання для оброблення селітри органічних речовин. У літературі є відомості про підвищену сприйнятливність до детонації водостійкої амонійної селітри, особливо при вмісті в ній менше 0,6 % вологи. Тому при одержанні водостійкої амонійної селітри обслуговуючий персонал повинний приділяти особливу увагу суворому дотриманню режиму роботи, зокрема з дозування органічних речовин.

Застосування нових добавок. При використанні як добавки до амонійної селітри амоній сульфату і диспергатора НФ для забезпечення безпечних умов роботи повинні прийматися такі ж заходи, які передбачаються при поводженні з кислотами й органічними речовинами.

Зберігання і перевезення навалом амонійної селітри. При зберіганні і перевезенні амонійної селітри навалом (без тари) в різних кліматичних зонах країни основною умовою безпечного поводження є її 100 % розсипчастість.

Запитання для самоперевірки

1. Які кристалічні форми амонійної селітри Ви знаєте?
2. Які реакції протікають при отриманні NH_4NO_3 ?
3. Де використовується тепло нейтралізації?
4. Якої концентрації отримують розчин NH_4NO_3 в нейтралізаторі?
5. Як працює випарний апарат?
6. Які сорти амонійної селітри випускають?
7. Які добавки добавляють в розчин NH_4NO_3 ?
8. Як протікає процес грануляції селітри і охолодження гранул?
9. Які заходи необхідні для отримання незлежуваної амонійної селітри?
10. Із якого матеріалу виготовлений корпус башти?
11. Із яких деталей складається акустичний гранулятор?
12. Що являє собою кристалізатор?
13. Відходи якого виробництва використовують у якості добавки мікроелементів?

5. ТЕХНОЛОГІЯ КАЛІЄВОЇ СЕЛІТРИ ТА ІНШИХ КАЛІЙНИХ ДОБРІВ

5.1. Фізико-хімічні властивості калієвої селітри

Калієва селітра (калій нітрат) являє собою безводну кристалічну сіль білого кольору. При низьких температурах вона має кристали ромбічної форми (модифікація II), при 128 °С — ромбоєдрічні кристали (модифікація I). Модифікаційний перехід II→I супроводжується поглинанням 5,2 кДж/моль теплоти. При охолодженні модифікація I переходить в II через утворення проміжної фази III, що існує в інтервалі температур 125—110 °С. При нагріванні перехід II→III відсутній.

Основні фізико-хімічні константи калій нітрату наведені нижче:

Температура плавлення, К	610
Теплота плавлення, кДж/моль	11,89
Ентальпія утворення при 298 К, кДж/моль	493
Теплоємність при 298 К, Дж/(моль·К)	93,3
Ентропія при 298 К, Дж/(моль·К)	133,2
Щільність при 289 К, т/м ³	2,11

Розкладання калій нітрату починається при температурі 533—561 °С и відбувається з утворенням калій нітриту, кисню й слідів азот оксидів. Зі збільшенням температури від 660 до 700 і 800 °С різко зростає ступінь дисоціації калій нітрату, і в розплаві з'являється не тільки нітрит, але й калій оксид K₂O.

Гігроскопічна точка KNO₃ дорівнює, %: при 10 °С — 97,0; 20 °С — 92,3; 30 °С — 90,5; 40 °С — 87,9; 50 °С — 85,0.

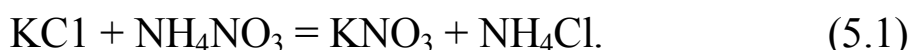
Калій нітрат не розчиняється в етиловому спирті, діетиловому ефірі, розчиняється в гліцерині, етиленгліколі. Розчинність KNO₃ у воді значно підвищується з ростом температури:

Температура, °С	20	40	60	80	100	180.
Розчинність, % мас.	24,0	39,0	52,0	62,8	71,1	87,0

5.2. Конверсійні методи виробництва калієвої селітри

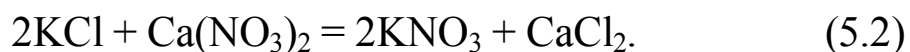
Калієва селітра є безбаластним добривом, що містить калій і азот. Найбільший ефект досягається при внесенні її під культури, що негативно ставляться до хлору: цукровий буряк, виноградники, тютюн, садові і ягідні культури, цитрусові й ін. Внаслідок високої вартості й дефіцитності калієва селітра поки в сільському господарстві має обмежене застосування, в основному для гідропоніки.

Відомий процес одержання калієвої селітри, заснований на реакції:



Істотним недоліком даного способу є необхідність після виділення калій нітрату при низьких температурах випарювати надзвичайно агресивний розчин амоній хлориду. Тому все устаткування, що перебуває в контакті з NH_4Cl , виготовляється з молібденової сталі.

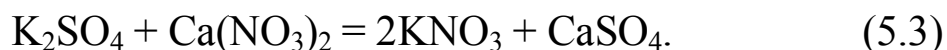
За кордоном застосовується спосіб одержання калієвої селітри, який полягає в обмінному розкладанні калій хлориду з кальцій нітратом:



Спосіб багатостадійний: після виділення при температурі (-10) — (-20) °C калій нітрату маточний розчин випарюють, а подвійну сіль $\text{KNO}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ повертають на першу стадію. Із цієї солі при охолодженні розчину до -10 °C може бути виділений $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вихід калій нітрату в даному способі не перевищує 76 %, при утилізації маткового розчину після виділення кальцій хлориду вихід KNO_3 може бути підвищений до 92 %.

Запропоновано проводити конверсію в середовищі ізопропілового спирту, а також поліспиртів і кетонів, у яких KNO_3 практично не розчинюється, а CaCl_2 добре розчинний.

На основі кальцій нітрату й калій сульфату розроблений конверсійний процес одержання калієвої селітри:



У даному способі гіпс CaSO_4 відфільтровують при 60°C , а з фільтрату при охолодженні до 20°C кристалізується калій нітрат. Щоб уникнути втрат калію у вигляді подвійної солі $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при кристалізації гіпсу в розчин вводять надлишок кальцій нітрату й ретельно контролюють його. Домішки магній й натрій сульфатів і хлоридів, що утримуються в сировині, виводять при розпарюванні маткового розчину. Продукт, що одержують у такий спосіб містить до 99,9 % KNO_3 .

Найбільше промислове поширення одержав та став традиційним спосіб, заснований на обмінному розкладанні NaNO_3 і KCl :



Рівноважний вміст солей, що беруть участь у цій реакції, сильно залежить від температури процесу. На рис. 5.1 зображена діаграма розчинності чотирікомпонентної взаємної системи $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

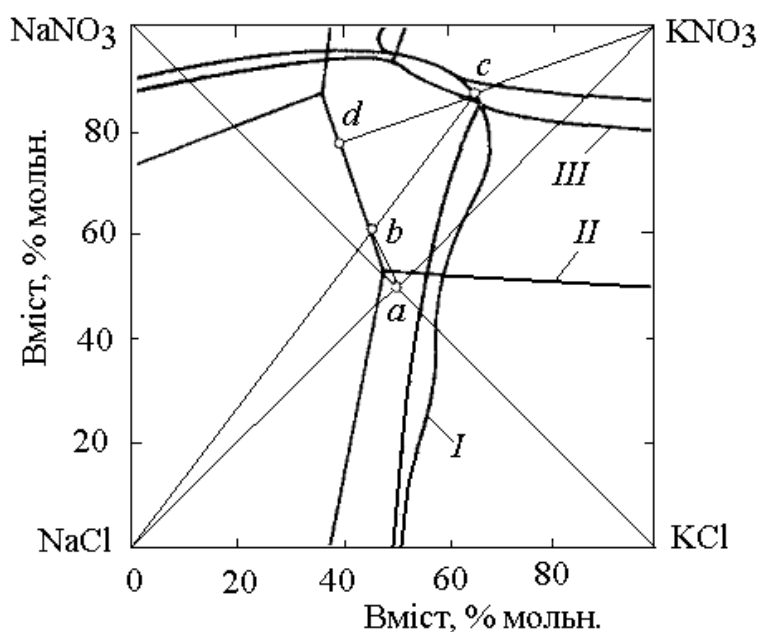


Рис. 5.1. Розчинність у системі $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$: I — ізобара розчинності при тиску 10^5 Па; II, III — ізотерми розчинності при 50 і 100°C

Опис і розрахунок реального циклу конверсії найбільш точно можуть бути зроблені за допомогою комбінації ізотермічного й ізобаричного перетинів діаграми. На рис. 5.1 представлений приклад розрахунку циклу для випадку, у якому випарювання й кристалізацію NaCl проводять при атмосферному тиску, а кристалізація KNO₃ завершується при 50 °С.

Порівняно невеликі об'єми циркулюючих розчинів досягаються при співвідношенні KNO₃ на стадії розпарювання в межах 0,69—0,96.

При цьому після виділення кристалів натрій хлориду вміст NaCl в упарених розчинах становить 6,4—18,5 % мас.

Цикли доцільно проводити при температурах 25 °С або 50 °С, а при 75 °С різко збільшуються об'єми циркулюючих розчинів.

5.3. Сировина для калієвої селітри

Головними мінеральними утвореннями калійних солей є сильвініт, карналіт і каїніт, другорядне значення мають полігаліт, леоніт, пікромерит. Усі вони можуть застосовуватися як добрива в сирому вигляді.

Сильвініт — осадова порода, що є кристалічною сумішшю галіту (25—85 %) і сильвіну (10—60 %) з домішками ангідриту, карбонатів і глинистого матеріалу. У наслідок низького вмісту K₂O (12—19 %) ця суміш повинна вноситися у великих кількостях, що в піщаних і інших ґрунтах може призводити до надлишку натрій хлориду, а в кислих ґрунтах — ще більш підвищувати їхню кислотність. Сильвініт добре розсіюється, негігроскопічний, але при зберіганні злежується. Каїніт — подвійна сіль калій хлориду і магній сульфату, що містить 9—14 % K₂O. Як добриво перевершує сильвініт завдяки наявності магній сульфату. Карналіт — подвійна сіль калій і магній хлоридів (9—12 % K₂O) з домішкою галіту; гігроскопічний, при зберіганні злежується і як добриво має обмежене застосування.

При переробці сильвінітових і карналітових солей одержують калій хлорид — дрібнокристалічну сіль, що містить 52—60 % K_2O . калій хлорид складає близько 90 % первинного світового виробництва калійних добрив і випускається переважно в гранульованому вигляді через схильність до злежування при тривалому зберіганні. Значну частину калій хлориду переробляють у калій сульфат, що не гігроскопічний, не злежується і зручний для транспортування. Він містить 48—52 % K_2O і є ефективним добривом для усіх сільськогосподарських культур на різних ґрунтах.

Світові ресурси калійних солей оцінюються в 250 млрд. т K_2O . Основна частина ресурсів зосереджена в Канаді, Російській Федерації, Таїланді, США та Німеччині. У Передкарпатському регіоні промислові поклади калійних солей приурочені до відкладів верхнього олігоцену і нижнього — середнього міоцену. Вони розташовані тільки у внутрішній зоні прогину, де утворюють Передкарпатський калієносний басейн має довжину з північного-заходу на південний схід близько 120 км (від м. Борислава до Делятина) при ширині 10—15 км, розширюючись в середній частині до 30 км (район м. Калуша).

Державним балансом запасів корисних копалин України в Передкарпатському басейні враховані 13 родовищ калійних солей із загальними запасами солі 3,8 млрд. т. У 5 км від Стебника виявлені запаси калійної руди 1,4 млрд. т. Сировинною базою для заводу калійних добрив може бути також Марково-Розсолнянське родовище у 50 км від Калуша з запасами 656,1 тис. т K_2O . У межах Львівської й Івано-Франківської областей розвідані також родовища: Доброгостівське, Уличне, Довголука, Гірне, Нинів, Смоляний, Полярки, Моршинське, Тростянецьке, Бориславське, Тура Велика, Кадибне з загальними запасами 1,25 млрд. т сирих солей.

Технічна калієва селітра містить 99,9—99,7 % KNO_3 . Її застосовують у багатьох галузях промисловості й у сільському

господарстві. Продукт вищого сорту використовують у виробництві електровакуумного й оптичного скла, для знебарвлення й повітління кристалевих і технічних стекол. Калієва селітра входить до складу димних порохів і піротехнічних композицій, використовується для виробництва емалей, загартування металів.

Для виробництва калієвої селітри застосовують калій хлорид, який одержують галургійним методом зі вмістом KCl не менше 95 %.

Натрій нітрат застосовують у вигляді розчину, який одержують звичайно інверсією нітрит-нітратних лугів виробництва $NaNO_2$ і $NaNO_3$, або нейтралізацією соди нітратною кислотою. Склад одержуваних розчинів: 40—45 % $NaNO_3$, до 0,05 % $NaHCO_3+Na_2CO_3$, до 0,02 % $NaNO_2$ і 15 % $NaCl$.

5.4. Технологічна схема виробництва калієвої селітри конверсійним методом

На діючих виробництвах процес конверсії ведуть періодично, коли в міру випарювання води в реактор неодноразово додають розчини, що піддаються розпарюванню, а $NaCl$ відокремлюють на друкфільтрі, і безупинно. Принципова технологічна схема безперервного виробництва калієвої селітри наведена на рис. 5.2. У розчиннику 1 при 80—90 °С готують еквімолекулярний розчин KCl і $NaNO_3$ концентрацією 50—55%. Розчин подають на рамний фільтр-прес 2 і після відділення нерозчинних домішок змішують із матковим розчином першої стадії кристалізації для досягнення необхідного співвідношення KNO_3 (0,75), підігрівають до 90—100 °С у підігрівнику 3 і направляють у випарний апарат 4, де при 125—145 °С розчин випарюється й з нього кристалізується натрій хлорид.

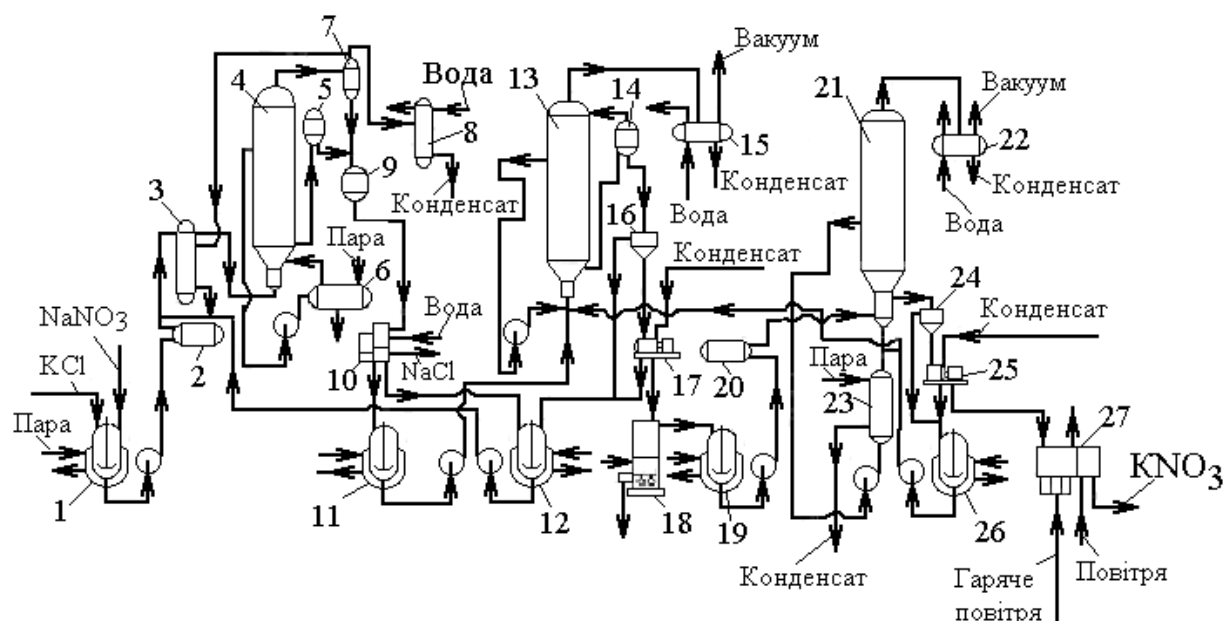


Рис 5.2. Схема виробництва калієвої селітри конверсійним способом: 1 — розчинник; 2, 20 — фільтр-преси; 3 — підігрівник; 4 — випарний апарат; 5 — виносна камера, що гріє; 6, 14 — ліхтарі; 7, 8, 15, 23 — конденсатори; 9, 11, 12, 19, 27 — збірники; 10, 17, 25 — центрифуги; 13 — вакуум-кристалізатор I щабля; 16, 24 — відстійники; 18 — розчинник кристалів; 20 — переливні посудини; 21 — кристалізатор II щабля; 23 — розчинник; 27 — сушарка

Прояснений маточний розчин з відстійної зони випарного апарата насосом подають у трубки виносної камери, що гріє, 5, де нагрівають паром з тиском 0,6 МПа до 130—150 °С й подають у сопло струминного насосу. Кінетична енергія струменя в центральній трубці перетвориться в статичний напір, що забезпечує циркуляцію суспензії по замкнутому контурі усередині випарного апарата.

Упарений розчин щільністю 1,68—1,73 т/м³ виводять із випарного апарата в збірник 9, звідки подають на центрифугу 10. Кристали NaCl відокремлюють від маточника, промивають конденсатом до вмісту KNO₃ не більше 1—2 %. Маточний розчин, що містить 7,5—8,5 % мас. NaCl, щільністю 1,60—1,65 т/м³ змішують із матковим розчином II ступеня кристалізації й направляють у вакуум-кристалізатор 13 I ступеня кристалізації.

У кристалізаторі розчин охолоджується до 48—55 °С за рахунок випарювання води під розрідженням 10—13 кПа, при цьому кристалізується KNO_3 . Суспензію згущають у відстійнику 16 і на центрифугі 17 відокремлюють кристали KNO_3 від маточника й промивають їх. Прояснений розчин з відстійника й маточний розчин після центрифуги взаємодіють, змішуючись із вихідним розчином.

Первинні кристали KNO_3 зі вмістом 1,4—1,7 % NaCl розчиняють у розчиннику 18, куди подають конденсат сокової пари й гостру пару під тиском 0,4 МПа, 60—65 %-вий розчин KNO_3 при 90—100 °С через рамний фільтр-прес 20 направляють у кристалізатор II ступеня 21, де за рахунок самовипару під розрідженням 12 кПа він охолоджується до 48—52 °С й перенасичується за KNO_3 .

Необхідний вакуум у кристалізаторах I і II ступенів підтримують послідовно встановленими паровим ежектором і вакуум-насосом.

Прояснений розчин з відстійних зон кристалізатора через переливні посудини 20 надходить у розчинник 23 зі змієвиковим теплообмінником, де розчиняються зайві зародки й дрібні кристали.

Суспензію KNO_3 згущають у відстійнику 24, кристали KNO_3 відокремлюють від маточника й промивають паровим конденсатом на центрифугі 25. Маточник зі вмістом 46—48 % KNO_3 і 1,8—2,4 % NaCl подають на рециркуляцію й I ступінь кристалізації.

Сушіння й охолодження калієвої селітри ведуть у сушарках 27 з киплячим шаром. Вологу сіль шнеком подають у сушильну камеру, у нижню частину якої вентилятором направляють підігріте до 160—180 °С повітря. Повітря підігрівають парою під тиском 1,3 МПа. Суха сіль пересипається в камеру охолодження, де її охолоджують повітрям до 40 °С, і після упакування направляють на склад.

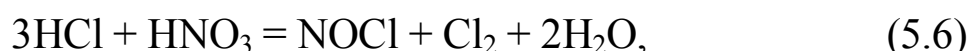
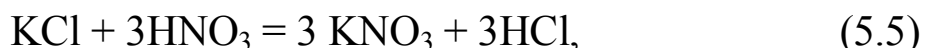
Видаткові коефіцієнти на 1 т калієвої селітри:

Натрій нітрат (100 % NaNO_3), т	0,87—0,89
Калій хлорид (95 % KCl), т	0,80—0,81
Електроенергія, кВт·год	160—190
Пара, ГДж	12—16
Вода, м^3	290
Повітря технологічне, м^3	160

Основним недоліком даної технології одержання KNO_3 є необхідність застосування дефіцитної сировини (Na_2CO_3) і утворення відходу NaCl , що через домішки KNO_3 має обмежене застосування.

5.5. Прямі способи виробництва калієвої селітри

Прямі способи одержання калієвої селітри засновані на взаємодії калій хлориду з нітратною кислотою, рідкими або газоподібними азот оксидами:



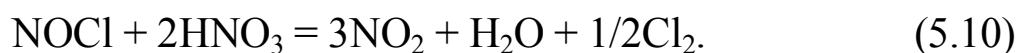
При розкладанні калій хлориду 30—40 %-вою нітратною кислотою при температурі нижче 60 °С основним газоподібним продуктом реакції є водню хлорид. При концентрації HNO_3 вище 40—50 % і температурі 60—100 °С проявляється помітний вплив реакції (5.6) і в газову фазу виділяються більше летучих речовин. Реакція (5.6) оборотна, вона зміщується вправо зі збільшенням кислотності розчину й підвищенням температури. При розкладанні калій хлориду надлишком 65 %-вої KNO_3 при температурі 80—100 °С реакція (5.6) практично повністю зміщена у бік утворення NaCl і Cl_2 .

Повне очищення реакційних розчинів KNO_3 від розчинених NaCl і Cl_2 при атмосферному тиску досягається дистиляцією при температурі 120—125 °С. Той же ступінь вилучення хлоридів при тиску 0,15—0,24 МПа досягається при температурах 140—160 °С.

Вміст хлоридів вдається знизити до 0,05 % при температурі 20—50 °С й тиску 0,01—0,1 МПа за рахунок продувки через розчин газу (O_2 , N_2 , повітря) з азот оксидами при співвідношенні N_2O_4 до залишкового NaCl 0,4—0,7.

Вилучення хлору на початку процесу має важливе практичне значення, оскільки дозволяє на наступних його стадіях як конструкційний матеріал устаткування застосовувати замість титану нержавіючі сталі.

Нітрозилхлорид, що утворюється в процесі, переробляють в хлор шляхом окиснення киснем або нітратною кислотою:



Рівновага реакції (5.9) з підвищенням температури зрушується вліво, тому окислювання нітрозилхлориду необхідно проводити при температурах не вище 300—400 °С. Як каталізатори застосовують MnO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , цеоліти, силікагедь. Для інтенсифікації даного процесу й досягнення високого ступеня перетворення окислювання NOCl киснем на каталізаторах Al_2O_3 , SiO_2 , $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2)_3$ проводять у дві стадії: на першій — при температурі 300—400 °С, на другій — 100—200 °С; при цьому досягається вихід хлору 76 %.

Рівновага реакції (5.9) зміщується убік утворення Cl_2 і NO_2 зі збільшенням концентрації нітратної кислоти й температури. При 70—90 °С й 75—90 % HNO_3 ступінь окислювання нітрозилхлориду становить 60—90 %. Окислювання NOCl відбувається в основному в рідкій фазі, внесок гомогенного окислювання NOCl нітратною кислотою стає істотним при температурах 160—300 °С.

При окислюванні NOCl 80 %-вої нітратною кислотою при температурі $80\text{ }^\circ\text{C}$ як побічний продукт утворюється до 2% нітрилхлориду NO_2Cl .

Суміш газів N_2O_4 , NOCl , Cl_2 розділяють двоступінчастою ректифікацією. Подвійні системи на основі цих компонентів близькі до ідеальних, за винятком N_2O_4 , Cl_2 , у яких є різке позитивне відхилення від ідеальності.

Тонке очищення хлору від нітратних домішок вимагає значного збільшення числа тарілок ректифікаційної колони. Запропоновано ректифікацію вести до вмісту 0,1—0,05 % нітратних домішок, а подальше доочищення до 0,001 % проводити адсорбційно-каталітичними методами. Рідкі оксиди азоту можуть бути використані для одержання нітратної кислоти підвищеної концентрації.

У присутності повітря концентрація HNO_3 збільшується на 2—4 % з підвищенням температури від 20—100 $^\circ\text{C}$; на 2—5 % — зі збільшенням тиску в інтервалі 1—7 МПа й тиску 4 МПа та температури $80\text{ }^\circ\text{C}$ становить 79 % при співвідношенні $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$, рівному 3 : 1; 81,5 % — при співвідношенні 5:1, 83 % — при 7 : 1, 85 % — при 9 : 1. При ступеню окисненості газу 99,9 %, парціальних тисках NO_2 0,5—0,8 МПа й температурах 35—55 $^\circ\text{C}$ рівноважна концентрація HNO_3 становить 70—75 %.

Прямий спосіб одержання калієвої селітри на основі розкладання калій хлориду нітратною кислотою розроблений і реалізований у промисловому масштабі. На рис. 5.3 наведена технологічна схема процесу, у якому розкладання KCl проводять 65 %-вою HNO_3 .

Нітратну кислоту (55 % HNO_3) охолоджують до 5—15 $^\circ\text{C}$ й змішують із калій хлоридом в змішувачі 2. Низьку температуру підтримують для запобігання взаємодії й виділення газоподібних продуктів реакції. Пульпа зі змішувача надходить у реактор 3, куди після підігрівника подають гарячу 65 %-ву HNO_3 і 68—72 %-ву нітратну кислоту з колони окислювання нітрозилхлориду 5. У

реакторі при температурі 80—90 °С і тиску 0,2 МПа відбувається взаємодія калій хлориду з 65 %-вою нітратною кислотою за реакцією (11.19) і виділення в газову фазу 80—90 % хлору.

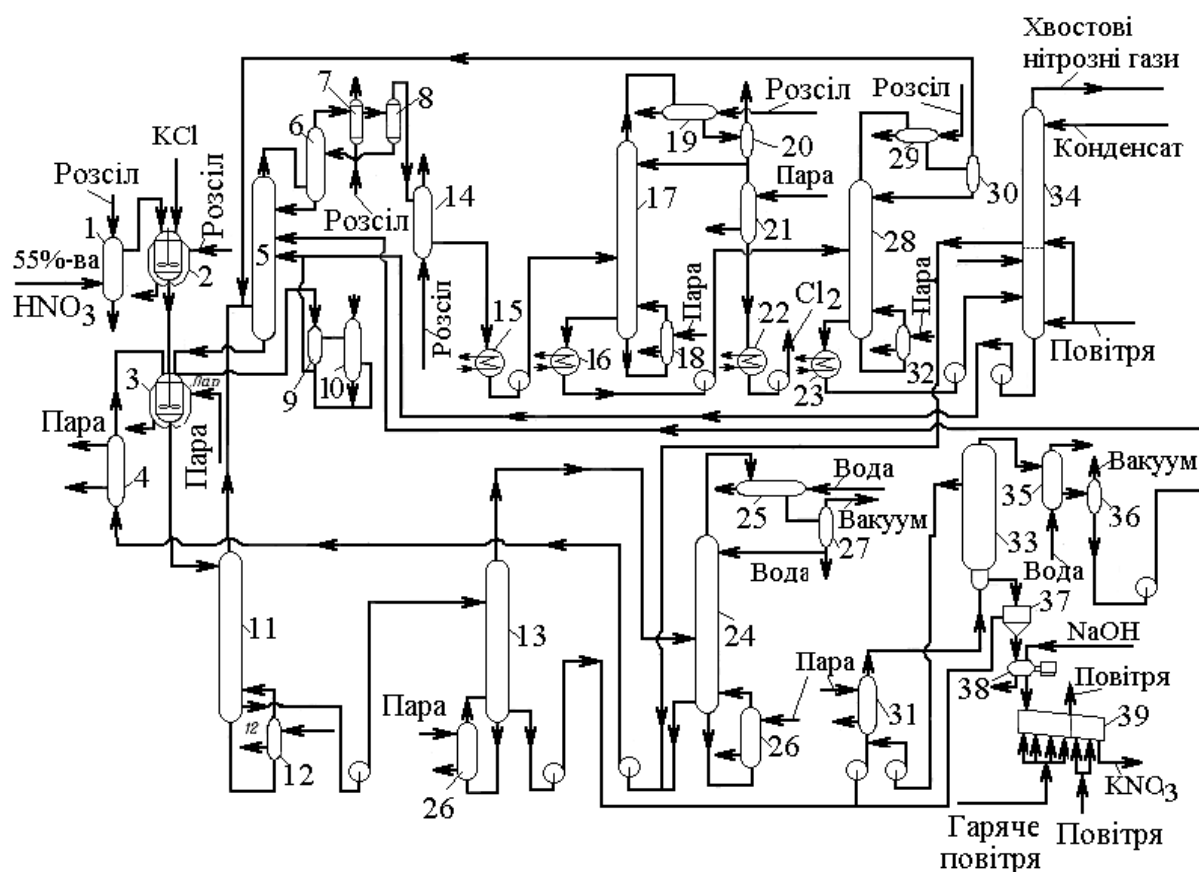


Рис. 5.3. Схема виробництва калієвої селітри прямим способом з неконцентрованої нітратної кислоти та калій хлориду: 1 — теплообмінник; 2 — змішувач; 3 — реактор; 4, 26, 31 — парові підігрівачі; 5 — колона окислювальна; 6 — колона осушки; 7, 14, 15, 16, 19, 25, 29, 35 — конденсатори; 8, 9, 20, 27, 30, 36 — сепаратори; 10, 12, 15, 16, 18, 21, 22, 26, 32 — кип'ятильники; 11 — реакційна колона; 13, 24 — дистиляційна колона; 17 — колона відгонки хлору; 28 — колона очищення від азот оксидів; 33 — вакуум-кристалізатор; 34 — колона видалення нітрозилхлориду; 37 — відстійник; 38 — центрифуга; 39 — сушарка

Основна реакція закінчується в реакційному стовпчику 11 із сітчастими тарілками, у якій за рахунок кипіння розчину при 140—160 °С відбувається віддування розчинених Cl і NOCl .

На виході з колони виходить розчин KNO_3 з максимальним вмістом хлоридів 0,03 % і нижче.

Гази після реактора й реакційної колони змішують у співвідношенні $\text{Cl}_2:\text{NOCl}$, близьким до 1:1 і направляють у колону окислювання нітрозилхлориду 5, де відбувається окислювання NOCl 75—81 %-вою нітратною кислотою при 80—100 °С. Нітратна кислота за рахунок реакції розкислюється до 68—72 % і надходить у реактор.

Газова суміш, після колони окислювання нітрозилхлориду в колоні 6 осушується за рахунок подачі флегми, що містить в основному N_2O_4 , який одержують при частковій конденсації газу.

Осушені гази, що містять Cl_2 , NOCl і NO_2Cl , скраплюють у конденсаторі 17 при температурі 0 — мінус 5 °С і подають на ректифікацію в колону відгонки хлору 20. Хлор відганяється у верхній частині колони, а суміш NOCl , NO_2Cl кипить при 50 °С. Поділ газів ведуть під тиском 0,35 МПа. Хлор при температурі 0 — мінус 2 °С скраплюється в конденсаторі 22, частину його у вигляді флегми повертають у верхню частину колони.

Процес виробництва калієвої селітри за нейтралізаційним способом складається із двох основних стадій: 1) абсорбції нітрозних газів розчинами їдкого натру або поташу; 2) інверсії калій нітриту, що утворився в розчинах лужної абсорбції, у калій нітрат. Процес аналогічний одержанню натрій нітрату.

У деяких випадках калієву селітру одержують прямою нейтралізацією розчинів KOH або K_2CO_3 розведеною нітратною кислотою. Як сировина KOH і K_2CO_3 містять багато домішок, тому для одержання досить чистого калій нітрату доводиться проводити перекристалізацію. Розчин технічного калій гідроксиду містить 50—52 % KOH і наступні основні домішки (у перерахуванні на 100 %-вий продукт): 1,7—2 % NaOH ; 0,7—0,8 % хлоридів (Cl); 0,03—0,1 % сульфатів (SO_4); 0,15—0,3 % KClO_3 (твердий продукт застосовується рідше). Технічний калій

карбонат (поташ) містить, % мас: 92,5—98 K_2CO_3 ; 0,6—5 Na_2CO_3 ; 0,05—2 хлоридів (Cl); 0,4—0,9 сульфатів (SO_4); 0,25—4 Al_2O_3 .

Після декількох циклів переробки розчинів калієвої селітри в маткових розчинах накопичуються домішки (хлориди, сульфати, натрій нітрат й ін.). Такі маткові розчини доводиться відводити із циклу й окремо переробляти на добриво.

Виробництво калій нітрату нейтралізацією лугів нітратною кислотою або оксидами азоту внаслідок необхідності витрати дорогої сировини (калій гідроксиду або поташу) здійснюється рідко.

5.6 Опис основного устаткування

Кристалізатори. Для кристалізації калієвої селітри застосовують вакуумні кристалізатори з подвійним циркуляційним контуром (рис. 5.4). Кристалізатор, виконаний з нержавіючої сталі, має висоту 11,65 м і діаметр 2,8 м. На другій стадії кристалізації застосовують аналогічні за конструкцією вакуумні кристалізатори із двома відстійними зонами. Застосовують також кристалізатори барабанного типу (довжина 13 м, діаметр 1,2 м), які охолоджуються водою, яку подають у сорочку.

Випарні апарати. У періодичних схемах застосовують випарні апарати із природною циркуляцією суспензії, внутрішньою камерою, що гріє, площею поверхні 180 м^2 . Висота таких апаратів 9,2 м, діаметр 2,4 м. У безперервних виробництвах застосовують більш ефективні, виконані з титану апарати такої ж конструкції й розмірів, як кристалізатор. У зовнішньому контурі апарату розчин циркулює через виносну камеру, що гріє, —горизонтальний кожухотрубний теплообмінник поверхнею 200 м^2 . Теплообмінник має 510 трубок діаметром 0,038 м і довжиною 4 м.

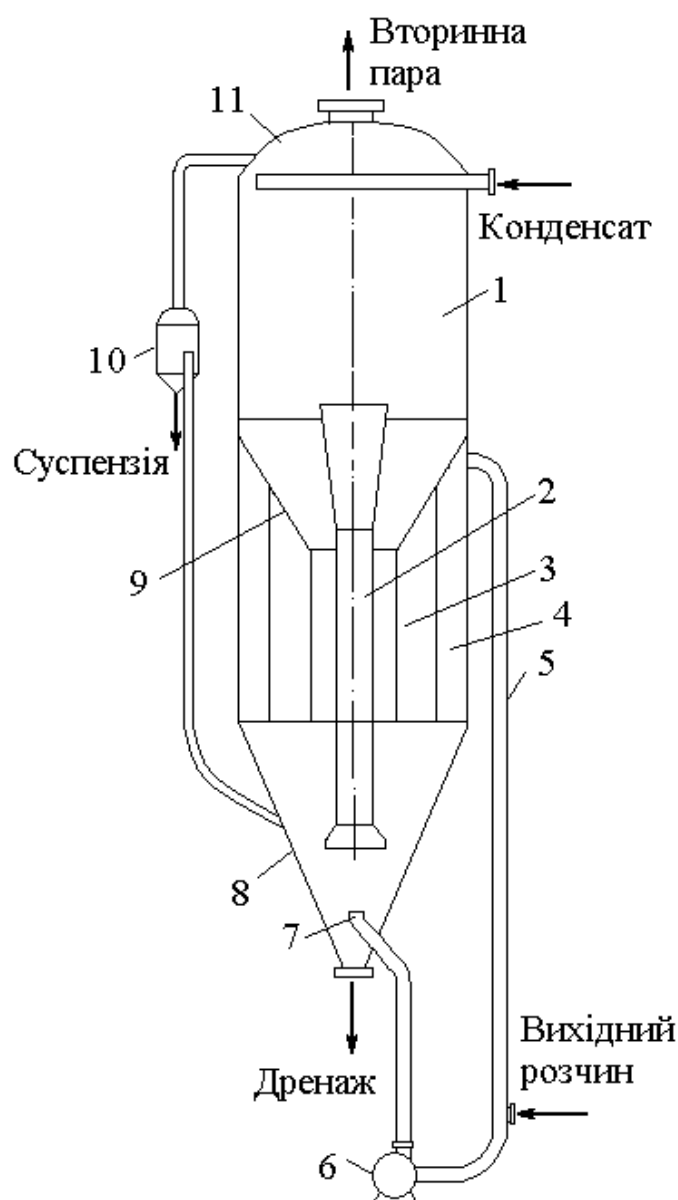


Рис. 5.4. Вакуумний кристалізатор: 1 — сепаратор; 2 — центральна циркуляційна труба; 3, 4 — обичайки; 5 — труба для циркуляції проясненого розчину; 6 — насос; 7 — сопло; 8,9 — конуси; 10 — ліхтар; 11 — кришка

Друкфільтри, центрифуги. У періодичних схемах шлам NaCl відокремлюють на друкфільтрах діаметром 2,2 м і висотою 3,2 м. Друкфільтр по висоті розділений решіткою на дві частини.

Фільтрування йде через металеву сітку із дрібним плетінням. У безперервних схемах для відділення NaCl застосовують

автоматичні фільтруючі горизонтальні центрифуги з ножовим вивантаженням осаду типу ФГН-1253Т-1. Діаметр ротора 1,25 м, частота обертання 1000 об/хв, завантаження 400 кг.

Для відділення кристалів KNO_3 застосовують безперервні фільтруючі горизонтальні центрифуги із двокаскадним ротором і пульсуючим вивантаженням осаду типів 1/2ФГП-801К-6 і 1/2ФГП-801ДК-7. Діаметр ротора 0,8 м, найбільша частота обертання 1200 об/хв.

Сушарки. Для сушіння й охолодження KNO_3 застосовують сушарки КС, розділені на зони сушіння й охолодження регульованою перегородкою. Сушарка оснащена живильником і розвантажувальним пристроєм. Днище сушарки виконано зі сітки й має кут 4 градуси убік вивантаження продукту. Розміри сушарки: ширина 2 м, висота 2,5 м, довжина 4,7 м. Застосовують також сушильні барабани діаметром 1,6 м і довжиною 11 м, що обертаються зі швидкістю 3 об/хв.

Запитання для самоперевірки

1. Які модифікації має тверда калієва селітра у своїй структурі?
2. Які методи одержання калієвої селітри Вам відомі?
3. Дайте характеристику сировині для одержання калієвої селітри.
4. Нарисуйте безперервну технологічну схему одержання калієвої селітри конверсійним способом.
5. Які реакції лежать в основі виробництва калієвої селітри прямими способами?
6. Нарисуйте схему виробництва калієвої селітри прямим способом?

6. ВИРОБНИЦТВО АМОНІЙ СУЛЬФАТУ

6.1. Призначення амоній сульфату

Вчені-аграрії та агрономи господарств США, Німеччини, Польщі, Великобританії та інших країн світу особливо відчували позитивний ефект використання сірковмісних добрив на урожай і якість продукції рослинництва.

Використання сірковмісних добрив дозволяє оптимізувати азотне живлення і підвищити продуктивність сільсько-господарських культур при високих нормах нітратних добрив, запобігає виляганню зернових колосових при підвищених нормах азоту. Сірковмісні добрива безпосередньо впливають на підвищення коефіцієнта використання азоту з добрив, локально підвищують доступність фосфору з важкорозчинних трикальційфосфатів і покращують якість продукції рослинництва. Використання сірковмісних нітратних добрив позитивно впливає на якість гірчиці, ріпаку, кукурудзи, зернових культур, овочевої продукції (томатів і всіх видів капусти). Так, наприклад, на формування 1 т кондиційного насіння ріпак, у середньому, споживає 50 кг/га азоту, 24 кг/га фосфору, 60 кг/га калію і до 20 кг/га сірки у формі сульфат-іону (SO_4^{2-}). Амоній сульфат містить сірку, яка є складовою частиною білків. При нестачі сірки у рослинах затримується синтез амінокислот, білків, вітамінів, порушується азотний обмін, листя зменшуються в розмірах, стеблі подовжуються, спостерігається затримання в дозріванні насіння. Нестача сірки негативно впливає на термін зберігання врожаю. Застосування амоній сульфату збільшує доступність рослинам фосфору, кальцію, марганцю. При цьому втрати аміаку за рахунок вимивання не перевищують 1—3 %. Винос сірки з врожаєм коливається в межах 30—60 кг/га. Прибавка врожаю від застосування амоній сульфату складає 24,9 ц/га на ярій пшениці і 71 ц/га — на кукурудзі. Тобто по винесенню на одиницю

продукції елементів живлення, сірка наближається до виносу фосфору і є важливим макроелементом живлення даної культури, безпосередньо впливає на ріст і розвиток, а також формування врожаю та якість продукції. Це дозволяє вивести роль сірки з визначення як мезо- і мікроелементу у ранг важливого макроелементу — невід'ємною основою формування повноцінного врожаю.

Статистика показує стабільне збільшення кількості вітчизняних аграрних підприємств, практикуючих використання амоній сульфату в технологіях вирощування ріпаку, соняшнику, зернових та інших сільськогосподарських культур. Основним обмежуючим фактором використання даного цінного добрива є дрібнозерниста фізична фракція, яка не дозволяє використовувати його при внесенні традиційних машин для розкидання туків, а також сильно обмежує можливості стрічкового внесення і комбінованих посівних агрегатів.

Амоній сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ застосовують для живлення сільськогосподарських культур. Цей продукт легко розчиняється у воді і засвоюється різними рослинами. У порівнянні з карбамідом і селітрою негорючий, вибухобезпечний, дешевше.

У світовому виробництві нітратних добрив на долю амоній сульфату припадає до 20 % зв'язаного азоту. З 1 т сухого вугілля виходить 11 кг амоній сульфату.

Вважається, що амоній сульфат містить в своєму складі 45 % живильних речовин, в тому числі 21,2 % азоту. Він являє собою безбарвні кристали ромбічної форми. У порівнянні з іншими азотними добривами амоній сульфат менш гігроскопічний.

Температура кипіння насиченого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у воді дорівнює 108,9 °С. При нагріванні вище 100 °С $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ поступово переходить у кислу сіль NH_4HSO_4 , а при 513 °С цілком розкладається на NH_3 , H_2SO_4 , SO_2 і H_2O . Амоній сульфат є фізіологічно кислим добривом, тому його не можна застосовувати на кислих ґрунтах.

Основними промисловими методами одержання амоній сульфату є поглинання сульфатною кислотою аміаку, що міститься в коксовому газі, а також нейтралізація сульфатної кислоти газоподібним синтетичним аміаком та обробка гіпсу розчином амоній карбонатом.

Розчинність амоній сульфату у воді наведена на рис. 6.1.

