

УДК 631.481

ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ПІДГОТОВКИ І ПЕРЕРОБКИ ЗБІДНЕНОГО ФОСФАТ-ГЛАУКОНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ НОВО-АМВРОСІЇВСЬКОГО РОДОВИЩА

БІЛОГУР І.С., САВЕНКОВ А.С., РИЩЕНКО І.М., РАТУШНА Л.М.

Національний технічний університет "ХП"

Зниження обсягів виробництва фосфорних добрив призвело до різкого зниження доз внесених мінеральних і органічних добрив. З метою недопущення повного виснаження ґрунтів на основні елементи живлення і зниження врожайності вчені і практики зосереджують свої зусилля на пошуках ресурсозберігаючих технологій виробництва і застосування добрив із широким використанням місцевих збагачуючих ресурсів і нових високоєфективних засобів їх застосування. В статті пропонуються методи збагачення та переробки фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища.

Снижение объемов производства фосфорных удобрений привело к резкому снижению доз внесенных минеральных и органических удобрений. С целью недопущения полного истощения почв на основные элементы питания и снижения урожайности ученые и практики сосредоточивают свои усилия на поисках ресурсосберегающих технологий производства и применения удобрений с широким использованием местных ресурсов и новых высокоэффективных способов их применение. В статье предлагаются методы обогащения и переработки фосфат-глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения.

The drop of volumes of production of phosphoric fertilizings has resulted in falloff of doses of brought in mineral and organic fertilizings. With the purpose not allowances of a complete attrition of bedrocks on basic elements of power supply both downstrokes of productivity the scientists and practice focus the efforts to searches resource-saving of the productions technology and application of fertilizings with wide use of aboriginal fertilizing resources and new high performance means of their application. In clause the method enriched by phosphorus is offered Ratnevskogo and Novo - Amvrosivskogo deposits.

Застосування мінеральних добрив — один з головних важелів підвищення врожайності в сільському господарстві. Особливе значення мають азотні добрива. Нітроген - один з головних елементів мінерального живлення рослин, але його наявність в ґрунті недостатньо для отримання високих і стабільних урожаїв.

Споживання нітрогену рослинами значною мірою залежить кількості фосфору. Так, неолік фосфору в перший період зростання негативно діє на метаболізм фосфору і нітрогену в кореневій системі рослин, із-за чого гальмується зростання коріння і вже потім, в період максимального зростання рослин, знижується вживання азоту ґрунтом і добрив. Забезпечення рослин фосфором, особливо на початковій стадії розвитку, необхідне для нормального функціонування фізіологічних ритмів впродовж всієї вегетації і формування високоякісного урожаю з достатнім накопиченням білкових сполук.

У ґрунтового розчині концентрація фосфат-іонів невелика - 0,05-1,0 міліграм/л. Концентрація іонів NO_3^- приблизно в 10-100 разів вище. Родючі ґрунти містять в приблизно 1000 кг/га фосфору. Але через процеси іммобілізації і мінералізації фосфору рослин, що постійно існують в ґрунтах, за рік засвоюють лише 5-25 кг/га цього елементу. Ґрунти багатьох районів України слабо забезпечені рухомим фосфором, який при відносно невеликих дозах внесення фосфоровмісних добрив (менше 12-15 кг P_2O_5 на 1 га посівів) знижує ефективність використання азотних і калійних добрив [1].

Згідно з нормативами, розробленими інститутом ґрунтознавства і агрохімії ім. О.Н. Соколовського Української академії аграрних наук, внесення в орні землі таку кількість фосфорних добрив: 2,2млн.т (70 кг P_2O_5 /га) у 1995р., 2,6млн.т (82 кг P_2O_5 /га) у 2000р. і 2,8млн.т (89 кг P_2O_5 /га) у 2005р.. Слід зазначити, що при відсутності або нестачі в ґрунті фосфору значно знижується ефективність дії калійних та азотних добрив.

Враховуючи це виробництво фосфорних добрив необхідно розвивати такими темпами, які б випереджали виробництво азотних і калійних добрив.

Максимальних обсяг виробництва фосфоровмісних добрив (1739 тис. т P_2O_5) Україна досягла в 1987р. За об'ємом виробництва в 1990р. вона перевершила європейські країни (тис. т): Україна - 1648, Франція - 896,7, Румунія - 725,2, Італія - 691, Німеччина - 390,5.

За останнє десятиліття виробництво фосфоровмісних добрив в Україні різко скоротилося.

Всі заводи фосфорної промисловості України працювали раніше і продовжують працювати на привезеній фосфоровмісній сировині. Так, до 1996-1998рр. вони практично використовували тільки одну сировину - Хибінський апатитовий концентрат. Його подорожчання призвело до того, що добрива, які виробляються з апатиту, стали не конкурентноздатними [1]. Перед підприємствами було поставлено питання пошуку альтернативної фосфорної сировини.

Розвиток власної фосфатної сировинної бази і розробка перспективних технологій для переробки та застосування добрив на основі власної фосфатної

сировини є одним із стратегічно найперспективніших напрямків забезпечення України фосфатною сировиною а також NP добрива на основі аміачної селітри вельми актуальна проблема. Хоч фосфатні родовища України бідні за вмістом фосфору. Транспортні витрати при перевезенні сировини до переробних заводів забезпечують економічну доцільність їх розробки.

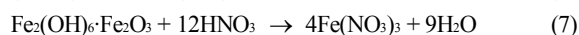
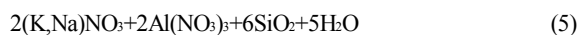
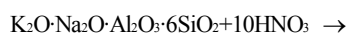
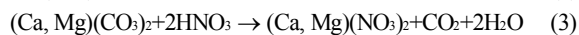
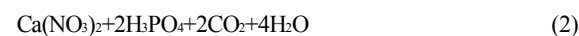
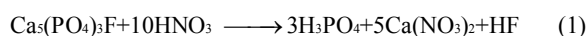
Нам представляється, що таке добриво можна отримати на основі місцевих фосфоритів, наприклад, фосфат-глауконітовий концентрат Ново-Амвросіївського родовища Донецької області.

Дослідження по мінералогічному і хімічному складу фосфат-глауконітового концентрату із залученням методів рентгенівської дифрактометрії, лазерної мас-спектрометрії, атомно-адсорбційної спектроскопії, комплексонометрії, титриметрії і гравіметрії виявили наступний склад сировини, (%мас): $[\text{CaCO}_3]$ 21,0-23,0; $[\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ 3,0-5,0; $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 27,0-29,0; $[\text{MgCO}_3]$ 0,5-0,9; $[\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 13,0-15,0; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3]$ 0,4-0,6; $[\text{SiO}_2]$ 26,0-28,0; $[(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4]$ 1,9-2,1; $[(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$ 0,8-1,0.

Хімічний склад сировини представлений наступними оксидами (%мас.): $[\text{P}_2\text{O}_5]$ 13,0-13,3; $[\text{CaO}]$ 30,55-30,94; $[\text{SiO}_2]$ 21,1-28,5; $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ – 2,79-2,87; $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 3,5-3,55; $[\text{MgO}]$ 1,2-1,25; $[\text{K}_2\text{O}]$ 3,2-3,26; $[\text{Na}_2\text{O}]$ 0,35-0,40; $[\text{CO}_2]$ 3,59-10,73; $[\text{F}]$ 1,10-1,13.

При розкладанні низькосортних фосфоритів нітратною кислотою використовується не тільки хімічна енергія, але і аніон кислоти, який входить як цінна складова частина в добриво, всі цінні компоненти сировини повністю переходять до складу готового продукту. Розкладання глауконітової складової Ново-Амвросіївської сировини необхідно проводити нітратною кислотою підвищеної концентрації.