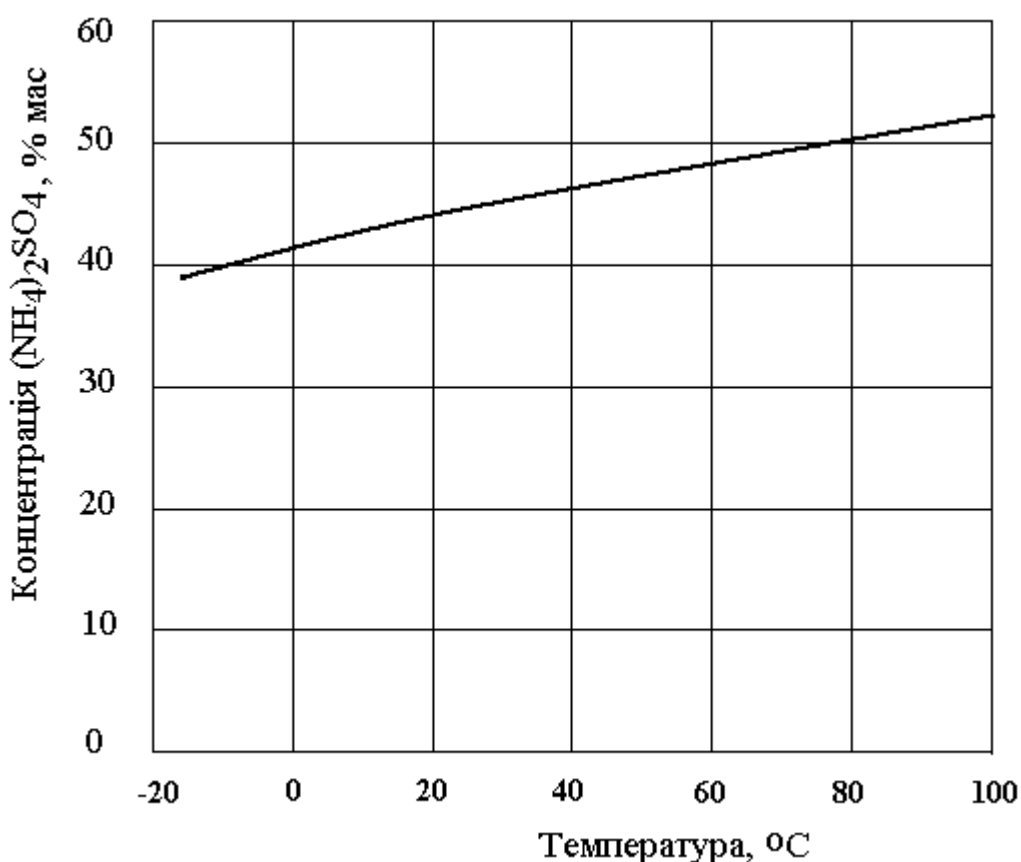


Рис. 6.1. Залежність концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у воді від температури

Аміак утворюється в процесі коксування кам'яного вугілля з азоту і водню. Велика частка азоту вугілля (до 60 %) залишається в коксі у вигляді термічно стійких азотистих поєднань, а остання частка видаляється з вугілля разом з леткими продуктами коксування — газом, смолою і надсмольною водою.

Утворення аміаку при коксуванні вугілля починається при температурі біля 600 °С, а максимальний вихід його досягається при температурах 800—900 °С.

Вихід аміаку від сухої шихти для донецького вугілля варіюється в межах 0,25—0,30 %, а для кузнецьких може досягати 0,45 %.

Вміст аміаку в газі для різного вугілля може варіюватися в межах 5,5 —12,5 г/м³ (0 °С).

Вилучення аміаку з коксового газу — обов'язкова технологічна операція при підготовці газу до його подальшого використання. Повнота витягання аміаку з газу повинна складати 99,7—99,8 % мас. Такі серйозні вимоги визначаються чисто технологічними причинами:

- необхідність видалення компонента, який призводить до корозії газопроводів та обладнання;
- для попередження виникнення відкладань в газопровідних комунікаціях і регулюючих пристроях коксових батарей;
- для нормальної експлуатації бензольно-скрубєрних відділень і цехів сіркоочистки;
- аміак з ціаністим воднем, що знаходиться в газі, різко посилює корозію устаткування, утворюючи добре розчинне комплексне з'єднання — гексацианферрат — $(\text{NH}_4)_4[\text{FeCN}_6]$;
- аміак, що залишається в газі, при спалюванні перетворюється переважно на токсичні і корозійно-небезпечні оксиди азоту;
- аміак стабілізує емульсії води і олії при уловлюванні бензольних вуглеводнів. У результаті уловлювання аміаку сульфатною кислотою утворюється амоній сульфат.

Амоній сульфат виробляється на коксохімічних заводах у великих кількостях. На 1 т сухої шихти виробництво амоній сульфату (сухого) складає 11,0—11,5 кг.

Склад очищеного від сірководню і аміаку коксового газу наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Склад коксового газу, % об'ємн.

Компоненти	Вміст, % об'ємн.
Водень (H ₂)	60
Метан (CH ₄)	26,0
Ненасичені вуглеводні	2,2
Вуглець оксид (CO)	6,0
Азот (N ₂)	2,7
Вуглець діоксид (CO ₂)	2,6
Ненасичені вуглеводні	2,2
Кисень (O ₂)	0,5

В процесі коксування вугілля відбуваються реакції розкладання, синтезу, окислення, які приводять до утворення речовин, вміст яких у коксовому газі наступний: 6—13 г/м³ аміаку, 30—42 г/м³ бензольних вуглеводнів, 130 г/м³ смоли, 0,4 — 0,6 г/м³ легких піридинових основ, фенолів та інших компонентів.

Сульфатна кислота, що застосовується у виробництві амоній сульфату відповідає наступним вимогам (табл. 6.2).

Таблиця 6.2. Показники якості сульфатної кислоти

Показники	Значення
Масова частка моногідрату H ₂ SO ₄ , %, не менше	92,5
Масова частка феруму, %, не більше	0,02
Масова частка залишку після прожарювання, %, не більше	0,05

Але на практиці ще застосовують регеновану сульфатну кислоту з цеху ректифікації сирого бензолу, яка відповідно до ТУ У 24.1-05393079-004-2003 має концентрацію H₂SO₄ не менше 45 % з вмістом органічних домішок в перерахунку на карбон не більше 10 %, не містить сульфоокислот, полімерів. Ці домішки негативно впливають на хід сатураторного процесу поглинання аміаку і знижують якість готового продукту. Однак застосування такої кислоти може бути виправдано тому, що вона дешева.

Якість амоній сульфату регламентується ГОСТ 9097-82, витяг з якого наведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3. Показники якості гранульованого амоній сульфату

Показники	Вищий сорт	1 сорт	2 сорт
Вміст азоту в перерахунку на суху речовину, %, не менше	21,0	20,0	20,5
Вміст вологи, %, не більше	0,2	0,3	0,3
Вміст вільної H ₂ SO ₄ , %	0,03	0,05	0,05
Вміст фракції >0,5 мм, %, не менше	80	70	—

Важливим показником якості амоній сульфату є розмір кристалів. Дрібнокристалічна структура солі має розвинену поверхню і містить багато вологи і сульфатної кислоти. Це призводить до злежуванню і зрощенню її в агломерати.

6.2. Фізико-хімічні основи процесу виробництва амоній сульфату з коксового газу

Коксовий газ після первинного охолодження до температури 35—40 °С містить в своєму складі 40—50 г/м³ вологи, парів смоли до 40 мг/м³, 5—7 г/дм³ аміаку у вигляді летючих карбонатів, сульфідів, ціанідів, основ, які легко виділяють аміак при їх нагріванні.

Нейтралізація 78 %-вої сульфатної кислоти газоподібним аміаком супроводжується виділенням теплоти 274 кДж/моль. Ця теплота і теплота, що подається ззовні, витрачається на випарювання із системи значної кількості води, і продукт кристалізується з пересиченого розчину.

З аміаку коксового газу амоній сульфат одержують в сатураторах, у яких газ барботує через шар сульфатної кислоти. При надлишку кислоти утворюється кисла сіль — амоній бісульфат:



В міру насичення розчину аміаком кисла сіль переходить у середню — амоній сульфат:



Таким чином, у сатураторі одночасно присутні амоній сульфат і амоній бісульфат (маточний розчин). Співвідношення між кислою і нейтральною солями залежить від кислотності: якщо вона складає 1—2 %, то в результаті реакції утворюються переважно кристали амоній сульфату. Але при цьому випадання кристалів відбувається так інтенсивно, що виникає небезпека забивання сатуратора. Крім того, при занадто низькій кислотності погіршується поглинання з газу аміаку, що приводить до втрат аміаку. При підвищенні кислотності вміст кислої солі збільшується, а при кислотності 12—14 % у розчині знаходиться головним чином амоній бісульфат.

Амоній бісульфат краще розчинний у воді й у слабкому розчині сульфатної кислоти, ніж сульфат, і тому при досягненні меж розчинності з розчину в першу чергу випадають кристали амоній сульфату.

У процесі нейтралізації реакційна маса має температуру до 60 °С, але при наступному відділенні кристалів вона охолоджується, і це необхідно враховувати при виборі складу реакційного розчину. Практично кислотність розчину підтримують на рівні 4—12 % вільної H_2SO_4 , розподіляючи сульфатну кислоту в значній кількості циркулюючого реакційного розчину.

Важливо забезпечити кристалізацію з гарячого реакційного розчину середньої солі, не допускаючи виділення кислих солей. Домішки, що знаходяться в сульфатній кислоті, особливо ферум й алюміній сульфати, ускладнюють кристалізацію амоній сульфату. При нейтралізації кислоти осаджуються колоїдні ферум й алюміній гідроксиди:



обволікають кристали амоній сульфату і гальмують їхній ріст. Щоб уникнути цього, кислоту нейтралізують не цілком — у безперервно діючих реакторах підтримують кислу реакцію середовища.

Для підтримки постійної кислотності розчину кислоту в варто вводити рівномірно. Щоб запобігти забиванню сатуратора кристалами сульфату, періодично збільшують кислотність розчину до повного розчинення кристалів.

Після центрифугування амоній сульфат містить близько 2 % вологи. При збереженні такий продукт злежується, сліпаючи в грудки і брили. Чим менше вміст вологи, тим слабкіше виявляється процес злежування. Щоб уникнути злежування, доцільно після центрифугування підсушувати амоній сульфат до змісту вологи не більш 0,5 %.

6.3. Технологічна схема одержання амоній сульфату з коксового газу

Існують три методи переробки косоного газу: непрямий, прямий і напівпрямий.

Найбільш економічний і широко розповсюджений напівпрямий спосіб. Сутність його полягає у видаленні смоли з коксового газу шляхом його охолодження. З надсмольної води, що утвориться при охолодженні газу, аміак відганяють у дистиляційній колоні і пропускають через сульфатну кислоту разом з очищеним від смоли підігрітим коксовим газом, що містить амоніак.

Схема одержання амоній сульфату напівпрямим способом показана на рис. 6.2.

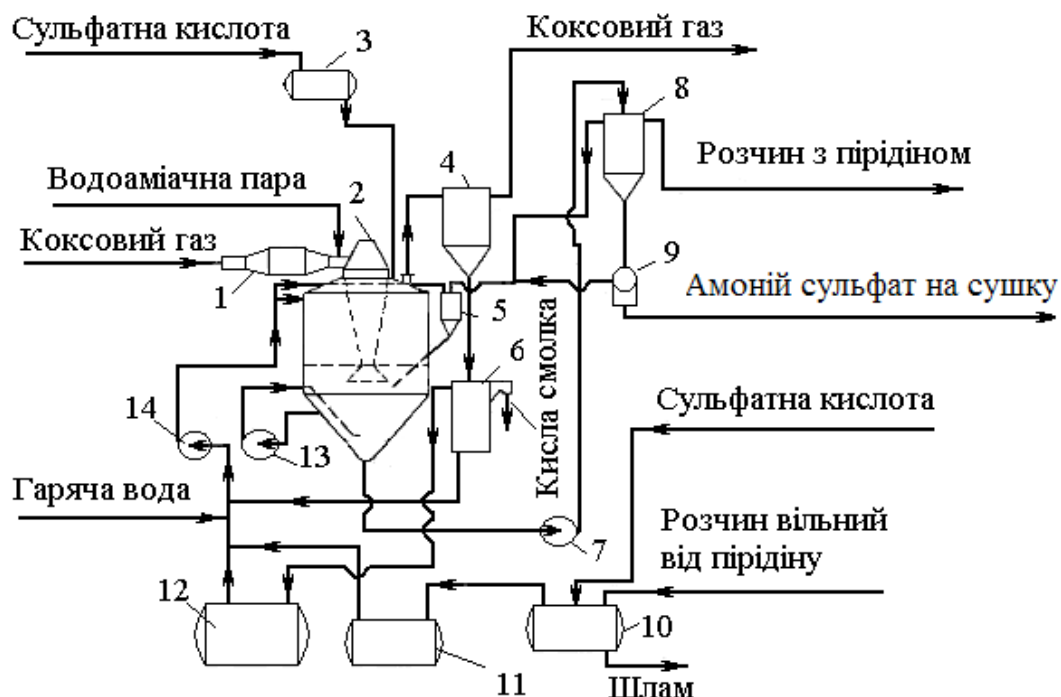


Рис. 6.2. Технологічна схема одержання амоній сульфату з коксового газу: 1 — підігрівник коксового газу; 2 — сатуратор; 3 — напірний бак; 4 — кислотний вловлювальник; 5 — каструля зворотних потоків; 6 — циркуляційна каструля; 7, 13, 14 — насоси; 8 — приймальник кристалів; 9 — центрифуга; 10, 11, 12 — збірники

Охолоджений до 25—30 °С й очищений від туманоподібної смоли в електрофільтрах коксовий газ надходить у підігрівник 1 (решофер), де нагрівається глухою парою до 50—60 °С.

У підігрівник надходить коксовий газ з електрофільтру у кількості (табл. 6.4).

Таблиця 6.4. Склад коксового газу, що надходить з електрофільтру в підігрівник

Компоненти	Кількість, кг/год	Об'єм, м ³ /год
Сухий коксовий газ	32 926	72 460
Водяна пара	2 680	3 330
Бензолні вуглеводні	2 200	595
Сірководень	1 037	680
Аміак	448	590
Всього	39291	77655

Далі підігрітий газ змішується з аміаком, отриманим при переробці надсмольної води, і надходить у 2 по центральній газовій трубі, яка закінчується газорозподільним зонтом, що занурений в маточний розчин на глибину 250 мм. Тут газ барботує через розчин сульфатної кислоти, при цьому аміак, що міститься в газі, зв'язується в амоній сульфат за реакцією (2.1). Одночасно з газу витягаються піридинові основи. Маточний розчин, звільнений від піридинових основ, надходить у реактор-підкислювальник 4, де підкисляється сульфатною кислотою до концентрації 10—12 %, і потім у збірник або в циркуляційну каструлю 6, звідки насосом 14 подається в сатуратор. В процесі роботи в сатураторі необхідно підтримувати постійну та достатньо високу температуру для того, щоб вся волога у вигляді водяної пари уносилася разом з коксовим газом, що виходить з сатуратора. Ця волога надходить в разі з газом, пароаміачною сумішшю та сульфатною кислотою з центрифуги при промивці амоній сульфату та з лопушки сатуратора. Необхідно випарувати надлишкову вологу також для того, щоб у сатураторі утворилися крупні кристали амоній сульфату. Температура в сатураторі підтримується підігрівом коксового газу в підігрівнику 1.

Вихідний із сатуратора газ звільняється від бризів кислоти, що захоплюються їм, у кислотному вловлювальнику 4, охолоджується далі в холодильниках і направляється в подальше використання.

При зниженні кислотності розчину в сатураторі до 6—8 % починають виділятися кристали амоній сульфату, що осідають на конічне дно сатуратора. За допомогою відцентрового насоса пульпа (суміш кристалів і маткового розчину) перекачується в кристалоприймач 8. Маточний розчин, що збирається у верхній частині кристалоприймача, через бічний штуцер переливається в циркуляційну каструлю 6 і повертається в сатуратор. Кристали амоній сульфату безупинно надходять із приймача 8 у центрифугу 9, де віджимаються від маткового розчину і про-

миваються гарячою водою при температурі 80 °С. Відфугований амоній сульфат з центрифуги подається у сушарку чи безпосередньо на склад. Фугат з центрифуги 9 безперервної дії надходить в каструлю зворотних потоків 5 і далі потрапляє в сатуратор.

Частина розчину із сатуратора по спеціальному рівчаку надходить у циркуляційну каструлю 8, відкіля безупинно перекачується назад у насосом 14. При безупинному перекачуванні пульпи із сатуратора в кристалоприймач з поверненням маткового розчину в і при циркуляції частини розчину через циркуляційну каструлю 8 у сатураторі підтримується постійний рівень рідини і досягається її гарне перемішування, завдяки чому кристали солі постійно знаходяться в зваженому стані. Це сприяє рівномірному утворенню кристалізаційних центрів у всій масі розчину і росту кристалів амоній сульфату.

Рівень маткового розчину в сатураторі підтримується постійним за допомогою спеціального бічного штуцера, через який надлишок маткового розчину відводиться в циркуляційну каструлю 6, яка являється одночасно гідравлічним затвором, що робить неможливим вихід газу з сатуратора разом з розчином.

При виникненні в ванні сатуратора надлишку маткового розчину останній з циркуляційної каstrулі самотіком перетікає в збірник 12, звідки по потребі насосом 14 повертається в сатуратор.

Амоній сульфат, який надходить на склад транспортером із сушильного відділення, розподіляється по складу за допомогою грейферного крана у вигляді куп висотою 5—7 м.

У вагони амоній сульфат звичайно вантажать навалом. Іноді його транспортують у паперових мішках.

Показники технологічного режиму роботи установки одержання амоній сульфату напівпрямим сатураторним способом характеризуються наступними даними, що наведені в табл. 6.5.

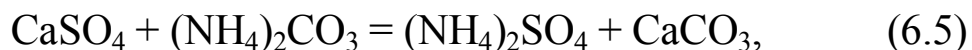
Таблиця 6.5. Технологічний режим установки одержання амоній сульфату напівпрямим сатураторним способом

Показники	Значення
Температура газу, °С: перед газовим підігрівачем	35—40
після газового підігрівача	53—60
після сатуратора	55—65
Температура маткового розчину	53—56
Опір сатуратора, кПа	5—6
Кислотність маткового розчину, %	4—5
Циркуляція маткового розчину	безперервна
Промивання сатуратора	щодоби

При одержанні амоній сульфату сухим способом на 1 т продукту, що містить 21 % азоту (у перерахунку на суху речовину), витрачають 0,25—0,26 т аміаку (100%), 0,75 т сульфатної кислоти (100 %), 1 м³ води й 18 кВт·год електроенергії.

6.4. Одержання амоній сульфату з гіпсу

В основу цього способу покладено реакцію:



тобто, амоній сульфат може бути отриманий без застосування сульфатної кислоти. Як вихідна сировина використовують природний гіпс; може бути використаний і фосфогіпс — відхід виробництва фосфатної кислоти сульфатнокислотою екстракцією. Цей спосіб широко застосовується для промислового виробництва амоній сульфату в Індії й деяких інших країнах. Якість гіпсу дуже впливає на технологічний процес і на якість готового продукту. Присутність глинистих речовин, сполук феруму, алюмінію й інших домішок ускладнює фільтрацію й промивання шламу (CaCO₃). Гіпс, що використовується для виробництва амоній сульфату, повинен містити не менше 97—97,5 % CaSO₄ (розраховуючи на безводну речовину).

З гіпсу амоній сульфат може вироблятися двома методами: рідинним і газовим. При рідинному методі пульпу тонко подрібненому гіпсу у воді обробляють 25—33 % розчином амоній карбонату. При газовому методі обробку пульпи гіпсу роблять газоподібним аміаком і діоксидом вуглецю.

Газовий метод простіше рідинного (не потрібне попереднє готування амоній карбонату), але має недоліки, які змусили відмовитися від нього й перейти на рідинний метод. Недоліками газового методу є: періодичність процесу, велика витрата вуглецю діоксиду. При газовому методі утворюються дрібні голчасті кристали CaCO_3 , які значно гірше фільтруються й промиваються, ніж великі пластинчасті, що виникають при рідинному методі. Час, необхідний для проведення реакції при газовому методі, значно більший, ніж при рідинному. Істотним недоліком газового методу є також те, що для відводу реакційного тепла необхідно встановлювати холодильники для охолодження пульпи в реакторах і необхідне сульфатнокислотне промивання газів, що відходять з реакторів. При рідинному методі відвід реакційного тепла здійснюють циркуляцією через холодильники чистого розчину амоній карбонату, і необхідності в сульфатнокислотному промиванню газів немає.

На рис. 6.3 показана схема виробництва амоній сульфату з гіпсу рідинним методом.

Подрібнений гіпс (30 % залишку на ситі 10 000 отв/см²) пневмотранспортом подають у мішалку 2, де він змішується з 25—33 % розчином амоній карбонату, попередньо нагрітого у підігрівнику 1 до 50—55°C. Спочатку з розчином змішують біля половини необхідної кількості гіпсу й суміш направляють у перший реактор 4. З реактора пульпу через напірний бак 5 повертають у мішалку 2, куди вводять останню кількість гіпсу й суміш перекачують у другий реактор 7. При такому способі введення гіпсового борошна в розчин утворюються великі кристали, що промиваються CaCO_3 .

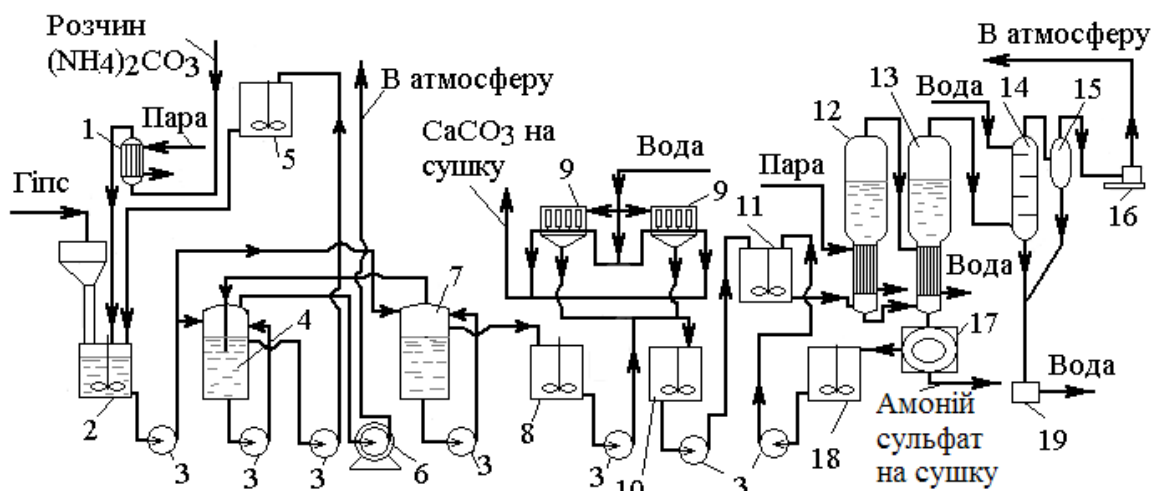


Рис. 6.3. Технологічна схема одержання амоній сульфату з гіпсу: 1 — паровий підігрівач розчину амоній карбонату; 2 — мішалка; 3 — відцентровий насос; 4 — перший реактор; 5 — напірний бак; 6 — вентилятор; 7 — другий реактор; 7 — проміжний бак; 9 — фільтр-прес; 10 — збірник освітленого розчину; 11 — напірний бак освітленого розчину; 12 — перший випарний апарат; 13 — другий випарний апарат; 14 — барометричний конденсатор; 15 — краплевідбійник; 16 — вакуумний насос; 17 — центрифуга; 18 — збірник маткового розчину; 19 — барометричний колодязь

Час, необхідний для повної взаємодії CaSO_4 і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, становить 6—8 год. Температура в реакторі 50—60 °С. Пульпу з реактора, що складається з розчину амоній сульфату й осаду CaCO_3 , насосом перекачують на фільтр-прес 9.

Розчин амоній сульфату (після відділення від нього карбонатного шламу), що містить 40—42 % і близько 1,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, направляється на випарювання. Випарку проводять в 2-корпусному випарному апараті 12 і 13 із сталі марки Х18Н12М2Т. Перший корпус (обігрівается парою 0,2—0,3 МПа) працює під тиском 0,12 МПа; температура розчину 105—110 °С; концентрація вихідного розчину 48—50 %. У другому корпусі випарка здійснюється під вакуумом 600—700 мм рт. ст. Випарку ведуть до одержання пульпи, що містить 55—60 % кристалів і 40—45 % насиченого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Кристалізацію амоній сульфату з розчинів здійснюють також в 6—10-східчастих вакуум-кристалізаторах при 40—45° і вакуумі 700—720 мм рт. ст.

З випарного апарата пульпу по жолобі 16 направляють у центрифугу 17. Застосовуються центрифуги безперервної або напівбезперервної дії, у яких всі частини, що стикаються із сульфатом амонію, виконуються з нержавіючої сталі. Маточний розчин повертають у цикл, а кристали направляють на сушіння. Сушіння роблять підігрітим до 110—130 °С повітрям або димовими газами з температурою близько 200 °С в барабанній сушарці. Висушують амоній сульфат від початкової вологості 2—2,5 % до 0,1—0,3 %.

Для одержання 1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, що містить 20,5 % азоту (у перерахуванні на суху речовину), витрачають: 1,13 т гіпсу (100 % CaSO_4), 0,74 т амоній карбонату (100 %), 1,4 т пари, 25 м³ води, 65 кВтгод електроенергії й 71,5 кг умовного палива. Як побічний продукт на 1 т амоній сульфату виходить 760 кг CaCO_3 (у перерахуванні на суху речовину) у вигляді тонкого порошку, що може бути використаний для готування вапняно-амонійної селітри або преципітату, для вапнування ґрунту або виробництва різних будівельних матеріалів.

6.5. Основне обладнання у виробництві амоній сульфату

Сатуратор. Основним апаратом виробництва амоній сульфату напівпрямим способом є сатуратор, який показано на рис. 6.4. Він являє собою сталевий апарат з вертикальним корпусом 1 діаметром 5,5—6 м з конічним днищем 10, футерований зсередини кислототривкими плитками і сферичної кришки 3. Днище й кришка з'єднані з корпусом фланцями.

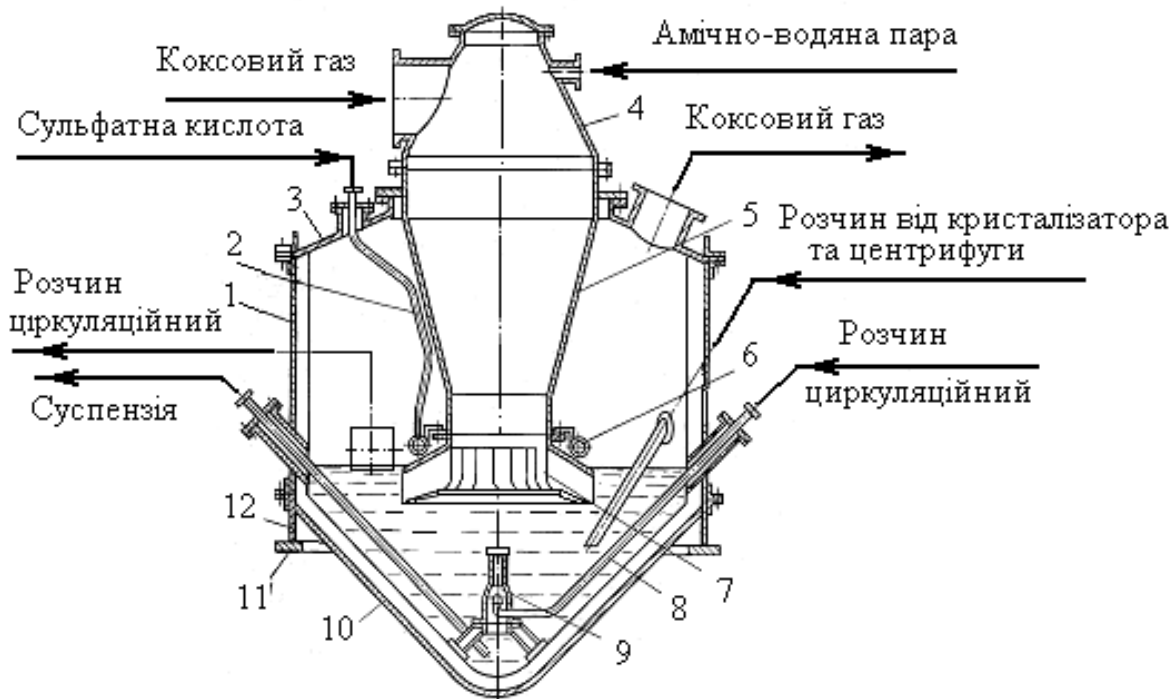


Рис. 6.4. з центральним барботажем зонтом та з виносним вловлювачем і перемішуванням за допомогою насосу: 1 — вертикальний корпус; 2 — трубка для підводу сульфатної кислоти; 3 — сферична кришка сатуратора; 4 — конічний шлем; 5 — центральна конічна труба; 6 — кільцевий розподільник сульфатної кислоти; 7 — барботажний зонтик; 8 — труба для підводу циркуляційного розчину; 9 — мішалка (ажитатор); 10 — конічне днище сатуратора; 11 — опорне кільце; 12 — циліндрична обичайка

До днища приварюється коротка циліндрична обичайка 12 з опорним кільцем 11. До кришки кріпиться центральна труба 5 конічної форми. До труби кріпиться барботажний парасоль 7, призначений для збільшення поверхні контакту коксового газу й розчину сульфатної кислоти.

Барботажний парасоль діаметром 3 м складається з конічного ковпака, до якого кріпляться 50 лопаток, повернених стосовно меридіональної площини ковпака. Газ, проходячи через парасоль, розділяється на ряд струменів, що мають тангенціальний напрямок стосовно внутрішньої окружності парасолю. Завдяки цьому розчин, у який занурений парасоль, при проході через нього газу

одержує обертальний рух, що сприяє рівномірному розподілу в розчині кислоти, що надходить у сатуратора.

У нижній частині центральної труби, по якій газ входить у сатуратор, мається мішалка 9 у вигляді розподільного парасолу.

Гідравлічний опір, який створюється у сатураторі, залежить від його конструкції і кількості газу, що пропускається. Звичайно він не повинен перевищувати 5 Па. Завдяки циркуляції розчину, подаване насосом, вміст ванни сатуратора перемішується, що сприяє утворенню великих кристалів амоній сульфату.

призначений для вловлювання аміаку з коксового газу 5—6%-вим розчином сульфатної кислоти. При цьому в сатураторі утворюється амоній сульфат.

Зверху труба 5 закривається конічним шоломом 4, у який уведено штучера для підведення коксового газу й аміачно-водяних пар з аміачної колони. На кришці сатуратора розташований штучер для відводу коксового газу, штучер для приєднання трубки 2, по якій підводиться сульфатна кислота, і люк для ремонту й монтажу. Такий же люк є в нижній частині циліндричного корпусу. Кислота підводиться до кільцевого розподільника 6, що виготовлений із труби із просвердленими отворами.

Для підвищення продуктивності сатуратора й збільшення розмірів кристалів амоній сульфату необхідно, щоб поверхня кристалів, що зароджуються, безупинно обмивалася свіжим розчином. На практиці це досягається перемішуванням розчину, що перебуває в сатураторі, насосом, стисненим газом або мішалкою. У розглянутій конструкції сатуратора перемішування здійснюється насосом. Для цього розчин через штучер Б зливається в циркуляційну ємність і звідти насосом вертається в нижню частину сатуратора через штучер 3 і трубу 8, що з'єднується з мішалкою (ажитатором) 9. Струмінь рідини, що виходить із ажитатора, має більшу швидкість (кінетичну енергію) і передає частина енергії рідини, що перебуває в нижній частині

сатуратора. При цьому утворюються висхідні потоки, що забезпечують інтенсивне перемішування розчину.

Розчин із кристалами амоній сульфату виводиться із сатуратора в кристалоприймач через штуцер. Штуцер призначений для прийому розчину після кристалоприймача й центрифуги. При перемішуванні насосом частина кристалів, що утворилися, руйнується при взаємодії з робочим колесом насосу. Перемішування розчину в сатураторі стисненим газом дозволяє збільшити крупність кристалів амоній сульфату.

Розчин сульфатної кислоти в сатураторі викликає інтенсивну корозію вуглецевих і низьколегованих сталей, тому повинні бути вжиті заходи для захисту вузлів і деталей сатуратора від корозії. Корпус сатуратора виготовляється зі сталі 03.

Внутрішня поверхня корпусу футерується кислотостійкими матеріалами.

Кришку, центральну трубу й парасоль виготовляють із кислотостійких сталей або покривають свинцем гомогенним способом (наплавленням). Труби, кріпильні деталі, що стикаються з розчином, виготовляють із кислотостійких сталей.

Технічна характеристика барботажного сатуратора наведена в табл. 6.6.

Таблиця 6.6. Технічна характеристика барботажного сатуратора

Діаметр, мм	6250
Загальна висота, мм	9473
Діаметр барботажного зонта, мм	3000
Глибина занурення барботажного зонта, мм	220
Периметр барботажу, мм	9420
Продуктивність по газу, тис. м ³ /год	40—50

Газовий підігрівач. Цей апарат являє собою горизонтальну або вертикальну трубчатку, у якій газ підігрівається водяною парою. Газ проходить по трубах, а пара надходить у міжтрубний простір.

Для підігріву газу звичайно застосовується пара низького тиску 0,98—1,96 кПа й м'ята пара, тобто відпрацьована після парових турбін газодувок. Для усунення теплових втрат зовнішню поверхню підігрівника покривають тепловою ізоляцією.

В сульфатних відділеннях застосовують автоматичні безперервної дії центрифуги типу НГП-800 й НГП-2К-800К продуктивністю 2,5—3,0 т/год, якщо сіль дрібнокристалічна. А у випадку крупної солі продуктивність сягає 4—6 т/год. Всі деталі центрифуг, які стикаються з робочим розчином, виготовлені з сталі марки Х17Н13М3Т.

Сушарка. Амоній сульфат, що виходить з центрифуг, містить ще значну кількість вологи — більш 2 %. При такому вмісті вологи сіль має схильність до злежування, що ускладнює розфасовку, транспортування і внесення в ґрунт. Для зниження вмісту вологи в сульфаті амонію здійснюється його сушіння.

При вмісті вологи в амоній сульфаті менше 0,2 % явище злежування звичайно не спостерігається. Однак якщо амоній сульфат після сушіння не охолоджується і надходить на розфасовку в гарячому стані, то може з'явитися злежуваність навіть при вмісті вологи менше 0,2 %. Тому амоній сульфат після сушіння необхідно охолоджувати. У коксохімічній промисловості для сушіння амоній сульфату найбільше поширення одержали два типи сушильних пристроїв: вібраційний сушильний транспортер і сушильні апарати з киплячим шаром.

Вібраційний сушильний транспортер являє собою довгий і вузький жолоб, верхня площина якого встановлена на рамі на гнучких опорах і робить коливальні рухи, подібні тим, що роблять хитні грохота. Зворотно-поступальний рух повідомляється жолобу ексцентриковим механізмом, що приводиться в рух електродвигуном. Амоній сульфат безупинно надходить у жолоб і завдяки вібрації переміщається по верхній хитній площині.

Під верхню площину транспортера за допомогою спеціального вентилятора подається підігріте у калорифері гаряче

повітря, що, пройшовши через зазори між пластинками, омиває кристали амоній сульфату і висушує їх. Вологе повітря виходить через люки, рівномірно розташовані по всій довжині сушарки і відсмоктується вентилятором.

Технічна характеристика вібраційного транспортера наведена в табл. 6.7.

Таблиця 6.7. Технічна характеристика вібраційного транспортера

Показники	Значення
Продуктивність, т/год	3—5
Довжина жолоба, мм	9000
Ширина жолоба, мм	700—1000
Число хитань у хвилину	340
Потужність електродвигуна, кВт	7
Швидкість руху електродвигуна, об/хв.	970

Втратні коефіцієнти на 1 т амоній сульфату, який містить 20,5 % азоту наступні (табл. 6.8).

Таблиця 6.8. Втратні коефіцієнти на 1 т амоній сульфату

Сульфатна кислота 100 %-ва, т	0,75—0,76
Аміак, т	0,26—0,27
Пара, т	2,7—6,0
Вода, м ³	8
Електроенергія, кВт·год	25—30

На деяких коксохімічних заводах для сушіння амоній сульфату застосовують барабанні сушарки.

Схема промислової установки дана на рис. 6.5 Вологий амоній сульфат з центрифуги передається на конвеєр 1, з якого скидається в завантажувальний бункер 2 сушильні камери 5.

В якості теплоносія можуть бути використані продукти згоряння коксового газу, а також повітря, що нагрівається паром у калорифері. В описуваній установці використовуються продукти згоряння коксового газу.

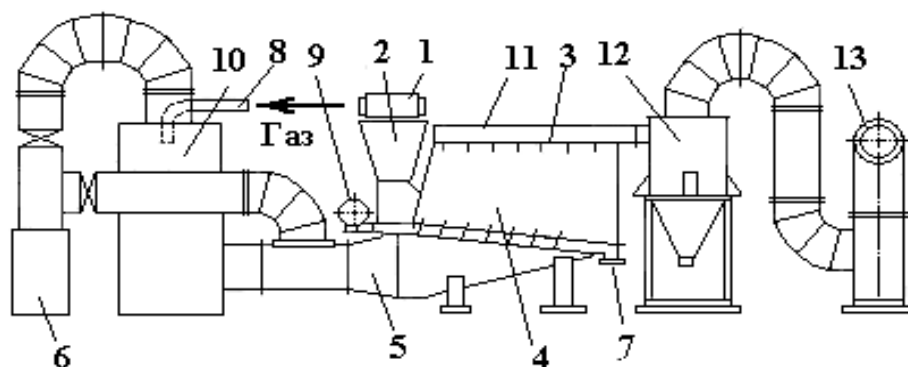


Рис. 6.5. Схема сушильної установки для сушіння амоній сульфату: 1 — конвеєр; 2 — завантажувальний бункер; 3 — сушильна камера; 4 — ґрати; 5 — газорозподільна коробка; 6 — вентилятор; 7 — розвантажувальний отвір; 8 — газопровід; 9 — вібратор; 10 — топка; 11 — труби, що відводять газ; 12 — циклон; 13 — відсмоктувальний вентилятор

Коксовий газ по трубопроводу 8 подається в топку 10, куди вентилятором 6 нагнітається повітря, необхідний для горіння. Частина повітря тим же вентилятором подається в трубопровід після топки для розведення продуктів згоряння.

Теплоносій з температурою 130—150 °С через газорозподільну коробку 5 подається під ґрати 4 зі швидкістю, що забезпечує створення стійкого киплячого шару солі.

Захоплені потоком теплоносія дрібні частки солі осаджуються в циклоні 12 і періодично передаються в яму складу. Для уловлювання часток солі, не затримуваних циклоном, може бути встановлений резервуар з водою, об поверхню якої вдаряється потік газу. При цьому частки амоній сульфату розчиняються у воді, а очищений теплоносій викидається в атмосферу.

Висушений амоній сульфат через розвантажувальний отвір 7 видається в склад. Для охолодження висушеної солі амоній сульфату частина газорозподільної коробки в завантажувального кінця відокремлюється глухою перегородкою. Під ґрати цієї частини коробки подається холодне повітря від вентилятора.

У камері над шаром солі підтримується невелике розрідження порядку 0,5—1,5 мм рт. ст. для того, щоб через завантажувальне і розвантажувальне отвори в приміщення не попадали дрібні частки амоній сульфату і теплоносія. Виходячи з цього в технологічній схемі передбачається установка двох вентиляторів.

Технічні показники установки наведено в табл. 6.9.

Таблиця 6.9. Технічні показники сушильної установки

Продуктивність, т/год	2,5—3,5
Температура теплоносія під ґратами, °С	30—170
Віднесення дрібних часток у циклон, % від завантаження	0,2—0,5
Тиск під ґратами, кПа	6—10
Вологість висушеної солі, %	0,1

6.6. Технологія безсатураторного одержання амоній сульфату з коксового газу

Безсатураторний процес одержання амоній сульфату може здійснюватися по двох принципово різних схемах: уловлювання аміаку пересиченим розчином, що містить кристали амоній сульфату, і ненасиченим розчином з наступним одержанням в окремому апараті кристалів солі амоній сульфату шляхом упарювання частини розчину. На вітчизняних коксохімічних заводах частіше застосовується друга схема процесу, представлена на рис. 6.6.

Прямий коксовий газ надходить у нижню частину першої секції абсорбера 1, потім через внутрішній уловлювач — у другу секцію. Після абсорбера коксовий газ проходить кислотний уловлювач 2 для вловлювання бризів маткового розчину. До форсунок нижньої секції циркуляційними насосами подається маточний розчин, що містить 1,0—1,5 % вільної сульфатної

кислоти, а до форсунок верхньої секції — маточний розчин зі вмістом до 12 % вільної сульфатної кислоти. На кожний щабель абсорбера передбачаються два циркуляційні насоси. Циркулююча рідина кожної секції абсорбера надходить у свій збірник (з нижньої секції в збірник слабкої розчину 4, з верхньої — в збірник міцного розчину 5), звідки насосами знову подається на зрошення.

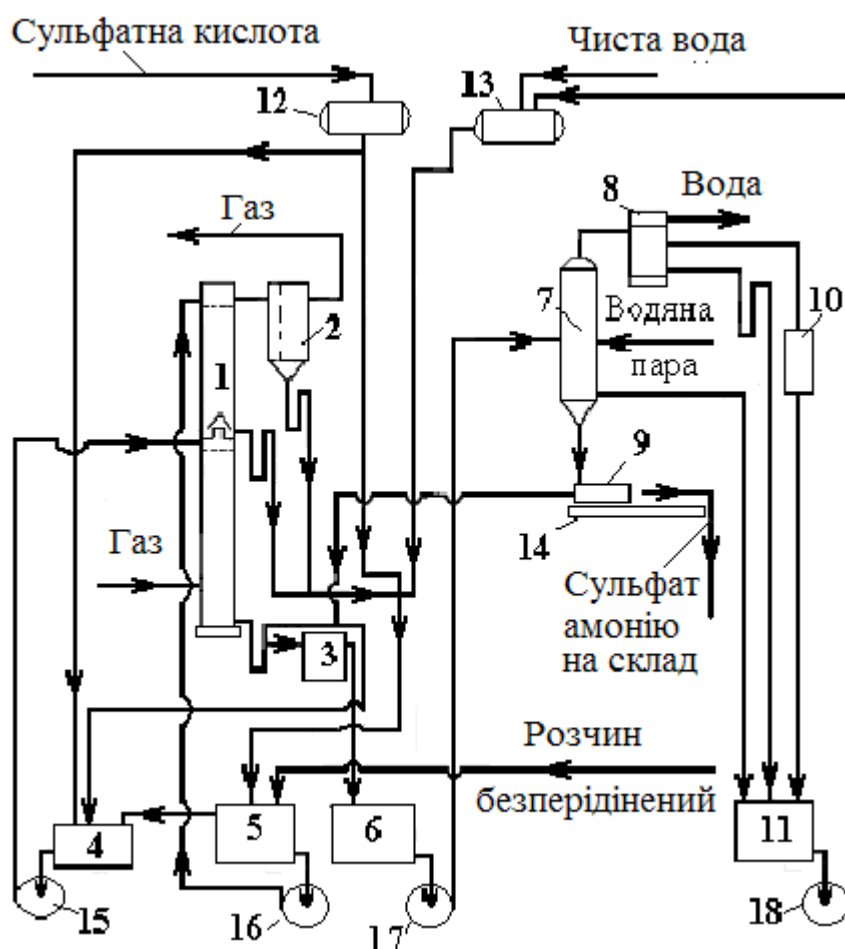


Рис. 6.6. Технологічна схема одержання амоній сульфату з коксового газу безсатураторним способом: 1 — абсорбер; 2 — уловлювач; 3 — відокремлювач смоли; 4 — збірник слабкого розчину; 5 — збірник міцного розчину; 6 — збірник; 7 — трубчастий евапоратор; 8 — конденсатор-холодильник; 9 — центрифуга; 10 — ежектор; 11 — проміжний збірник; 12 — циркуляційний збірник; 13 — напірний збірник гарячої води; 14 — транспортер

В перші щаблі циркулює ненасичений розчин, у ньому підтримується концентрація амоній сульфату близько 40 % і є присутньою 1,0—1,5 % вільна сульфатна кислота. В другі щаблі підтримується більше висока концентрація сульфатної кислоти, що забезпечує поглинання аміаку, що залишився, і створення високої концентрації піридину в розчині, виведеному в піридинову установку. Сульфатна кислота й вода на поповнення циркулюючої рідини подаються в циркуляційні збірники 12 і 13. Безсатураторна установка потребує більше електроенергії, але якість амоній сульфату спостерігається більш висока.

Основні показники режиму роботи безсатураторної установки наступні (табл. 6.10).

Таблиця 6.10. Основні показники режиму роботи безсатураторної установки

Показники	Значення
Температура газу, °С:	
перед абсорбером	50
після нижньої секції абсорбера	58
після верхньої секції	52
пароаміачної суміші	95
міцного розчину циркуляції	58
слабкого розчину циркуляції	57
Перепад тиску в абсорбері разом з уловлювачем, Па	22,5

Основним апаратом безсатураторної установки одержання На один газовий потік передбачається безсатураторна установка із двома абсорберами, що складаються із двох щаблів. Кожний щабель має самостійну систему зрошення. Абсорбер (рис. 6.7) складається з циліндричного вертикального корпусу 6, в середньої частині якого встановлені відбійник 12 та радіально-щільовий розподільувач газу 14.

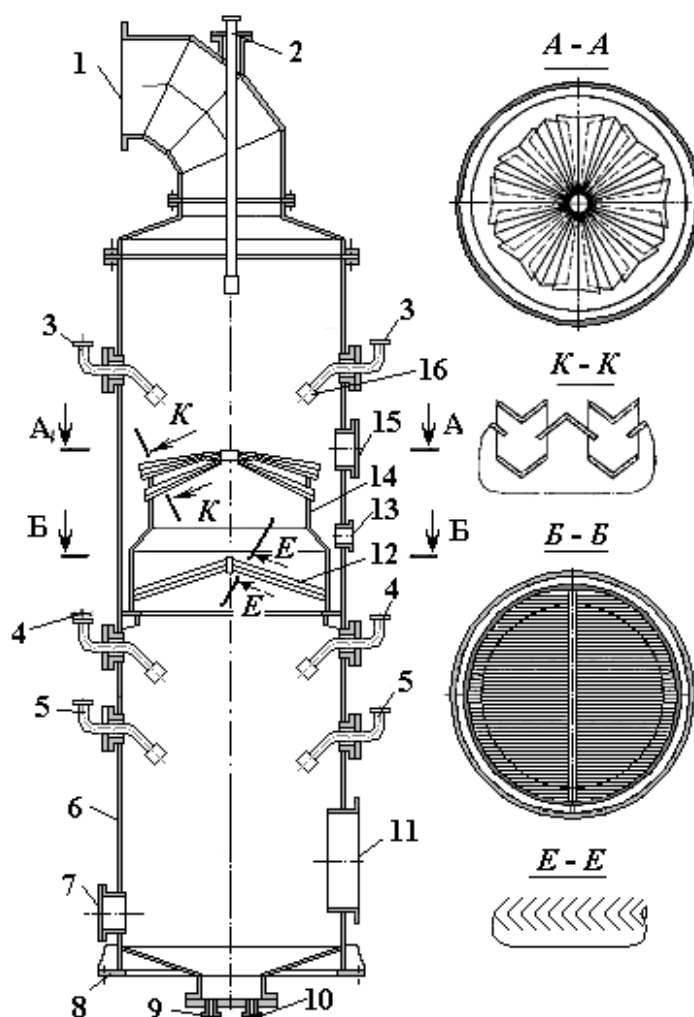


Рис. 6.7. Абсорбер для вловлювання аміаку з коксового газу: 1 — штуцер для виходу коксового газу; 2, 3, 4, 5 — штуцери для вводу розчину; 6 — циліндричний вертикальний корпус; 7, 15 — монтажні люка; 8 — кільцева опора абсорбера; 9, 10, 13 — штуцери для віддалення розчину; 11 — штуцер вводу коксового газу; 12 — відбійник газу; 13, 14 — радіально-щільові розподільвачі газу; 15 — монтажний люк; 16 — форсунка

Вони ділять газовий простір абсорбера на нижню і верхню секції. Велика поверхня контакту між коксовим газом і розчином сульфатної кислоти досягається за рахунок розпилу розчину через форсуни 16.

Коксовий газ потрапляє в абсорбер через штуцер 11, проходить знизу вгору і виходить через штуцер 1. Розчин до

форсунок 16 подається через штуцери 2, 3, 4, 5. Штуцери 9 і 10 призначені для видалення розчину з нижньої секції, а штуцер 13 — верхньої секції абсорбера. Корпус абсорбера виготовлений із сталі і має кислотостійку футеровку, на ньому є монтажні люки 7 і 15. Всі деталі всередині абсорбера виготовлені з кислотостійких сталей. Корпус абсорбера оснащений кільцевою опорою, що встановлена на залізобетонний фундамент.

Запитання для самоперевірки

1. Призначення амоній сульфату та вимоги до його якості.
2. Технологічні різновиди напівпрямого способу одержання амоній сульфату.
3. Для чого підігрівають коксовий газ перед сатуратором?
4. Які основні апарати застосовують у виробництві амоній сульфату?
5. Для чого перемішують маточний розчин в сатураторі?
6. Для чого сушать амоній сульфат?
7. Які існують схеми виробництва амоній сульфату?
8. Які вимоги до сировини та її характеристика?
9. Описати фізико-хімічні основи процесу виробництва амоній сульфату.
10. В чому заключається суть сатураторного методу виробництва амоній сульфату?
11. Що являє собою сатуратор?
12. Описати безсатураторний спосіб виробництва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

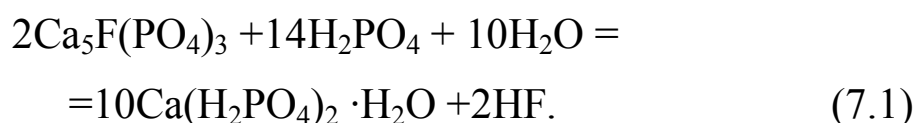
7. ФОСФАТНІ ДОБРИВА

7.1. Призначення та форми фосфатних добрив

Простий суперфосфат являє собою суміш водорозчинного однозаміщеного кальцій фосфату й нерозчинного у воді гіпсу, що часто залишається у складі добрива й займає 40 % від його загальної ваги. Фосфору в такому добриві мало, тому при виробництві намагаються використовувати концентрати апатитів і фосфоритів, визначаючи вихідну сировину з найбільшою концентрацією фосфору.

Ефективність фосфорного добрива прийнято вважати за наявність у його складі оксиду фосфору P_2O_5 , який у простому суперфосфаті знаходиться на рівні 14—20 %. У виробничій суміші простого суперфосфату фосфор залишається у формі монокальційфосфату $CaHPO_4$, близько 5 % по масі займає вільна фосфатна кислота H_3PO_4 , найменше припадає на дикальційфосфат, трикальційфосфат і алюміній та ферум фосфати. Якщо умовно позначити весь фосфор у суперфосфаті на корисний і марний для рослини, то корисного фосфору, який легко засвоюється рослинами, виявиться від 88 до 98 % від загального його вмісту. Недоліком простого суперфосфату є вміст гіпсу $CaSO_4$ до 40 % по масі, що служить лише транспортним баластом для аграріїв. У деяких випадках гіпс є корисним для підзолистих і супіщаних ґрунтів, збіднених сіркою, може бути корисним для рослин, що споживають багато сірки — бобових та хрестоцвітних. Простий суперфосфат являє собою гранули розміром від 1 до 4 мм. Він не злежується, зручний у використанні, його можна легко розсівати по фракціям. У процесі гранулювання вільна фосфатна кислота нейтралізується, а волога з неї випаровується. Іноді ортофосфорну кислоту нейтралізують аміаком, і на виході одержують вже нове добриво — амонізований суперфосфат, що містить до 3 % нітрогену.

Подвійний суперфосфат одержують впливом на вихідну фосфатну сировину сульфатною кислотою в надлишку, одержуючи фосфатну кислоту. Порцію вихідної фосфатної сировини обробляють отриманою фосфатною кислотою, одержуючи подвійний суперфосфат. Відмінність від простого суперфосфату лише в меншій концентрації гіпсу, а вміст фосфору, що засвоюється у формі $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у подвійному суперфосфаті, розраховуючи на P_2O_5 , становить 42—49 %. Подвійний суперфосфат містить 2,5—5,0 % фосфатної кислоти і не має у своєму складі гіпсу. Для одержання подвійного суперфосфату фосфорит обробляють сульфатною кислотою в більшій кількості, ніж при одержанні простого суперфосфату, а потім до фосфатної кислоти додають нову порцію фосфориту. При цьому протікає реакція, що призводить до утворення подвійного суперфосфату



Гранульований суперфосфат з апатитового концентрату містить P_2O_5 , що засвоюється не менше 20,5 % в першому сорті і 19,5 % у другому. Гранулометричний склад: кількість гранул розміром 4—10 мм не більше 5 %, 2—4 мм не менше 74 %, 1—2 мм не більше 20 %, менше 1 мм — не більше 1 %. Механічна міцність при стандартному випробуванні не менше 97 %. Загальний вигляд гранульованого суперфосфату надано на рис. 7.1.



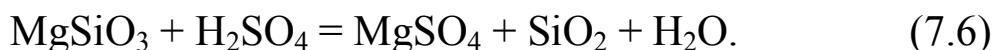
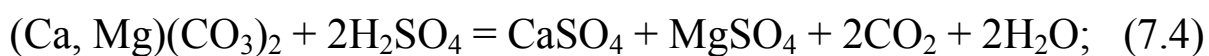
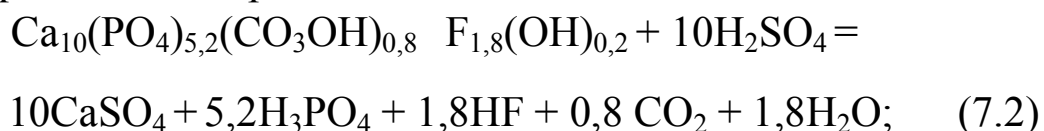
Рис. 7.1. Загальний вигляд гранульованого суперфосфату

Показники якості суперфосфату надано в табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Показники якості гранульованого суперфосфату

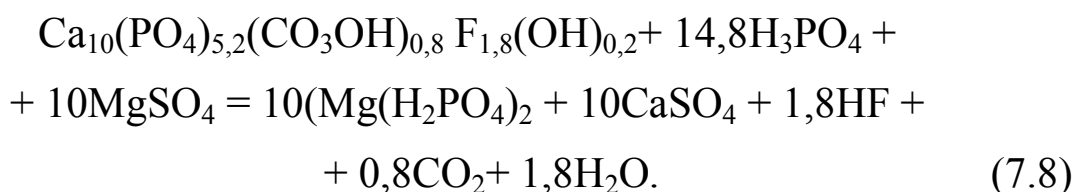
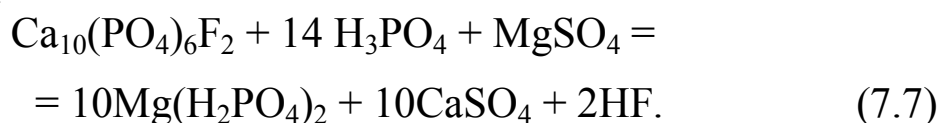
Показник	Норма				
	Збагачений			Марка А	
	Вищий гатунок	Сорт 1	Сорт 2	Гранул	Висуш.
Масова доля фосфатів (у перерахунку на P ₂ O ₅), %	26±1	23±1	18±1	15±1	15±1
Співвідношення масової долі фосфатів, розчинних в воді, до масової долі загальних фосфатів, не менше, %	50	50	50	50	50
Масова доля азоту, %	2,5±1,0	2,5±1,0	2,5±1,0	2,0±1,0	2,0±1,0
Масова доля вільної кислоти (в перерахунку на P ₂ O ₅), % не більше	—	0,3	0,5	0,5	0,5
Вміст води, % не більше	2,0	2,0	2,0	5,0	5,0
Гранулометричний склад, % мас:					
менше 1 мм, не більше	10	15	—	15	—
от 1 до 4 мм, не менше	80	70	—	70	—
більше 6 мм, не більше	1	1	—	1	—
Міцність гранул, МПа не менше	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5

При дії сульфатної кислоти на фосфорит відбуваються наступні реакції. На першій стадії:



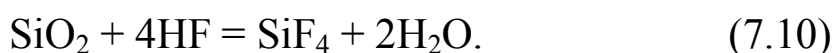
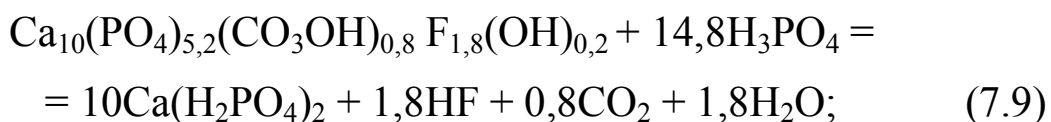
Як бачимо, в наслідок дії сульфатної кислоти утворюється фосфатна кислота та вода, що знаходиться в рідкій фазі, фосфогіпс CaSO_4 і магнію сульфат MgSO_4 , кремнію оксид SiO_2 , які переходять в тверду фазу, а в газоподібній фазі з'являються CO_2 та HF .

На другій стадії фосфатна кислота, що утворилась, вступає в реакцію з фосфатами



Результатом цієї реакції є утворення твердої фази з кальцій сульфату та солі магнію.

На третій стадії у суперфосфатній камері в процесі дозрівання продукту протікають наступні більш повільні реакції



Завдяки нестачі води в процесах розкладання фосфоритів утворюються саме безводні сполуки $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та CaSO_4 , а не відповідні кристалогідрати. Присутність сполук магнію у фосфатах ускладнює процес розкладання останніх і негативно впливає на фізичні властивості суперфосфату. Рекомендується при збагаченні фосфориту обмежувати у ньому вміст магнію до 6—8 % від загальної кількості P_2O_5 .

Вірогідність утворення різних форм сполук фосфору в суперфосфаті залежить від водневого показника середовища рН, як це представлено у табл. 7.2.

Таблиця 7.2. Області існування різних фосфатних форм в залежності від водневого показника середовища рН

Водневий показник рН	1	3	7	14
Фосфатна форма	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$	CaHPO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Видно, що дві розчинні форми фосфатів кальцію $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ (преципітат) та CaHPO_4 , які засвоюються рослинами, існують в кислому середовищі. Для нерозчинних форм потрібне лужне середовище.

Готовий суперфосфат може поглинати воду з повітря і за рахунок чого злежуватися.

7.2. Сировина для виробництва фосфатних добрив

У природі відомо понад 230 фосфатних мінералів. Практичне значення як сировина для переробки на фосфорні добрива має апатит і фосфорити.

В Україні відомі фосфоритові родовища: Ратненське, Осиківське, Жванське, Докучаєвське, Старобешевське, Стипське, Камиш-Бурунське, Ельтиген-Ортельське, Киз-Аульське та апатитові: Новополтавське, Стремигородське, Федорівське, Торчинське.

Апатит — $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}_3, \text{Cl}, \text{OH})_2$ — мінерал з домішками марганцю, стронцію, заліза, алюмінію, рідкісних земель та ін. У залежності від складу розрізняють: фторапатит, хлорапатит, гідроксилапатит, карбонатапатит і ін. Практичне значення мають фторапатит і фторкарбонатапатит. Вміст P_2O_5 в апатиті 36—39 %.

Фосфорити — осадові гірські породи хемогенно- і біогенно-осадового походження.

За хімічним складом фосфатні добрива підрозділяються на прості (містять тільки Р) і комплексні (містять Р, К, N). Прості одинарні добрива — фосфоритне борошно, преципітат, фосфат-

шлаки містять P_2O_5 у складі трикальційфосфату. Для виробництва фосфоритного борошна придатні тільки ті фосфати, що здатні розчинятися в кислих ґрунтових середовищах. Ними є первинні концентрати жовнових, черепашкових і зернистих фосфоритових руд. Преципітат — дигідрат гідрофосфату кальцію $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ містить близько 42 % P_2O_5 у формі, що засвоюється рослинами, має нейтральну реакцію і володіє високою агрохімічною ефективністю на більшості ґрунтів. Він не розчиняється у воді, тобто не виноситься з ґрунту дощовими і талими водами, але розчиняється в ґрунтових кислотах і добре засвоюється рослинами. Незважаючи на ці переваги, удобрювальний преципітат значно дорожчий за вартістю ніж подвійний суперфосфат, тому його виробляють у порівняно невеликих обсягах.

Кальцій фосфати використовують не лише як добрива, але і як корми. Для годівлі худоби придатні фосфати, що містять незначні кількості фтору, який є токсикантом. Кормовий трикальційфосфат $Ca(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ являє собою універсальну фосфорно-кальцієву підкормку для тварин і птахів.

Слід зазначити, що здатність окремих різновидів фосфатної сировини розчинятися в 2 %-ній лимонній кислоті у значних кількостях використовується на практиці для виготовлення меліорантів, минаючи хімічний переділ. Це так зване борошно з вмістом P_2O_5 від 20 до 29 %, виробництво якого налагоджене з фосфоритів жовнового типу (у Хібінському апатиті ця частка складає 4—9 %, у каратауських фосфоритах — 14—18 %). Фосфоритне борошно успішно застосовується на кислих ґрунтах, не піддається легкому розчиненню і виносу з ґрунтів при поливах і атмосферних опадах.

Завдяки відносно легкій розчинності фосфору жовнових руд, незважаючи на його невисокий вміст (19—21 % P_2O_5) у борошні, останнє використовується поряд з концентрованими добривами.

Світовий потенціал апатитів і фосфоритів оцінюється в 72,5 млрд. т P_2O_5 . Структурно він майже на 92,8 % представлений фосфоритами і тільки 7,2 % припадає на апатити.

Провідними виробниками фосфоритового концентрату є США (36—38 млн. т), Марокко (20—22 млн. т) і Китай (19—21 млн. т). Лідируючі позиції з виробництва апатитового концентрату посідають Російська Федерація (4,5 млн. т), Бразилія (3 млн. т), ПАР (2,5 млн. т).

Річні потреби України у фосфатних добривах оцінюються у 1,5 млн. т P_2O_5 .

У виробництві фосфоровмісних добрив беруть участь Костянтинівський хімзавод (товарна продукція — порошкоподібний суперфосфат), Сумське ВО «Хімпром» (гранульований суперфосфат, рідкі комплексні добрива), Одеський суперфосфатний завод (гранульований суперфосфат), Кримське ВО «Титан» (амофос), Рівненське ВО «Азот» (амофос, рідкі комплексні добрива), Придніпровський хімічний завод (амофос, нітрофос), Роздільське ВО «Сірка» (нітроамофоска), Вінницьке ВО «Хімпром» (гранульований суперфосфат із бромом, тукосуміші), Шосткінське ВО «Свема» (преципітат).

Апатитові родовища в Україні представлені рідкометалічно-apatитовим карбонатитом та апатит-ільменіт-титаномагнетитом.

Жовновий геолого-промисловий тип фосфоритів представлений Ратненським родовищем на Волині, глибокозалягаючим Кролевецьким — у Сумській області, із запасами 2,93 млн. т P_2O_5 , Середино-Будською площею в Сумській області, перспективними формаціями в Канівській та Середній Наддністрянщині. Ресурси P_2O_5 фосфоритів згаданих площ перевищують 100 млн. т.

Найбільш вивчене Ратненське родовище жовнових фосфоритів, розташоване на півночі Волинської області. Тут їх відклади оцінюються у 9,49 млн. т P_2O_5 .

До жовнового типу належать фосфорити на Волині. Крім Ратненського родовища виділяються сім перспективних площ з фосфоритами: Поліська, Стахошинська, Півневська, Танюшівська, Новобурлуцька, Бантишевська і Залиманівська загальною площею 4,6 тис. км² з прогнозованими ресурсами 335 млн. т Р₂О₅.

Зернисті фосфорити розповсюджені у межах Дніпровсько-Донецького басейну. Потужність фосфатноносного горизонту коливається від 0,3 до 5,0 м. Вміст Р₂О₅ знаходиться в межах від 4 до 14 %. Крім фосфатів горизонт містить ільменіт, циркон, рутил, анатаз. Ресурси Р₂О₅ оцінені в 80—90 млн. т. Глибина залягання фосфоритового горизонту звичайно в межах 60—140 м.

Осиківське родовище жовнових фосфоритів знаходиться в 10 км на схід від Старобешевського Донецької області. Вміст Р₂О₅ збільшується зверху вниз від 2 до 13 %. Продуктивний фосфоритовий поклад має потужність 1—14 м, середній вміст Р₂О₅ — 5,2 %. Запаси родовища оцінені в 5,6 млн. т Р₂О₅.

У Львівсько-Волинській западині виявлені ділянки з вмістом Р₂О₅ 5—8 % і 10—20 м глибиною залягання. Виділяються перспективні площі (Маневицько-Клеваньська, Здолбунівсько-Тернопільська та ін.) з прогнозованими ресурсами 600 млн. т Р₂О₅.

На Середньому Лівобережжі Дністра виділено кілька перспективних площ (Зозульницька, Хмельницька, Фащіївська, Дунаєвецька) з прогнозованими ресурсами Р₂О₅ 122 млн. т. Потужність фосфоритноносного горизонту збільшується в північному напрямку від 0,9 до 2,2 м. В окремих горизонтах вміст Р₂О₅ досягає 12,4 %.

Відомі чотири родовища комплексних апатитвмісних руд: Стремигородське, Торчинське, Федорівське (у Житомирській області) і Новополтавське (у Запорізькій області) з сумарними запасами 2085 тис. т руди (70 тис. т Р₂О₅).

Стремигородське родовище готується до промислового освоєння, інші не розробляються, хоча Новополтавське вважається підготовленим до експлуатації.

Новополтавське апатит-рідкіснометалічне родовище знаходиться в Запорізької області, на відстані 1 км від смт Чернігівка, поблизу залізничних ліній Дніпропетровськ—Бердянськ і Херсон—Донецьк.

Апатит-титанові родовища розташовані у Житомирській області, збагачених ільменітом, титаномагнетитом та апатитом. Фосфорні добрива одержують із фосфатної кислоти та природних мінералів — фосфоритів, які утворюються протягом тривалого часу шляхом мінералізації кісток тварин, осадженням з води фосфатів іонами кальцію — безводних кальцій фосфатів, і апатитів, які утворюються виверженими й метаморфічними породами. Крім того, томасшлаки — відходи металодобувної промисловості також служать сировиною для одержання фосфорних добрив. Щорічно в світі добувають приблизно 125 млн. т. фосфатної руди. Руда, крім фосфору, містить сполуки Ca, Mg, Pb, Na, K, Sr, Mn, Zn, Cd, Fe, Ba, Ti, Si, C, S, As, V, F, Cl.

В Україні переробляють закордонні фосфорити, показники якості яких надано в табл. 7.3 згідно ТУ У 24.1-14005076-065-3003 «Фосфорити закордонні», які розроблено Сумським державним НДІ мінеральних добрив і пігментів. Для забезпечення якості фосфоритів, яка вказана у табл. 7.3, за кордоном застосовують механічні та хімічні методи і технології кондиціонування та збагачення. У Марокко агроруду, яка містить 25—31 % P_2O_5 , просіюють на ситах для того, щоб відокремити великі шматки пустої породи, а підрешітний продукт сушать і розсіюють.

Клас +6 мм скидають у відвал, а клас -6 мм виставляють як готовий збагачений фосфоритний концентрат, в якому міститься 34—35 % P_2O_5 . А більш бідну руду (<25 % P_2O_5) промивають у барабанних скруберах, знешламлюють у гідроціклонах і зневоднюють у центрифугах та сушарках, щоб одержати концентрат з вмістом P_2O_5 36 %.

Таблиця 7.3. Основні технічні вимоги до закордонних фосфоритів, що імпортуються в Україну

Назва показника і одиниця вимірювання	Норма для марок		
	А	Б	В
Частка фосфатів у формі P_2O_5 , % мас., \geq	33	29	25
Співвідношення P_2O_5 загального та того, що засвоюється, \geq	60	60	60
Масова частка MgO , не \geq	1,3	1,7	3
Сума оксидів $F_2O_3 + Al_2O_3$, не \geq	1	1	3
Масова частка сульфідної сірки, % \geq	0,2	0,2	0,5
Масова частка хлоридів в перерахунку на Cl , %		0,1	0,25
Масова частка води, % не більше	1,5	1,5	1,5
Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	18	18	18
Масова частка арсену, мг/кг, не більше	12	12	12
Масова частка свинцю, мг/кг, не більше	15	15	15

* Кадмій знаходиться у вигляді $Cd_3(PO_4)_2$, $CdCO_3$, CdS , свинець — у вигляді галеніту PbS , свинцю фосфатнокислого тризаміщеного $Pb_3(PO_4)_2$ і церусіту $PbCO_3$. Арсен міститься у вигляді арсену (II) сульфідну — реальгару As_2S_3 і аурипігменту $4[As_2S_3]$.

Якість фосфатної кислоти надана в табл. 7.4.

Таблиця 7.4. Основні показники якості готової фосфатної кислоти

Параметр	Значення параметру
Концентрація H_3PO_4 % \geq	85,0
Хлориди, Cl % \leq	0,0005
Сульфати, SO_4^{2-} % \leq	0,003
Свинець, Pb , % \leq	0,0005
Миш'як, As % \leq	0,00005
Фтор, F % \leq	0,001
Ферум, Fe % \leq	0,0001
P_2O_5 \geq , %	61,5
Густина, g/cm^3	1,70

7.3. Опис технологічної схеми одержання суперфосфату

Технологічну схему одержання простого суперфосфату із закордонних фосфоритів камерним способом надано на рис.7.2.

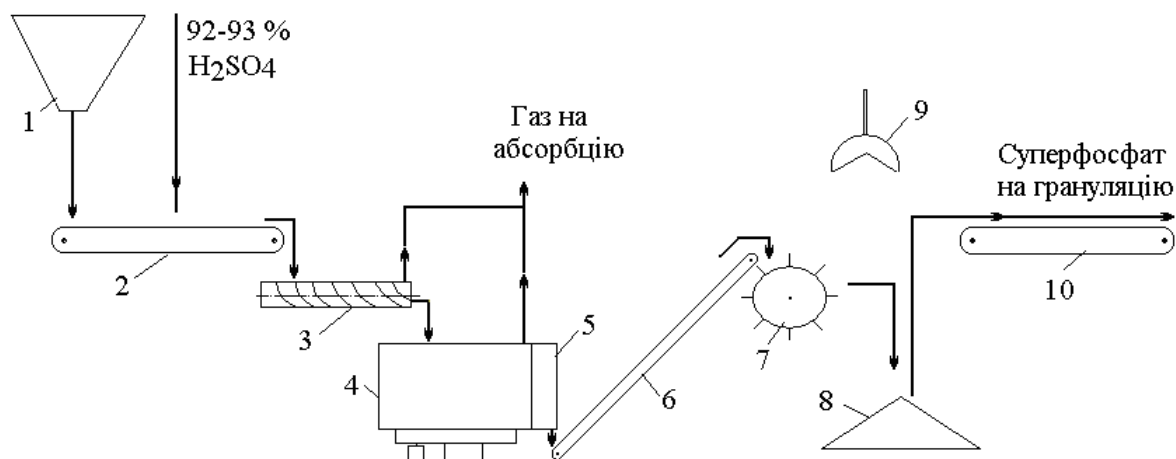


Рис. 7.2. Технологічна схема виробництва простого суперфосфату з фосфоритів: 1 — бункер з фосфоритом; 2 — дозатор; 3 — шнековий змішувач кислоти з фосфоритом; 4 — суперфосфатна камера; 5 — фрезер («карусель»); 6 — транспортер; 7 — розкидач; 8 — склад камерного суперфосфату; 9 — грейферний кран; 10 — конвеєр

Фосфорит з бункера 1 безперервно подається дозатором 2 в шнековий змішувач 3 сульфатної кислоти з фосфоритом і далі ця суміш передається в обертову суперфосфатну камеру 4, в якій відбувається процес тужавіння, тобто взаємодії фосфориту з сульфатною кислотою з утворенням фосфатної кислоти, фосфогіпсу, кальцій та магній дигідрофосфату, вологи, домішок $MgSO_4$, SiO_2 , HF , SiF_4 . В газову фазу переходять такі речовини як CO_2 , HF , волога.

Температура маси в камері сягає 378—391 К. Під час обертання камери 4 маса суперфосфату впродовж 1 години повністю дозріває і твердіє. Її густина зменшується з 1500 кг/м^3 до $800\text{—}1100 \text{ кг/м}^3$. Камера 4 сполучена з фрезером 5, що обертається навколо вертикальної осі у напрямі, протилежному

обертання камери з частотою $0,13—0,17\text{ с}^{-1}$. За одне обертання фрезер зрізує шар суперфосфату товщиною $5—25\text{ мм}$. Зрізаний шар суперфосфату скребками подається транспортером 6 на розкидач 7, з якого потік готового суперфосфату падає на склад 8, який представляє собою відкритий майданчик.

Передбачена можливість направляти частину суперфосфату на грануляцію за допомогою конвеєру 10. В такому разі до суперфосфату на стадії грануляції додають нейтралізуючі добавки у вигляді вапна, крейди, вапняку, фосфоритного або кістяного борошна, які взаємодіють з вільною фосфатною кислотою, яка міститься в суперфосфаті, тим самим зменшують злежуваність цього добрива.

На рис. 7.3 наведено безперервно діюча суперфосфатна камера.

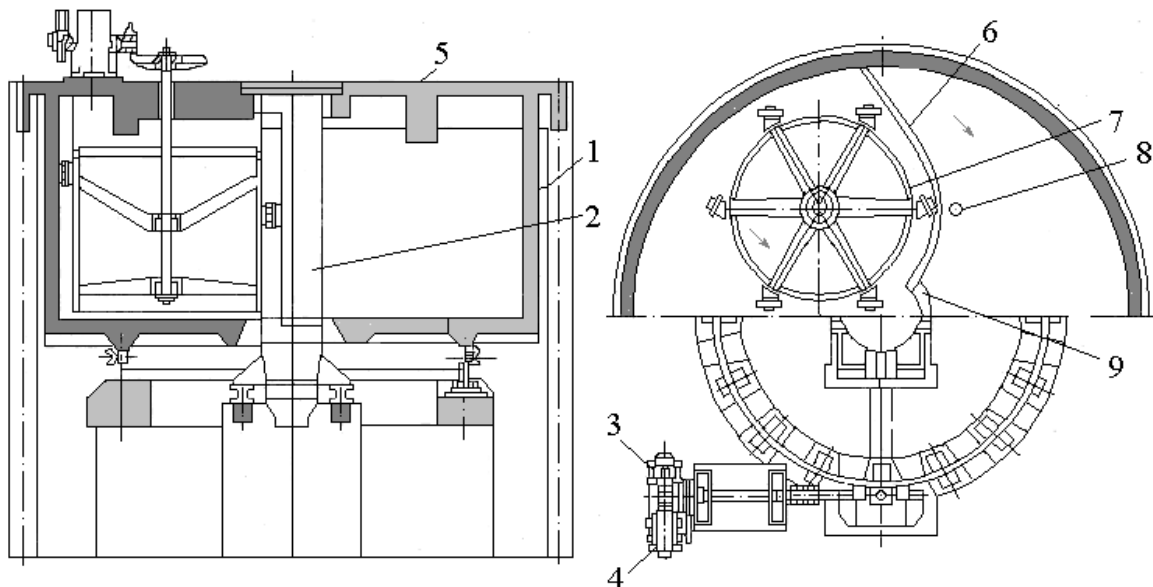


Рис. 7.3. Безперервно діюча суперфосфатна камера: 1 — циліндричний корпус камери; 2 — центральна труба; 3 — електродвигун; 4 — редуктор; 5 — кришка камери; 6 — перегородка; 7 — фрезер; 8 — отвір для надходження суспензії; 9 — ексцентрик

Камера представляє собою вертикальний залізобетонний циліндричний корпус 1, який має сталевий кожух і футеровку з діабазових плиток. Камера опирається на 16 роликів опор, на яких вона обертається навколо нерухливої чавунної труби 2, яка проходить скрізь сальникове ущільнення в днищі камери.

Обертання здійснюється за допомогою електродвигуна 3 через редуктор 4 впродовж 1—2 годин. Камера робить 1 оберт (напрямок руху вказано на плані стрілкою). Залізобетонна кришка камери 5 нерухома і між камерою та кришкою є ущільнення з листової гуми. До кришки підвішена нерухома вертикальна чавунна перегородка 6, що прилягає до центральної труби і відділяє зону завантаження від зони вивантаження. Біля цієї перегородки з боку вивантаження знаходиться фрезер 7. Фрезер — це сталева конструкція, що обертається із закріпленими крилами з ножами із хромистого чавуну. Фрезер підвішений до кришки камери і обертається в напрямку, протилежному обертанню камери з частотою 8—10 об/хв. Вихідна суспензія безперервно поступає в камеру по трубі, яка встановлена у отвір 8 в кришці. Під час обертання камери суперфосфатна маса підходить до фрезера готовою до вивантаження. За один оберт фрезер зрізає шар суперфосфату товщиною 2—25 мм. Зрізаний ножами фрезера суперфосфат потрапляє в центральну трубу через широку щілину і падає по трубі на транспортер, який передає готовий продукт на склад. Для того, щоб зменшити опір обертання внаслідок тертя суперфосфатної маси об нерухому стінку центральної труби в зоні завантаження розміщений дерев'яний ексцентрик 9.

Його призначення — створити у стінки центральної труби вільний об'єм, необхідний для розширення суперфосфатної маси в процесі дозрівання. Її щільність, яка дорівнює на початок дозрівання $1,5 \text{ т/м}^3$, зменшується до моменту вивантаження до $1,1 \text{ т/м}^3$.

При переробці фосфоритів, які містять карбонати, тиск на стінки камери менший, тому що суперфосфатна маса більш пориста, її щільність складає $0,8—0,9 \text{ т/м}^3$. Гази, що виділяються

через отвір в кришці камери у вентиляційну трубу, по якій відсмоктуються в абсорбційну систему. Продуктивність стандартної камери, яка має діаметр кожуха 7,1 м і висоту 2,9 м, при частоті обертання 80—90 об/хв та висоті шару суперфосфатної маси 1,5—2 м складає 40—50 т/год суперфосфату.

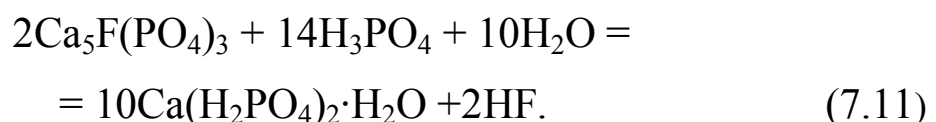
У табл. 7.5 наведений матеріальний баланс виробництва простого суперфосфату на 1000 кг апатитового концентрату.

Таблиця 7.5. Матеріальний баланс виробництва простого суперфосфату на 1000 кг апатитового концентрату

Прихід	кг	%	Витрата	кг	%
Апатитового концентрату	1000	50,0	Газів і пари розкладання фосфориту	106	5,3
Сульфатної кислоти	895	44,8	Пари, що видаляється при дозріванні	18	0,9
Води	105	5,2	Суперфосфату на складі	1876	93,8
Всього	2000	100,0	Всього	2000	100,0

7.4. Технологія подвійного суперфосфату

Подвійний суперфосфат на відміну від простого містить розчинну форму фосфору $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в кількості 42—49 % з розрахунку на P_2O_5 , 2,5—5,0 % H_3PO_4 і не містить гіпсу CaSO_4 . Для одержання подвійного суперфосфату фосфорит обробляють сульфатною кислотою в більшій кількості, ніж при одержанні простого суперфосфату, а потім до фосфатної кислоти додають нову порцію фосфориту. При цьому протікає реакція, що призводить до утворення подвійного суперфосфату



На рис. 7.4 представлено технологічну схему виробництва подвійного суперфосфату камерно-поточним методом продуктивністю 180 тис. т/рік, яка застосовується на багатьох підприємствах. Подрібнений фосфорит з дозатора 3 й фосфатну кислоту зі збірника 1 насосом 2 подають у змішувач 4.

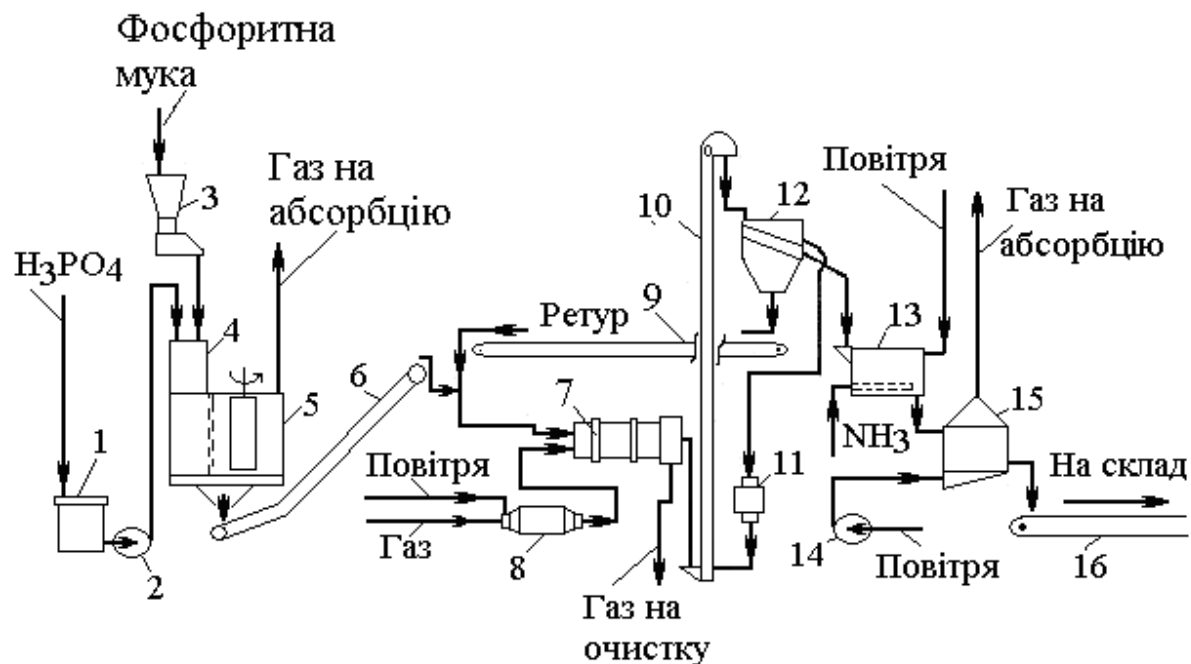


Рис. 7.4. Технологічна схема виробництва подвійного суперфосфату камерно-поточним методом: 1 — бак для фосфатної кислоти; 2 — насос; 3 — дозатор фосфатної муки; 4 — змішувач; 5 — суперфосфатна камера; 6, 9, 16 — транспортери; 7 — барабанний гранулятор-сушарка; 8 — топка; 9 — барабанна сушарка; 10 — елеватор; 11 — дробарка; 12 — грохот; 13 — амонізатор; 14 — вентилятор; 15 — холодильник з киплячим шаром

З нього реакційна пульпа перетікає в суперфосфатну камеру 5. В обидва апарати 3 і 4 подають гостру пару, що забезпечує температуру реакційної маси 90—100 °С. З камери 5 пульпа надходить за допомогою транспортера 6 в барабанний гранулятор-сушарку 7, де відбувається завершальна стадія розкладання фосфориту й грануляція пульпи. В апарат 7 подається також ретур — тонкоподрібнений подвійний супер-

фосфат після відділення товарного продукту. Відношення мас ретуру й готового суперфосфату дорівнює 3 : 1. Пульпа, що надходить в апарат 7, розприскується форсунками й нашарується на частки ретуру, створюючи гранули, які висушуються при 700 °С топковими газами, що надходять в апарат з топки 8. Сухий продукт направляється на грохот 12, де його розділяють на три фракції. Велику фракцію після здрібнювання в дробарці 11, змішують із дрібною фракцією, що пройшла через другий гуркіт, і пилом із циклонів і у вигляді ретуру вертається в апарат 7. Товарну фракцію суперфосфату, що пройшла через другий гуркіт, з розміром гранул 1—4 мм, направляють у барабан-амонізатор 13, де залишкова фосфатна кислота нейтралізується аміаком. З амонізатору вона попадає в холодильник киплячого шару 15, а потім на склад. Фтор-газ з апарату 7 очищається від пилу в циклоні (на схемі не показано) й направляється на абсорбцію.

7.5. Технологія амофосу

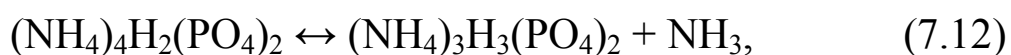
Амофос — це складна багатоконпонентна система, отримана нейтралізацією екстракційної фосфатної кислоти аміаком, і складається в основному із амоній фосфатів (моноамонійфосфату і невелика суміш діамонійфосфату), амоній сульфату, ферум і алюміній фосфатів. Наявність у екстракційній фосфатній кислоті домішок феруму, алюмінію, фтору, магнію та інших елементів знижує якість отриманих з неї добрив, у тому ж числі і амофосу.

У склад амофосу, отриманого з фосфатної кислоти на основі фосфоритів, які містять у своєму складі магній, є також магнійфосфат $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, який добре засвоюється рослинами, але є водонерозчинною формою P_2O_5 . При оцінюванні суми живильних речовин в амофосі вміст магнію не враховується.

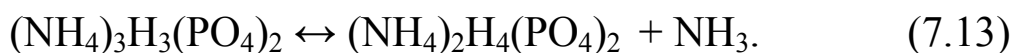
До складу амофосу входять, в основному, негігроскопічні солі. Гігроскопічна точка амофосу вологістю до 1 %, одержаного з апатитової фосфатної кислоти, складає 73 % відносної вологості повітря, із каратауської фосфатної кислоти 62—63 %. Тому кондиціонування амофосу не потрібно, і він може зберігатися насипом і перевозиться в не запакованому вигляді.

Моноамонійфосфат — стійка негігроскопічна сіль. При нагріванні плавиться до легко рухливої прозорої рідини. Після довгого стояння при 190,5 °С настає лише незначне його розкладання. При подальшому підвищенні температури одночасно з аміаком виділяється вода, тому розплав поряд із вільною кислотою містить незначну кількість амоній метафосфату $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$. Моноамонійфосфат добре розчиняється у воді.

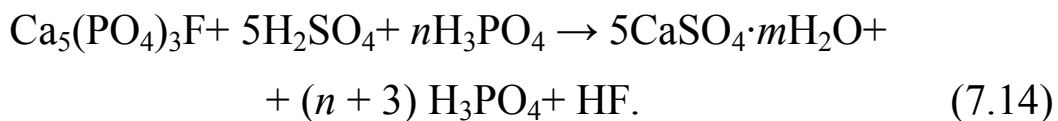
Диамонійфосфат термічно мало стійкий, він легко розкладається із виділенням у газову фазу аміаку. Розкладання його при нагріванні проходить у два ступені. При 150 °С:



при температурі вище 150 °С:



Екстракційну фосфатну кислоту отримують розкладанням апатиту або фосфоритів сульфатною кислотою за реакцією:



Концентрація фосфатної кислоти залежить від способу її виробництва і якості вихідної сировини. Частіше на виробництві випускають кислоту дигідратним або напівгідратним методом. Згідно дигідратного методу розкладання фосфату сульфатною кислотою відбувається кристалізація кальцій сульфату $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ і утворюється кислота концентрацією не більше 32 % P_2O_5 ; за напівгідратним методом утворюється кальцій сульфат $(\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$ і концентрація кислоти підвищується до 45—50 % P_2O_5 .

При нейтралізації екстрактної фосфатної кислоти у осаді виділяються домішки, які залишаються у готовому продукті, забруднюють його і знижують вміст основних компонентів. Для отримання більш чистого продукту процес нейтралізації можна вести у два ступені. На першому ступені не випарену кислоту нейтралізують до $\text{pH} = 4\text{—}4,5$, при цьому в осад виділяється більша частина домішок, які потім відділяються від основного розчину. Відфільтрований осад сушать до вмісту вологи $5\text{—}6\%$ і його можна використати у якості антипірену. Осад містить 5% NH_3 і $30\text{—}35\%$ P_2O_5 у засвоюваній формі. Якщо у кислоті були присутні іони магнію, то на першій стадії нейтралізації осаджується магній амоній фосфат, який може бути відділено і випущено у якості цінного азотно-магнієвого добрива, яке містить азот у цитраторозчинній формі.