Термодинамічні дослідження показали, що при розкладанні сировини протікають реакції:



Утворюються азотнокислотна витяжка (АКВ), що складається з (%мас.): $[\text{HNO}_3]$ 4,5-5,0; $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 8,0-9,0; $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 37,5-40,0; $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 2,0-3,0; $[(\text{Fe}, \text{Al})(\text{NO}_3)_3]$ 3,3-4,0; $[(\text{K}, \text{Na})\text{NO}_3]$ 0,05-1,0, а також шлам $[\text{SiO}_2]$ в перерахунку на оксид 10-15% і в газову фазу виділяються CO_2 , HF , NO_x – 3-5%.

В інтервалі температур (40-60°C) досягається ступінь вилучення P_2O_5 – 97-98%. Концентрація нітратною кислотою для розкладання сировини складає 54-58% HNO_3 . При розкладанні сировини 56%-вою нітратною кислотою (норма витрати 110-120% від стехіометричної) практично повне вилучення P_2O_5 досягається за 30 хвилин. Для порівняння, високоякісні фосфорити (Хібін, Каратау) норма нітратною кислотою складала 105-108%. Швидкість перемішування реакційної маси складало 80 - 250 об/хв.

Розрахована енергія активації реакції (1) (6,23 кДж/моль) і константа швидкості ($1,93 \times 10^{-5}$) показують, що процес протікає в дифузійній області.

Для опису отриманих експериментальних даних розроблена кінетична модель процесу.

$$W = \left[1,913 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{6226,35}{RT}\right) \right] S_0 \left(\frac{C_0}{N}\right)^{0,143} (N-\alpha)^{0,143} (1-\alpha)$$

де W – швидкість реакції, с^{-1} ; N – стехіометрична норма реагенту; α – степінь вилучення, д.о.; S_0 – питома поверхня сировини заданого розміру, $\text{м}^2/\text{г}$; C_0 – початкова концентрація нітратною кислотою, г/л.

Використовуючи метод Рунге-Кутта, для вирішення систем диференціальних рівнянь, розраховали константу швидкості, порядок реакції, енергію активації, швидкість перемішування, час реакції. Отримана математична модель процесу дозволяє розрахувати процес азотнокислотного розкладання низькосортних фосфоритів в широкій зміні технологічних параметрів і реакційний об'єм реактора розкладання.

При проведенні досліджень по зниженню спінування та з метою усунення чинників, сприяючих стабілізації пінного шару, було проаналізовано декілька методів: попереднє випалення початкової сировини; введення розчинів аміачної селітри. Показали, що після застосування цих методів не спостерігалось такого сильного піноутворення. Отримані дані представлені на рис.1.

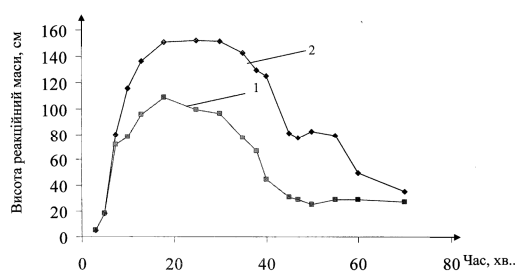


Рис. 1 – Залежність висоти реакційної маси в часі від умов проведення процесу розкладання сировини при 60°C.

1 - з використанням прожарювання;

2 - з використанням розчину аміачної селітри.

З літературних джерел [2] використовували метод піногасіння шляхом розбрикування нітратною кислотою на шар утвореної піни. Порядок проведення експерименту полягав в наступному: розрахункову кількість HNO_3 ділили на дві частини і послідовно обробляли ними фосфатну сировину. У досліджуваному часовому інтервалі (60 хв.) спостерігали за зміною висоти реакційної маси у реакторі (див. рис.2).

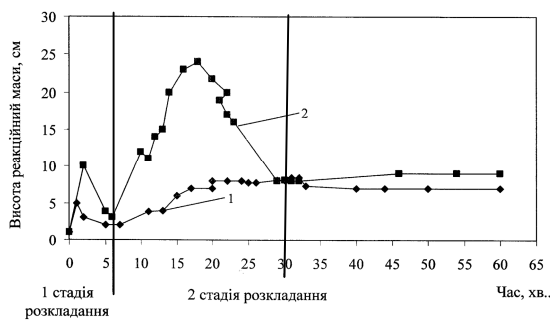


Рис.2 – Залежність подовжування висоти реакційної маси в часі від умов проведення процесу розкладання сировини при 60°C.

1 - з використанням прийому піногасіння;
2 - без піногасіння.

Відповідно експериментальних даних можна зробити декілька спостережень:

1. На 1 стадії ширина піків значно менше, ніж на другій стадії, це можна пояснити тим, що декарбонізація фосфориту починається практично миттєво — в першу чергу HNO_3 розкладаються кальцит і найбільш доступні зерна карбонатапатита. На 2 стадії реакція протікає повільно, це зумовлює зниженням частки HNO_3 у реакційній пульпі, а також наявністю іона CO_3^{2-} у кристалічній решітці фосфатної речовини, так і присутністю мікрозерен карбонатів всередині фосфатних зерен.

2. Використання методу розбризкування нітратної кислоти дозволяє значно (в 1,5-2 рази) понизити висоту реакційної маси.

Отримана азотнокислотна витяжка (АКВ) переробляється за двома напрямками.

Перший шлях - переробка в азотно-фосфорне добриво ($\text{CaO}:\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5=2:3:1$).

Результати теоретичних та експериментальних досліджень дозволили розробити принципову апаратурно-технологічну схему одержання фосфорного добрива з домішками, яка складається з наступних стадій:

- 1) розкладання фосфат глауконітової сировини нітратною кислотою;
- 2) фільтрація азотнокислотної витяжки;
- 3) нейтралізація азотнокислотної витяжки;
- 4) випарювання;
- 5) сушіння;
- 6) помел, розсів та затарювання готового продукту.

Другий шлях наших розробок - застосування АКВ для виробництва стабілізованої аміачної селітри, як добавку (3,0-4,0% P_2O_5 загл. і 6,75-9,0% CaO).

Технологія одержання стабілізованої аміачної селітри складається з наступних стадій:

- 1) розкладання фосфат глауконітової сировини нітратною кислотою;
- 2) фільтрація азотнокислотної витяжки;
- 3) нейтралізація азотнокислотної витяжки в ВТН;
- 4) випарювання;
- 5) сушіння;

б) помел, розсів та затарювання готового продукту
Добриво безпечне при зберіганні, оскільки вміст азоту не більше 28% і володіє підвищеною термостійкістю - кількість термоциклів складає 28 - 32.

Агровипробування проводили в ННЦ "Інституті ґрунтознавства та агрохімії ім. А.Н. Соколовського", де проводилися фенологічні спостереження за зростанням і розвитком ярового ячменю. За якими зроблено висновки:

- отримано підвищення врожайності ярового ячменю на 10-15 відсотків;

- застосуванням аміачної селітри з домішками, знижує вміст поглинутого кальцію (Ca^{2+} погл.) в ґрунті порівняно з традиційною формою добрива на 0,72-2,52 мг/100г ґрунту, а вміст водорозчинного кальцію (Ca^{2+} вод.) підвищується до 0,8мг/100г ґрунту.

- використання аміачної селітри з поліпшеними фізичними властивостями сприяє зниженню вмісту нітратного і збільшенню аміачного азоту в орному шарі ґрунту, порівняно із застосуванням традиційної селітри.

- дослідження будуть продовжені на відкритому ґрунті з широким інтервалом доз сумішей, таким чином створення новий клас NP – добрив.

Також отримане азотно-фосфорне добриво володіє наступними перевагами:

- кальцій є п'ятим по значущості живильним елементом для рослин після нітрогену, фосфору, калія та сірки;

- добриво містить одночасно NO_3^- і водорозчинний кальцій, що збільшує їх засвоюваність у зв'язку з синергізмом;

- відомо понад 30 розладів кореневої системи рослин, пов'язаних з нестачею кальцію. Цю проблему вирішує застосування розробленого добрива;

- сполуки кальцію найвигідніше застосовувати на засоленних ґрунтах, оскільки вони знижує вміст натрію в при поверхневому шарі, при цьому поліпшується проникнення води і кисню в ґрунт;

- застосування для передпосівної обробки насіння різних сільськогосподарських культур збільшує їх солестійкість.