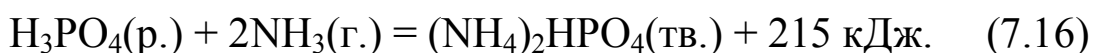
Розчин, який містить в основному моноамонійфосфат, випаровують під вакуумом до концентрації $34\text{—}36\%$ P_2O_5 . Випарювання очищеного і частково нейтралізованого розчину простіше, ніж попереднє випарювання фосфатної кислоти. Моноамонійфосфат отримують охолодженням упареного розчину до температури $18\text{—}20\text{ }^\circ\text{C}$.

Виділені кристали відділяють на центрифугі і висушують. Маточний розчин повертають на упарювання.

Для отримання діамонійфосфату упарений розчин додатково насичують аміаком у реакторі другого ступеню до pH , що дорівнює 8. Для попередження втрати аміаку насичення розчину ведуть при температурі нижче $80\text{ }^\circ\text{C}$. Потім розчин діамонійфосфату спрямовують на кристалізацію, центрифугування і сушку. Процес сушки здійснюють при температурі $60\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ для попередження втрат аміаку і переходу до моноамонійфосфату. Сушку моноамонійфосфату можна проводити при температурі $100\text{—}110\text{ }^\circ\text{C}$. Залежно від складу і вмісту поживних речовин $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ добриво випускають двох марок: «А» та «Б».

Добриво є гранулами від світло-сірого до червонуватого кольору. За нормативними показниками воно повинне відповідати нормам ТУ У 24.1-31980517-001-2004, що вказані у табл. 7.6.

Нейтралізація фосфатної кислоти супроводжується виділенням значної кількості теплоти:



Основні реакції нейтралізації фосфатної кислоти аміаком екзотермічні, тобто проходять з виділенням великої кількості теплоти.

Таблиця 7.6. Властивості амофосу

Найменування показників, одиниці вимірювання	Норма для марки	
	А	Б
Масова частка загального азоту, %	не менше 11	8—25
Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на P_2O_5 , %	не менше 46	20—46
Масова частка калію в перерахунку на K_2O , %	0	0
Масова частка сірки, на SO_3 , %	не нормується	
Масова частка води, %, не більше	1	1
Масова частка мікроелементів (мідь, манган, бор, цинк, молібден, магній, кальцій, ферум)	наявні	
Масова частка кадмію (Cd), мг/кг P_2O_5 , не більше	59	59
Масова частка свинцю (Pb), мг/кг P_2O_5 , не більше	30	30
Масова частка миш'яку (As), мг/кг P_2O_5 , не більше	10	10
Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850	1850
Гранулометричний склад. Масова частка гранул розміром:		
менше 1 мм, %	3	3
від 1 мм до 4 мм, %	95	95
менше 6 мм, %	100	100
Міцність гранул, МПа (кгс/см^2), не менше	3,0	3,0
Розсипчастість, %	100	100

Зі збільшенням концентрації P_2O_5 у кислоті температура пульпи збільшується (табл. 7.7).

Таблиця 7.7. Залежність температури пульпи від концентрації кислоти

Концентрація кислот, %	20—23	28—29	45—48
Температура пульпи, °С	90—95	105—100	125—135

В процесі нейтралізації фосфатної кислоти аміаком в залежності від концентрації P_2O_5 та апаратурного оформлення процесу випарюється від 10 % до 25 % вологи, введеної з кислотою. Це знижує температуру пульпи у процесі сатурації (приблизно на 5 °С).

При нейтралізації фосфатної кислоти аміаком (концентрацією 23—26 % P_2O_5), в амофосній пульпі міститься приблизно 50 % води та солей амонію (моно- та диамонійфосфат) знаходяться у розчині; ферум, алюміній, магній, кальцій фосфати — в осаді. Така пульпа володіє невеликою в'язкістю та легко перекачується насосами.

Зі збільшенням концентрації P_2O_5 у твердій фазі пульпи може знаходитися й кристалічний моноамонійфосфат, в разі чого в'язкість пульпи збільшується та вона зберігає рухливість лише при високих температурах 90—100 °С.

Зі зниженням температури з пульпи осаджується велика кількість солі, її важко перекачувати, насоси та трубопроводи забиваються.

Недоліком одержуваного з амофосної пульпи амофосу є незбалансований масовий вміст у ньому нітрогену і фосфору. Це подекуди обмежує можливість його використання в якості окремого добрива.

Тому амофос використовують у складі тукосумішей, оскільки він добре поєднується із багатьма стандартними

добривами. Крім того, маючи біологічну кислотність, амофос помітно підкислює ґрунт.

Залежність в'язкості амофосної пульпи від її вологості та температури показано на рис. 7.5.

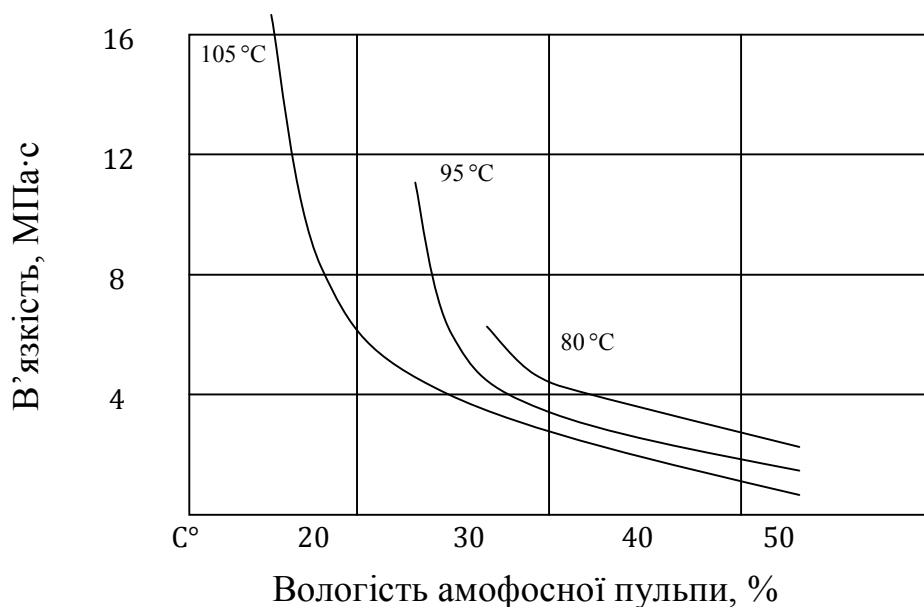


Рис. 7.5. Залежність в'язкості амофосної пульпи (рН = 5,5) від вологості при різній температурі

Амофосну пульпу випарюють від початкової вологості більше 50 % до вологості 30—35 %. Температура кипіння пульпи не повинна перевищувати 115 °C, щоб уникнути виділення аміаку у газову фазу.

Проведеними промисловими дослідженнями встановлено, що пульпа вологістю 30—35 % при 80—90 °C залишається текучою та її можна перекачувати насосами. При вологості нижче 25 %, в'язкість пульпи збільшується настільки, що перекачування її насосами стає неможливим. Зі збільшенням температури та підвищенням вологості в'язкість пульпи зменшується. Отже, для збереження достатньої текучості по мірі її концентрування треба підвищувати температуру процесу випарки, яка відповідає температурі кипіння пульпи даної вологості (рис. 7.6).

За цим принципом працюють багатокорпусні протитечійні випарні установки: від корпусу до корпусу вологість пульпи зменшується, а температура процесу збільшується. В процесі випарювання амофосної пульпи ретроградації P_2O_5 не відбувається та відношення P_2O_5 (засв.) до P_2O_5 (заг.) у пульпі не випареній та випареній залишається постійним. Виділення аміаку з пульпи незначне: для випареної та не випареної пульпи $NH_3 : P_2O_5 \times 100 = 0,37$.

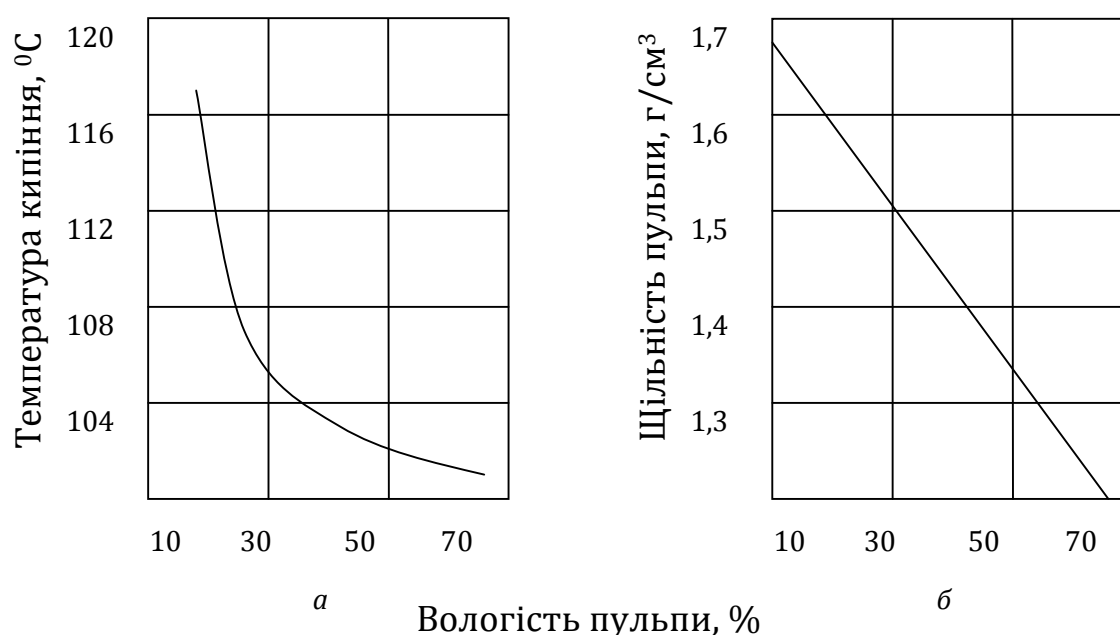


Рис. 7.6. Залежність температури кипіння при атмосферному тиску (а) і щільності пульпи (б) від її вологості

Середній хімічний склад у (%) не випареної (1) та випареної (2) амофосних пульп на основі фосфатної кислоти з фосфоритів Каратау наведені у табл. 7.8.

Таблиця 7.8. Хімічний склад фосфоритів Каратау

Пульпа	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	N	NH_3	MgO	R_2O_3	SO_3	H_2O
1	17,45	17,45	14,58	5,44	6,6	1,62	2,3	3,1	59,1
2	33,43	33,43	27,7	10,6	12,9	3,27	4,2	6,2	19,63

До складу амофосу входять в основному негігроскопічні солі. Гранульований амофос, залежно від виду сировини, випускають двох марок з різним вмістом живильних речовин: А — з фосфатної кислоти на основі апатитового концентрату; Б — з фосфатної кислоти на основі фосфоритового концентрату.

Амофос є фізіологічно кислим добривом, оскільки азот у ньому знаходиться в амонійній формі. Він ефективний на всіх ґрунтах, але особливо на чорноземному й каштановому ґрунті. Використовується амофос для основного внесення під технічні культури (наприклад, бавовна) і для підгодівлі овочевих, плодкових і зернових культур.

Інтенсивне зростання виробництва амофосу пояснюється наступними обставинами: по-перше, амофос може бути використаний як високоефективне концентроване фосфорне добриво на всіх ґрунтах нашої країни й під всі сільськогосподарські культури; по-друге, він може розглядатися як гарний напівпродукт для організації виробництва складно-змішаних і змішаних добрив з будь-яким заданим споживачами співвідношенням живильних речовин; по-третє, технологія одержання амофосу відкриває можливість кислотної переробки бідних (24—26% P_2O_5) фосфоритів с задовільними техніко-економічними показниками.

На рис. 7.7—7.10 надано криві зв'язку фізико-хімічних показників та якості пульпи амофосу.

Видно, що із підвищенням вологості і температури в'язкість пульпи амофосу зменшується.

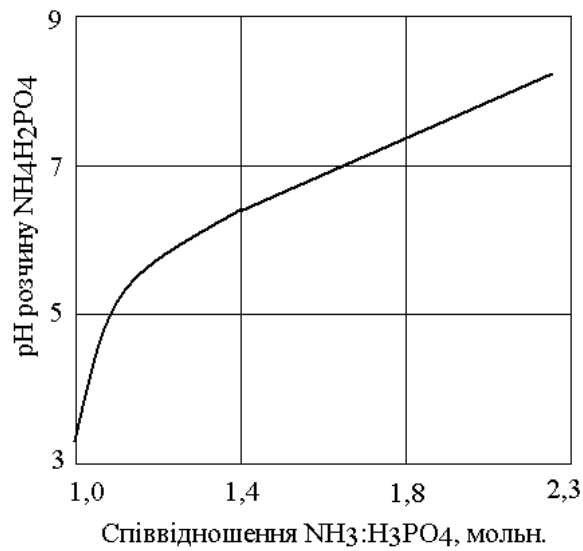


Рис. 7.7. Залежність водневого показника рН розчину $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ від мольного співвідношення $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$

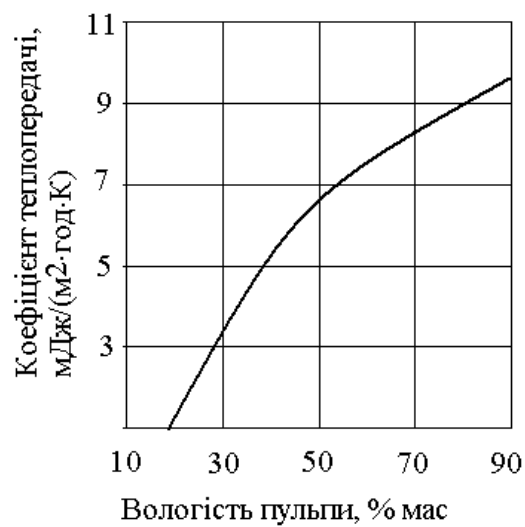


Рис. 7.8. Залежність коефіцієнта теплопередачі пульпи від її вологості

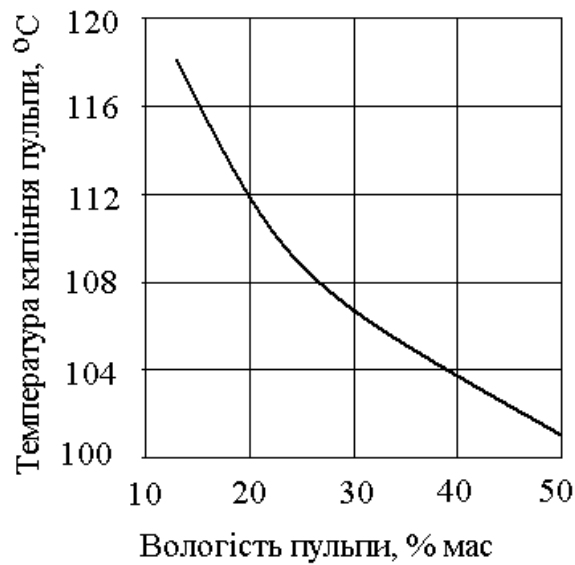


Рис. 7.9. Залежність температури кипіння при атмосферному тиску пульпи амофосу від її вологості

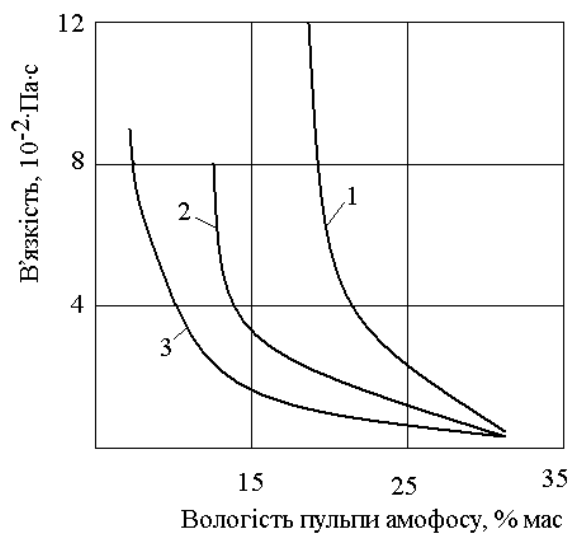


Рис. 7.10. Залежність в'язкості пульпи амофосу від її вологості при температурі, °C: 1 — 80; 2 — 95; 3 — 105

Спрощена технологічна схема виробництва амофосу наведена на рис. 7.11. Упарена фосфатна кислота (36—40 % P_2O_5) дозується у перший реактор 1. Звідси частково нейтралізована кислота послідовно перетікає в другий і третій реактори, які

оснащені мішалками й встановлені каскадно, що забезпечує вільне переливання амофосної пульпи з одного апарата в іншій. У першій і другий реактори аміак вводиться в такій кількості, що дозволяє нейтралізувати фосфатну кислоту на 80 %; кількість аміаку, що подається в останній реактор, забезпечує утворення 10—20 % діамонійфосфату, краще розчинного, ніж моноамонійфосфат. Величина рН в останньому реакторі підтримується в межах 4—5,5, завдяки чому не відбувається надмірне загущення пульпи. У процесі нейтралізації виділяється тепло, внаслідок чого пульпа нагрівається до 115—120 °С й випаровується значна кількість води.

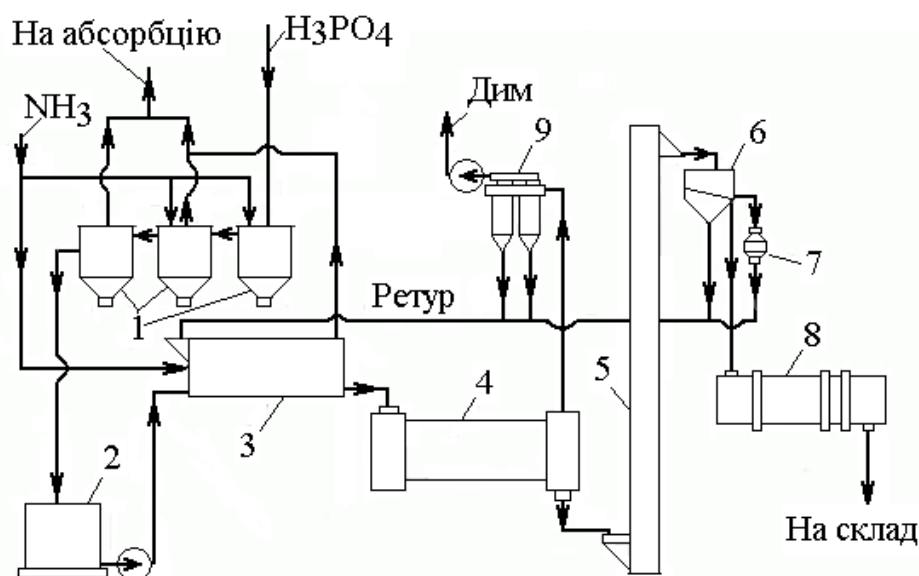


Рис. 7.11. Спрощена технологічна схема виробництва амофосу: 1 — реактори-сатуратори; 2 — проміжна ємність; 3 — змішувач-гранулятор; 4 — барабанна сушарка; 5 — елеватор; 6 — двохситний грохот; 7 — дробарка; 8 — барабанний холодильник; 9 — циклони

Частина води зв'язується у вигляді кристалогідратів (сульфату кальцію кристалогідрату та фосфату феруму кристалогідрату). З останнього реактора пульпа надходить у проміжну ємність 2, звідки насосом подається в горизонтальний двохвальний змішувач-гранулятор 3. Тут пульпа змішується з ретуром,

кількість якого більше ніж у 4 рази перевищує кількість готового продукту. Одночасно зі змішуванням відбувається гранулювання продукту. При цьому вміст вологи в суміші підтримується в межах 9—11 %. Із гранулятора вологий матеріал надходить в обертову барабанну сушарку 4, звідки елеватором 5 подається на двохситний гуркіт 6 для розсіву на фракції. Велика фракція (розмір часток більше 4 мм) направляється на дробарку 7, а потім повертається на змішування з амофосною пульпою. Витратні коефіцієнти на 1 т амофосу з фосфатної кислоти, одержаної розкладанням апатитового концентрату наведено в табл. 7.9.

Таблиця 7.9. Витратні коефіцієнти на 1 т амофосу

Фосфатна кислота (100 %), т	0,697
Аміак (100 %), т	0,152
Електроенергія, кВт · год	106
Паливо, кг	185
Вода, м ³	2

Значення рН насичених водних розчинів фосфатів амонію при температурі 60—75 °С наведено на рис. 7.12.

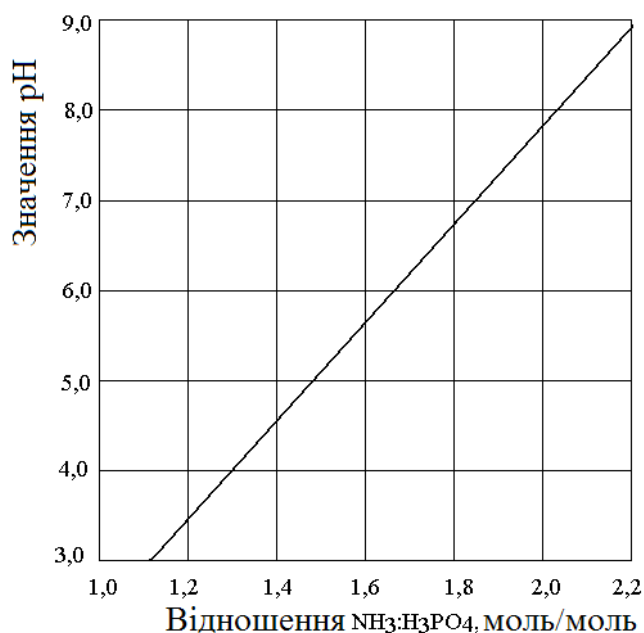


Рис. 7.12. Значення рН фосфатів амонію при температурі 60—75 °С

На рис. 7.13 представлено амонізатор-гранулятор — це порожнистий відкритий обертовий барабан, який має діаметр 4 м, довжину 6 м.

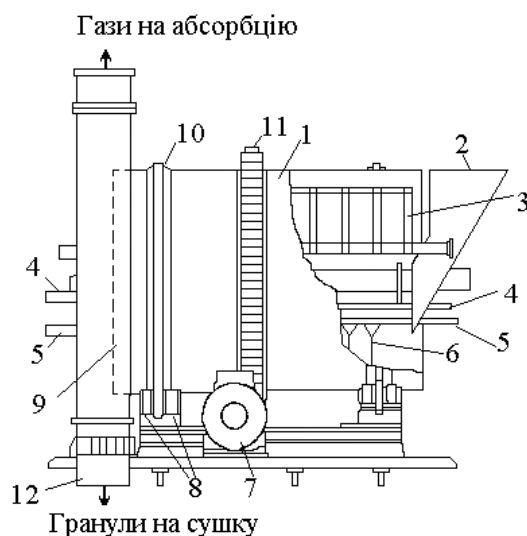


Рис. 7.13. Загальний вид амонізатора-гранулятора: 1 — корпус гранулятора; 2 — пристрій для завантаження сипучих компонентів; 3 — ніж для очищення внутрішньої поверхні стінки; 4 — трубопровід для постачання рідких компонентів; 5 — аміакопровід; 6 — розподільувач аміаку; 7 — привід; 8 — упорний та опорний ролики; 9 — підпирне кільце; 10 — бандаж; 11 — зубчасте колесо; 12 — пристрій для виводу гранул на сушку

Він встановлений під кутом 1,8 градусів до горизонтальної осі, що забезпечує рух твердого матеріалу з певною швидкістю. Барабан виконано з вуглецевої і футеровано нержавіючою сталлю. Через пристрій 2 завантажуються ретур. По трубопроводу 4 здійснюється завантаження суспензії амофосу, а по трубопроводу 5 подається рідкий аміак. Вологі гранули виводять з гранулятора через пристрій 12. Для очищення внутрішніх стінок барабана слугує ніж 3, який розташовано вздовж усього барабана. Барабан має упорний та опорний ролики 8. Рух барабана здійснюється приводом 7 через зубчасте колесо 11. Жорсткість конструкції барабана забезпечується бандажами 10.

Сульфоамофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ являє собою універсальний водорозчинний гранульований нітратно-фосфатний продукт. Азот у сульфоамофосі представлений у амонійній формі, завдяки чому він слабо вимивається й сприяє більш інтенсивному поглинанню фосфат-іонів коріннями рослин. Фізико-хімічні показники якості сульфоамофосу наведено в табл. 7.10.

Таблиця 7.10. Фізико-хімічні показники якості сульфоамофосу

Найменування показників	Норма
Масова частка загального азоту N, %	18
Масова частка загальних фосфатів P_2O_5 , %	18
Масова частка сульфатів у перерахуванні на сірку S, %	16
Масова частка води, %	1
Гранулометричний склад, % мас:	
- менше 1 мм	4
- від 1 до 4 мм	90
- менше 6 мм	0
Статична міцність гранул, МПа	3
Розсипчастість, %	100

До складу сульфоамофосу входить сірка, що сприяє збільшенню відсотка клейковини в пшениці, вмісту масла в соняшнику, сої та рапсі.

Також добриво містить такі важливі для життєдіяльності рослин елементи як кальцій і магній по 0,5 %. Сульфоамофос застосовують на всіх типах ґрунтів і під всі сільськогосподарські культури. Добриво може застосовуватися в умовах захищеного ґрунту разом з азотними й калійними добривами.

На основі сульфоамофосу готуються будь-які марки тукосумішей. Продукт не злежується, негігроскопічний, володіє рівним гранулометричним складом. На основі амофосу готуються марки змішаних комплексних добрив NP (тукосумішей), що наведені в табл. 7.11.

Видно, що такі добрива мають велику частку засвоюваних і водорозчинних фосфатів, а також обмежений вміст кадмію, свинцю та миш'яку.

Таблиця 7.11. Показники якості змішаних комплексних добрив НР (тукосумішей)

Найменування показників і одиниці виміру	Характеристики
Масова частка фосфатів, що засвоюються (P_2O_5), % не менше	52
Масова частка водорозчинних фосфатів ($P_2O_{5в.р.}$), не менше	48
Масова частка загального азоту, %, не менше	12
Масова частка води, %, не більше	1,0
Гранулометричний склад: масова частка гранул розміром:	
менше 1 мм, %, не більше	0
від 1 до 4 мм, %, не менше	97
більше 6 мм, %	0
Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	31
Масова частка свинцю, мг/кг, не більше	25
Масова частка миш'яку, мг/кг, не більше	18
Статична міцність гранул, мПа, не менше	5
Розсипчастість, %	100
Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850

Перспективним напрямком вважається одержання комплексних добрив на основі амофосу з добавкою карбаміду, яка підвищує фізико-механічні властивості готового продукту. Суть технології зводиться до нанесення розпиленого розчину амофосу на гранули карбаміду з наступною кристалізацією системи в грануляторі-сушарки. Такий продукт одержав назву «карбоамофос». Недоліком цієї технології одержання карбоамофосу є часте налипання його на внутрішній стінці та деталях гранулятора.

Діаграму стану системи $P_2O_5-H_2O$ наведено на рис. 7.14, пояснення до неї представлено у табл. 7.12.

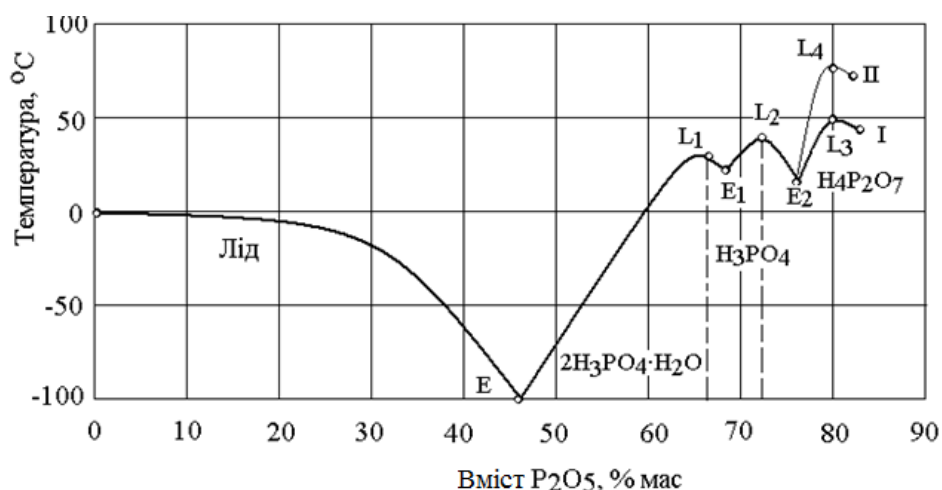


Рис. 7.14. Діаграма стану системи $P_2O_5-H_2O$. Точки: E — кристало-гідратна; E_1 і E_2 — евтектичні; L_1-L_4 — плавлення; I і II — дільниці стабільного і метастабільного стану відповідно.

Таблиця 7.12. Пояснення діаграми стану системи $P_2O_5-H_2O$ згідно рис. 7.14

Точки на рис. 7.5	Температура, °C	Вміст P_2O_5 в рідкій фазі, % мас.	Тверда фаза
E	-100	46,2	Лід + $2H_3PO_4 \cdot H_2O$
E_1	23,5	68,64	$2H_3PO_4 \cdot 2H_2O + H_3PO_4$
E_2	16,0	75,4	$H_3PO_4 + H_4P_2O_7$
L_1	29,35	66,35	$2H_3PO_4 \cdot H_2O$
L_2	38,85	72,4	H_3PO_4
L_3	54,3	79,8	$H_4P_2O_7$, модифікація I
L_4	71,5	79,76	$H_4P_2O_7$, модифікація II

Запитання для самоперевірки

1. За яким показником оцінюють ефективність фосфатного добрива?
2. Який розмір гранул переважає в гранулометричному складі суперфосфату?
3. Для чого обмежують вміст магнію у фосфатах при одержанні суперфосфату?

4. Напишіть реакцію взаємодії фторапатиту з сульфатною кислотою.
5. Як перевести $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в форму, що засвоюється рослинами?
6. Скільки фосфатних мінералів знаходиться в природі? Які з них мають практичне значення для одержання фосфатних добрив?
7. Напишіть хімічну формулу апатиту.
8. Основні родовища фосфоритів та апатитів в Україні.
9. Опишіть технологічну схему одержання простого суперфосфату.
10. Що таке суперфосфатна камера?
11. Реакція утворення подвійного суперфосфату з фторапатиту.
12. Технологічна схема виробництва подвійного суперфосфату камерно-поточним методом.
13. Які характерні точки налічуються на діаграмі системи $\text{P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$?
14. Охарактеризуйте технологічну схему виробництва амофосу, основні стадії процесу.
15. Покажіть загальний вид амонізатора-гранулятора.

8. ТЕХНОЛОГІЯ АЗОТНО-ФОСФАТНИХ ДОБРИВ ІЗ ФОСФАТ-ГЛАУКОНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

Удосконаленню виробництва фосфорвмісної продукції у світі та Україні приділяється значна увага. Модернізуються діючі та розробляються нові ефективні, ресурсозберігаючі і екологічно чисті технології. Світовий рівень виробництва і споживання добрив на даний час значно перевищує 100 млн. т нітрогену, фосфору та калію. Якщо урожайність всіх культур в усіх регіонах планети буде піднято до рівня, який вже досягнули провідні країни, то з існуючих сільськогосподарських площ можна буде отримати стільки продовольчих продуктів, що їх вистачить для 10 млрд. чоловік, а з урахуванням потенційно придатних для сільськогосподарської обробки площ (біля 9,4 млрд. га) — для 65 млрд. чоловік. Слід нагадати, що це стане можливим за умови забезпечення рослин належним рівнем живлення відповідними елементами.

Склад рослин налічує більше 70 хімічних елементів. Встановлено, що 30 з них — основні елементи, що входять до складу простих речовин, необхідних для життєдіяльності рослин. 16 елементів — є абсолютно необхідними: вуглець, кисень, гідроген, азот — організми; фосфор, калій, кальцій, магній і сірка — зольні елементи; бор, молібден, мідь, цинк, кобальт, ферум, манган — мікроелементи. Заміна одного на інший неможлива, оскільки кожний виконує свою функцію в рослині. Всі ці елементи (окрім вуглецю, кисню і гідрогену) рослини одержують з ґрунту. В агрохімічній практиці відомо й застосування бактеріальних «добрив» (фосфобактерину та ін.), з якими у ґрунт не вноситься ніяких поживних речовин, але вони підсилюють мобілізацію поживних речовин, наприклад, фосфору

з гумусу ґрунтів за рахунок конверсії нерозчинних фосфатних сполук у форми, що засвоюються рослинами.

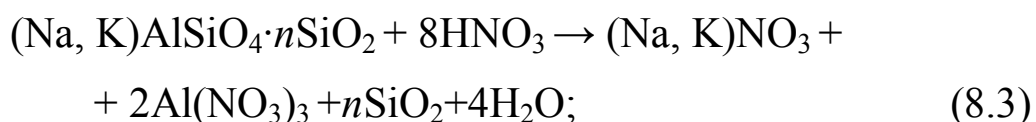
Для забезпечення сільського господарства азотно-фосфорними добривами перспективними є технології, що побудовані на основі фосфатної сировини, яка знаходиться в Україні. Переробка збіднених апатитів та фосфоритів (Стремигородське, Новополтавське, Ново-Амвросіївське родовища) зі вмістом P_2O_5 (3—10 мас. %) та кремнієвих сполук SiO_2 (30—40 мас. %) ускладнено при використанні методів сульфатно-кислотного розкладання. Актуальність збереження балансу живильних елементів у ґрунті робить необхідним залучення у виробництво мінеральних добрив фосфорних руд для отримання не тільки основного поживного компоненту фосфору, але й низки додаткових, таких як кальцій, калій, магній, залізо та інші. Застосування нітратної кислоти замість сульфатної для розкладання збідненої сировини дозволяє використовувати не тільки її хімічну активність, але і аніон, з яким у добриво вводиться живильний компонент, крім того домішки типу R_2O_3 менш розчиняються і виводяться зі шламом.

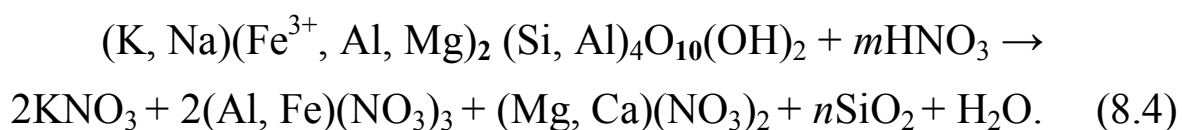
8.1. Хімія процесу

Виконаний термодинамічний розрахунок змін вільної енергії Гіббса, рівноважного складу реагентів, дозволив встановити маршрути взаємодії фосфоровмісних компонентів глауконітового концентрату з нітратною кислотою, з яких найбільш вагомі є наступні:



де X — компонент F^- , OH^- , $1/2CO_3^{2-}$ або $1/2SiF_6^{2-}$;





Встановлено, що основою сировини є фторапатит у вигляді зерен таблетчастої, призматичної форм розміром 12—80 мкм, безкольорові зерна $Ca_3(PO_4, CO_3)_3(OH)$ — карбонат-гідроксилапатиту, $(Ca_5PO_4, CO_3)(OH, F)$ та кварцу, що знаходиться у вигляді кутових уламків монокристалів розміром 40 — 240 мкм. Кальцит утворює дрібні 4—20 мкм зерна і агрегати. Глауконіт $(K(Fe, Al, Mg)_2(AlSi_{10})(OH)_2$ — сімейство слюди) утворює округлі зерна розміром 40—150 мкм від жовтувато-бурих до густозелених. З польових шпатів розрізняються мікролін, ортоклаз, олігоклаз (плагіоклази).

Фосфат-глауконітовий концентрат містить глауконіт $K(Fe, Al, Mg)_2(AlSi_{10})(OH)_2$, оксид феруму Fe_2O_3 , карбонат-гідроксилапатит $Ca_6(PO_4)_2(CO_3)_2(OH)_2$.

Згідно з результатами диференціально-термічного аналізу (рис. 8.1), встановлено, що в межах від 283 до 900 °C відбуваються три процеси.

Перший процес — ендотермічний, пов'язаний з видаленням фізично зв'язаної води з сировини 90—140 °C та становить 5 % витрат. Із збільшенням температури у діапазоні від 350 до 700 °C (другий процес) відбувається розклад магнезиту $MgCO_3$ та лимоніту $Fe_2(OH)_6 \cdot Fe_2O_3$ з утворенням оксидів металів.

Третій процес — екзотермічний, відбувається при 880—920 °C — $CaCO_3$. При зростанні температури більш 900 °C розкладаються $Ca_5(PO_4)_3F$ та $Ca_6(PO_4)_2(CO_3)_2(OH)_2$.

Кінцевий продукт, має наступний склад (% мас.): NH_4NO_3 48,0—49,0; $Ca(OH)_2$ 3,0—4,0; $CaHPO_4$ 13,0—14,0; $MgHPO_4$ 1,4—2,0; $FePO_4$ 1,8—2,5; K_2HPO_4 0,6—1,0; $AlPO_4$ 1,9—2,5; $(NH_4)_2SiF_6$ 0,4—0,8; Na_2HPO_4 0,07—1,0; $(NH_4)_2HPO_4$ 0,7—1,0. (розрахований на основі рентгенофазового і хімічного аналізу).

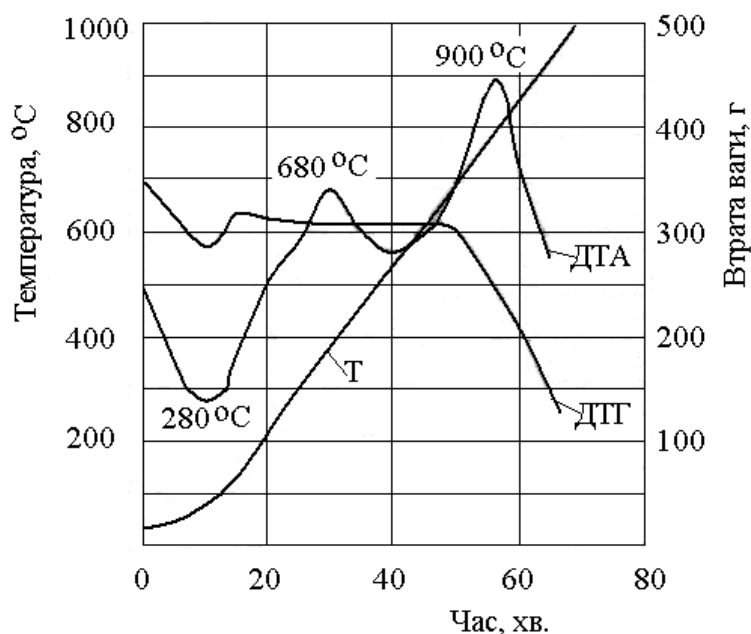


Рис. 8.1. Дериватограма фосфат-глауконітового концентрату: Т — температура, °C; ДТГ — втрата ваги; ДТА — температурний градієнт в тілі частки концентрату

8.2. Аналіз технологічних факторів

На рис. 8.2 надано залежність ступеню вилучення P_2O_5 від концентрації нітратної кислоти. Видно, що ступінь вилучення залежить від концентрації нітратної кислоти, а оптимальна концентрація її лежить в межах 50—56 % мас.

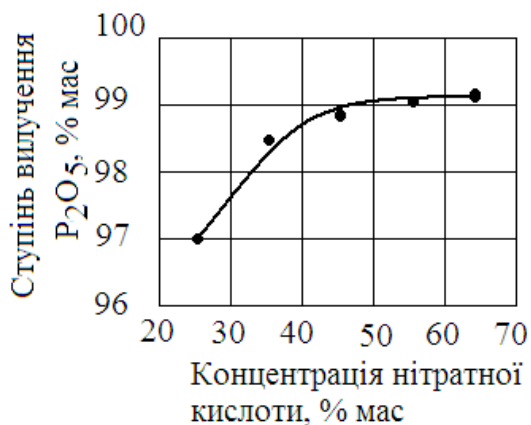


Рис. 8.2. Залежність ступеня вилучення P_2O_5 від концентрації нітратної кислоти

На рис. 8.3 надано залежність ступеня вилучення P_2O_5 від температури при концентрації нітратної кислоти 56 % мас. та її надлишку 1,12 і часу контактування 30 хв. Видно, що з ростом температури до 50 °С ступінь вилучення P_2O_5 зростає.

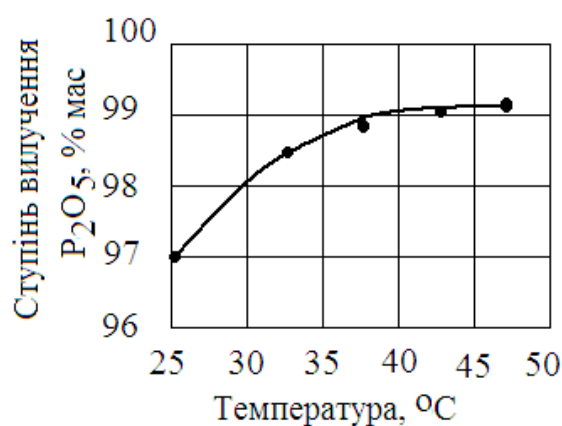


Рис. 8.3. Залежність ступеня вилучення P_2O_5 від температури при концентрації нітратної кислоти 56 % мас. та її надлишку 1,12 та часу контактування 30 хв

На рис. 8.4 показано вплив інтенсивності перемішування сировини на ступінь вилучення P_2O_5 при діаметрі часток твердої фази, мм: 1 — 1; 2 — 0,5; 3 — 0,1.

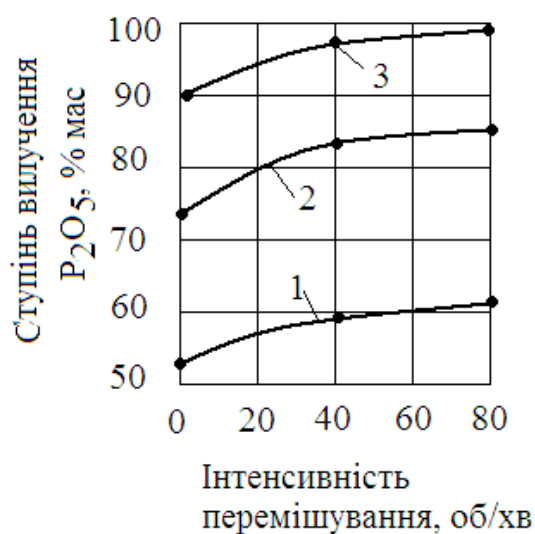


Рис. 8.4. Вплив інтенсивності перемішування сировини на ступінь вилучення P_2O_5 при діаметрі часток твердої фази, мм: 1 — 1; 2 — 0,5; 3 — 0,1

Видно, що інтенсивність перемішування позитивно впливає на ступінь вилучення P_2O_5 , а також можна побачити, що чим менше розмір твердих часток, тим більше ступінь вилучення P_2O_5 . Процес нітратнокислотного розкладання потрібно проводити при діаметрі частинок 0,25 мм. Зменшення діаметру часток дрібних фракцій $d = 0,1$ мм практично не впливає на ступінь вилучення P_2O_5 . Тобто тонкість помелу початкової сировини не впливає істотно на її дисперсність в досліджуваному інтервалі. Це можна пояснити тим, що фосфоритовий концентрат має високу пористість, розвинену питому поверхню і, як наслідок, високу хімічну активність.

При аналізі графічної залежності видно, що максимальне вилучення P_2O_5 99,0—99,4 мас. % спостерігається при 60 °С, а швидкість перемішування станове 80 об/хв. за умови, що розкладення проводять 56 мас. % нітратною кислотою з нормою 112 %. Відповідно збільшення швидкості обертів мішалки не призводить до зростання ступеня вилучення P_2O_5 із сировини і він зупиняється на рівні 99,2—99,4 мас. %.