Це добриво рекомендується використовувати на лужному сіроземі. Регулярне його застосування частково усуває засоленість ґрунтів.

Дані дослідження дозволяють зробити висновок про перспективність використання вітчизняної низькосортної фосфатної сировини у виробництві азотно-фосфорних добрив.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белогур І.С., Савенков А.С., Ушакова Н.М., Рыщенко І.М., Ратушная Л.Н. Проблемы современной переработки фосфорного сырья в минеральные удобрения //Вестник НТУ «ХПИ», сборник научных трудов. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология». Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. - № 11. - С. 13 -16.
2. Мельвин А.С., Казак В.Г., Бризицкая Н.М. Подавление пенообразования при азотно-фосфорнокислотном разложении низкосортного верхнекамского фосфатного сырья // Химическая технология. – 2006. - №12. – С.8-11.

УДК 661.152

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ

ВАКАЛ С.В.

Сумской государственной научно-исследовательский институт минеральных удобрений и пигментов

Представлены данные по производству и применению минеральных удобрений на Украине. Показаны пути повышения агрохимической эффективности удобрений и определены задачи по их производству.

Представлені дані з виробництва і застосування мінеральних добрив на Україні. Показані шляхи підвищення агрохімічної ефективності добрив і визначені завдання при їх виробництві.

The data of fertilizer production, supply and use in Ukraine are presented. A new study suggests some directions of improving fertilizer agro-chemical efficiency and production standards.

За последние годы произошли радикальные изменения в промышленности фосфорсодержащих минеральных удобрений Украины.

Производителями фосфорсодержащих удобрений в настоящее время из девяти предприятий остались

только ОАО "Сумыхимпром", ЗАТ "Крымский ТИТАН" и ЗАО «Днепропетровский завод минеральных удобрений».

Производство отечественных фосфорсодержащих удобрений в сравнении с выпуском азотных, калийных и сложных удобрений представлено в табл. 1.

Таблица 1 – Структура производства и внутреннего потребления минеральных удобрений в Украине в 2004-2008 гг.
(Разработчик ГП "Черкасский НИИТЭХИМ)

Продукция	Объём производства*, тыс. т	Часть экспорта в производстве, %	Импорт, тыс. т	Внутреннее потребление, тыс. т	Потребление отечественной продукции, %	Потребление импортной продукции, %
Азотные удобрения (100% д.в.)						
2008 г. (1 полугодие)	1474,0	69	76,2	540,1	86	14
2007 г.	2839	76	120,8	799,6	85	15
2006 г.	2566	83,4	136,9	563,7	76	24
2005 г.	2632	81,9	108,6	586	81,5	18,5
2004 г.	2392	86,6	17,1	339,1	95	5
Фосфорные удобрения (100 % д.в.)						
2008 г. (1 полугодие)	5,1	2	0,02	5,03	99,6	0,4
2007 г.	5,3	17	0,3	4,7	94	6
2006 г.	9,4	2	0,9	10,3	91	9
2005 г.	16	68,1	0,5	12,6	96	4
2004 г.	17,6	1	0,9	18,4	95	5
Калийные удобрения (100 % д.в.)						
2008 г. (1 полугодие)	3,5 **	100	82,8	83,6	1	99
2007 г.	4,7	100	215,7	215,7	-	100
2006 г.	6,3	81	177,3	178,5	1	99
2005 г.	12	70	127,3	131,3	3	97
2004 г.	10,6	58	103,5	108	4	96
Комплексные и смешанные удобрения (100 % д.в.)						
2008 г. (1 полугодие)	462***	38	247,6	533,9	54	46
2007 г.	830***	37	610,9	1131,4	46	54
2006 г.	642***	37	530	934,7	43	57
2005 г.	751,6***	37	367,8	841,7	56	44
2004 г.	574,8***	40	297,2	644,1	38,8	61,1

(* только однородные (моно) удобрения; ** включены товарные остатки на складе; *** включены тукосмеси)

Как следует из данных табл.1, только азотные удобрения применяются в значимых количествах. Фосфорные и калийные минеральные удобрения находят

применение преимущественно в составе многокомпонентных сложных NPK удобрений и тукосмесей.