Склад готового продукту із фосфат-глауконітового концентрату представлено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. Склад готового азотно-фосфатного добрива із фосфат-глауконітового концентрату

Компонент	Вміст, % мас.	Компонент	Вміст, % мас.
NH_4NO_3	48,0—49,0	$AlPO_4$	1,9—2,5
$Ca(OH)_2$	3,0—4,0	$(NH_4)_2SiF_6$	0,4 — 0,8
$CaHPO_4$	13,0—14,0	Na_2HPO_4	0,07—1,0
$MgHPO_4$	1,4—2,0	$(NH_4)_2HPO_4$	0,7—1,0
$FePO_4$	1,8—2,5	$(NH_4)_2HPO_4$	0,7—1,0
K_2HPO_4	0,6—1,0	—	—

При нітратнокислотному розкладанні фосфатів застосовується політермічна кристалізація кальцій нітрату, яка заснована на зменшенні розчинності $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ під час зниження температури (рис. 8.5). Це дає можливість виділити з розчину більшу частину кальцію у формі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температурі 5—10 °С. Зі зменшенням концентрації кислоти до 47 % температура кристалізації повинна бути зменшена до мінус 5—10 °С. В інтервалі низьких температур кристалізується кисла сіль $3[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{HNO}_3$.

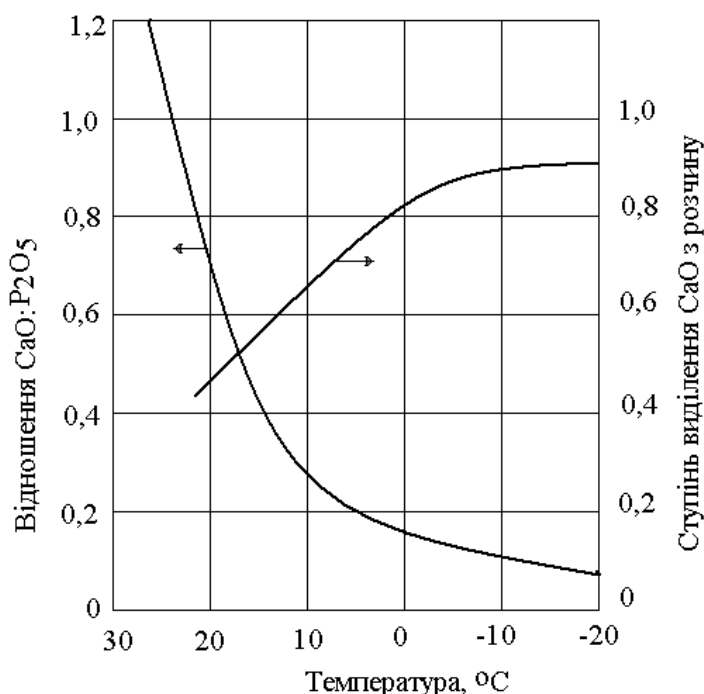


Рис. 8.5. Залежність ступеню виділення CaO з азотно-фосфорнокислого розчину від температури при розкладанні апатитового концентрату 60 %-вою нітратною кислотою (витрата кислоти 103,5—110 % від стехіометричної норми)

Видно, що головними компонентами готового азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату є амонійна селітра та гідрофосфат кальцію.

Швидкість процесу розкладу фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою має наступний вигляд

$$W = \left[k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] S_0 \left(H \cdot C_{\text{HNO}_3} \right)^n (1-\alpha), \quad (8.5)$$

де k — коефіцієнт швидкості; E — енергія активації, кДж/моль; T — температура, К; H — надлишок нітратної кислоти, д.од.; C_{NO_3} — концентрація нітратної кислоти, мас., %; S_0 — початкова величина сумарної площі поверхні часток фосфориту, м²/г; α — ступінь вилучення P₂O₅, д.од.

Склад сировини одержання азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища надано в табл. 8.2.

Таблиця 8.2. Склад сировини для одержання азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища

Компоненти	Вміст, % мас.
Ca ₆ (PO ₄) ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	3,0—5,0
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	27,0—29,0
CaCO ₃	21,0—23,0
MgCO ₃	0,5—0,9
K ₂ OAl ₂ O ₃ MgOCaOFe ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·6H ₂ O	13,0—5,0
K ₂ O,Na ₂ O,Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	0,8—1,0
NaAlSiO ₄ ·KAlSiO ₄	1,9—2,1
Fe ₂ (OH) ₆ Fe ₂ O ₃	0,4—0,6
SiO ₂	26,0—28,0

Можна побачити, що основними компонентами сировини є фторапатит, але, на жаль, у ньому досить багато вапняку та оксиду кремнію.

8.3. Технологічна схема процесу розкладання фосфат-глауконітової сировини нітратною кислотою

Принципова технологічна схема одержання нітратно-фосфатного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища (рис. 8.6) складається з наступних стадій: розкладання фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою; фільтрація; нейтралізація нітратно-кислотної витяжки; випарювання; сушіння; вивантаження та завантаження готового продукту.

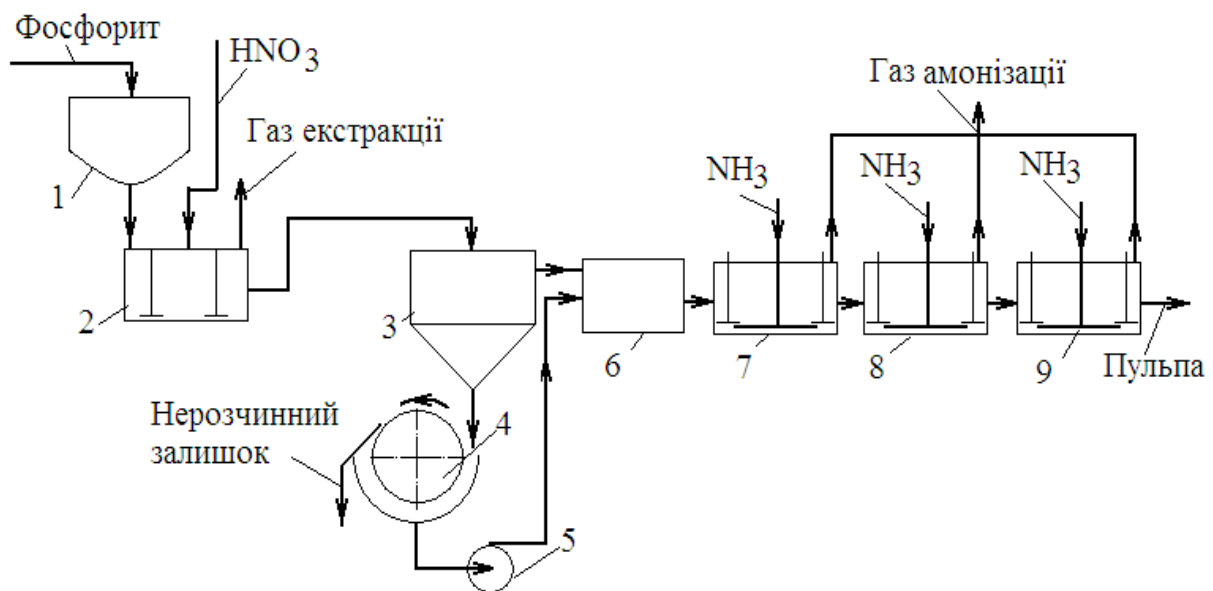


Рис. 8.6. Технологічна схема одержання азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища: 1 — завантажувальний бункер; 2 — екстрактор; 3 — відстійник; 4 — барабанний вакуум-фільтр; 5 — насос; 6 — накопичувальна ємність; 7, 8, 9 — амонізатори

Фосфат-глауконітовий концентрат із бункера 1 шнековим дозатором подають до реактора 2, куди водночас поступає 56 % нітратна кислота при температурі 55—60 °С, в наслідок чого утворюється нітратнокислотна витяжка, яка далі направляється

на процес виділення нерозчинного залишку. Процес здійснюється спочатку в відстійнику 3, розчинна фаза з якого (у співвідношенні $T : P = 1 : 4,5$) поступає на барабанний вакуум-фільтр 4. Нерозчинний залишок відводиться і далі використовується в якості будівельних матеріалів. Освітлений розчин подається насосом 5 у накопичувальну ємність 6, звідки — на амонізацію до реакторів-амонізаторів 7, 8, 9, яку проводять газоподібним аміаком. По її завершенню рН пульпи зростає до 5,0—5,5 і вона підігрівається парою до 130—140 °С.

В процесі амонізації з пульпи випаровується частина води, яка поступає до випарного апарату. Після чого пульпа направляється на гранулювання до барабанного гранулятора-сушарки (БГС). Виходячи з БГС продукт елеватором спрямовують до двохситового грохоту. Фракцію більше 4 мм подрібнюють за допомогою дробарки, після якої матеріал знову спрямовують на грохот. Частинки розміром менше 1 мм подають у вигляді ретура до БГС, а товарну фракцію, що містить гранули розміром 1—4 мм, охолоджують повітрям у барабанному холодильнику і транспортером передають на склад готового продукту. Багатоступеневий процес амонізації азотокислотної витяжки дозволяє зменшити ретроградацію P_2O_5 , який добре засвоюється.

Запитання для самоперевірки

1. Назвіть поживні елементи, які необхідні рослинам та тваринам.
2. Переваги застосування нітратної кислоти замість сульфатної при розкладанні збідненої на фосфор сировини.
3. Пригадайте, які реакції лежать в основі розкладання фосфоритів нітратною кислотою.

4. Які фактори впливають на ступінь вилучення P_2O_5 нітратною кислотою?
5. З яких речовин складається готове азотно-фосфатне добриво з фосфат-глауконітового концентрату?
6. Охарактеризуйте кінетичну модель процесу розкладання фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою.
7. З яких стадій складається технологічна схема одержання нітратно-фосфатного добрива з домішками?
8. З яких основних речовин складається сировина для одержання нітратно-фосфатного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища?

9. КОНДИЦІЮВАННЯ, ЗБАГАЧЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ЗА P_2O_5 ПРИРОДНИХ ФОСФАТІВ

9.1. Загальні положення

До 1990 року вітчизняні хімічні підприємства з виробництва фосфорвмісних добрив використовували два види фосфатної сировини: Хібінський апатитовий концентрат з Російської Федерації та імпорту суперфосфатну кислоту. Після припинення імпорту суперфосфатної кислоти єдиним видом фосфатної сировини для України ще деякий час залишався російський апатитовий концентрат (Хібінського та Ковдорського родовищ). Проте у зв'язку, по-перше, з суттєвим виснаженням запасів і скороченням видобутку цих високоякісних фосфатів та, по-друге, — з причини значного підвищення цін на них (близько \$ 4,7 за 1 % P_2O_5 або \$ 185 за 1 т на кордоні з Російської Федерації) їхній імпорт припинився. Третя обставина — висока вартість фосфорвмісних добрив на основі імпортованих апатитів призводила до неконкурентоспроможності перших на світовому ринку і фінансової неможливості їх закупівлі вітчизняними сільськими аграрними господарствами.

В цій ситуації у найближчій перспективі єдиним джерелом забезпечення України фосфатами для хімічної переробки є фосфоритові концентрати Північної Африки і Близького Сходу. До речі, цей район є найбільш потужним постачальником фосфоритів — у світі щорічно переробляється 30 млн. т північно-африканських фосфоритів. Вартість 1 % P_2O_5 закордонних фосфоритів коливається від 1,6 до \$ 1,75, а транспортні витрати на їхню доставку водним шляхом у декілька разів нижчі, ніж транспортування апатитів з Російської Федерації.

Постанова Кабінету Міністрів України № 80 від 8 лютого 1997 року про забезпечення сільського господарства України фосфоровмісними добривами не тільки стимулювала переорієнтацію українських підприємств, які виробляли фосфатні добрива з російського апатиту, на африканську фосфоритну сировину, а й обумовлює вирішення з часом питання залучення до використання у зростаючих масштабах власних джерел фосфатної сировини. Відмічено, що технологічні засади вирішення цієї проблеми базуються на однакових для будь-якої фосфатної сировини принципах її підготовки для наступного використання.

Дійсно, практично всі фосфатні агроруди, що добуваються, навіть найбагатші за P_2O_5 , треба піддавати тій або іншій промисловій переробці в товарні концентрати із залученням різноманітних методів первинного кондиціонування та збагачення.

9.2. Збагачення бідних фосфоритів

Збагачення природної сировини — це сукупність послідовних операцій, метою яких є підвищення вмісту в концентраті корисної (цільової) речовини шляхом відділення пустої породи (шламу тощо). При збагачення механічними методами склад мінералів вихідної сировини не змінюється, відбувається лише механічний розподіл її інгредієнтів.

Методи збагачення мінеральної сировини й її підготовка перед розділенням на фракції ґрунтуються на різних індивідуальних властивостях мінералів, а саме щільності (гравітаційні методи збагачення), магнітній сприйнятливості (магнітна сепарація), електричних властивостях (електрична сепарація), природній і набутій (створеній реагентами) змочуваності (флотація і флотогравітація), радіоактивності і силі випромінювання (радіометричні методи), коефіцієнті тертя (збагачення по тертю), пружності (методи збагачення за пружністю).

Попередня підготовка сировини (кондиціювання) до збагачення може реалізуватись подрібненням, стиранням, нагріванням, висушуванням тощо.

Залежно від текстурно-структурних особливостей і властивостей мінералів фосфатних агоруд застосовуються різні апаратурні рішення, реактанти та технологічні режими. При цьому слід відмітити, що виникають додаткові труднощі при збагаченні саме вітчизняних фосфоритів, тому що їхня якість (отже і якість відповідних концентратів) нижча якості аналогічних закордонних фосфоритів і концентратів у зв'язку зі значно меншим вмістом P_2O_5 у агоруді.

9.3. Механічні та термічні методи збагачення фосфоритів

В Україну експортуються, головним чином, північно-африканські фосфоритні концентрати (з Марокко, Алжиру, Тунісу).

Принципову технологічну схему збагачення багаті первинної породи (25—31 % P_2O_5) агоруди Марокко у районі м. Хурибга надано на рис. 9.1.

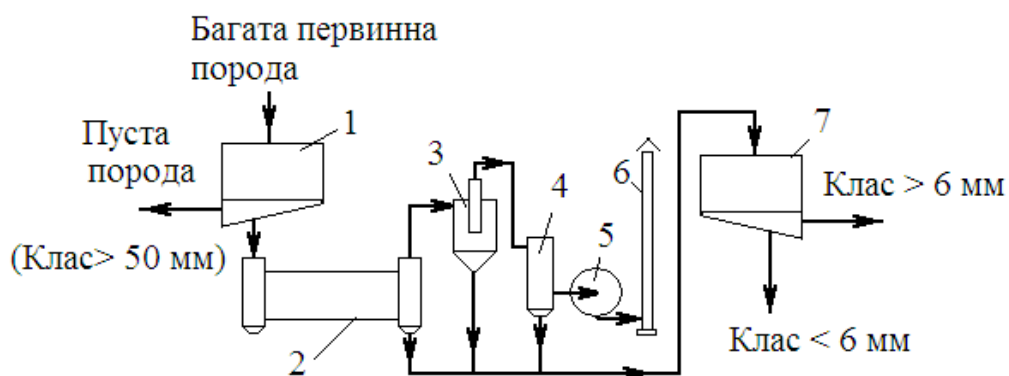


Рис. 9.1. Принципова технологічна схема збагачення багаті первинної породи (25—31 % P_2O_5) агоруди Марокко у районі м. Хурибга: 1, 7 — грохот; 2 — сушарка; 3 — циклон; 4 — електрофільтр; 5 — димосос; 6 — димова труба

В Марокко у районі м. Хурибга експлуатують дві збагачувальні фабрики потужністю близько 20 млн. т/рік концентрату. Агроруду на них збагачують декількома способами. З багаті первинної породи (25—31 % P_2O_5) просіюванням на ситах розміром щілин 15—50 мм відводять у відвал великі шматки порожньої (пустої) породи, подрешітний продукт вологістю 14—16 % сушать до вологості 1,5 % і розсіюють на грохотах з сіткою 6 мм. Клас +6 мм скидають у відвал, а — 6 мм, що й є фосфоритним концентратом (34—35 % P_2O_5), складають і транспортують залізницею (150 км) на склади м. Касабланки. Більш бідну сировину (< 25 % P_2O_5) промивають у барабанних скруберах і після контрольного просіювання, тристадійного знешламлювання в гідроциклонах, зневоднювання на центрифугах і сушки одержують концентрат (до 36 % P_2O_5).

З багаті первинної породи відокремлюють на грохоті 1 пусту породу, а клас > 50 мм прямують в сушильний барабан 2, в якому вміст вологи доводять до 2 % і далі знову на барабанному грохоті 7 розділяють збагачений матеріал на клас < 6 мм і клас > 6 мм. Димові гази після сушарки 2 проходять очистку від пилу в циклонах 3 та електрофільтрі 4. Після цього вони відсмоктуються димососом 5 в димову трубу 6. Основні капітальні витрати припадають на електрофільтр.

Частину агроруд сушать і збагачують знепилюванням у відцентрово-циклонних повітряних класифікаторах (3,5 млн. т/рік). Так звану «чорну (темну) руду» (тверду, неокиснену, з підвищеним вмістом — 3—3,5 % вуглеводнів) збагачують випалюванням при температурі 1223 К (950 °С) в обертових барабанних печах та в апаратах типу КШ («киплячого» шару).

На руднику Юсуфії на збагачувальній фабриці потужністю до 7 млн. т/рік «білу (світлу) руду» (м'яку вивітрєну і окиснену, з малим вмістом органічних домішок) збагачують просіюванням і сушінням за схемою, що є аналогічною Хурибгідській, з одержанням концентрату (32—33 % P_2O_5), яку транспортують у

м. Сафі (70 км) для експорту й переробки в екстракційну фосфатну кислоту (ЕФК). На руднику в Бен-Герир природний фосфорит подрібнюють і розсіюють по 10 мм, а отриманий концентрат з 27 % P_2O_5 транспортують у м. Сафі на хімічний комплекс «Maroc Phosphor II», де його промивають спочатку морською, а потім прісною водою для видалення хлоридів. Промитий продукт з 31 % P_2O_5 зневоднюють до 18 % і спрямовують на мокрий помел у виробництві ЕФК.

В Алжирі на підприємстві «DJEBEL ONC», на випалювальній збагачувальній фабриці потужністю 800 тис. т/рік концентрату (33,4—34,4 % P_2O_5) технологічна схема складається з трьох основних операцій: первинного промивання, декарбонізаційного випалу і вторинного промивання вихідного фосфориту. Його спочатку подрібнюють у конусній чи молотковій дробарках і просіюють по 8 мм, скидаючи у відвал крупні фракції з підвищеним вмістом доломіту. Залишок крупністю — 8 мм відтирають і знешламлюють по 0,08 мм у пульсуючих колонах, а потім на дугових ситах класифікують по 1,4 мм. Крупний матеріал скидають у відвал, а продукт з фракцією — 1,4+0,08 мм, що містить ~ 29 % P_2O_5 , зневоднюють у гідроциклонах і центрифугах до вологості 10 % та направляють у випалювальні апарати.

Термічну обробку фосфату ведуть у трикамерних реакторах КШ. Метою цієї операції є розкладання карбонатів (в основному, ендогенних), які присутні у складі фосфатних сполук. Фосфорит подають у верхню камеру реактора, де він висушується та нагрівається в КШ до 533 К (260 °С) газами, що відходять з камери випалу крізь циклон. З верхньої камери фосфорит дозують у середню камеру випалу, де спалюється сира нафта, що надходить через форсунки. Фосфорит у камері випалу знаходиться у псевдозрідженому стані в середньому 30 хвилин при температурі 1198 К (925 °С). Повітря надходить при температурі 753 К (480 °С) крізь нижню решітку. Після випалу

фосфорит надходить у нижню камеру охолодження, де також у КШ відбувається теплообмін між фосфатним матеріалом і повітрям, що нагнітається у камеру випалу. З камери охолодження та з гарячого циклону випалений фосфорит вивантажується у бак репульпатора.

Втрата маси фосфориту при випалі в результаті вилучення CO_2 і викиду пилу складає $\sim 10\%$.

Мета другого промивання — повне або часткове вилучення з випаленого матеріалу вапна CaO , периклазу MgO , глаубериту $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, гідрофілиту CaCl_2 , що утворюються в процесі термічної обробки. Цю операцію проводять у восьми послідовно розташованих пульсуючих баках, де й відбувається відтирка і протитечійне промивання фосфориту. Суспензія зі зрідженими частками гідроксиду кальцію з промивних апаратів надходить до карбонізатора, куди подають газу зі вмістом CO_2 з реакторів випалу. Гідроксид кальцію реагує з CO_2 і перетворюється в кальцит CaCO_3 у вигляді маленьких кристалів, які виділяють і скидають у відвал. Фосфоритовий концентрат (33—37 % P_2O_5) зневоднюють у гідроциклонах і центрифугах, висушують і відвантажують на склад.

У Тунісі (район м. Гафса) на п'яти фабриках агроруду збагачують промиванням за наступною технологічною схемою: подрібнення, просіювання по 5 (або 2) мм, промивання дрібної фракції в барабанах, знешламлювання у дві стадії по 0,07 мм, зневоднення у центрифугах або фільтрах, сушіння в барабанних сушарках. Кінцевий концентрат містить 29—31 % P_2O_5 .

У Йорданії природні фосфорити, залежно від якості, доставляють або на збагачувальні установки, або, минаючи їх, на сушильні. Збагачення здійснюють подрібненням, відсіюванням класу + 12 мм, репульпацією, промиванням, контрольним просіюванням, двостадійним знешламлюванням в гідроциклонах, зневодненням на центрифугах і висушуванням до вологості 2 %. Кінцева продукція — концентрат з 33 % P_2O_5 .

В Сирії (родовища Кнейфіс і Шаркіє) фосфорит подрібнюють і послідовно розсіюють по фракціям 120, 40, 5 (або 2) мм. Одержаний таким простим способом концентрат (29—31 % P_2O_5) висушують до вологості 1 % і вивантажують (частково і без висушування) споживачам. Особливість сирійського фосфоритного концентрату є (як і туніського) вміст небажаного для наступної хімічної переробки хлору (до 0,2—0,24 %) при досить високому відсотку засвоюваного P_2O_5 .

В Сенегалі природні фосфорити проходять термічну обробку при температурах 773—873 К з наступним подрібнюванням до тонкого порошку. Одержаний концентрат містить 32—34 % P_2O_5 в тому числі в засвоюваній формі до 27 % P_2O_5 .

Фосфатно-карбонатну агроруду Іраку (родовище Акашат) з вмістом 21 % P_2O_5 збагачують випалом з наступним промиванням до 29—30 % P_2O_5 .

У США фосфатну промисловість зосереджено у штатах Флорида, Північна Кароліна, Теннессі, Айдахо, Монтана, Юта і Вайоминг (близько 85 % фосфатної сировини видобувається у перших двох штатах). Природні фосфорити (жовнові, фосфатизовані сланці, олітові) збагачують на 35—40 підприємствах потужністю від 0,9 до 5 (в основному, 2—3) млн. т/рік концентрату. Агроруду добувають підземним та відкритим способами. Вміст P_2O_5 у фосфоритах різних родовищ і у межах одного родовища є мінливим і залежить від шарів породи, які можуть бути представлені як багатою агрорудою (32—36 % P_2O_5), так і бідною (8—24 % P_2O_5) або майже порожньою породою (1—7 % P_2O_5).

При збагаченні жовнових фосфоритів США відмивають великі жовни, виділяють у відвал шлами і флотують матеріал методом подвійної флотації: на першій стадії аніонною флотацією відокремлюють у пінний продукт чорновий фосфатний концентрат, із якого на другій стадії катіонною флотацією «вилучають» у пінний продукт кварцові піски. При збагаченні

«чорних (темних) фосфоритів» передбачається ще й операція випалу, при 1073 К (800 °С). У цьому випадку з агроруди, що містить 18—24 % P_2O_5 , одержують концентрати з 31—31,5 % P_2O_5 . Обмежуючись тільки промиванням і просіюванням, з «білих (світлих)» агроруд отримують концентрати, що містять ~ 30 % P_2O_5 . Фосфоритну «руду» з середнім вмістом 24 % P_2O_5 використовують при виробництві елементарного фосфору (в електропечах) і термічної фосфатної кислоти. Більш багаті концентрати переробляють хімічним шляхом в ЕФК і фосфоровмісні мінеральні добрива.

Процес збагачення агроруд здійснюється у три стадії. На першій — основній флотації подрібненої породи — одержують проміжний концентрат при відділенні основної маси порожньої породи («хвостів»). Після відстоювання «хвостів» відкачують у хвостосховище, а рідку фазу — злив зі згущувачів — використовують як оборотну воду у наступних стадіях процесу. Проміжний концентрат основної флотації спрямовують на другу стадію, яку здійснюють за допомогою аніоноактивних збирачів (колекторів). Збідніла фракція першої стадії повертається на основну флотацію, а збагачена — зазнає вторинного очищення з одержанням концентрату і хвостів, що спрямовуються на третю стадію — катіонну флотацію. Концентрати другого та третього очищення після згущування фільтрують і висушують.

У Російській Федерації збагачення фосфоритів та виробництво фосфоритного борошна з них проводиться на основі жовнових фосфоритів Єгор'ївського і В'ятсько-Камського родовищ (промивання вихідної агроруди з наступним подрібненням), Полпінського родовища (промивання і флотаційне збагачення), черепашкових фосфоритів Кінгісепського родовища (подрібнення і флотаційне збагачення). До речі, черепашкові фосфорити належать до агроруд, що найбільш легко збагачуються.

Хібіньський апатит для виробництва агротехнічного борошна, звісно, не залучають — фторапатит магматичного походження практично не розчиняється у ґрунтових розчинах. Та й немає взагалі сенсу переводити цю або іншу якісну (для виробництва концентрованої фосфоровмісної продукції) сировину у стан малоєфективного фосфатного борошна.

Найбільш розповсюдженою є спрощена схема виробництва фосфоритного борошна подрібненням (рис. 9.2), яка зводиться до наступних операцій: попереднє крупне подрібнювання митої агроруди в молоткових або щоккових дробарках; сушіння фосфориту в обертових прямотечійних барабанах димовими газами (при 823—1023 К) до залишкової вологості близько 2 %.

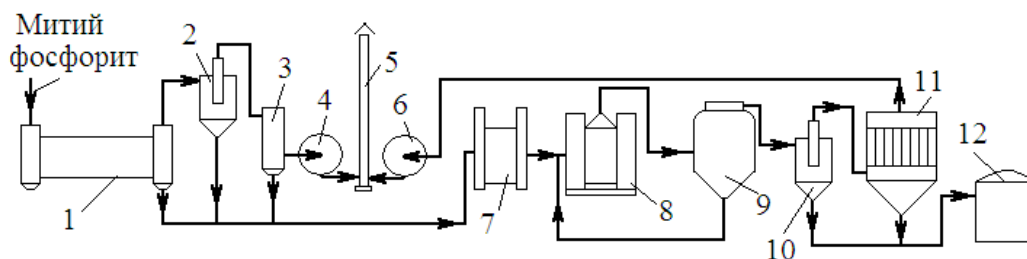


Рис. 9.2. Технологічна схема одержання фосфоритного борошна за спрощеною технологією: 1 — барабанна сушарка; 2, 10 — циклон; 3 — електрофільтр; 4 — димосос; 5 — димова труба; 6 — ексгаустер; 7 — молоткова дробарка; 8 — кульковий млин; 9 — повітряний сепаратор; 10 — циклон; 11 — рукавний фільтр; 12 — силосні башти для фосфоритного борошна

Наступне середнє подрібнення (у валкових або молоткових дробарках) і дрібний помел (в кулькових або кільцевих млинах). Помелений матеріал відокремлюють в повітряних сепараторах від крупних фракцій, які повертають на подрібнення.

Сумським державним науково-дослідним інститутом мінеральних добрив і пігментів розроблені технічні умови ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Фосфорити закордонні» (табл. 9.1).

Таблиця 9.1. Технічні вимоги до закордонних фосфоритів, що імпортуються в Україну

Назва показника і одиниця вимірювання	Норма для марок		
	А	Б	В
Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на P_2O_5 заг., %, не менше	33	29	25
Відношення масової частки P_2O_5 засв. до масової частки P_2O_5 заг., %, не менше	60	60	60
Масова частка MgO , %, не більше	1,3	1,7	3
Масова частка суми кислототорозчинних полуторних оксидів $R_2O_3(Fe_2O_3+Al_2O_3)$, %, не більше	1	1	3
Масова частка сульфідної сірки, %, не більше	0,2	0,2	0,5
Масова частка хлоридів у перерахунку на Cl , %, не більше		0,1	0,25
Масова частка CO_2 , %, не більше	1,5	6	7
Масова частка води, %, не більше	1,5	1,5	1,5
Масова частка кадмію*, мг/кг, не більше	18	18	18
Масова частка свинцю*, мг/кг, не більше	15	15	15
Масова частка арсену*, мг/кг, не більше	12	12	12
Гранулометричний склад: гранул розміром більше 5 мм, %	відс.	відс.	відс.
більше 1 мм, %, не більше	5	5	5
менше 0,1 мм, %, не більше	10	10	10
Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850	1850	1850

* Кадмій знаходиться у фосфоритах у формі $CdCO_3$, CdS , $Cd_3(PO_4)_2$, свинець — у вигляді мінералів: галеніту PbS , церусіту $PbCO_3$ і свинцю фосфатнокислого тризаміщеного $Pb_3(PO_4)_2$; Арсен міститься у вигляді арсену (II) сульфіді — реальгару AsS і аурипігменту $4[As_2S_3]$.

Існує декілька спеціальних способів збагачення фосфоритів з метою зменшення вмісту у фосфоритному борошні шкідливих домішок. Так, для збагачення залізовмісних фосфоритних порід використовують магнітну сепарацію. Поряд з флотацією, для виділення з породи домішок іноді використовують гравітаційні методи, наприклад розділення мінералів у важких суспензіях тощо.

Донедавна в Україні фосфоритну сировину взагалі не видобували, за винятком близько 200 тис. т попутного одержання на залізорудних комбінатах (Камиш-Бурунському в районі м. Керч та ін.). У 1999 р. розпочато промислову експлуатацію Карпівського родовища з переробкою фосфориту на збагачувальній фабриці й одержанням фосфатного добрива «агрофоска». Фосфоровмісна порода Карпівського родовища належить до фосфорит-глауконітового типу. Збагачення агроруди здійснюється за стадіями знешламлювання, електричної і магнітної сепарації. Вихід основного продукту — фосфорит-глауконітового концентрату — досягає 28—30 %, а вихід фосфору до кінцевого концентрату — 73—74 %. Концентрація $P_2O_{5\text{заг.}}$ в останньому — 15,3—15,5 %, в т.ч. близько 13 % $P_2O_{5\text{засв.}}$. Глауконіт $4[(K,Na)(Al, Fe^{3+}, Mg)_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2]$ — складний гідроксидалюмосилікат — це корисний компонент концентрату, джерело поживного для рослин калію.

Додатковими дослідними випробуваннями доведено, що технологічні показники збагачення агроруди Карпівського родовища можна покращити нагріванням первинного концентрату до 573—723 К (300—450 °С), вилученням з концентрату фракцій 0,315—1,0 мм або — 0,063 мм. В останньому варіанті можна підвищити вміст $P_2O_{5\text{заг.}}$ до 17 % при 93,5 % $P_2O_{5\text{засв.}}$

Одним з простих методів підвищення економічної ефективності застосування фосфоритів є їх тонкодисперсне подрібнення. Так, у ФРН виробляють із фосфоритів борошно «Гіперфос», відмінною рисою якого є високий ступінь розмелювання — на 70—90 % < 0,063 мм. Тонкий розмір призводить до збільшення питомої поверхні фосфоритного борошна, що обумовлює зростання розчинності і поживної ефективності добрива. Взагалі уточнено, що для виробництва фосфоритного борошна раціонально використовувати лише ті фосфорити, які мають не менше 30 % P_2O_5 , розчинного в 2 %

лимонній кислоті. З метою підвищення поживних властивостей фосфоритного борошна рекомендується проводити грануляцію з будь-яким іншим азотовмісним в'язучим добривом (карбамід тощо). Подібне борошно «Гранфос» випускається ВАТ «Суміхімпром» і при безпосередньому внесенні в кислі ґрунти виявляє досить високу агрохімічну активність.

Збільшити ефективність тонкоподрібнених фосфоритів також можна шляхом їх активації розтиранням. При цьому відбувається деформація кристалів, часткове розчинення і «розрив» міжатомних зв'язків і, як наслідок, підвищується до 90 % лимонна і цитратна розчинність P_2O_5 . Таким чином, 50—70 % P_2O_5 стає цитратнорозчинним, що дозволяє застосовувати активовані агроруди на ґрунтах усіх типів.

«Бідні» українські фосфорити зернистого типу мають досить високий вміст фосфору, який засвоюється у мінералах-носіях.

Для них рекомендована наступна спрощена схема збагачення: дезінтеграція — знешламлювання — сушіння — електрична та магнітна сепарація. У результаті буде отримано три продукти: концентрат, «хвости» електромагнітної сепарації, шлами гравітації.

Залежно від глибини залягання агроруди може утворитись два типи концентрату: первинного і глибокого збагачення. Перший виникає при знешламлюванні і характеризується вмістом P_2O_5 від 4,5 до 10,5 % при вилученні його з вихідної фосфоровмісної сировини на 93—96 %. Знешламлюванням з вихідної породи виводяться, головним чином, дисперсні сполуки кальцію та глинисті частинки, дарма що одночасно з ними до шламу потрапляють й дисперсні фосфати і кварц. Первинні концентрати значною мірою успадковують мінеральний склад вихідної породи.

У кінцевому концентраті зернистих фосфатів міститься вже від 15 до 17,5 % P_2O_5 при зниженні показника вилучення фосфору (65—80 %). Концентрати цієї стадії збагачення вже

суттєво відрізняються за складом від природних фосфоритів, дякуючи домінуванню в них (до 100 %) фосфоритів і глауконіту.

Вітчизняні жовнові фосфорити (Ратнівське, Кролевецьке, Осиківське родовища та ін.) при високому вмісті карбонатів, SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{R}_2\text{O}_3)$ раціонально збагачувати гравітаційним концентруванням, кислотною обробкою концентратів з подальшим виділенням нерозчинного SiO_2 (зокрема, фосфорити Ратнівського родовища) або попереднім декарбоназаційним випалом і відшлямуванням CaO (осиківські фосфорити).

Аналіз фізико-технічних і технологічних характеристик вітчизняних фосфатних, а також калієвмісних полімінеральних руд Прикарпаття, різноманітність їхнього складу, невисокі технічні, технологічні показники існуючих механічних методів і прийомів збагачення та переробки цієї української сировини при спробах одержати на її основі більш якісну продукцію обумовлюють пошук нових, ефективних технологій її залучення до корисного використання. Перспективними в цьому плані представляються термічні методи.

Експериментальними дослідженнями доведено, що термообробка при температурах 1373—1473 К (1100—1200 °С) суміші українських фосфоритів одного з родовищ (Копиткінського, Ратнівського, Незвиського та ін.) і сульфатних мінералів Прикарпаття (лангбейніту $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, калімагнезії: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ + каїніт $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, важкорозчинної частини калійних руд тощо) дає змогу одержувати з цих шихт фосфорно-калійні добрива з високим вмістом поживних речовин (46—55 %). Чимала частка (від 62 до 82 %) фосфору при цьому конвертує з нерозчинної форми у розчинну (вміст розчинного P_2O_5 в термофосфаті досягає 20—35 %).

Виявлено, що раціональним є наступне співвідношення у вихідній шихті: фосфат: калійна руда або калімагнезія: кокс як 1 : 0,6 : 0 : 2.

9.4. Хімічні методи збагачення природних фосфоритів

Хімічне збагачення є одним з видів технологічних процесів, спрямованих на підвищення вмісту P_2O_5 у фосфатах за рахунок вилучення з них тих чи інших елементів або сполук. Так, наприклад, мікрозернисті фосфорити басейнів Каратау і, частково, Чілісай (Казахстан), а також фосфорити деяких українських родовищ є важкозбагачуваними механічними способами через тонке проростання мінералів. Тобто такі фосфорити містять пелітоморфні включення карбонатних (в т.ч. $MgCO_3$), силіцидних та інших компонентів, сполучених з фосфатом різними формами зв'язків (пеліти (від грец. *pelòs* — глина) — уламкові гірничі породи, що складаються більше, аніж на 50 % з частинок менших за 0,01 мм). Тому навіть при дуже тонкому помелі (0,15 мм) не досягається достатньо повне розкриття полімінеральних зав'язків, що перешкоджає одержанню мономінеральних фракцій.

В той же час переробка знемагнених високомагнезійальних фосфоритів традиційними кислотними методами має значні труднощі і навіть іноді неможлива — неприпустимо зменшується коефіцієнт кислотного розкладання, а отриману ЕФК неможливо упарювати до концентрації 50 % P_2O_5 і вище. У зв'язку з цим споживачі-переробники фосфатної сировини пред'являють виробникам фосфатних концентратів досить жорсткі обмеження за вмістом MgO — для високосортних фосфоритів не більше 0,7 %. До речі, імпортовані в Україну середземноморські фосфоритні концентрати містять забагато MgO — 1,3—1,7 %.

З апробованих способів знемагнення фосфоритних концентратів заслуговує уваги технологія обробки фосфоритів слабкими розчинами сульфатної або нітратної кислот, сірчастим газом (SO_2), хлором. При невеликій кислотності рідкої фази суспензій ($pH = 2—4,5$) швидкість розкладу карбонатів кальцію і магнію суттєво вища, ніж фосфатів. При цьому має місце деяке розкриття мінералів і після поділу продукту розкладання на

розчин, що містить сполуки магнію (передається на утилізацію), і на збагачений знемагнений фосфорит. Останній ефективно збагачується гравітаційними й флотаційними способами за рахунок виділення «розкритих» з мінералів речовин (SiO_2 та ін.), що не розчинюються при кислотній обробці. Хімічні методи збагачення дозволяють залучити до виробництва непридатні для прямої кислотної переробки високомагнезійні апатити і фосфорити, в яких відношення $\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5$ досягає 30—40 %.

В той же час як сульфатно-, так нітратнокислотне знемагнічення не позбавлене технологічних недоліків. Так, сульфатнокислотою обробкою, при збільшенні в фосфатному концентраті P_2O_5 навіть до 28,5—29,6 %, вміст MgO дуже важко зменшити до регламентних 0,7 % і нижче. Через труднощі в реалізації фільтрації і промивання виділений знемагнений нітратнокислотним способом концентрат містить значну кількість домішок нітратів, які негативно проявляють себе при переробці концентрату в ЕФК. Проте нітратнокислотний розклад може бути ефективним при залученні до переробки, як приклад, апатит-ільменітових стремигородських руд з виділенням титанового концентрату, цирконію, стронцію, рідкісноземельних елементів.

Хімічне збагачення фосфоритів з великим вмістом карбонатів досить ефективно здійснюється і циркулюючим розчином амоній сульфату, до якого додаються сульфатна і фосфатна кислоти (з нормами, розрахованими на зв'язування CaO в CaSO_4 і MgO — у вигляді мономагнійфосфату). Процеси хімічного збагачення доцільно комбінувати з механічними методами збагачення фосфоритів та їхньою наступною переробкою у добрива — це надасть можливість покращити якість продукції, утилізувати корисні компоненти, що паралельно вилучаються в циклі збагачення (наприклад, сполуки магнію) і запобігти скиданню кислих відходів. Показовий приклад реалізації цього принципу — технологія добрива — суперфосу.

Запитання для самоперевірки

1. Причини припинення постачання в Україну Хібінського апатиту.
2. Звідки в Україну завозять фосфатну сировину в даний час?
3. Чому фосфатну сировину необхідно піддавати збагаченню та кондиціюванню?
4. Яким чином збагачують фосфорити за кордоном?
5. Пригадайте вимоги до закордонних фосфоритів, що імпортуються в Україну.
6. Яким чином збагачують жовневі фосфорити в США?
7. Що являє собою схема виробництва фосфоритного борошна за спрощеною технологією?
8. Сутність активації тонкодисперсних фосфоритів.
9. Які сучасні добрива виробляються на Україні і світі?
10. Скільки видів калійних добрив Вам відомо?
11. Скільки видів комплексних добрив Вам відомо?

10. ТЕХНОЛОГІЯ СУПЕРФОСУ ТА ГРАНФОСУ

Суперфос — новий тип фосфатного добрива тривалої (пролонгованої) дії. Це хімічно збагачене і активоване кислотами фосфоритне борошно, де у вихідній сировині P_2O_5 знаходиться у важкозасвоюваній формі і тому у «сирому» стані борошно не придатне для прямого використання у якості добрива.

Суперфос може містити (в залежності від вихідного фосфориту) від 35 до 40 % P_2O_5 , з них 19—25 % P_2O_5 у водорозчинній формі. За ефективністю він рівноцінний подвійному суперфосфату, витрати ж кислот на 1 т P_2O_5 в суперфосі (1—1,4 т H_2SO_4 і 0,33—0,36 т P_2O_5 фосфатної кислоти) у 2 рази менші.

Технологія одержання суперфосу передбачає підкислення водної суспензії фосфоритного борошна невеликою кількістю сульфатної кислоти (або газоподібним SO_2). При $pH < 4$ починають розкладатись карбонати (доломіт, кальцит) при $pH < 2,5$ — фосфати. Отже, регулюючи кислотність середовища, можна забезпечити перехід у розчин тільки невеликої кількості P_2O_5 , еквівалентної вмісту магнію. Сульфатна кислота, що використовується для збагачення фосфориту, нейтралізується іонами Ca^{2+} (з доломіту і кальциту) і перетворюється в невелику кількість $CaSO_4$, який відділяється від рідкої фази разом з фосфоритом і може бути вилучений з нього катіонною флотацією. Заключні операції одержання суперфосу — додаткова активація фосфоритного борошна змочуванням його ЕФК, гранулювання та сушіння.

Розчин, що утворюється при хімічному збагаченні фосфориту і містить іони Mg^{2+} і HPO_4^{2-} , амонізують для осадження магнійамонійфосфату $NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$, який, у свою чергу, є цінним цитратнорозчинним добривом. Процес реалізується в замкненому водообіговому циклі — кислі води зі

згущувача суспензії після операції хімічного збагачення повертаються у процес активації фосфоритного борошна.

Корисне використання P_2O_5 з фосфоритної сировини досягає 95 %.

В Україні свого часу Сумським ДНДІ МінДіГ був розроблений і вироблявся гранульований продукт з фосфоритного борошна Полпінського родовища (Російська Федерація) під товарним знаком «Мікрофос», який вносився в ґрунт як просте гранульоване добриво. Проте пластифікатор, який використовується при грануляційній операції в технології «Мікрофосу», виявився неефективним при організації на українських підприємствах виробництва гранульованого фосфоритного борошна на основі дуже дрібнодисперсних фосфоритів Середземноморського регіону.

Проведені дослідження з підбору нових різновидів пластифікаторів для процесу гранулювання (головним чином, на основі карбаміду, галунів, $Mg(NO_3)_2$ тощо) дозволили розробити і впровадити у виробництво ряд добрив під назвою «Гранфос» з кондиційними гранулами. Слід відзначити, що після внесення гранфосу у ґрунт гранули під дією ґрунтової вологи руйнуються і фосфорит в дрібнодисперсному стані розподіляється між частинками ґрунту, а його розчин (від 40 до 85 % P_2O_5) і повільнодіючі форми P_2O_5 поступово засвоюються (особливо успішно у кислих ґрунтах) кореневою системою рослин.

Економічними, екологічними і технологічними перевагами використання фосфоритного борошна як повільнодіючого добрива є: дешевизна продукту, відсутність хімічної стадії переробки, можливість його транспортування, внесення у ґрунт обладнанням і механізмами (без пилоутворення тощо, як при використанні порошкоподібного фосфоритного борошна), що є типовими при роботі з гранульованими добривами.

Технологічна схема виробництва гранфосу наведена на рис. 10.1. Фосфорит із бурта 1 грейферним краном 2 подається

гранул подається на конвеєр 15 і направляється на склад готової продукції. Гранули, розмір яких перевищує 4 мм, з грохоту через дробарку 14 подаються на елеватор 12, тобто некондиційний продукт класифікації проходить її повторну стадію. Дрібні частинки гранфосу, розмір яких менше 1 мм, і пил, що утворюється в процесі сухого очищення відпрацьованих топкових газів системою транспортування спрямовуються у змішувач 8.

При переробці фосфоритів на гранфос температурні умови сушіння такі, що ретроградації діючих форм P_2O_5 не відбувається.

Фізико-хімічні показники гранфосу з ТУ 614005076.041-2000 представлено в табл. 10.1.

Таблиця 10.1. Фізико-хімічні показники якості гранфосу

Назва показника та одиниця вимірювання	Норма для марок			
	А	Б	СА	
			І	ІІ
Масова частка загальних фосфатів (сума швидко- і повільнодіючих форм P_2O_5), %, не менше	29	29	26	15
Відношення масової частки фосфатів, розчинних в розчині мурашиної кислоти, до масової частки загальних фосфатів, %, не менше	55	55	55	55
Масова частка води, %, не більше	3	3	4	5
Масова частка загального азоту, %, не менше	1	—	2	1
Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	12	12	12	12
Масова частка свинцю, мг/кг, не більше	20	20	20	20
Масова частка миш'яку, мг/кг, не більше	10	10	10	10
Гранулометричний склад: масова частка гранул розміром:				
менше 1 мм, %, не більше	6	6	6	6
від 1 до 4 мм, %, не менше	80	80	80	80
більше 6 мм, %	0	0	0	0
Статична міцність гранул, МПа, не менше	1,8	1,8	1,8	1,8
Розсипчастість, %	100	100	100	100
Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850	1850	1850	1850

Проста технологія дозволяє організувати виробництво гранфосу, використовуючи обладнання цеху гранулювання простого суперфосфату.

Запитання для самоперевірки

1. Що таке суперфос?
2. Суть технології одержання суперфосу.
3. Склад суперфосу.
4. Що таке мікрофос?
5. Поняття гранфосу?
6. Пригадайте основні стадії технології одержання гранфосу.
7. Показники якості гранфосу.
8. Навіщо нормується гранулометричний склад гранфосу?
9. В яких одиницях вимірюється зміст арсену?
10. Чи можна замінити суперфосфат на суперфос?

11. МІКРОДОБРИВА

11.1. Поняття про мікроелементи

До складу рослинних і тваринних організмів входять десятки хімічних елементів. Ті з них, які затримуються в організмах і ґрунтах у кількостях, не які не перевищують тисячних часток відсотка (розраховуючи на суху речовину), називають мікроелементами (ультрамикроелементи — це мікроелементи, що затримуються у зовсім малих кількостях — менше стотисячних часток відсотка). Мінеральні добрива, дієвою речовиною яких є мікроелементи, називають мікродобривами. Вони необхідні для нормального розвитку рослин.

Для чотирнадцяти мікроелементів встановлене їх життєво важливе значення. До них відносяться: В, Мп, Сu, Zn, Со, Мо, Fe і деякі інші. Вони входять до складу ферментів, вітамінів, гормонів, пігментів та інших сполук, що впливають на життєві функції рослин. Беручи участь у біохімічних перетвореннях, вони дію впливають на фізіологічні функції у рослинних організмах через ферментні системи. Мікроелементи активізують різні ферменти, що є каталізаторами біохімічних процесів. Наприклад, вони впливають на вуглеводневий обмін, підсилюють використання світла в процесі фотосинтезу, прискорюють синтез білків. Під дією окремих мікроелементів можуть підсилюватися ті або інші корисні властивості рослин: стійкість до засух, морозовитривалість, прискорення розвитку й дозрівання насіння, опір хворобам та ін. Нестача мікроелементів обумовлює порушення в обміні речовин і призводить до захворювань рослин і тварин. Так, нестача бору зменшує стійкість озимої пшениці, льону й цукрового буряку до захворювань, дефіцит марганцю знижує інтенсивність фотосинтезу, молібденове голодування викликає нагромадження нітратів у листах і зниження вмісту білка, дефіцит феруму — хлороз листів і т.д.

Однак, до шкідливих наслідків може призвести й надлишок мікроелементів. Тому при використанні мікродобрив необхідно враховувати вміст даних мікроелементів у ґрунті й потребі у них рослин.

Деякі мікроелементи необхідні для здійснення життєвих функцій всіх рослин, інші ж потрібні для окремих видів, причому роль багатьох мікроелементів, що входять до складу рослин, поки що не з'ясована.

В Україні й інших країнах застосування мікродобрив для підвищення врожаїв у сільському господарстві безупинно розширюється. Як мікродобрива використовують утримуючі мікроелементи природні копалини (мінерали), деякі промислові відходи, технічні солі й сполуки, що виготовляють спеціально, і суміші, наприклад, комплексні сполуки (хелати), фріти (склоподібні або металоподібні гранули, які отримують з розплавлених твердих сумішей) та ін. Їх застосовують як шляхом передпосівного внесення в ґрунт (звичайно у вигляді компонентів основних добрив), так і для некореневої підгодівлі (обприскуванням і обпилюванням), а також для обробки насіння.

11.2. Борні добрива

Серед мікродобрив борні є найпоширенішими. Найбільш концентроване борне добриво — це борна кислота H_3BO_3 , що містить не менше 99,6 % (технічний продукт) і 97 % H_3BO_3 (продукт для сільського господарства). Для опудрювання насіння її розбавляють технічним тальком до концентрації 14—16 % H_3BO_3 , але здебільшого застосовують для одержання боровмісних добрив — простого й подвійного суперфосфатів, нітроамофоски. Для цих же цілей служать бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вищого та 1-го сортів (відповідно не менше 99,5 і 94 % основної речовини), а також борат кальцію 1-го та 2-го сортів (45 та не

менше 40 % B_2O_3). Як самостійні мікродобрива звичайно використовують промислові відходи, які містять невелику кількість бору, деякі природні борати або продукти їх простішої переробки. Для одержання борних добрив можуть використовуватися і менш багаті бором матеріали, такі як природні розчини — рапи деяких сольових озер та нафтові бурові води, а також відходи від збагачення борних руд та ін. Місцеві добрива (зола, торф, гній) також містять бор: в 1 кг деревинної золи — 200—700 мг бора, в 1 кг сухої речовини гною та торфу — біля 20 мг. Невеличкі кількості бору (4—8 мг/кг) містяться в сирих калійних солях.

У виробництві борної кислоти сульфатнокислотним розкладанням природних боратів як відхід одержують маточний розчин, що містить 21—23 % $MgSO_4$ і 1,8—2,5 % H_3BO_3 . Цей розчин випарюють і зневоднюють у сушарці, одержуючи так званий бор-магнієве добриво зі вмістом 13 % H_3BO_3 і 13 % MgO . Аналогічним чином — сушінням суміші борної кислоти й маточних розчинів — одержують борний концентрат (не менше 20% H_3BO_3). У цих добривах оксид магнію також перебуває в засвоюваній формі (у вигляді магній сульфату), тому вони служать джерелом не тільки бору, але й магнію.

При одержанні простого суперфосфату з добавкою бору, борну кислоту додають до доспілого на складі порошкоподібному напівпродукту, що направляється на гранулювання. Відповідно до Держстандарту, суперфосфат з добавкою бору повинен мати блакитний колір і містити 20 ± 1 % $P_2O_{5засв}$, $0,2 \pm 0,05$ % бору, не більше 2,5 % $P_2O_{5вільн}$ і 4 % H_2O . Аналогічно виготовляють гранульований подвійний суперфосфат з добавкою бору (4 ± 31 % $P_2O_{5засв}$, $0,4 \pm 0,05$ % бору). У виробництві нітроамофоски з бором ($0,2 \pm 0,05$ % бору) борвміщуючий компонент вводять одночасно із KCl . У перспективі — випуск амофосу з бором масовою долею $0,5 \pm 0,05$ %.

11.3. Мідні, марганцеві, цинкові, молібденові та кобальтові добрива

Мідні добрива необхідні не тільки для підвищення врожайності, але й для забезпечення організму тварин і людини міддю, дефіцит якої викликає захворювання (потреба людини в міді — близько 2 мг у добу). В минулому як мідне добриво використовували колчеданний недогарок — відхід сульфатно-кислотної промисловості. Він містить 0,3—0,6 % Cu й інші мікроелементи, зокрема Zn, Co, Mo. Для досягнення цієї мети можуть бути придатні подрібнені мідні шлаки й руди. Концентрованою формою мідного добрива є мідь сульфат — мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (23,4—24 % Cu), придатний не тільки для внесення у ґрунт (у складі інших добрив), але й для передпосівної обробки насіння і некореневої підгодівлі рослин. Для опудрювання насіння його випускають у суміші з тальком (5,6—6,4 % Cu). Змішуванням калій хлориду з мідним купоросом і наступним пресуванням, подрібненням і розсіюванням одержують міднокалійне добриво ($90 \pm 1\%$ KCl, $1 \pm 0,2\%$ Cu, не більше 2 % вологи).

Як марганцеве добриво використовують головним чином шлами, які отримують при мокрому збагаченні марганцевих руд. Марганцевий шлам повинен містити не менше 14 % MnO_2 (після сушіння при 110 °C), у його склад входять нерозчинні у воді сполуки (в основному піролюзит MnO_2). Водорозчинним добривом є манган сульфат $\text{Mn}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який одержують обробкою сульфатною кислотою природних сполук марганцю — карбонатних марганцевих руд або монооксиду марганцю MnO , відновленого з піролюзиту. Додаючи до простого суперфосфату перед його гранулюванням манган сульфат, отримують марганцевий суперфосфат, що містить $19 \pm 1\%$ засвоюваного P_2O_5 і $1,5 \pm 0,5\%$ водорозчинного марганцю.

Цинковими добривами служать найчастіше цинк сульфат $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (продукт для сільського господарства містить

21,8—22,5 % Zn, при змішуванні с тальком — 8,1—9,9 % Zn) й цинкове полімерне добриво ПМУ-7 (не менше 25 % Zn) — з відходів виробництва цинкових білил, яке містить також Cu, Mn та інші елементи. З добавкою сульфату цинку планується випуск амофосу (~1,4 % Zn).

Основними видами молібденових добрив є розчинний у воді парамолібдат амонію $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що звичайно називають молібдатом амонію, а також молібдат амонію-натрію. Їх одержують із відходів виробництва феросплавів, електроламп. Молібден суперфосфат виготовлюють, додаючи сполуки молібдену до простого суперфосфату перед його гранулюванням; він містить $0,13 \pm 0,33$ % Mo (у водорозчинній формі).

Нітроамофоска з добавкою молібдену повинна містити його частку $0,2 \pm 0,05$ %, подвійний суперфосфат — $0,2 \pm 0,02$ %.

Кобальтові добрива застосовують у вигляді сульфатної або хлоридної солі; з додаванням цих солей передбачається випуск подвійного суперфосфату й нітроамофоски (~ 0,1 % Co). Сполуки кобальту утримуються у фосфоритному борошні (~ 0,001 %) і добривах на його основі. Для боротьби із захворюванням рослин — хлорозом, обумовленим дефіцитом сполук феруму у ґрунті, використовують препарат «Антихлоризин», що представляє собою комплексонат феруму (диетилентриамінпентаацетат заліза). Аналогічні комплексонати цинку, міді й інших металів можуть бути використані як мікродобрива. Комплексними мікродобривами для сільського господарства є суміші борної кислоти, сульфатів міді, цинку, кобальту й марганцю, молібдату амонію і йодиду калію, що містять (у %): B — 5,5; Cu — 2,8; Zn — 5,5; Mo, Co, I — 0,1; Mn — 11. Їх випускають у вигляді пігулок масою 0,18 і 0,36 г. Тонким подрібнюванням і механічним змішування борної кислоти, сульфатів міді, цинку та марганцю, триоксиду молібдену й тальку одержують порошки, що містять мікроелементи (у %): B 2,4—2,8; Cu 5—6; Zn 8—10;

Mn 6,5—8; Mo 9,5—11. Для роздрібної торгівлі випускають 10 марок удобрювальних сумішей з мікроелементами. Їх одержують змішуванням добрив (суперфосфату, карбаміду, амонійної селітри, калій хлориду та калій сульфату) з нейтралізуючими добавками (вапняком або доломітом) і сполуками мікроелементів.

Запитання для самоперевірки

1. Скільки хімічних елементів входить до складу рослинних організмів?
2. З якою концентрацією борної кислоти опудрюють насіння?
3. Джерела для одержання борних добрив.
4. Сировина для одержання мідних, марганцевих, молібденових та кобальтових добрив?
5. В якому вигляді застосовують кобальтові добрива?

12. ОДЕРЖАННЯ ДОБРИВ З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ТЕПЛИЦЬ

12.1. Виробництво добрив з мікроелементами для захищеного ґрунту

Овочівництво захищеного ґрунту є великою індустріальною галуззю сільського господарства. З кожним роком процес виробництва продуктів у теплицях удосконалюється й частка овочів, вироблених у захищеному ґрунті, збільшується, що дозволяє практично впродовж всього року постачати населенню цю продукцію. Виробництво овочів у теплицях має свої особливості в порівнянні з вирощуванням їх у відкритому ґрунті.

У теплицях протягом року вирощують кілька врожаїв різних культур на ґрунті, що використовують без заміни протягом 5—10 років. Система застосування добрив у теплицях включає основне внесення добрив у ґрунт перед посадкою культури й регулярну підгодівлю рослин протягом вегетації. Ця система передбачає підтримку оптимального рівня й співвідношення між елементами харчування відповідно до біологічних особливостей вирощуваної культури в різні періоди її розвитку. При цьому дози внесених добрив не повинні бути високими, тому що це може призвести до підвищення концентрації солей у ґрунтовому розчині, що негативно впливає на розвиток рослин. Недотримання правил застосування мінеральних добрив призводить до засолення ґрунтів і необхідності їхньої частої заміни або промивання. На цей показник впливає величина баластових домішок у добривах: хлору, натрію, фтору та ін. Ці сполуки підвищують концентрації солей у ґрунтовому розчині й затримують надходження живильних елементів у рослини.

Мінеральні добрива, які застосовують в овочівництві захищеного ґрунту, повинні бути висококонцентрованими,

безбаластними й не повинні містити сполук, які не використовуються рослинами.

За кордоном овочівництво захищеного ґрунту одержало широке поширення. У Японії в теплицях вирощують 47 % овочів від їх валового виробництва, в Італії — біля 49 %, ФРН — 28—30 %. Для харчування рослин, вирощених на захищеному ґрунті, у різних країнах виробляється велика кількість марок добрив з мікроелементами. Однак співвідношення живильних елементів у цих добривах незначно відрізняються один від одного. Тому доцільно виділити із загальних асортиментів добрив, що випускаються за кордоном для теплиць основні типи туків (табл. 12.1).

Таблиця 12.1. Базові марки складних добрив з мікроелементами для теплиць, що випускаються за кордоном (Фінляндія)

Масова частка компонентів, %	Марка добрива		
	«Кеміра комбі»	«Кеміра супер»	«Кеміра гідро»
N	14	11	8,2
P ₂ O ₅	11,0	24,1	9,9
K ₂ O	25	22	34
S	1,8	5,8	2,0
Mg	1,4	0,1	1,5
Fe	0,1	0,9	0,1
B	0,02	0,1	0,02
Cu	0,01	1,1	0,01
Mn	0,1	0,5	0,1
Zn	0,01	0,5	0,01
Mo	0,002	0,01	0,002
Co	0,001	—	0,001
I	0,001	—	0,001
Se	0,0006	0,0016	0,0006
Cr	0,001	—	0,001

Для розширення асортиментів типових добрив додають карбамід, кальцієву або калієву селітру чи гідрофосфат амонію.

Добрива марки «Кеміра супер» застосовують для внесення в ґрунт перед посадкою рослин.

Добриво «Кеміра комбі» повністю розчиняється у воді й служить для готування розчину з масовою часткою солей 0,1—0,15 %, що використовують для регулярної підгодівлі рослин. Таким чином, з добрива «Кеміра комбі» одержують десятки марок добрив з мікроелементами і різним співвідношенням основних живильних елементів N—P₂O₅—K₂O, %: 15—20—27; 18—18—24; 21—15—22; 24—13—20; 15—18—30; 15—15—32; 15—13—36; 15—22—24; 16—26—22; 17—28—20 та інші.

Добриво «Кеміра гідро» повністю розчиняється у воді; його використовують для гідропонного вирощування культур.

Для основного внесення в тепличний ґрунт використовують безхлорні види туків: амонійну селітру, карбамід, подвійний суперфосфат, амофос, діамофос, калій сульфат й калієву селітру.

Для підгодівлі культур, які вирощуються, випускають три марки водорозчинних безхлорних добрив. У табл. 12.2 наведено склад цих добрив згідно ТУ 6-08-454-80.

Таблиця 12.2. Марки безхлорних добрив та їх склад

Показники	Марка А	Марка Б	Марка В
Сума живильних речовин, не менше	41	42	46
Азот загальний, не менше	10	18	20
у тому числі:			
азот амонійний	5	9	12
азот нітратний	4	9	8
P ₂ O ₅ , не менше	5	6	10
K ₂ O, не менше	20	18	10
Mg, не більше	6	—	—
Нерозчинний у воді залишок, не більше	1	1	1
Вода, не більше	1,5	1,5	1,5

Примітка. рН 1 %-го водного розчину не менше 5.

На основі добрива «Марки В» готують розчини з потрібним співвідношенням живильних елементів, додаючи необхідні сполуки (табл. 12.3).

Таблиця 12.3. Склад добрив для підгодівлі культур, які приготувані на базі «Марки В»

Добриво «Марки В»	Маса сполук у добриві, кг			Масова частка (%) живильних елементів N—P ₂ O ₅ —K ₂ O—Mg
	Амонійна селітра	Калій сульфат	Смажена магnezія	
375	71	554	—	5—28—0—0
310	110	—	—	5—17—3—0
375	300	—	375	6—10—4—0
625	—	—	—	12—10—18—0
626	—	—	375	12—10—11—6

Відповідно до вимог агрохімії добриво «Марки Б» повинно містити, %: В — 0,02; Zn — 0,05; Mn — 0,01; Cu — 0,03; Fe — 0,5; Mo — 0,002; Co — 0,001. У тепличних господарствах при готуванні розчинів для підгодівлі, що містять основні живильні елементи (марки А та В), додають розчин мікроелементів. Його готують розчиненням у воді сульфатів цинку, міді, марганцю, борної кислоти, молібдату амонію та інших сполук.

Для цієї мети можна застосовувати таблетовані мікродобрива (ТУ 08-25-12-85). Вони добре розчинні у воді, містять мікроелементи в необхідному співвідношенні. Нижче наведений склад чотирьох марок добрив (табл. 12.4).

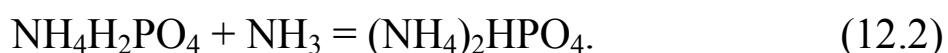
Таблиця 12.4. Вміст мікроелементів у таблетованих мікродобривах, % мас.

Елементи	Марки добрив			
	1	2	3	4
Бор	2,8	5,6	2,8	5,6
Цинк	5,6	—	5,6	—
Марганець	8,4	—	8,4	—
Мідь	—	1,4	—	1,4
Молібден	—	0,11	—	0,11
Нікель	—	—	0,11	0,11

12.2. Одержання складних безхлорних добрив з мікроелементами

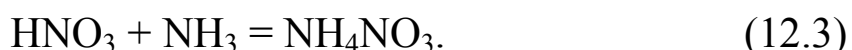
Технологічний процес одержання спеціальних марок водорозчинних безхлорних складних добрив з мікроелементами для захищеного ґрунту полягає у нейтралізації аміаком фосфатної нітратної кислот. Кислоти можуть бути нейтралізовані аміаком роздільно, до їхнього змішування. Потім отримані фосфати й нітрати амонію змішують із сульфатами магнію та калію, а також зі сполуками мікроелементів.

При нейтралізації фосфатної кислоти аміаком залежно від умов утворюються амоній дигідро- або гідрофосфат:



Відповідно до діаграми розчинності в системі $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при нейтралізації кислоти до молярного відношення $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, рівного 1,39, рівноважною твердою фазою є амоній дигідрофосфат, при подальшому збільшенні молярного відношення починає утворюватися амоній гідрофосфат.

Нейтралізація нітратної кислоти аміаком протікає з утворенням амоній нітрату:



При нейтралізації суміші фосфатної та нітратної кислот аміаком утворюються сполуки NH_4NO_3 і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Складні добрива одержують переробкою плавів амоній фосфатів і нітратів або їхніх суспензій.

При одержанні безхлорних добрив для теплиць за першим способом суміш нітратної (47 %-ї) і термічної фосфатної (74 %-ї) кислот амонізують до рН 2,8—3,2 і упарюють до вологи 1,8—2,5 %. Отриманий плав змішують із калій сульфатом в циклоні, встановленому у верхній частині грануляційної вежі, і диспергують за допомогою обертового кошика у вежі. Гранули

охладжуються повітрям до 90 °С; у цей час закінчуються процеси кристалізації, і вони твердіють. Після додаткового охолодження гранули засипають у мішки й відправляють споживачеві. Таким способом виготовляють добриво для теплиць марки В.

Добрива марок А та Б за цим способом не виготовляють, тому що зміна співвідношення компонентів, відповідно до їх складу, призводить до погіршення властивостей плаву та загущенню.

Відома універсальна технологічна схема їх виробництва. За цією схемою можна одержувати складні добрива з мікроелементами для кореневої й некореневої підгодівель різних культур, що вирощують у теплицях і на присадибних ділянках. Цей метод заснований на роздільній нейтралізації кислот і наступній переробці отриманих суспензій. Процес включає стадії: готування плаву амоній нітрату; змішування плавів амоній нітрату, калій та магній сульфатів, розчину мікроелементів із частково амонізованою та упареною ЕФК при рН 1,8—2,2; розсіювання і затарювання готового продукту. Попередня амонізація кислоти здійснюється в трубчастому реакторі, суспензія розпилюється на шар матеріалу, що додатково амонізується через заглибні сопла. В інтервалі вивчених композицій добрив при рН > 5,0 виходить продукт зі вмістом вологи менше 1,5 %. Такий вміст вологи гарантує гарні фізичні властивості, продукт виходить мало гігроскопічним і не злежується. За цією технологією можна одержати марки складних добрив практично з будь-яким необхідним співвідношенням живильних речовин і мікроелементів.

При одержанні добрива «Марки Б» с набором мікроелементів останні вводять у процес у вигляді водного розчину. Розчинність сульфатів цинку, міді, марганцю, борної кислоти й молібдату амонію у воді залежно від температури наведена на рис. 12.1.

Відповідно до їх розчинності для введення у процес готують водний розчин солей при 50 °С й необхідному співвідношенні із загальним їх вмістом 20 %, Показники технологічного процесу одержання складних безхлорних добрив з мікроелементами і якість продуктів представлені у табл. 12.5 і 12.6.

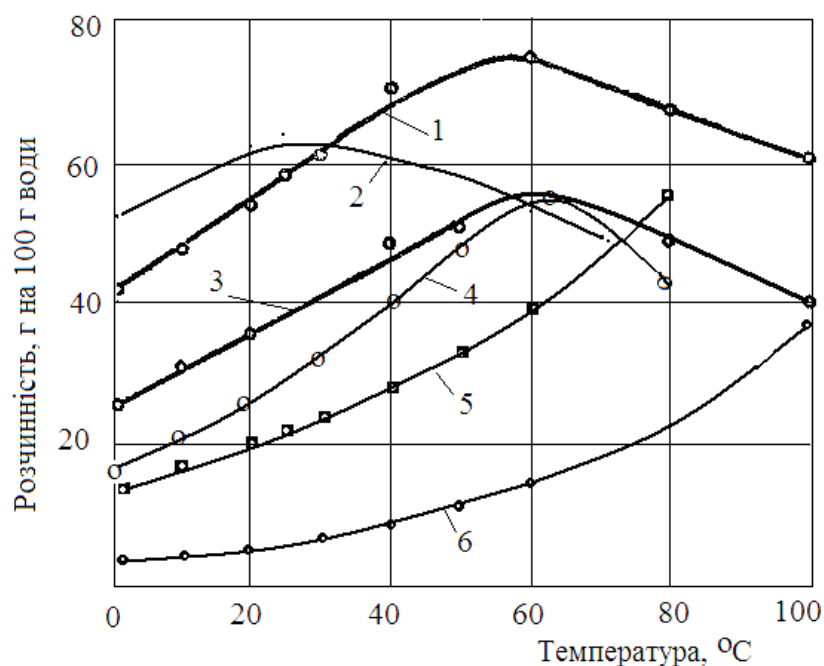


Рис. 12.1. Розчинність сульфатів марганцю (1), цинку (2), кобальту (3), феруму (4), міді (5), борної кислоти (6) у воді залежно від температури

Таблиця 12.5. Показники процесу одержання складних безхлорних добрив $N : P_2O_5 : K_2O : MgO = 1,0 : 0,5 : 2,5 : 0,25$

Продуктивність установки, т/год	Температура NH_4NO_3 , °С	Щільність NH_4NO_3 , кг/дм ³	Температура H_3PO_4 , °С	pH суспензії	Температура матеріалу, °С	Норма ретуру
15,0	120	1,42	118	5,00	78	1,50
16,0	125	1,42	120	5,10	78	1,00
18,0	132	1,43	120	5,00	78	0,70
20,0	130	1,43	120	5,10	80	0,80

Безхлорні складні добрива з мікроелементами виготовляють за іншою універсальною апаратурно-технологічною схемою. Змішування й грануляцію компонентів здійснюють в апараті розпилювально-киплячого шару (РКСГ). Застосування апарату РКСГ для цієї мети дозволяє знизити кількість ретур, а також витримати технологічні параметри процесу в нормі. Стабільний режим дає можливість зменшити взаємодію солей магнію, мікроелементів з фосфатами амонію й утворення нерозчинних у воді сполук. Склад готового продукту надано у табл. 12.6.

Таблиця 12.6. Склад готового продукту

Масове відношення N:P ₂ O ₅ :K ₂ O:MgO	Масова частка, %									
	N _{амон.}	N _{нітр.}	N _{заг.}	P ₂ O _{5заг.}	K ₂ O	MgO	Cl	F	H ₂ O	pH
1,0 : 0,5 : 2,4 : 0,16	5,8	4,9	10,7	5,8	25,9	1,8	3,2	0,040	0,52	5,4
1,0 : 0,5 : 2,5 : 0,25	5,7	4,6	10,3	5,5	25,6	2,6	3,0	0,049	1,10	5,1
1,0 : 0,35 : 1,0 : 0,07	9,6	8,3	17,9	6,4	18,3	1,2	2,9	0,058	1,20	5,5
1,0 : 0,37 : 1,0 : 0,07	9,4	8,8	18,2	6,8	18,6	1,3	3,1	0,054	1,10	5,4

Технологічна схема процесу одержання складних добрив наведена на рис. 12.2. Очищену екстракційну фосфатну й нітратну кислоти в заданому співвідношенні дозують у швидкісний амонізатор-випарник і амонізують аміаком до pH 5,0—5,5. При цьому за рахунок теплоти реакції випаровується 40—45 % води. Суспензію насосом подають у форсунку апарату РКСГ, що являє собою дві трубки, які вставлені одна в іншу з кільцевим зазором. Водний розчин мікродобрив, що містить мікроелементи в заданому співвідношенні, дозують у зовнішній кільцевий зазор форсунки, куди одночасно подають суспензію; у центральну трубку дозують порошок сполук калію та магнію. У форсунку надходить теплоносій (топкові газы) з температурою 600—700 °С, що диспергують суспензію, перемішують компоненти у факелі розпилю з одночасним випарюванням води. Диспергована суспензія попадає в нижню частину апарату, у розріджений шар,

що утворюється теплоносієм від другого топлення з температурою 180—200 °С.

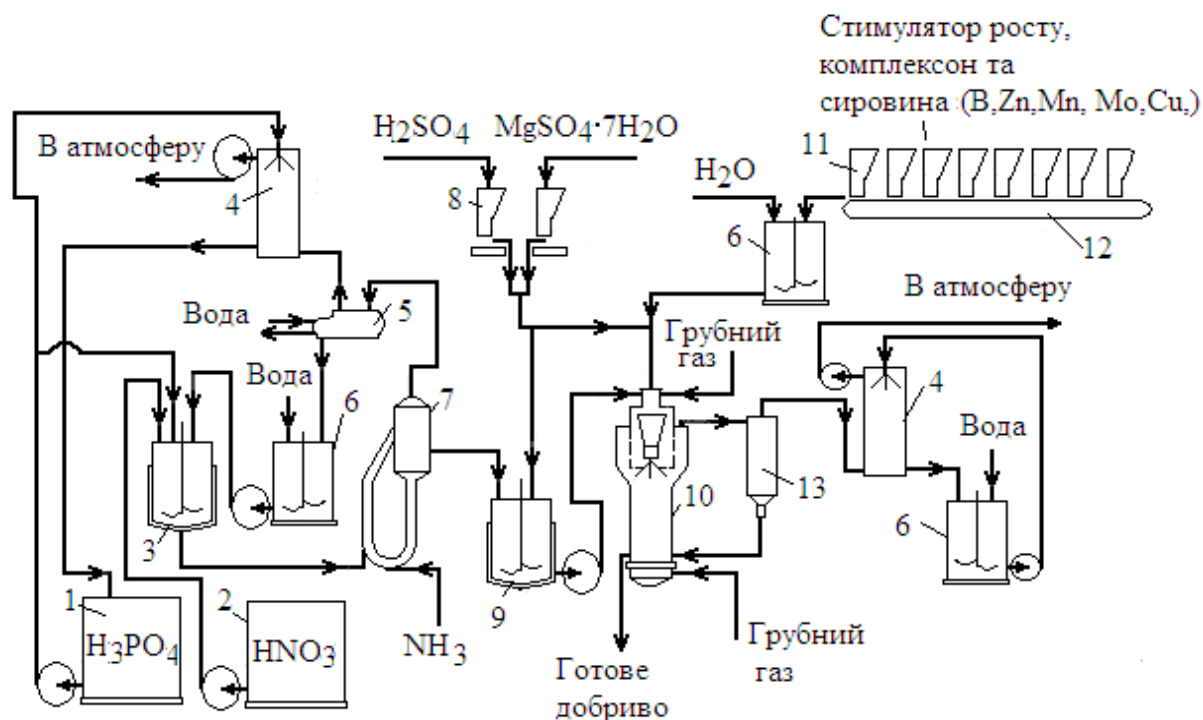


Рис. 12.2. Технологічна схема одержання складних добрив з мікроелементами: 1, 2 — збірники кислот; 3 — змішувач; 4 — скруббер; 5 — конденсатор-холодильник; 6, 9 — збірник з мішалкою; 7 — швидкісний амонізатор-випаровувач; 8, 11 — бункери з дозатором; 10 — сушарка-гранулятор; 12 — живильник; 13 — циклон

Готовий продукт із температурою 85—95 °С надходить у холодильник, де охолоджується повітрям до 30—40 °С. Велику фракцію направляють на подрібнення й повертають у РКСГ. Вихід товарної фракції з апарату РКСГ становить 93—95 %. Продукт виходить із гарними фізичними властивостями, з розміром часток 3 мм. Газу, що містить аміак і пари води, охолоджують у конденсаторі й очищають від аміаку фосфорною кислотою. Топкові газу з апарату РКСГ проходять очищення в циклон та скруббер, оборотний розчин якого повертається в процес на змішування з суспензією.

За даною технологією можна одержувати різні марки складних добрив при відношенні маси плаву до маси сухих солей калію й магнію $T : P = 4 : 1$. Властивості добрив, отриманих за цією схемою, наведені в табл. 12.7.

Таблиця 12.7. Фізико-хімічні властивості складних безхлорних добрив, отриманих в апараті РКСТ

Масове співвідношення $N : P_2O_5 : K_2O : MgO$	Об'ємна щільність, $г/см^3$		Щільність при 20 °С	Кут природного укосу, град	Теплоємність при 100 °С, кДж/(кг · К)	Коефіцієнт гігроскопічності (25 °С, волога 1 %), мм/(г·год)	Злежуваність (волога 1 %), $кг/см^2$
	З ущільненням	Без ущільнення					
1 : 0,5 : 2 : 0,6	0,73	0,62	1,54	40	1,1548	10,6	0,1
1 : 0,3 : 1 : 0	0,76	0,70	1,69	40	1,3098	8,7	0,0
1 : 0,8 : 0,5 : 0	0,81	0,74	1,64	40	1,3760	9,9	0,5
1 : 3 : 1 : 0	0,92	0,86	1,73	40	1,2427	7,8	0,0

За цим способом виготовляють безхлорне водорозчинне добриво з мікроелементами — «Стимул-1» (ТУ 08-25-13-85) для підгодівлі рослин, які вирощують на присадибних ділянках. Його склад в масових частках, %, наведено в табл.12.8.

Таблиця 12.8. Склад безхлорного водорозчинного добрива

$N_{\text{заг}}$	11	Mn	0,07
$P_2O_5_{\text{заг}}$	11	B	0,065
$K_2O_{\text{заг}}$	22	Zn	0,027
$MgO_{\text{заг}}$	4,0	Mo	0,014
Cu	0,026	—	—

Вміст води у цьому добриві — не більше 1,5 %, рН 1 %-го водного розчину — не менше 5,0.

Розроблена технологічна схема (рис. 12.3) одержання нітратно-фосфорного добрива N:P:Ca з домішками, яка складається з таких стадій: розкладання фосфат-глауконітової сировини нітратною кислотою; фільтрація нітратно-кислотної витяжки; нейтралізація нітратно-кислотної витяжки; випарювання; сушіння; помел, розсіювання та пакування готового продукту.

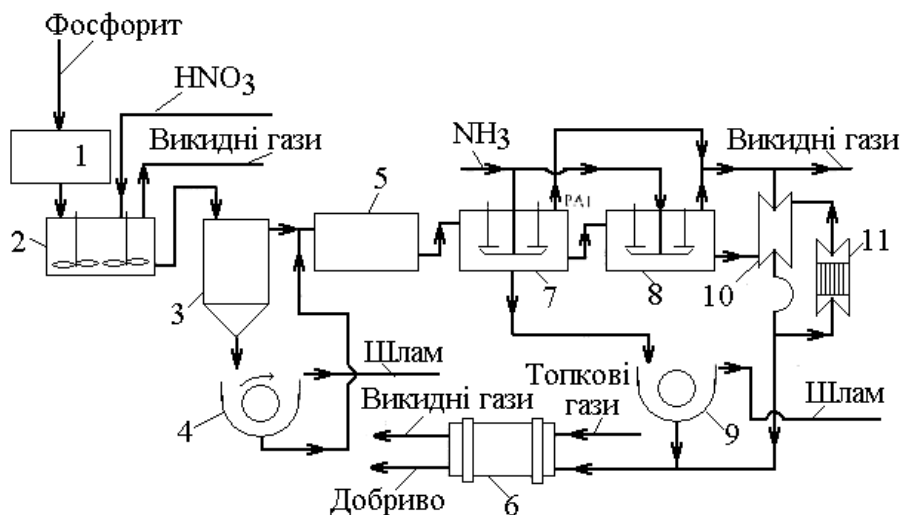


Рис. 12.3. Принципова технологічна схема одержання N:P:Ca-добрива: 1 — бункер з сировиною; 2 — реактор; 3 — відстійник; 4, 9 — барабанний вакуум-фільтр; 5 — збірник; 6 — БГС; 7, 8 — реактори-амонізатори; 10, 11 — випарний апарат

Сировину — фосфат-глауконітовий концентрат з бункеру 1 шнековим дозатором і нітратну кислоту 54 — 56 % мас. подають у реактор 2. Розкладання фосфориту відбувається за температур 50—60 °С, внаслідок чого утворюється нітратно-кислотний розчин, який далі направляють на фільтрацію, де виділяють тверду фазу спочатку у відстійнику 3 і далі в барабанному вакуум-фільтрі 4. Нітратно-кислотний розчин після фільтрації надходить в збірник 5, звідки подається на амонізацію в реактор 7.

Амонізація проводиться рідким аміаком, який подають з цеху синтезу аміаку. За досягнення рН = 2,9—3,1 процес припиняється і суспензія подається на фільтр 9 для вилучення твердої фази у вигляді CaHPO_4 . Розчин після фільтрації подається до другої стадії амонізації до рН = 6,0—7,0, підігрівається до 130—140 °С для випарювання частини води. Після амонізації пульпа направляється у випарний апарат 10—11. Далі упарений концентрований розчин змішується з твердою часткою, яку отримують після фільтрації на фільтрі 9, після чого суміш направляється на грануляцію в БГС 5 і передається на склад готової продукції. Хімічний склад розробленого добрива (мас. %): NH_4NO_3 — 40,0—45,0, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — 30,0—35,0, CaHPO_4 — 10,0—12,0, KNO_3 — 0,8—1,0, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — 1,1—1,5.

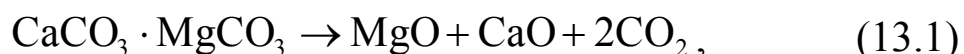
Запитання для самоперевірки

1. Які хімічні елементи відносять до мікроелементів?
2. Що таке мікродобрива?
3. Які чотирнадцять мікроелементів мають життєво важливе значення для рослин?
4. На що впливають мікроелементи в рослинах?
5. До чого може призвести надлишок мікроелементів в рослинах?
6. Назвіть хімічну формулу борної кислоти.
7. Джерела мідних, цинкових, молібденових, кобальтових та марганцевих добрив.

13. МАГНІЄВМІСНИЙ СУПЕРФОСФАТ

Виробництво магнієвмісного суперфосфату відрізняється від амонізованого гранульованого тим, що нейтралізація кислій пульпи, яка утворюється при розкладанні фосфоритів, проводиться не аміачною водою, а напіввипаленим доломітним пилом. Як джерело магнію може бути використано морську воду, що містить 4 % магнію у сухому залишку. Дніпровсько-Донецький бішофітовий розсіл, який отримують з глибоких свердловин, належить до бром-йод-хлор-магнієвого типу (біхмалін) і є висококонцентрованим розчином хлориду магнію (близько 95 %) з рН 4—5 й температурою замерзання нижче — 30 °С. Він містить домішки I, В, К, Са, Fe, Rb, Мо та ін. В даний час бішофітовий розсіл добувають в режимі дослідно-промислової експлуатації на Затуринському, Східно-Полтавському, Новоподільському родовищах, а також на Микільській і Тишківській розвідувальних площах. Магнієві солі Передкарпатського калієносного басейну представлені сильвіном і карналітом, що постійно присутні у солях, в середньому складаючи 3,4 %. Вміст змішаної хлоридно-сульфатної солі — каїніту — складає від 0,8 до 35 %, в середньому 14,1 %.

Природний доломіт є осадовою породою, що містить вапняк CaCO_3 і мінерал доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Для використання у технології магнієвмісного суперфосфату природний доломіт випалюється в обертових печах з частковою (неповною) реалізацією реакцій декарбонізації:



При випалюванні доломітової сировини в печах з газовим потоком виносяться пиловидні частинки, які уловлюються в циклонах та електрофільтрах. До складу пилу входять як частинки вихідної сировини, так і частинки продуктів випалю-

вання. Напіввипалений доломіт має практично у два рази менше CO_2 , ніж природна сировина; в ньому молярне співвідношення $\text{CO}_2 : (\text{MgO} + \text{CaO}) = (0,35—0,50) : 1$. Використання пилу напіввипаленого доломіту для нейтралізації кислої суперфосфатної пульпи має ряд переваг порівняно з традиційною крейдою: при використанні доломітового пилу менше виділяється газоподібного CO_2 ; напіввипалений доломітний пил не містить вологи; внаслідок більш високої хімічної активності і розвиненої поверхні дрібнодисперсних частинок доломітний пил є більш ефективним нейтралізатором, ніж вапняк, вапно та крейда.

Технологія магнієвмісного суперфосфату (рис. 13.1) полягає в тому, що спочатку проходить процес розкладання фосфориту сульфатною кислотою в реакторі I-го ступеня 3. Процес характеризується тими ж самими параметрами, що й при виробництві амонізованого суперфосфату. Кисла суперфосфатна пульпа перетікає з реактора 3 в реактор-нейтралізатор II-го ступеня 6. Сюди ж з бункера 4 дозатором 5 подається в потрібній кількості напіввипалений доломіт.

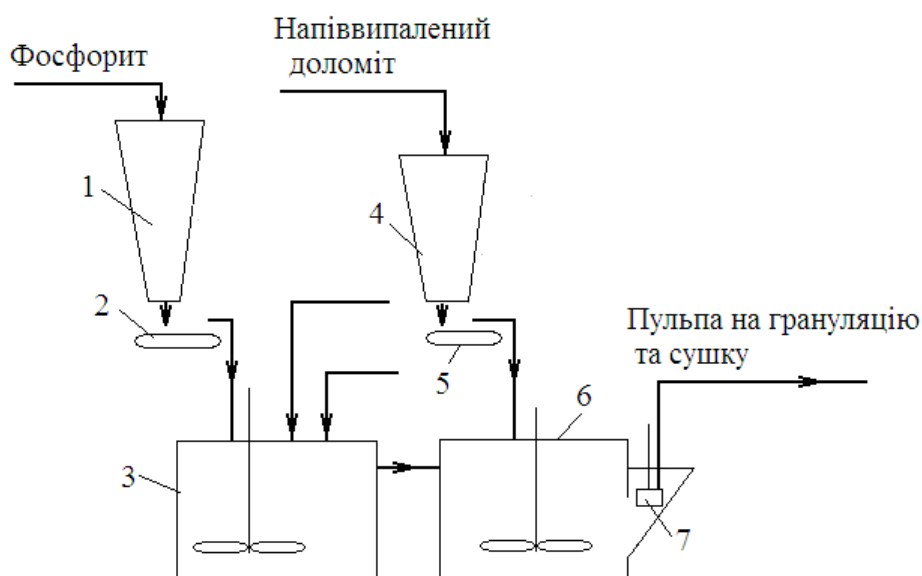
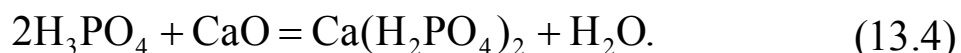
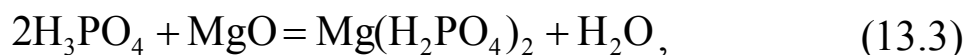
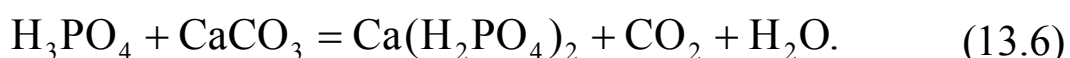
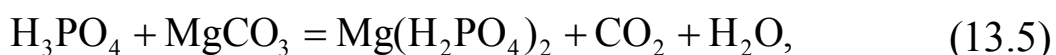


Рис. 13.1. Схема виробництва магнієвмісного суперфосфату: 1 — бункер фосфориту; 2, 5 — дозатори; 3 — реактор I-го ступеня; 4 — бункер напіввипаленого доломіту; 6 — реактор II-го ступеня; дозатор; 7 — насос

В реакторі 3 проходить, в першу чергу, нейтралізація фосфатної кислоти оксидами магнію і кальцію:



Потім відбувається нейтралізація вільної фосфатної кислоти карбонатами кальцію і магнію:



Процес нейтралізації проводять до досягнення регламентованого рівня вільної кислотності у продукті ($\sim 3\%$ $\text{H}_3\text{PO}_{4\text{вільн.}}$). У магнієвмісному суперфосфаті масова частка швидко- і повільнодіючих форм P_2O_5 становить не менше 16,6 %, MgO — 2,7 %, CaO — 29,5 %, рН 10 %-ої суспензії — 3,1.