Ассортимент производимой продукции указанных трёх предприятий характеризуется как традиционными для этих производителей марками: аммофосом, диаммонийфосфатом, аммонизированным суперфосфатом, так сложными NPK удобрениями, в которых азот, фосфор, калий могут быть представлены в различных соотношениях (табл. 2) [1].

Таблица 2 – Номенклатура фосфорсодержащих удобрений выпускаемых предприятиями Украины в 2007г.

Название предприятия	Номенклатура продукции
ОАО "Сумыхимпром"	Суперфосфат аммонизированный, аммофос, Удобрение марки NPK "СуперАгро" (15:15:15), (12:24:12), (10:40:0)
	<i>Могут производиться:</i> Магнийсодержащий суперфосфат, диаммонийфосфат, азофосфер (марки NP – 7:14), другие NP и NPK - удобрения под заказ
ЗАО "Крымский Титан"	Аммофос <i>Могут производиться:</i> Суперфосфат аммонизированный, аммофосфат марки NP- 16:16, 16:20
ЗАО "Днепропетровский завод минеральных удобрений"	Аммофос Удобрения марки NPK (15 :15 :15), (16 : 16 : 16), (14:34:8), (14:44:4), (10:26:26). <i>Могут производиться:</i> Диаммонийфосфат, другие NP и NPK - удобрения под заказ
ОАО "Ривнеазот" ЗАО «УкрАгроНПК» ДП "Агрохимцентр Еврохим-Украина" ООО «Укртехнофос»	Тукосмеси (NPK) под заказ

Данные марки удобрений являются основными и для сельскохозяйственных производителей Украины.

Внесение аграриями Украины основных питательных элементов удобрений в почву за последние годы характеризуется данными табл. 3.

Для сравнения необходимо отметить, что если в 1991 г. на 1 га посевных площадей вносилось 140 кг д.в. NPK, то, как следует из табл. 3 в 2001 г. только 18 кг д.в. NPK, а в 2007 г. 51 кг. Если раньше сельское хозяйство компенсировало земле 70-80 % питательных веществ, то теперь только 15 % [2]. Тем самым нарушен основной закон земледелия - закон простого восстановления плодородия почв. Дефицит баланса питательных веществ (особенно фосфора и калия) в почвах превышает в 2-3 раза нижний экологически допустимый предел. Земли с оптимальным содержанием фосфора не превышают 15 %. В Украине площадь почв с низким и средним содержанием подвижного фосфора составляет почти 57 % от общей площади. На фоне низкого содержания фосфора в почвах снижается и эффективность действия азотных удобрений.

Вместе с тем существует значительный разрыв между объемами выпуска фосфорсодержащих удобрений отечественной промышленностью и объемами их внесения сельскохозяйственными производителями. Заявляемую Министерством АПК Украины потребность в удобрениях украинская промышленность производит, но, как правило, эти объемы не выкупаются аграриями. Одновременно в отдельные годы до 87 % удобрений для Украины завозилось по импорту.

На 2005 год потребность сельского хозяйства Украины в фосфорсодержащих удобрениях, по данным Министерства АПК, оценивалась аграрной наукой в 2343 тыс. т. 100 % P₂O₅. А проектные мощности трёх работающих предприятий составляют всего 381 тыс. т 100 % P₂O₅. Уже к 2010 г. потребность Украины в фосфорсодержащих удобрениях должна возрасти до 2800 тыс. т. P₂O₅.