Магнієвмісний суперфосфат випускається в гранульованій формі, для чого нейтралізована пульпа з реактора 6 вантажним насосом 7 направляється в апарат БГС для проведення грануляції і сушіння.

Агрохімічна цінність Mg -вмісного суперфосфату полягає, по-перше, у наявності саме магнію — поживного макроелементу другого ряду (агрохіміки вважають, що при втратах магнію з урожаєм з 1 га від 5 до 20 кг для збереження і підвищення родючості ґрунтів треба вносити магнієві добрива). По-друге, магнієвмісний суперфосфат вітчизняного виробництва дуже добре виявив себе на кислих дерново-підзолистих ґрунтах Лісостепу і Полісся України.

Запитання для самоперевірки

1. Чим відрізняється технологія одержання магнієвмісного суперфосфату?

2. Як випалюється природний доломіт та яка його хімічна формула?
3. Опишіть технологічну схему виробництва магнієвмісного суперфосфату.
4. За якими реакціями здійснюється нейтралізація фосфатної кислоти доломітом?
5. В чому полягає агрохімічна цінність магнієвмісного суперфосфату?
6. В якому апараті здійснюється грануляція магнієвмісного суперфосфату?

14. ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНІ ТА ОРГАНІЧНІ ДОБРИВА

14.1. Нові технології одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод та органічної сировини

У сучасних умовах за дефіциту добрив пошук альтернативних джерел забезпечення культурних рослин поживними речовинами є надзвичайно актуальним. У зв'язку із зазначеним доцільною є переробка на добриво різноманітних органогенних відходів, що утворюються в процесі суспільного виробництва, зокрема, осадів стічних вод (ОСВ). Крім того, в останні роки за рахунок різкого збільшення чисельності населення міст у всьому світі гостро стоїть проблема їх утилізації та зниження, таким чином, екологічного навантаження на навколишнє середовище.

Щорічно в Україні утворюється 25—30 млн. м³ ОСВ з вологістю $\approx 97\%$ або 0,7—1,0 млн. т сухою речовиною. Переважна частина ОСВ зневоднюється в природних умовах на мулових майданчиках, що займають до 40 тис. гектарів цінних земель і, у більшості випадків, не мають гідроізоляції та є джерелом забруднення ґрунтових вод та повітря. Кінцевий склад осадів залежить від ступеня очищення стічних вод і може значно змінюватися на різних очисних спорудах залежно від якості комунально-побутових, промислових та інших стоків.

Осади стічних вод міських очисних споруд характеризуються значним вмістом органічної речовини, макро- і мікроелементів, біологічно активних речовин. За загальним вмістом поживних речовин (НРК) 1 т сухої речовини осадів стічних вод еквівалентна 100 кг такого штучного добрива як нітрофоска. При внесенні в ґрунт 1—4 т/га сухої речовини осадів стічних вод на 8—10 років забезпечується бездефіцитний баланс мікроелементів у ґрунті.

Основні види осадів, що виділяються зі стічних вод на міських очисних спорудах: сирий осад з первинних відстійників, активний мул з вторинних відстійників, жир і механічні домішки з первинних відстійників, ущільнений активний мул з муло-ущільнювачів, підсушений осад з мулових майданчиків. Середня вологість осаду з первинних відстійників, складає приблизно 95 %. Вологість активного мулу, що вивантажується з вторинних відстійників, складає 99,2—99,7 %, після біофільтрів — 90,5 %. Ущільнений активний мул має середню вологість 97—98 %. Органічні речовини висушеного мулу представлені в основному білками (до 50 %), жиром (до 20 %) і вуглеводами (8 %). У сирому осаді білків у 2 рази менше, а вуглеводів у 3 рази більше, ніж в активному мулі. Сирий осад містить, % за сухою масою: вуглецю — 35,4—87,8 %; водню — 4,5—8,7 %; сірки — 0,2—0,7 %; азоту — 1,8—8 %; кисню — 7,6—31,4 %. Активний мул містить, % за сухою масою: 44—75,8 % вуглецю; 5,6—8,2 % водню; 0,9—2,7 % сірки; 3,3—9,8 % азоту; 12,5—43,2 % кисню. Водовіддача осадів багато в чому залежить від розміру часток їхньої твердої фази. Чим дрібніше частки, тим гірша водовіддача осадів.

В осаді з первинних відстійників вміст часток розміром більше 7—10 мм складає 5—20 %, 1—7 мм — 9—33 %, менше 1 мм — 50—88 % від загальної маси сухої речовини. Зброджений у метантенках осад, у порівнянні зі свіжим, має більш дрібну й однорідну структуру та містить часток розміром менше 1 мм у середньому 85 %. В активному мулі кількість часток розміром менше 1 мм досягає 98 %; розміром 1—3 мм — 1,6 %, більше 3 мм — 0,4 % від маси сухої речовини.

При зберіганні осадів на мулових майданчиках тривалий час в них зменшується вміст гумусу до 10 % і нижче, а зольність підвищується до 90 %. Вміст металів в осадах стічних вод в середньому складає, г/кг сухої речовини: марганцю 18—7100, в середньому 380; кобальту 5; молібдену 28; ртуті — 733; свинцю — 1360; цинку — 2790; міді — 1210; нікелю — 3204;

кадмію — 110; хрому — 2620. Таким чином, можна зробити висновок про те, що ОСВ є цінною органо-мінеральною сировиною і їх доцільно переробляти після видалення зі стічних вод на біомінеральні добрива.

На кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету розроблено дві технології одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод. Перша з них показана на рис. 14.1.

Особливістю розробленої технології є застосування безперервно діючого пристрою для збору плаваючих речовин у первинному відстійнику; встановлення фільтру і пристрою для вакуумної обробки надлишкового активного мулу перед його ущільненням, що забезпечує зменшення об'єму осадів, які подаються на мулові майданчики майже вдвічі, підвищує швидкість процесів відстоювання та фільтрування, а також викликає гальмування анаеробних процесів розкладання органічної складової осадів стічних вод на мулових майданчиках; впровадження вакуумних дренажів, які значно прискорюють видалення вологи і скорочують в декілька разів час перебування осадів на мулових майданчиках; використання комбінованої технології анаеробного окиснення осадів і отримання електричної і теплової енергії за рахунок спалювання біогазу; впровадження дільниці з переробки осадів стічних вод на органо-мінеральні добрива, яка включає зневоднення їх на сучасному обладнанні шляхом центрифугування або фільтрування, знезаражування, сушіння та кондиціонування і пакування добрива як готового продукту.

Для додання більшої гнучкості технологічній схемі запропоновано впровадження дільниці отримання добрив з осадів стічних вод шляхом компостування сумісно з добавками органічних відходів (тирси, соломи, лігніну, листів, побутових відходів, а також фосфогіпсу).

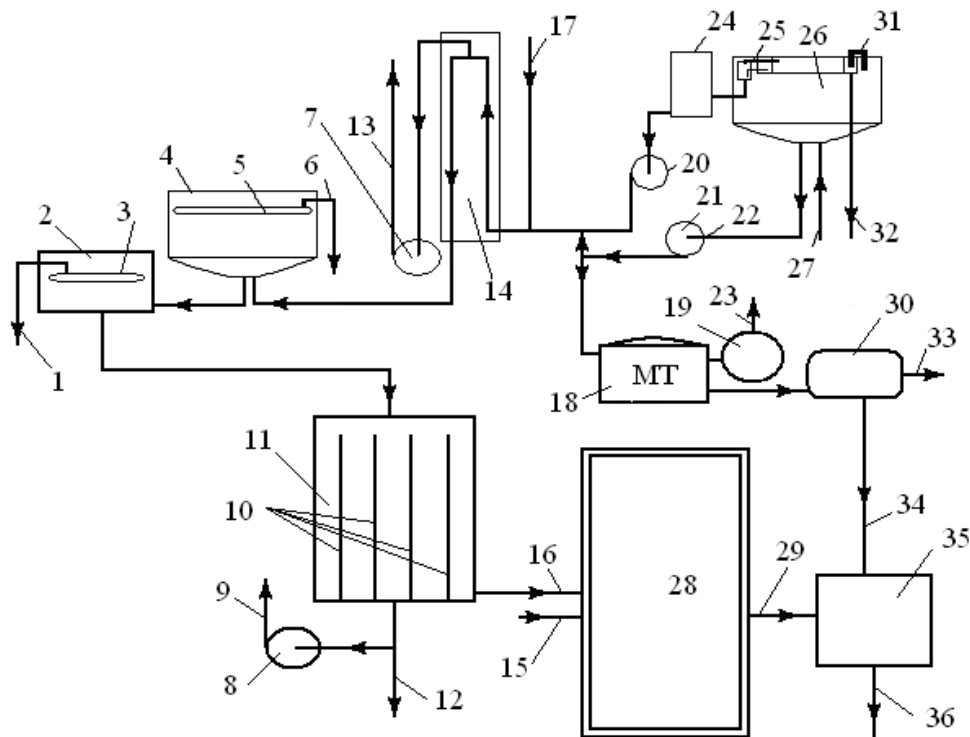


Рис 14.1. Технологічна схема отримання органо-мінеральних добрив з осадів міських стічних вод: 1, 6, 12, 33 — фільтрат, який повертається на повторну біологічну очистку; 2 — резервуар ущільненого мулу і сирого осаду; 3, 5 фільтри; 4 — радіальний мулоущільнювач; 7, 8 — вакуумні насоси; 9, 13, 23 — газові викиди в атмосферу; 10 — вакуумні дренажі; 11 — муловий майданчик; 14 — вузол вакуумування активного мулу і сирого осаду і плаваючих речовин; 15 — добавки тирси, соломи, лігніну, фосфогіпсу; 16 — зневоднений осад міських стічних вод; 17 — активний мул; 18 — метантенк; 19 — двигун, що працює на біогазі, з генератором електричного струму; 20, 21 — насоси; 22 — сирий осад; 24 — проміжна ємність для плаваючих речовин; 25 — пристрій для усереднення стічних вод в первинному відстійнику; 26 — первинний відстійник; 27 — вихідні міські стічні води; 28 — майданчик для компостування осадів; 29 — готовий компост; 30 — центрифуга; 31 — пристрій для усереднення стічних вод; 32 — стічні води в аеротенк; 34 — зневоднений осад; 35 — вузол кондиціонування і пакування добрива; 36 — готове органо-мінеральне добриво до користувача

Маса, яка потрапляє на компостування, розігрівається до температури 55—65 °С на протязі двох тижнів, в результаті чого відбувається її знезараження. Тобто в осаді руйнуються яйця гельмінтів, найпростіших, патогенна мікрофлора, насіння бур'янів, зникає неприємний запах. Готовий компост містить доволі багато гумусу, азоту, фосфору, калію, мікроелементів в формах, які легко засвоюються рослинами, він стає санітарно безпечним.

Також на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету розроблено технологію одержання органо-мінеральних добрив з продуктів очистки міських стічних вод від фосфатів, яка представлена на рис. 14.2. Перевагою даної технології є те, що для її реалізації можна застосувати типові обладнання — ємності, мішалки, відстійники, насоси, дегідратори, пакувальні машини та інше.

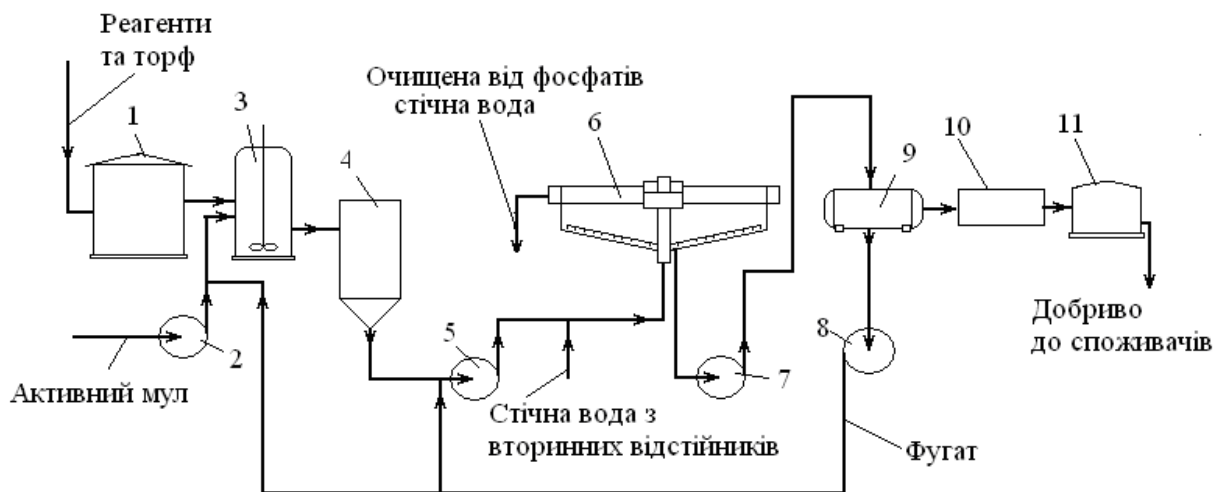


Рис. 14.2. Принципова технологічна схема одержання органо-мінеральних добрив з продуктів очистки міських стічних вод від фосфатів: 1 — приміщення для прийому і зберігання реагентів (торфу, сульфату феруму та гіпохлориту кальцію); 3 — ємність для приготування розчинів реагентів та торфу; 2, 5, 7, 8 — насоси; 4 — резервуар для вивантаження сторонніх речовин; 6 — радіальний реактор-відстійник; 9 — шнековий дегідратор; 10 — сушарка; 11 — приміщення для пакування, зберігання і відвантаження готового органо-мінерального добрива

Феруму (II) сульфат, природний торф та кальцій гіпохлорит зберігаються на складі 1. Необхідні дози вказаних речовин подають до ємності для приготування розчинів реагентів та торфу 3. Насосом 2 у ємність 3 також надходить свіжий активний мул після біологічної очистки стічної води в аеротенку. У ємності 3 відбувається перемішування вихідних компонентів. Далі суміш, проходячи через резервуар 4, у якому видаляються сторонні речовини, насосом 5 подають до радіального реактора-відстійника 6, де проходить глибока очистка стічної води від фосфатів.

Час перебування реагентів у реакторі 6 становить 3 години. Потім насосом 7 вологе органо-мінеральне добриво подають до шнекового дегідратору 9, а фугат направляють у ємність 3. Органо-мінеральне добриво, що пройшло шнековий дегідратор, відправляють до сушарки 10, а потім до складу 11, де його пакують та відправляють споживачам.

Відомі технології зброджування рідкого гною чи комунальної стічної води в анаеробних умовах. Для цього використовуються різне устаткування: одно- та двоступеневе. При одноступеневій технології рідкий гній або інша рідка органічна речовина проходить механічну та температурну підготовку, а потім зброджування в метантенку — апараті, який представляє собою термостат, що працює в анаеробних умовах. Створена велика кількість метантенків, які різняться робочим об'ємом (від 1—3 м³ до 500 м³ і більше), напрямом просування сировини (вертикальні або горизонтальні), кількістю камер в порожнині апарату (одно- чи багато секційні), схемами термостатування, та матеріалами, з якого вони виготовлені (металеві, залізобетонні, пластмасові та ін.).

Перспективною є комплексна технологія, яка відповідає вимогам ефективного освоєння природних ресурсів і енергії, задоволення потреб людини та захисту навколишнього середовища. Вона охоплює повний цикл утилізації всіх відходів сільськогосподарського виробництва (рис. 14.3).

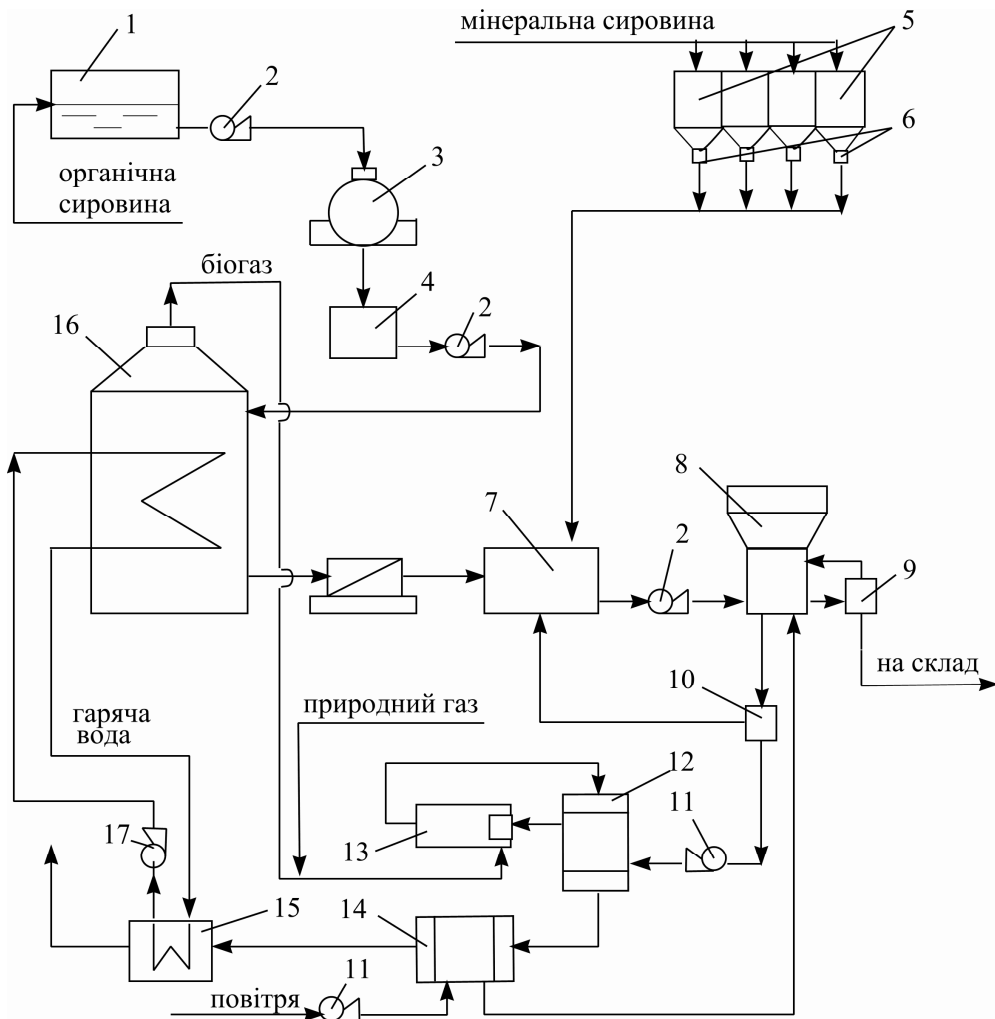


Рис. 14.3. Комплексна технологічна схема отримання органо-мінеральних добрив: 1 — приймальний бункер; 2 — насоси; 3 — подрібнювач; 4 — млин; 5 — бункери для мінеральної сировини; 6 — дозатори; 7 — збірник; 8 — сушарка; 9 — сепаратор; 10 — циклон; 11 — вентилятор; 12, 14 — теплообмінники; 13 — піч; 15 — рекуператор; 16 — метантенк; 17 — насос

Згідно зі схемою вихідна органічна сировина накопичується у прийальному бункері 1, звідки насосом 2 подається на двостадійне подрібнення в апараті 3 та млині 4. Для одержання гранульованих органо-мінеральних добрив до органічної маси додають мінеральні компоненти, які накопичуються в бункерах 5 і дозаторами 6 в необхідній кількості подаються у збірник 7 для приготування органо-мінеральної пульпи.

Гранулювання відбувається в сушарці киплячого шару 8. Одержані гранули постійно сепаруються в апараті 9. Дрібні гранули знову повертаються на гранулювання в апарат 8, а товарна фракція гранульованих добрив направляється на склад для зберігання та затарювання.

Відпрацьоване повітря після сушарки 8 проходить очищення від пилу у циклоні 10, і вентилятором 11 через теплообмінник 12 потрапляє на термічне очищення у піч 13, в якій при високій температурі відбувається розкладання шкідливих речовин та речовин з неприємним запахом, що містяться в цих газах: оксид вуглецю, метан, аміак, сірководень, сірчаний ангідрид, меркаптани та ін. Деструкція наведених речовин відбувається при температурі більш як 600 °С. Для гарантованого розкладання вказаних речовин вибрана температура 700 °С. З метою економії пального вихлопні газы спочатку підігріваються у теплообміннику 12, одночасно утилізуючи тепло вихлопних газів.

Для попередження потрапляння продуктів горіння у добрива, сушіння проводиться за допомогою нейтрального теплоносія, наприклад, атмосферного повітря, яке перед подачею в сушарку 8 підігрівається у теплообміннику 14. При цьому теплообмінник 14 додатково утилізує тепло відпрацьованих газів після печі 13.

Остаточне тепло відпрацьованих газів перед викидом їх у повітря утилізується за допомогою рекуператора 15, в якому підігрівається вода. Ця вода може бути використана для потреб ферми, або для інших потреб.

Для економії витрат палива при проведенні процесу сушіння у запропонованій технологічній схемі може бути використана біогазова установка. При цьому подрібнена органіка насосом 2 спочатку подається на бродіння у метантенк 16, в якому відбувається розкладання органічної речовини до простих легкозасвоюваних рослинами речовин, які далі потрапляють у збірник 7 для приготування органо-мінеральної пульпи.

Біогаз, який утворюється в процесі бродіння, подається у піч 13, за рахунок чого відбувається економія пального. Для підтримання термостатичних умов у метантенку, він обладнаний теплообмінними елементами, в які насосом 17 подається гаряча вода з рекуператора 15.

Пил після циклону 10 повертається у збірник 7 для приготування пульпи.

Таким чином, запропонована схема повністю відповідає вимогам охорони навколишнього природного середовища. Вона не має рідких викидів, всі вони повністю замкнені. Повітря перед викидом в атмосферу проходить очищення з термічним розкладанням шкідливих речовин та речовин, які мають неприємний запах.

14.2. Гній та зелена маса

Гній як добриво містить безліч поживних речовин. Однак використовувати і зберігати його потрібно правильно. Свіжий гній в ґрунт зазвичай не вносять, адже він виділяє дуже багато тепла. Тому можна спалити коріння рослин. Свіже добриво розводять водою один до одного і додають в суміш трохи золи. Цим розчином, намагаючись не потрапити на листя, поливають ґрунт.

Зберігають гній наступним чином: влаштовується підстилка із землі чи опалого листя, які будуть вбирати рідину, яка виділяється. Через кожні 20 см шар гною перекладають шаром торфу, бадилля чи ґрунту такої ж висоти. На зиму його засипають землею, а зверху додатково утеплюють поліетиленовою плівкою. Склад свіжого гною на солом'яній підстилці (%), представлено у табл. 14.1.

Компостування гною з фосфоритним борошном викликає більше енергійну гуміфікацію органічної речовини, скорочує втрати азоту й підвищує доступність для рослин фосфору, що призводить до підвищення ефективності обох компонентів. Гнійно-фосфоритні компости одержують шляхом додавання

15—20 кг фосфоритного борошна на 1 т гною. Фосфоритне борошно можна вносити в гній при укладанні його в штабель, а також безпосередньо у тваринницьких приміщеннях перед їх очищенням. Відомо два основних способи компостування гною й торфу в штабелях: пошарове й осередкове.

Таблиця 14.1. Склад свіжого гною на солом'яній підстилці, %

Вид тварин	Вода	Орган. речовина	Азот, N	Фосфор, P ₂ O	Калій, K ₂ O	Кальцій, CaO
Велика рогата худоба	77,3	20,3	0,50	0,23	0,59	0,40
Коні	71,3	25,4	0,77	0,28	0,63	0,21
Вівці, кози	64,6	31,8	0,83	0,23	0,67	0,33
Свині	72,4	25,0	0,65	0,19	0,60	0,18

Зелене добриво (сидерат) — це свіжа рослинна маса, яку засівають у другій половині літа і закладають під час осінньої обробки ґрунту. Передусім це бобові рослини, які здатні накопичувати азот за рахунок фіксації з атмосфери. Глибоко проникаючі корені засвоюють поживні елементи з важкодоступних мінеральних сполук і у такий спосіб роблять їх доступними для наступної культури.

Трави зупиняють вимивання живильних речовин з ґрунту, перекачують елементи харчування із глибоких шарів у верхні. Трави сімейства бобових збагачують ґрунт азотом, тому що мають здатність засвоювати атмосферний азот.

Зелене добриво робить багатобічну позитивну дію на ґрунт й урожай. При його внесенні у накопичується не тільки азот, але й інші живильні речовини.

14.3. Гумінові добрива

Серед органічних добрив особливо виділяється група органічних речовин природного походження, що одержали назву гумінові добрива.

Гумінові добрива одержують із торфу, бурого вугілля та сапропелю.

Гумінові речовини — особлива група органічних сполук, походження яких пов'язано із процесами біохімічного розкладання й перетворення рослинного обпаду (листи, корінь, гілки, стовбури), останки тварин, мікроорганізмів. У сучасний історичний період вони утворюються й накопичуються у ґрунтах. У їхньому складі виявлені гумінові кислоти, фульвокислоти, солі цих кислот — гумати й фульвати, а також гуміни — сполуки гумінових кислот та фульво-кислот із ґрунтовими мінералами. Кліматичні умови на Землі минулих геологічних епох сприяли нагромадженню гумінових речовин в осадах і утворення каустобіолітів. Причому в каустобіолітах гумінові речовини збереглися переважно у вигляді гумінових кислот.

Однак, гумінові речовини, що утримуються в цих корисних копалинах, переходять у фізіологічно активний стан і ефективно діють як стимулятори росту рослин і джерела елементів харчування лише після активації. Активаторами можуть бути підвищена температура, гній, мінеральні сполуки, наприклад аміачна вода або інші луги. Препарати найчастіше являють собою очищені від домішок гумінові кислоти або солі гумінових кислот, наприклад, гумат натрію. Тому їх використовують як стимулятори росту для обприскування насіння, посівів, замочування бульб і черепків (поліпшується й прискорюється вкорінення).

У складі гумінових добрив елементи харчування присутні у вигляді органічних сполук і стають доступними для рослин після їхньої трансформації у мінеральні форми. Кількість їх визначається складом того каустобіоліту, з якого отримане добриво, а також способом активації. Так, торф містить від 0,8 до 3,3 % азоту, 0,06—0,5 % фосфору, 0,1—0,15 % калію. Буре вугілля має у своєму складі 1,2 % азоту, його обробка з метою активації гумінових речовин, наприклад, аміачною водою одночасно підвищує вміст азоту у добриві до 4,0 %. Дози, які рекомен-

дуються вуглегумату натрію — 0,25—1 т/га при вмісті азоту — 1,6 %. Отже, із цим добривом на гектар ріллі надходить від 4 до 16 кг азоту. Таким чином, хоча в гумінових добривах і утримуються азот, фосфор і калій, але їх настільки мало, що говорити про них, як про джерело NPK не доводиться.

Гумінові добрива містять високу кількість вуглецю гумінових речовин. Так, у добривах, отриманих з бурого вугілля вміст вуглецю становить від 50 до 60 %, що істотно змінює баланс органічної речовини у ґрунтах, за умови внесення, наприклад, бурого вугілля в меліоративних дозах. Однак, при використанні звичайних доз, гумінові добрива незначно підвищують вміст органічного вуглецю у ґрунті. Отже, природа позитивного впливу цих добрив на ріст і розвиток рослин і ґрунтова родючість інша.

Дослідженнями багатьох вчених встановлено, що гумінові речовини, внесені з добривами цього типу насамперед змінюють фізичні властивості ґрунтів. Так, внесення вуглегумінових добрив впливає на водно-фізичні властивості ґрунту: підвищується капілярна й польова вологоємність легких ґрунтів (у середньому на 20—30 %) і водопроникність важких, поліпшується структура і зменшується щільність ґрунту.

Одночасно зі збільшенням чисельності мікроорганізмів підсилюється й ферментативна активність ґрунту, що, у свою чергу, збільшує рухливість живильних елементів. Отже, внесення вуглегумінових добрив значно впливає на властивості ґрунту.

Ще однією особливістю цих добрив є зниження або повне усунення негативного впливу несприятливих для розвитку рослин факторів. Так, при відхиленні умов живлення рослин від норми, добрива більше ефективні в ранні періоди розвитку рослин при значній нестачі у ґрунті фосфору.

Необхідно відмітити, що на різних ґрунтах ефективність гумінових добрив трохи відрізняється. Найкраще гумінові добрива проявляють себе на дерново-підзолистих ґрунтах, слабша їх дія на чорноземах. Подальше просування на південь

характеризується посиленням ефективності їх дії, що визначається гумусним станом органічної речовини ґрунту.

В основі одержання гумінових добрив і препаратів лежить властивість гумінових кислот каустобіолітів утворювати водорозчинні солі з натрієм, калієм та амонієм. Найпоширенішим методом одержання гумінових добрив і препаратів є вилугування гумінових речовин з викопної сировини. З використанням цього методу їхнє виробництво розвивається у двох напрямках — одержання баластових і безбаластних добрив. Саме безбаластні гумати частіше називають препаратами або стимуляторами росту, а баластові гумати — добривами, що обумовлено різними способами їх застосування й дозуваннями.

У процесі виробництва баластових гуматів гумінові речовини не відокремлюють від усієї вугільної або торф'яної маси. Їх застосовують у досить високих дозах, у порівнянні із загальноприйнятими традиційними органічними добривами (звичайні дози 0,25—5 т/га, але можуть бути й вище). Причому, виробництво цих добрив у ряді випадків передбачає збагачення азотом, фосфором, калієм, мікроелементами у ході обробок хімічними реагентами.

Використання гумінових речовин у вигляді препаратів звичайно не супроводжується яким-небудь істотним впливом на ґрунтову родючість, тому що концентрація гумінових препаратів надзвичайно низька, а застосування їх часто обмежується передпосівною обробкою насіння або позакореневими підгодівлями рослин. Баластові гумінові добрива сполучають у собі деякі властивості традиційних органічних добрив і класичних гумінових препаратів.

Однією з перших була розроблена схема одержання органо-мінеральних гумінових добрив типу гумофоски з використанням бурого вугілля та торфу.

Органо-мінеральні добрива на основі торфу за назвою «КГД» (комплексне гумінове добриво), випускають дослідно-

промислові цехи у Білорусії за технологією, розробленої Інститутом проблем використання природних ресурсів і екології Білорусії.

Олександрійський завод гірського воску (Україна) випускає гумат натрію баластовий, що представляє собою продукт обробки бурого вугілля розчином каустичної соди. Містить до 50 % розчинних у воді гуматів натрію. Сільськогосподарський кооператив «Флора» у м. Дніпропетровську випускає органо-мінеральне добриво «Flogex».

Гумінові добрива виготовляють не тільки в нашій країні, але й за кордоном. Наприклад, в Австралії виданий патент на складне гумінове добриво, що містить у своєму складі муміфіковану органічну речовину, мікроорганізми, макроелементи (азот, фосфор, калій, кальцій, магній) і мікроелементи (цинк, марганець, кобальт, бор, молібден).

Американська компанія «American Colloid Company» виробляє азотне добриво з біостимулятором «Organo-gro». Великий список гумінових добрив в активі американської фірми «Leo Arctech Inc».

Італійська фірма «Віньєта Мінерарія» виготовляє гумат калію за назвою «Умекс».

Всі перераховані вище добрива, отримані шляхом обробки каустобіолітів хімічними реагентами. Тим часом, активація гумінових кислот, наприклад, бурого вугілля, можлива й у результаті біологічного впливу. Як такий вплив можуть застосовуватися різні біологічно активні речовини або відходи їхнього виробництва, що стимулюють спалах біологічної активності у ґрунті. У цьому випадку необов'язково проводити обробку сировини в заводських умовах препаратами, що містять біологічно активні речовини. Можливе використання в таких цілях і чистих культур мікроорганізмів або ферментів. Ймовірно, біологічні прийоми впливу є найбільш перспективними в силу їх екологічної чистоти й відносної простоти, а отже, й дешевини.

У результаті дії вуглегумінових добрив на рослинний організм урожайність сільськогосподарських культур підвищується в середньому на 60 %.

У табл. 14.2 наведено ранжирування сільськогосподарських культур на групи за їхньою чутливістю на гумінові добрива.

Таблиця 14.2. Групи сільськогосподарських рослин за реакцією на гумінові кислоти

Групи реакції	Сільськогосподарські рослини
Дуже сильно реагуючі	Помідори, картопля, цукровий буряк
Добре реагуючі	Деякі сорти пшениці, яриця, ячмінь, овес, просо, кукурудза, рис, люцерна
Слабко реагуючі	Горох, квасоля, арахіс, кунжут
Майже не реагуючі	Соняшник, гарбуз

Однак чуйність сільськогосподарських культур на гумінові добрива в значній мірі залежить від умов виростання. В екстремальних умовах ефективність гумінових добрив зростає, і навіть слабо реагуючі культури дають гарне збільшення при використанні гумінових добрив.

Дуже ефективно використання гумінових препаратів разом з мінеральними добривами.

14.4. Технологія добрива на основі сапропелю та торфу

Сапропель — це відкладення прісноводних водойм, що складаються із залишків рослинних і тваринних організмів, які населяють озеро або ставок. Мінеральна частина сапропелів містить мікроелементи; Co, Mn, Cu, B, Br, Mo, V, Cr, Be, Ni, Ag, Sn, Pb, As, Ba, Sr, Ti, багаті вітамінами групи B (B1, B12, B3, B6), E, C, D, P, каратиноїдами, ферментами. До складу сапропелю входять гумінові кислоти, живильні речовини, необхідні для росту й розвитку рослин: азот, фосфор, калій, магній, кальцій,

сірка. У ньому налічуються мікроелементи — бром, мідь, марганець, цинк, залізо, молібден і ін. Особливу цінність сапропелю надають вітаміни, біостимулятори, антибіотики, гормони, ферменти, антиоксиданти, каратиноїди. У підсумку складних фізичних, хімічних і біологічних процесів сапропелі збагачуються, крім органічної речовини, кальцієм, калієм, фосфором, залізом, азотом, мікроелементами і фізіологічно активними речовинами. У природному заляганні сапропелі мають гелеподібний вигляд. Колір їх чорний, коричневий, сірий, темно-маслиновий, сіро-жовтий, блакитнуватий і рожевий до червоного. Він свідчить про присутність певних органічних і неорганічних складових: чорний — феруму, сірий — глини або вапна, маслиновий — хлорофілу, блакитнуватий — вівіаніту, рожевий — каротину або марганцю.

Сапропелі значно поширені на земній кулі. Особливо інтенсивне сапропелеутворення відбувається в озерах середньої смуги Європи й Азії. На Американському континенті сапропелеві відклади приурочені до району Великих озер (Канада, США).

У Західній Європі ресурси сапропелю сильно виснажені. Сапропельовмісні водойми були характерні для країн Скандинавії, Німеччини, Польщі, меншою мірою — для Франції і Великобританії. Численні сапропелеві родовища зустрічаються в Литві, Білорусі й Україні.

В Україні розвідані 274 родовища сапропелів з запасами, що перевищують 97 млн. т, а у 37 родовищах оцінені прогнозні ресурси у кількості 15 млн. т. У табл. 14.3 наводяться дані про поширення родовищ сапропелю в різних областях України.

Основні запаси сапропелю України зосереджені у водоймах Волинської області. Середня продуктивність озер по сапропелю складає більш 1 тис. т/га. До 2000 р. тут розроблялося до 8 родовищ. Обсяг видобутку в цілому складав близько 200 тис. т/рік.

Звичайно сапропелі не мають запаху, лише деякі різновиди пахнуть сірководнем. Реакція середовища сапропелів — від

слабкокислої до слабколужної ($\text{pH} = 4,2\text{—}8,2$). Їх фізичні властивості: щільність — $1,4\text{—}2,7 \text{ г/см}^3$; питома поверхня — $1100\text{—}3200 \text{ м}^2/\text{кг}$; природна вологість — $72\text{—}98 \%$; вологоємність — $78\text{—}87 \%$; об'ємна маса — $1090\text{—}1170 \text{ кг/м}^3$.

Таблиця 14.3. Поширення родовищ сапропелю в різних областях України

Область	Кількість родовищ	Площа озер, га	Запаси, млн. т	Область	Кількість родовищ	Площа озер, га	Запаси, млн. т
Волинська	190	9821	71,8	Сумська	21	416	3,8
Рівненська	37	1241	13,9	Київська	2	102	1,3
Харківська	22	659	6,3	Чернігівська	2	17	0,06

Найбільш важливим є використання в сільському господарстві як добрива для мінерально-вітамінної підгодівлі тварин та птахів. В залежності від складу і властивостей сапропелі можуть використовуватися як добрива безпосередньо після видобутку, без переробки, але можуть застосовуватися і з мінеральними добавками, а також компостуватися. Органо-мінеральні озерні мули-сапропелі використовуються в медицині як лікувальні грязі і препарати. На основі сапропелів можливе одержання біологічно активних препаратів, білкових речовин. Сапропелі можуть використовуватися як технологічні добавки при виробництві водопроникних дренажних труб для підґрунтового і краплинного зрошення, полегшеної стінової цегли, керамзиту, застосовуватися у вигляді активного наповнювача в полімервмісних композиціях і бетонних виробках, а також як в'язуча речовина при виробництві теплоізоляційних матеріалів і деревинно-волокнистих плит. Агрономічну ефективність сапропелів визначають вміст азоту, фосфору, калію, обмінна кислотність, вміст мулистий фракції і біологічно активних речовин. Найбільш ефективним є гранулювання сапропелів з торфом і мінеральними добривами. Як кондиціонуючі добавки до мінеральних добрив можна використовувати карбонатні сапропелі з вмістом CaCO_3 не менше 20.

Застосування сапропелю особливо ефективно на кислому й легкому піщаному й супіщаному ґрунтах. Доза добрива під зернові культури складає 30—40 т/га, під овочеві — картоплю й кормові коренеплоди — 60—70 т/га. Застосування сапропелю поліпшує механічну структуру ґрунтів, водопоглинальну й водотримуючу здатність, збільшує в ґрунті гумус, активує ґрунтові процеси. Сапропелеве добриво призводить до самоочищення від хвороботворних рослин, грибків і шкідливих мікроорганізмів. Сапропелеві добрива — унікальний продукт, єдине органічне добриво, яке застосовується для рекультивації і санації ґрунту. У ґрунті, який збагачений сапропелем, активуються ґрунтові мікроорганізми, збільшується кількість азотфіксуючих бактерій. Використання сапропелевого добрива поліпшує структуру ґрунту, ефективно діє на водно-повітряний режим.

На відміну від хімічних добрив сапропель шкідливо не впливає на людей і тварин, а навпаки, скорочує вміст нітратів, нітритів, солей важких металів. При внесенні 15—20 кг сапропелю на 1 м² термін дії добрива простежується до 14 років.

Сапропель підвищує схожість насіння, стійкість рослин до хвороб, урожайність. Наприклад, зернових культур — на 12—15 %, овочів і коренеплодів — на 40—50 %, збільшує цукор у буряку на 40 %, крохмаль у картоплі — на 15 %, а також кількість білків і протеїну в продуктах рослинництва.

Принципова технологічна схема одержання добрива із сапропелю продуктивністю 4 т/год наведена на рис. 14.4.

Сапропель можна застосовувати як добриво, а також як сировину для одержання комплексних добрив шляхом змішування його з речовинами, які містять фосфор та калій. Використовується також для виготовлення компостів у поєднанні із гноєм або торфом у співвідношенні 1 : 1. Готове добриво поставляють користувачам у мішках або м'яких контейнерах.

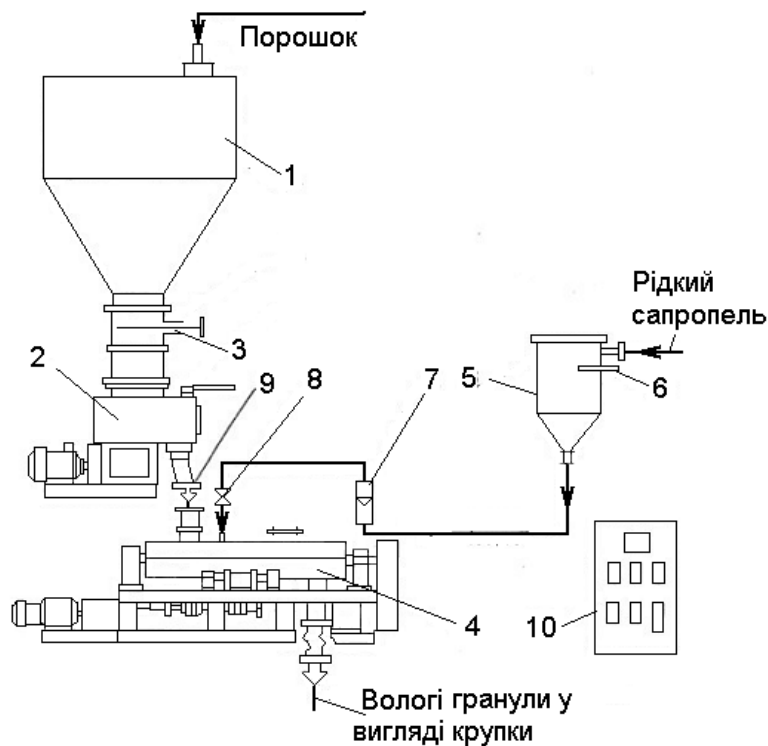


Рис. 14.4. Технологічна схема виробництва комплексного добрива із застосуванням сапропелю: 1 — бункер із сипучим сухим компонентом (фосфоритне борошно, суперфосфат); 2 — живильник тарілчастий; 3 — затвор відсічний; 4 — гранулятор-змішувач; 5 — ємність із рідким сапропелем; 6 — регулятор рівня; 7 — ротаметр; 8 — регулюючий вентиль; 9 — тічка сполучна; 10 — щит керування виробництвом добрив

14.5. Технологія добрив на основі торфу

Торф — органічна гірська порода, що утворюється внаслідок відмирання і неповного розпаду болотних рослин в умовах підвищеного зволоження за нестачі кисню і містить не більше 50 % мінеральних компонентів на суху речовину. У торфі виділяються наступні групи сполук: бітуми, водорозчинні гумінові речовини (гумінові і фульвокислоти), що легко гідролізуються, целюлоза і залишок (лігнін), що не гідролізується. Мінерали у торфі з генетичних позицій поділяють на теригенні

(глинисті, польові шпати, кварц), аутигенні (гіпс, пірит, віваніт) та біогенні (фітоколіт). Велика частина торф'яних ресурсів використовується у сільському господарстві. У деяких країнах побудовані заводи, що випускають торфомінеральні добрива. Крім того він використовується для очищення стічних вод. Торф'яні родовища поширені у всіх кліматичних зонах і країнах світу. Найбільш інтенсивне торфонакопичення характерне для територій Північної Європи і складає 4,5 % загальної площі суші, а приріст заболочених площ у середньому на земній кулі за останні 10 тис. років склав $658 \text{ км}^2/\text{рік}$. Найбільші запаси торфу зосереджені у країнах СНД (40,0 %), Індонезії (13,6 %), Фінляндії (7,0 %), Канаді (7,0 %), США (7,0 %), Китаї (5,4 %), Швеції (2,4 %). Світові ресурси торфу оцінюються в 2 трлн. т, з яких 770 млрд. т знаходяться у СНД, 510 — у Канаді, більше 50 — у США.

Річний видобуток торфу у світі складає 26—28 млн. т. Найбільший обсяг у 2002 р. припадав на Фінляндію та Ірландію — 5,5 млн. т і Німеччину — 4 млн. т. Від одного до двох млн. т. на рік видобувають Російська Федерація, Білорусь, Канада і Швеція. У країнах Скандинавії велика частина торфу використовується як енергетична сировина.

Найбільшу цінність для сільського господарства представляють низинні високозольні торф'яні родовища, до складу яких входять вапно, віваніт та інші, необхідні для росту рослин, речовини.

В Україні виявлено і розвідано 1562 торф'яних родовищ із загальними геологічними запасами 1,85 млрд т. (табл. 14.4). Загальна площа торф'яних родовищ у межах промислової глибини складає 639,5 тис. га. Близько 96 % ресурсів торфу України належить до низинного типу, 1,8 % — до верхового, 1,6 % — до перехідного і 0,6 % — до змішаного. Найбільші ресурси торфу зосереджені в областях Полісся — Волинській, Рівенській, Сумській, Чернігівській і Житомирській. На їх території виявлено і розвідано 1056 родовищ (42 % усіх родовищ торфу в Україні).

Таблиця 14.4. Запаси торфу розвіданих родовищ України, тис.т

Адміністративна область	Кількість родовищ		Запаси			
	Загалом	Тих, що розробляються	загальні	підтверджені	Ті, що розробляються	
					загальні	підтверджені
Загалом в Україні	1562	503	1852500	662863	696029	446499
Вінницька	47	8	33728	3713	5632	1722
Волинська	226	86	372153	160706	236862	131473
Житомирська	187	59	83707	31791	26329	15133
Івано-Франківська	35	13	13324	5228	6180	5228
Київська	51	14	147810	36978	21966	19883
Львівська	128	46	200050	67360	83355	60308
Полтавська	49	20	69806	27230	34576	17035
Рівненська	330	46	361951	135822	67296	55772
Сумська	115	53	101456	55511	47040	37418
Тернопільська	76	27	102124	26375	34749	15330
Херсонська	3	1	2726	1664	516	516
Хмельницька	80	30	61519	24214	19485	12955
Черкаська	37	12	52127	22346	16940	14978
Чернігівська	198	88	250019	63925	95103	58748

Близько 81 % добутого в Україні торфу використовується як паливо і 19 % — як добриво. Освоєне виробництво з торфу горщиків для вирощування розсади, біодобрив «Тюльпан» та «Конкурент», наборів для садівників (змішані торф і ґрунт).

Розвіданість торф'яних родовищ в Україні дозволяє значно збільшити видобуток торфу для палива, виробництва органічних добрив і підстилки для худоби.

14.6. Інші види органо-мінеральних та органічних добрив

Пташиний послід менш популярний, але містить більше живильних елементів, що дозволяє зменшити кількість підгодівлі рослин. За хімічним складом пташиний послід відноситься до

числа кращих видів органічних добрив. Найбільш цінним вважається курячий і голубиний послід, менш цінним — качиний і гусячий. При частому внесенні посліду в ґрунті накопичується азот в нітратній формі, тому дане добриво краще закладати восени, рівномірно розподіляючи по всій площі. Але найбільш ефективний пташиний послід при використанні у рідкій підгодівлі. Для приготування розчину ємності наполовину заповнюють послідом, потім заливають водою, закривають кришкою і настоюють 3—5 діб. Далі розчин вдруге розбавляють водою (1 : 10).

Тирса — дешеве органічне добриво, яке може суттєво підвищити родючість ґрунту, поліпшити його повітропроникність і вологоємність. Але вносити їх слід не в свіжому вигляді, а в перепрілому або в суміші з іншими матеріалами. Для прискорення процесу розкладання тирсу складають у купи, змочують водою або гнойовою рідиною. Можна змішати їх з опалим листям та рослинними рештками. Корисно перешарувати тирсу із землею. Через те що тирса має кислу реакцію, до них додають вапно або крейду.

Деревну кору (відходи деревообробної промисловості) перед використанням компостують. Кору вологістю 75 % подрібнюють на шматочки довжиною 10 — 40 см, складають у купи і вносять мінеральні добрива (кг на 100 кг): амонійної селітри — 0,9, сечовини — 0,7, натрієвої селітри — 2, суперфосфату — 0,2, амоній сульфату — 1,5. Купу періодично перемішують і зволожують. Через 6 місяців компост готовий до використання.

Запитання для самоперевірки

1. Які органічні та органо-мінеральні добрива Вам відомі?
2. Властивості та склад осадів стічних вод.

3. Які особливості технологічних схем виробництва органо-мінеральних добрив з осадів стічних вод та органічної сировини?
4. Гній та зелена маса, їх властивості та застосування.
5. Особливості використання гумінових добрив.
6. Охарактеризуйте технологічну схему виробництва комплексного добрива із застосуванням сапропелю.
7. Що представляє собою торф?
8. У якій області України зосереджені найбільші запаси торфу?
9. Назвіть інші види органо-мінеральних та органічних добрив.

15. РІДКІ АЗОТНІ ДОБРИВА

15.1. Рідкий аміак

Хімічна формула — NH_3 . Граничний вміст аміаку і домішок показано в табл. 15.1.

Таблиця 15.1. Характеристика рідкого аміаку

Вміст	Вищий сорт	1-й сорт	2-й сорт
N, % не менше	82	82	82
вологи, % не більше	0,4	0,4	0,4
масла, мг/дм ³	2,0	8,0	20,0
феруму, мг/дм ³	2,0	2,0	не нормується

Фізико-хімічні властивості рідкого аміаку:

Щільність при 33,5 °С, кг/м ³	0,6814
Температура, °С:	
скраплення (при атмосферному тиску)	33,5
затвердіння	77,8
критична	132,4
Критичний тиск, МПа	11,28
Мольна теплоємність, кДж/(кмоль·К):	
при постійному об'ємі (25 °С)	28,2
при постійному тиску	37,3

Перевезення та зберігання рідкого аміаку здійснюють у неізольованих сталевих цистернах, розрахованих на тиск 1,77—1,96 МПа (рекомендуються для глибинних складів); у цистернах з тепловою ізоляцією при тиску 0,29—0,59 МПа; при атмосферному тиску в резервуарах, укомплектованих аміачно-холодильною установкою (рекомендуються тільки для заводських і пристанційних сховищ).

Основні властивості аміаку представлені в табл. 15.2.

Таблиця 15.2. Основні властивості аміаку

Температура, °С	Тиск насиченої пари, кПа	Щільність, кг/м ³		Ентальпія, кДж/кг		Теплота паротворення, кДж/кг
		рідини	пари	рідини	пари	
40	1606	579,5	12,0	609,3	1709,8	1100,5
20	885	610,3	6,7	512,4	1699,6	1187,2
0	444	638,6	3,5	418,7	1681,2	1262,5
-10	303	652,0	2,4	372,8	1669,2	1296,4
-20	197	665,0	1,6	327,3	1655,8	1328,5
-30	123	677,7	1,0	282,3	1640,9	1358,6
-40	74	690,0	0,6	237,8	1625,0	1391,2

15.2. Аміачна вода

Аміачна вода технічна (аміак водний) — розчин 25 % NH₃. В аміачній воді марки, що призначається для сільського господарства, не допускається більше 8 г/дм³ CO₂ і 0,01 г/дм³ міді.

Розчинність аміаку у воді й тиск його пари над водяними розчинами представлені в табл. 15.3 і 15.4.

Таблиця 15.3. Розчинність аміаку у воді, %

Тиск, кПа	Температура, °С								
	-30	-20	10	20	30	40	60	80	100
20,2	30,6	25,3	20,2	15,5	11,0	6,8			
50,5	40,6	34,7	29,4	22,4	19,7	15,2	7,1	—	—
101,0	51,2	43,8	37,8	32,5	22,5	22,8	14,0	6,2	—
142,1	59,9	50,3	43,3	38,4	33,2	28,6	19,8	16,6	3,3
202,1	70,1	56,6	48,3	41,8	36,3	31,4	22,5	—	6,7

Таблиця 15.4. Тиск пари аміаку над водяними розчинами NH₃, кПа

Концентрація, % мас	Температура, °С							
	0	10	20	30	40	50	60	
5	1,95	3,61	6,90	10,80	17,57	27,66	42,19	
10	3,84	6,85	11,70	19,18	30,33	46,39	68,94	
15	6,51	11,46	19,05	30,49	47,12	70,68	102,97	
20	10,90	18,50	29,95	46,87	72,38	104,97	149,76	
25	17,00	27,93	44,72	68,69	102,23	147,83	208,75	

Технологічна схема одержання аміачної води наведена на рис. 15.1.

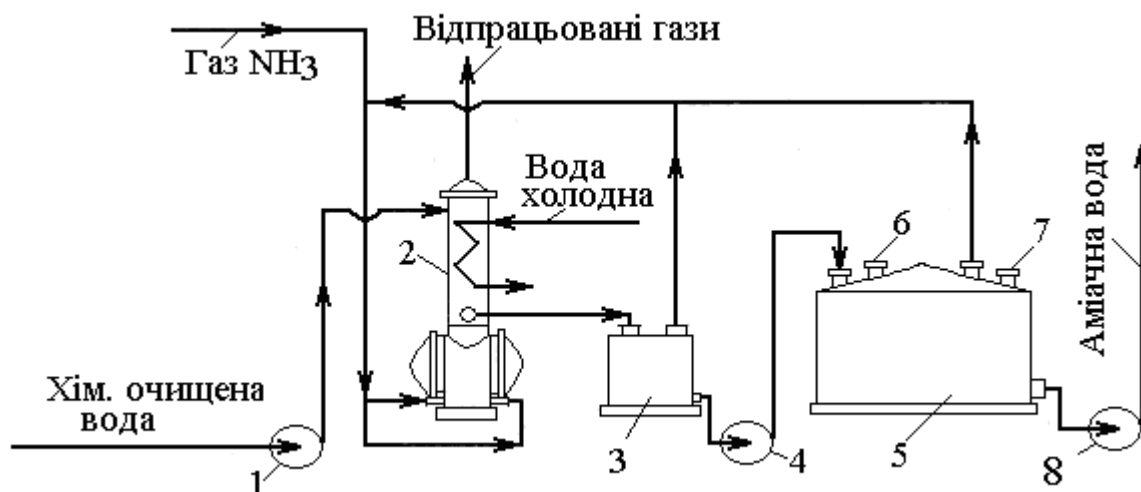


Рис. 15.1. Технологічна схема одержання аміачної води: 1, 4, 8 — насоси; 2 — колона для одержання аміачної води; 3 — проміжний збірник; 5 — сховище; 6 — дихальний клапан; 7 — запобіжний клапан

Газоподібний аміак подають в колону 2 для одержання аміачної води. Наверх цієї колони подають хімічно очищену воду. Аміак поглинається водою в колоні з ковпачковими тарілками. Аміачна вода, яка виготовлена на неочищеній воді, спричиняє корозію на сталевих сховищах і деталях машин для внесення добрива в ґрунт. Застосовується хімічно очищена вода ще й тому, що вона не містить розчиненого кисню. Оскільки неочищена вода викликає випадіння солей жорсткості, що засмічують абсорбційну колону. При контакті води з аміаком, останній розчинюється у воді, при цьому відбувається підвищення температури за рахунок теплоти розчинення. Для того, щоб в колоні 2 підтримувати температуру 20 °С через змійовик циркулює холодна вода. Водний розчин аміаку виводять в проміжну ємність 3, звідки забирається насосом 4 в сховище 5, в якому зберігається і при необхідності відправляється користувачам насосом 7. Сховище 5 має дихальні клапани 6 та запобіжні 7.

Фізико-хімічні властивості аміачної води представлені нижче:
Щільність при концентрації 25 % NH_3 і температурі 20 °С,
становить 907 кг/м³.

Температура замерзання, °С:

при концентрації 25 % NH_3 50;

при концентрації 22 % NH_3 33.

Теплота розчинення NH_3 (газ) в 200 моль води, кДж/моль 35,4.

Витратні норми у виробництві аміачної води на 1 т NH_3
(100 %-вого):

Вода хімічно очищена, м³ 3.

Вода зворотна, м³ 200.

Електроенергія, МДж 28,8.

15.3. Аміакати

Аміакати — розчини нітрогенвмісних солей в аміачній воді.
Тиск пари аміаку над аміакатами значно нижче тиску парів над
рідким аміаком. Нижче наведені основні дані про аміакати, які
випускає хімічна промисловість.

Добриво рідке нітратне «Плав» — розчин NH_4NO_3 і
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, яке застосовується як сезонне добриво в період з
1 березня по 1 листопада. Технічні вимоги:

Вміст, %:

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 35,5—40,0;

NH_4NO_3 36,0—43,0;

N, не менше 30;

Щільність, кг/м³ 1260—1330;

Лужність, у перерахуванні на NH_3 , % 1,0—1,5;

Температура кристалізації, °С, не вище 3.

Добриво амонійне (рідке). Технічні вимоги:

Вміст, %:

азоту, не менше 20,5;

карбаміду, не менше 20,0;

амоній сульфат (у перерахунку на SO_4), не більше 8,5;
 амоній хлористий (у перерахунку на хлор-іон), не більше 2,0;
 дихлоретан, не більше 0,1;
 цинк, не більше 3,0.

Вуглеамміакат — аміачно-водний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (ТУ 6-03-374-74). Технічні вимоги:

Вміст, %:

NH_3 20—25;

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 28;

CO_2 7—12;

N, не менше 29;

Температура кристалізації, °C 10.

Технологічна схема одержання рідкого комплексного добрива типу NPK наведена на рис. 15.2.

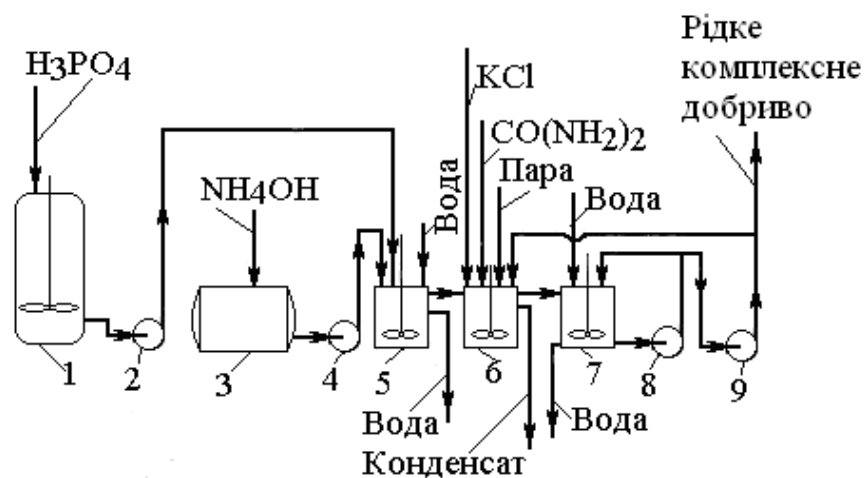


Рис. 15.2. Технологічна схема одержання рідкого комплексного добрива: 1 — ємність з фосфатною кислотою; 2, 8, 9 — насоси; 5 — нейтралізатор фосфатної кислоти; 6 — перший реактор для розчинення сухих хлористого калію та карбаміду; 7 — другий реактор для розчинення залишків хлористого калію та карбаміду

Фосфатна кислота концентрацією 53 % P_2O_5 з ємності 1 насосом 2 безперервно подається в нейтралізатор 5, до якого безперервно подається аміачна вода, яка містить 20,5 % N.

Мольне відношення $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ в нейтралізаторі 5 підтримують на рівні 1,8—1,9, а рН в межах 6,5—7,5. Концентрація P_2O_5 в розчині дорівнює 12,5—13 %. Теплота реакції виводиться з нейтралізатора охолоджуючою водою, температура реакційної суміші не перевищує 60 °С. Розчин з нейтралізатора 5 переливається в перший реактор розчинення сухих KCl та $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Розчинення солей йде з поглинанням теплоти, тому в реакторі встановлено паровий змійовик для підтримки температури в межах 20—50 °С.

В другому реакторі 7 завершується розчинення солей, суміш охолоджується і готове рідке комплексне добриво подають споживачеві автомобільним або залізною дорожнім транспортом. Норми витрати сировинних компонентів наступні:

фосфатна кислота (53 % P_2O_5), т	0,170;
аміачна вода (20 % N), т	0,156;
карбамід (46 % N), т	0,126;
хлористий калій (60 % K_2O), т	0,150;
вода, м ³	0,4.

Запитання для самоперевірки

1. Яка різниця між складом аміаку першого та другого сорту?
2. Яку розмірність має питома теплоємність?
3. При випаровуванні аміаку теплота поглинається чи навпаки виділяється?
4. Чим відрізняється ентальпія від теплоємності?
5. Принцип дії колони для одержання аміачної води.
6. З якою метою в колоні для одержання аміачної води вмонтовано змійовик з холодною водою?
7. На сховищі встановлено запобіжний клапан, а в колоні одержання аміаку потрібен такий пристрій?

8. На які цілі на установці одержання аміачної води витрачається електроенергія?
9. Пригадайте склад добрива «Плав».
10. Визначте склад вуглеаміакату.
11. З якою метою в апараті 1 на технологічній схемі рис. 15.2 встановлена мішалка?
12. Скільки буде важити 1 м³ фосфатної кислоти, якщо в ній міститься 53 % мас. P₂O₅?

16. ЗМІШАНІ ДОБРИВА

Змішані добрива являють собою механічну суміш добрив, що містить два й більше живильні елементи. Змішують добрива в тому випадку, якщо необхідно одночасно внести на одне поле кілька видів живильних речовин.

Суміші добрив різноманітні за складом, і їх легко пристосувати до вимог різних сільськогосподарських культур і ґрунтово-кліматичних зон як по концентрації, так і по співвідношенню живильних речовин. Вітчизняна й закордонна практика свідчить про перспективність створення агрохімічних центрів у районах і пунктах хімізації в господарствах.

Важливим фактором розвитку виробництва сумішей мінеральних добрив є їх висока якість, гарні фізико-механічні й хімічні властивості. Для одержання однорідних за складом сумішей і зниження сегрегації (розшарування) при їхньому внесенні в ґрунт необхідно, щоб всі гранульовані добрива мали вирівняний і єдиний для всіх форм гранулометричний склад.

При готуванні сумішей потрібно правильно підходити до вибору однобічних добрив, з огляду на їхню взаємодію між собою. Можна сформулювати наступні основні правила змішування добрив.

Не можна змішувати добрива, якщо при цьому в суміші вони втрачають живильні речовини або перетворюються в погану по фізичних властивостях масу, що не піддається механізованому внесенню.

Через високу гігроскопічність суміші, що виходить, не слід змішувати між собою, а також включати одночасно в суміш амонійну селітру й карбамід.

Не можна змішувати аміачні форми нітратних добрив (амонійну селітру, амоній сульфат, амоній фосфати — амофос, діамофос) з добривами, що володіють активними лужними

властивостями (фосфатшлаками, термофосфатами, ціанамідом кальцію, цементним пилом, що містить калій у карбонатній формі) щоб уникнути втрат нітрату у вигляді аміаку.

Вміст вологи в добривах не повинне перевищувати гранично припустиму величину. Підвищена вологість добрив значно знижує сипкість і не забезпечує рівномірного внесення в ґрунт. Гранично припустимий вміст вологи повинне бути в аміачній селітрі не більше 0,2—0,3 %, у карбаміді — 0,2—0,25 %, у суперфосфатах (простому й подвійному) — не більше 3,5 %. При підвищеному вмісті вологи в добривах їхні гранули втрачають міцність. Для амонійної селітри цей стан спостерігається при вологості 1,7—2,0 %, карбаміду — близько 1, хлористого калію — понад 3 %. Вміст вологи в добривах різко зростає з підвищенням температури зберігання. Наприклад, суміш карбаміду з подвійним суперфосфатом і хлористим калієм при вихідній вологості 0,2 % через місяць зберігання при температурі 4 °С містила 6,6 % вологи, при 20 °С — 8,3, при 40 °С — 24,9 %.

Добрива, що містять вільну кислоту або мають лужну реакцію, хімічно активно взаємодіють як між собою, так і при змішуванні з іншими добривами. Діючими стандартами передбачений зміст вільної фосфатної кислоти в простому гранульованому суперфосфаті не більше 2,5 %, у подвійному — 5 %. Суміші на основі подвійного суперфосфату воложаться значно сильніше, ніж на основі простого. Негативна дія високої кислотності подвійного суперфосфату особливо чітко проявляється при зберіганні сумішей у зволжених умовах. З пониженням температури повітря навколишнього середовища вологість сумішей зростає. У зв'язку із цим подвійний суперфосфат є небажаним компонентом сумішей.

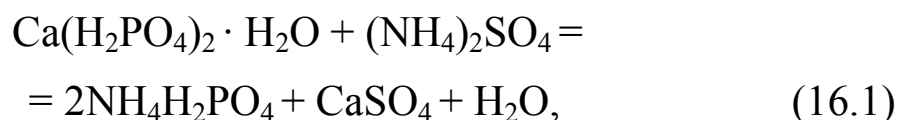
При додаванні до сумішей нейтралізуючих матеріалів (вапнякового, доломітового борошна й ін.) відзначаються втрати аміаку.

Суміші гарної якості можна приготувати на основі фосфоритного борошна. Для кислих ґрунтів доцільно готувати суміш калійних добрив з фосфоритним борошном. Суміш із амонійної селітри й фосфоритного борошна цілком можна готувати й вносити під зяблеву оранку. Присутність NH_4NO_3 і KCl сприяє підвищенню розчинності фосфоритного борошна. При додаванні до фосфоритного борошна 10 % суміші амонійної селітри й карбаміду завдяки підвищеній гігроскопічності останньої знижується розпиленість фосфоритного борошна при збереженні стабільності роботи сівалки та розбризкувача.

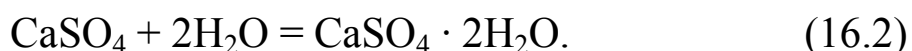
Не можна змішувати суперфосфат, особливо порошкоподібний, з аміачною селітрою, тому що суміш дуже швидко перетворюється в липку масу через утворення більше гігроскопічної кальцієвої селітри.

Змішування суперфосфату з карбамідом сприяє виділенню кристалевої води, що збільшує вологість сумішей. Так, внаслідок взаємодії компонентів сумішей зі стандартних форм виділялося у вільному стані від 12,2 до 64,7 г/кг кристалевої води, а при змішуванні підсушених продуктів кількість кристалевої води, що вивільнилася, знизилася до 7,2—13,5 г/кг суміші.

Суміш суперфосфату із амоній сульфатом цементується в щільну масу, яку перед внесенням у ґрунт необхідно подрібнювати й просівати. Це створює організаційні труднощі, вимагає додаткових витрат, здорожує роботи із внесення добрив. При змішуванні маса спочатку розігрівається й стає вологою в результаті виділення води:



потім утвориться гіпс:



Для одержання високоякісних сумішей доцільно використовувати нейтральні форми фосфорних добрив (амофос,

амонізований суперфосфат). Використання цих компонентів дозволяє одержувати сухі й сипучі суміші зі стійкими фізичними властивостями. Амофос же, крім того, забезпечує високу концентрацію живильних речовин у них (понад 50 % NPK замість 28—31 % на суперфосфаті). Це дає більшу економію транспортних витрат, витрат на будівництво складів, а також здешевлює навантаження, розвантаження й внесення добрив в ґрунт. З калійних добрив основним компонентом для змішування є хлористий калій. Однак для картоплі, тютюну, винограду, цитрусовим краще застосовувати безхлорні форми калійних добрив (наприклад, калій сульфат).

Якість сумішей добрив значною мірою визначається співвідношенням у їхній сполуці живильних речовин. Суміші з перевагою фосфору й калію над азотом, як правило, більш сухі й сипучі, ніж суміші аналогічного вмісту з вирівняним співвідношенням живильних речовин або з перевагою азоту над фосфором і калієм.

Суміші із карбамідом при зберіганні зволожуються в результаті виділення води. Стійкі фізичні властивості такі суміші зберігали при введенні в їхню сполуку лужної добавки в кількості не менше 15 % маси суміші. Карбамід проявляє високу реакційну здатність і швидко вступає в хімічну взаємодію зі складовими частинами суміші. Особливо активний карбамід в суміші із хлористим калієм. При його включенні до складу суміші вологість її різко зростає в порівнянні із сумішшю без калію. Для зниження гігроскопічності сумішей на карбаміді не рекомендується включати в їх склад хлориди, тому що продукти, що утворюються в результаті хімічної взаємодії головним чином CaCl_2 і NH_4Cl , відрізняються гігроскопічністю, при цьому збільшуються втрати азоту.

Для готування однорідних за хімічним складом сумішей гранульованих добрив змішуються компоненти, що (сечовина, аміачна селітра, простий і подвійний суперфосфати, амофос,

хлористий калій) повинні бути однаковими або близькими за гранулометричним складом. У сумішах більш рівномірно розподіляються гранули розміром 2—3 мм і дуже нерівномірно — налічуються частки менш 1 або більше 3 мм.

Важливо, щоб приготовані суміші до внесення не розшарувалися. У сумішах добрив з розміром гранул 1—3 мм найменше розшарування відбувається при вмісті гранул фракції 2—3 мм у межах 50—60 %.

Технологія готування сумішей у господарствах полягає в підготовці добрив, дозуванні по масі або об'єму, змішуванні, навантаженню сумішей у транспортні засоби. Метод агро-механічного змішування добрив широко розповсюджений за кордоном.

Змішані добрива по ефективності не уступають складним. При готуванні сумішей можна оперативно змінювати дозування компонентів залежно від культури, родючості конкретного поля, форми добрив. Тому готування сумішей мінеральних добрив — це резерв підвищення їх ефективності. Збільшення об'ємів змішування пред'являє більш тверді вимоги до якості добрив, особливо до їх гранулометричного складу й міцності гранул, наявності типових складів, комплексу машин для механізації всіх технологічних процесів.

Змішані добрива виготовляють на хімічних підприємствах і спеціальних тукозмішуючих станціях, розташованих у районах споживання добрив. Змішування добрив здійснюють і самі споживачі. На рис. 16.1 зображена принципова технологічна схема установки, на якій можна виготовляти різні змішані добрива (апарати для подрібнювання й просіювання вихідних твердих матеріалів на схемі не показані). При виготовленні гранульованих добрив з добавкою до твердих сумішей води, розчинів солей, кислот, аміакатів або з нейтралізацією їх газоподібним аміаком процеси змішування, амонізації, гранулювання можна сполучати в змішувачі-амонізаторі 7.

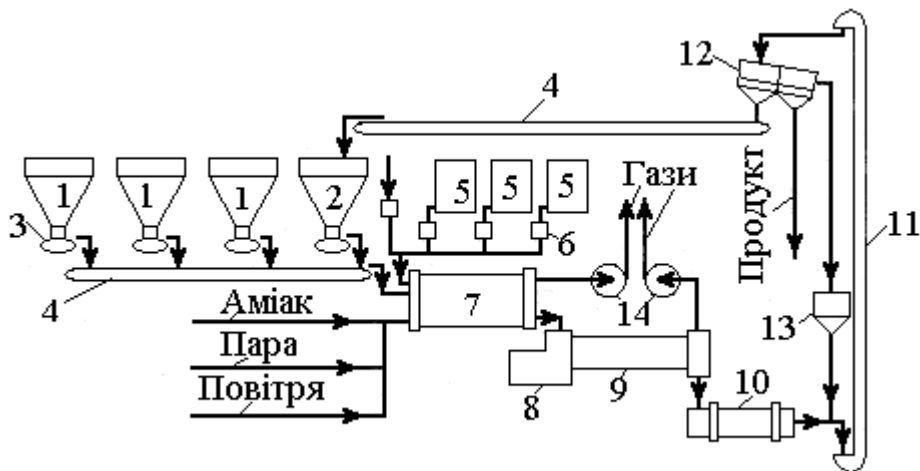


Рис 16.1. Схема установки одержання змішаних (складних) добрив: 1 — бункери для твердих вихідних компонентів; 2 — бункер для ретуру; 3 — вагові дозатори сипких матеріалів; 4 — стрічкові транспортери; 5 — резервуари для рідких вихідних компонентів; 6 — дозатори для рідин; 7 — змішувач-амонізатор; 8 — топка; 9 — сушильний барабан; 10 — повітряний холодильник; 11 — елеватор; 12 — гуркіт; 13 — дробарка; 14 — вентилятори для вихлопних газів

Тривалість перебування матеріалу в апараті близько 10 хв. Внаслідок виділення теплоти реакцій температура в ньому підвищується до 70—80 °С й відбувається випарювання вологи, однак у більшості випадків потрібне додаткове висушування гранул топковими газами в обертовому барабані 9 до вологості менше 3 %. Далі продукт охолоджується повітрям в повітряному холодильнику 10 і елеватором 11 подається на гуркіт 12, де розсіюється. Дрібна фракція вертається за допомогою транспортеру 4 в апарат 7 у вигляді ретуру, середня випускається як продукт, а велика подається на дробарку 13 і далі потрапляє на елеватор 11. Кількість ретуру залежить від рецептури й характеру вихідних матеріалів, звичайно воно перебуває в межах 0,1—1 частини на 1 частину готового добрива.

Запитання для самоперевірки

1. Що являють собою змішані добрива?
2. Коли не можна змішувати добрива? Наведіть приклади.
3. Чому у змішаних добривах обмежується вміст вологи?
4. Які речовини підвищують розчинність фосфоритного борошна?
5. Чому не можна змішувати суперфосфат з амонійною селітрою?
6. В яких випадках краще застосовувати безхлорні добрива?
7. Сутність агро-механічного змішування добрив.
8. Нарисуйте технологічну схему одержання змішаних добрив.

17. ШЛЯХИ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ

Основні проблеми у сфері відновлення інноваційної діяльності на хімічних підприємствах полягають у розриві зв'язків наука—техніка—виробництво, низькому рівні організації виробництва, праці й управління. Для їх вирішення необхідне залучення певних інноваційних інструментів: створення недержавних інноваційних фондів; формування спільних фінансових джерел для зацікавлених у нововведеннях підприємств, які пропонується впроваджувати на підприємствах; впровадження комплексної системи управління інноваційними процесами. Основним завданням має стати чітке визначення власної зовнішньоекономічної стратегії, впровадження організаційно-технічних та фінансово-економічних заходів щодо реалізації інноваційної моделі розвитку хімічних підприємств, якими передбачено насичення внутрішнього ринку новими хімічними товарами вітчизняного виробництва, забезпечення потреб сільського господарства мінеральними добривами, створення технологічного парку «Хімічні технології» з метою переоснащення та модернізації основних засобів хімічного комплексу України.

На протязі багатьох років розвиток хімічної промисловості націлений на розширення асортименту і якості мінеральних добрив. Разом з тим, йшло впровадження установок одиначної потужності виробництв аміаку, карбаміду, суперфосфатів. Зростання потужності агрегатів з виробництва добрив дозволяло зменшити затрати на виробництво одиниці продукції, підвищити продуктивність праці, але згодом з'ясувалось, що при зупинці великих агрегатів підприємство несе величезні збитки. Інші напрямки — це перехід від періодичних процесів до безперервних, заміна ручної праці на машинну, широка авто-

матизація окремих циклів і установки в цілому. Слід пам'ятати, що механізація дозволяє підвищувати продуктивність праці за рахунок скорочення чисельності обслуговуючого персоналу, а також підвищення інтенсифікації роботи апаратури. В цьому напрямку можна досягти позитивних результатів на стадіях завантаження сировини і вивантаження готових продуктів, їх пакування і доставки користувачам. Хоча хіміко-технологічні агрегати в основному автоматизовані, однак в цьому напрямку ще залишаються резерви. Найбільш ефективні результати можна досягти за рахунок застосування автоматизованих систем управління технологічними процесами з застосуванням електронно-обчислюваних машин, а також дистанційне управління процесом. Заміна періодичних процесів безперервними забезпечує інтенсифікацію процесів, поліпшує якість продукції і умови праці. Як завжди залишається проблема розробки екологічно чистих добрив. Створення безвідходних виробництв вирішує екологічні проблеми з одночасною раціоналізацією використання природних ресурсів.

Важливим напрямком у розвитку виробництва мінеральних добрив залишається максимальне використання теплоти хімічних реакцій, яке призводить до суттєвого зменшення енергозатрат на хіміко-технологічний процес. Тут є такі прийоми: застосування нових теплообмінних апаратів, що зменшують втрати теплоти в навколишнє середовище та перепад тиску в апаратах і трубопроводах, заміна застарілих насосів, компресорів, газодувок.

Енерго-технологічні схеми повинні бути застосовані не тільки у виробництвах аміаку, мінеральних кислот, карбаміду, але і у виробництвах комплексних і змішаних добрив. Дослідники з технології добрив стали більше уваги приділяти розробці одностадійних процесів замість багатостадійних.

Деяким резервом в підвищенні ефективності виробництв мінеральних добрив є удосконалення організації і управління виробництвом, поглиблення науково-дослідної роботи з поліп-

шення якості проектів на будівництво нових і удосконалення діючих виробництв мінеральних добрив.

Новим напрямком удосконалення виробництв добрив є застосування атомної, плазмової та лазерної технології, використання фотохімічних і біологічних процесів. Лазерна техніка дає можливості синтезувати тверді форми добрив з тонко кристалевою структурою і наперед заданими властивостями. Перспективними також вважаються нанотехнології, які, на жаль, поки не знайшли широкого застосування.

Потрібно створити теоретичні основи і технологію отримання добрив з тонкою структурою. Радіаційно-хімічні реакції під час впливу іонізуючих випромінювань можуть забезпечувати одержання ферментів, які дозволяють інтенсифікувати біологічні процеси отримання органо-мінеральних і біомінеральних форм добрив.

Потребує подальшого розвитку бактеріальна переробка відходів і «бідних» фосфоровмісних руд. Значним резервом поповнення сировини для мінеральних добрив є димові гази та зола теплових і теплоелектричних станцій.

Виходячи із існуючих реалій, можна відмітити наступні пріоритетні напрямки удосконалення і підвищення ефективності виробництва мінеральних добрив: впровадження нових ефективних методів видобутку і комплексне використання апатито-нефелінових руд України; впровадження нових ефективних методів збагачення калійних руд; створення і засвоєння технологій переробки низькосортних видів фосфатної сировини в мінеральні добрива; розробка і впровадження технологій глибокої очистки сировини для добрив; підвищення ступеню використання вторинних енергоресурсів; розширення асортименту і підвищення якості добрив; удосконалення систем транспорту, зберігання і застосування мінеральних добрив.

Основні напрямки удосконалення технології кальцієвої селітри: підбір корисних добавок до розчину кальцієвої селітри

перед випаровуванням з метою скорочення енергії на здійснення процесу та перехід до випуску добрива в рідкому стані. Інший напрямок: заміна застарілого обладнання, спрямованого на зменшення гідравлічного опору фільтрів, насосів, трубопроводів. Важливе значення слід приділити заходам, спрямованих на підвищення теплового коефіцієнту корисної дії установки виробництва кальцієвої селітри. Заслуговує на увагу розробка технології використання фосфогіпсу в якості сировини для виробництва кальцієвої селітри з одночасним одержанням суміші оксидів рідкоземельних елементів.

Як приклад, нижче пропонуються можливі теми студентських науково-дослідних робіт з удосконалення діючих та створення нових технологій виробництва добрив.

1. Збагачення бідних фосфоритів фізичними та хімічними методами з одержанням добрива типів «суперфос», «гранфос» та ін.

2. Удосконалення технології отримання добрив типу «КАС».

3. Розробка технології переробки фосфоритів українського походження з заміною сульфатної кислоти на нітратну.

4. Удосконалення технології отримання рідких комплексних добрив типів NP, NPK, NPKCa, у тому числі з добавками мікроелементів.

5. Розробка технології безхлорних комплексних добрив типу N—P—K, в тому числі із застосуванням електролізу KCl та отриманням розчинів K_2SO_4 , KNO_3 .

6. Розробка технології фосфоритного борошна з харчовими добавками та без добавок на основі родовищ України.

7. Розробка технології утилізації фосфогіпсу з отриманням суміші оксидів рідких елементів та сировини для виробництва кальцієвої селітри.

8. Одержання мінеральних добрив з мікроелементами на базі перспективних фосфоритних та апатитних родовищ України.

9. Розробка технології суперфосфату з добавкою активного мулу міських очисних споруд та різних органічних відходів.

10. Розробка теоретичних основ і технології біомінеральних добрив з відходів, в тому числі з одержанням біогазу.

11. Удосконалення технології магнієвмісного суперфосфату.

Запитання для самоперевірки

1. Перелічити основні напрямки розвитку промисловості мінеральних добрив в Україні.

2. Як удосконалити технологію одержання добрива з добавками активного мулу та відходів органічного походження?

3. Нагадайте, які саме відходи органічного походження можна використати у виробництві добрив.

4. Пригадайте сенс слів «суперфос», «гранфос».

5. Який напрямок розвитку виробництва добрив, з Вашої точки зору, найбільш важливий?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Гурський Д. С.* Металічні і неметалічні корисні копалини України. Том 1. Металічні корисні копалини / Д. С. Гурський, К. Ю. Єсипчук, В. І. Калінін, Є. О. Куліш та ін. — Київ—Львів : «Центр Європи», 2006. — 785 с.

2. *Гурський Д. С.* Металічні і неметалічні корисні копалини України. Том II. Неметалічні корисні копалини / Д. С. Гурський, К. Ю. Єсипчук, В. І. Калінін, Є. О. Куліш та ін. — Київ—Львів : «Центр Європи», 2006 р. — 552 с.

3. *Астрелін І. М.* Технологія фосфоровмісних добрив, кислот і солей : підручник / І. М. Астрелін, Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О. Я. ЛОБОЙКО, Г. І. ГРИНЬ та ін. — Харків : НТУ «ХП», 2011. — 288 с.

4. *Вакал С. В.* Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України / С. В. Вакал, І. М. Астрелін, М. О. Трофименко, О. С. Золотарьов. — Суми : «Собор», 2005. — 80 с.

5. *Астрелін І. М.* Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / І. М. Астрелін, А. К. ЗАПОЛЬСЬКИЙ, В. І. СУПРУНЧУК, Г. М. ПРОКОФ'ЄВА. — Київ : Вища школа, 1992. — 399 с.

6. *Яворський В. Т.* Історія хімічної, хіміко-технологічної освіти і науки у Львівській політехніці (1844—1991) : монографія / В. Т. Яворський, К. І. Блажівський. — Львів : НУ «Львівська політехніка», 2011. — 164 с.

7. *Шестозуб А. Б.* Концентрована нітратна кислота та продукти на її основі : монографія / А. Б. Шестозуб— Дніпро-дзержинськ : ДДТУ, 2010. — 239 с.

8. *Демиденко І. М.* Производство аммиачной селитры и карбамида / И. М. Демиденко, Н. А. Янковский, Б. И. Мельников. — Горловка : ОАО «Стирол», 2007. — 364 с.

9. *Товажнянський Л. Л.* Технологія зв'язаного азоту: підручник / Л. Л. Товажнянський, О. Я. Лобойко, Г. І. Гринь, І. О. Слабун та ін. — Харків : НТУ «ХП», 2007. — 536 с.

10. *Лобойко О. Я.* Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв / О. Я. Лобойко, Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ. — Харків : НТУ «ХПІ», 2001. — 512 с.

11. *Волошин М. Д.* Розрахунки в технології нітратних та фосфатних добрив / М. Д. Волошин, Л. О. Зеленська, І. М. Астрелін. — Дніпропетровськ : Системні технології, 2003. — 314 с.

12. *Волошин М. Д.* Електрохімічна технологія неорганічних речовин / М. Д. Волошин, А. В. Іванченко. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2012. — 325 с.

13. *Волошин М. Д.* Удосконалення технології біологічної очистки стічних вод: монографія / М. Д. Волошин, О. Л. Щербак, Я. М. Черненко, І. М. Корнієнко. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2009. — 230 с.

14. *Яворський В. Т.* Загальна хімічна технологія / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. В. Савчук. — Львів : НУ «Львівська політехніка», 2014. — 540 с.

15. *Рищенко І. М.* Теоретичні основи і технології комплексних добрив із фосфоритів з низьким вмістом фосфору(V) оксиду: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец. 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» / І. М. Рищенко, НТУ «Харківський політехнічний інститут». — Харків, 2014. — 48, [1] с., включ. обклад. : іл. — Бібліогр.: С. 46—47.

16. *Шевчук В. Я.* Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив з вторинної сировини: монографія / В. Я. Шевчук, К. О. Чеботько, В. М. Разгуляев. — Київ : «Фенікс», 2001. — 220 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК**А**

Абсорбер 63,71,95,219
Аміак 21, 41, 61,
69, 79, 85,122,166,
177, 201, 298
Аміакати 22, 333
Амоній молібдат 12
Амоній метафосфат 15
Амоній нітрат 21, 125
Амоній поліфосфат 15
Амофос 236, 245, 249, 337
Апатит 225, 271

Б

Бавовна 35, 37
Башта 136
Біурет 42, 43
Біоценоз 30
Бісульфат амонію 202
Бульба 35
Бура 12, 286
Буряк 27, 38, 181, 317

В

Вапно 14, 19, 20, 33, 98
99, 100, 108, 117, 302
Вапняк 98, 106
Випарний апарат 65, 110,
140, 160, 170, 186, 299, 301

Г

Гіпс 28, 181, 207, 221
Гумінові добрива 316

Д

Дефоліанти 31
Добриво
16, 21, 26, 97, 122,
250, 274, 286, 304, 312
Добрива
азотні 14, 21, 37, 130
амонійні 16
бактеріальні 10, 14
безбаластні 315
біомінеральні 10,309
зелені 21
змішані 14, 324, 333
місцеві 21
калійні 14, 21, 26, 276
капсульовані 18
мідні 286
кобальтові 266
комплексні 14, 285
органічні 10, 32, 304
органо-мінеральні 9,
сапропелеві 321
сірковмісні 196
складні 14, 16
фосфорні 23, 226, 229

Ж

Жито 35

З

Злежування 16, 27, 42, 46,
56, 121, 165, 183, 213

І

Інсектофунгіциди 31

К

Каїніт 165, 249

Калієва селітра 179,
181, 185

Калій нітрат 15

Калімаг 27

Калімагнезія 27, 276

Калій метафосфат 17

Кальцій нітрат 101,
102, 113

Кальцій ціанамід 21, 33

Карбамід 21, 27, 33,
40—44, 47, 52, 55, 62

Карбамід поліфосфат 67

Карбоамофос 17

Карбоамофоска 15, 17

Кислота борна 12, 286

Кислотність 19, 162, 202,
203, 207, 278

Кізерит 46

Класифікація 10

Купорос 12, 32, 162, 288

Крейда 20, 98, 140, 303

Кістяне борошно 25

Коксовий газ 201, 204,
216, 219

Кристалізатор 73, 136,
187, 183, 194

М

Магній амонійфосфат 22

Магній нітрат 131

Мікродобрива 11, 17,
281, 285, 288

Мікроелемент 10

Н

Натрій нітрат 21

Нітратна кислота 105,
118, 123, 192

Нітроамофоска 15,
228, 289

П

Пестицид 30

Преципітат 23, 105,
150, 226, 227

Пшениця 36, 37

Суперфосфат 15, 16, 23

Р

Реактор синтезу 71,
73, 77

Родовища 9, 228, 261,
269, 281, 318, 322

С

Сульфат

простий 23

подвійний 24

Сілікагель 25, 41
Сильвініт 26, 182
Сода 32, 170
Солома 10
Синтез 47, 81
Сірка 197, 254
Стрипер 82, 84, 85
Сульфоамофос 249
Сушарка 194

Т

Торф 287, 314, 322, 324

Ф

Фосфат 24, 41
Фосфатшлак 16
Фосфорит 223, 231, 234,
236, 266, 269, 280
Фосфогіпс 206, 224

Х

Хлор 32, 189, 191
Калій хлорид 25

Навчальне видання

ВОЛОШИН Микола Дмитрович

ЧЕРНЕНКО Яна Миколаївна

ІВАНЧЕНКО Анна Володимирівна

ОЛІЙНИК Микола Андрійович

Технологія
неорганічних речовин
Частина 3
«МІНЕРАЛЬНІ ДОБРИВА»

Навчальний посібник

Підписано до друку 20.01.2016. Формат 60×84/16.

Папір друк. Друк – різнограф. Ум.-друк. 20,58 арк.

Тираж – 300 прим. Зам. № 10/16.

Видавець і виготовлювач

Дніпродзержинський державний технічний університет
51918, Дніпродзержинськ, вул. Дніпробудівська, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до державного реєстру видавництв серія ДК № 1944
від 16.09.2004 р.