Таблица 3 – Внесение минеральных удобрений за 2001-2007 гг. по Украине, тыс. т действующих веществ (данные НТЦ «Институт почвоведения и агрохимии им. О.Н.Соколовского»)

Год	Азот		P ₂ O ₅		K ₂ O		NPK	
	всего	на 1 га, кг д.в.	всего	на 1 га, кг д.в.	всего	на 1 га, кг д.в.	всего	на 1 га, кг д.в.
2001	3189,7	15,0	519,6	2,0	307,7	1,0	4017,0	18,0
2002	3131,0	17,0	555,6	3,0	311,0	2,0	3997,6	22,0
2003	2721,1	16,0	648,0	4,0	419,9	2,0	3789,0	22,0
2004	3652,6	20,4	890,3	5,0	643,0	3,6	5185,9	29,0
2005	3870,3	21,0	1099,9	6,0	778,7	4,0	5748,9	31,0
2006	4668,0	26,9	1289,0	7,4	1037,0	6,0	6994,0	40,3
2007	5782,0	32,9	1688,0	9,6	1495,0	8,5	8965,0	51,0

Надежды на интенсивный путь развития путем возобновления работы остановленных производств других украинских предприятий и строительства новых производств за последние 5 лет пока не оправдываются.

Заслуживает внимания только экстенсивный путь за счет вовлечения в производство новых

сырьевых фосфорсодержащих компонентов, а также отходов производства и потребления, применения иных технологических и технических решений.

В настоящее время отечественные предприятия в основном перерабатывают фосфориты Ближнего Востока и Северной Африки [3]. В экспериментальном режиме начата переработка

фосфоритов Каратау. Специалистами предприятий при участии сотрудников нашего института проведен большой комплекс работ по переводу отрасли на новый вид сырья. Украинские производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) устойчиво работают на фосфоритах Сирии, Алжира, Туниса. На основе полученной ЭФК ЗАО "Крымский ТИТАН" производит аммофос с содержанием N 12 %, P_2O_5 52%. ОАО "Сумыхимпром" является единственным производителем аммонизированного суперфосфата марки 3 % N, 16 % $P_2O_{5\text{св}}$. По отдельному заказу выпускается продукт 4 % N, 19 % $P_2O_{5\text{общ}}$, удобрение NP 10:40 и другие марки сложных удобрений различного состава. На ОАО "Сумыхимпром" и ЗАО "ДЗМУ" последовательно была проведена модернизация цехов аммофоса, где, по сути, созданы гибкие технологические линии, позволяющие выпускать МАФ, ДАФ и широкий ассортимент NPK удобрений.

За последние годы Сумским гос НИИ МИНДИП оценен потенциал перспективных отечественных сырьевых месторождений. Это сравнительно недавно поставленные на баланс месторождения апатит-ильменитовых руд. Нами были проведены научно-исследовательские работы по оценке качества апатитов и ильменитов Федоровского, Носачевского, Кропивнянского месторождений с целью возможности получения из этих концентратов пигментной двуокиси титана, экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и удобрений на её основе. Отличительной особенностью освоения этих месторождений является то, что продуктом обогащения этих руд являются неизменный ильменитовый и апатитовый концентраты, а проблемой их развития занимается частный бизнес, и он сегодня вкладывает значительные средства в развитие инфраструктуры этих месторождений. Запасы только одного Федоровского месторождения позволяют производить в год более 440 тыс. т. апатитового концентрата. Выполненные в институте исследования показывают, что апатитовый концентрат является аналогом Кировского апатитового концентрата и может успешно перерабатываться на отечественных предприятиях в дигидратном и полугидратном режиме с получением высококачественных экологически целесообразных минеральных удобрений. Аналогичные результаты были нами получены и при исследовании апатитов Кропивнянского [4] и Носачёвского месторождений. Существующие же значительные запасы фосфоритов в Украине, по мнению специалистов нашего института, представляют самостоятельную ценность в качестве регионального источника фосфора, а перспектива их переработки на украинских предприятиях ограничивается возможностью его поставки в значимых количествах и необходимостью экономически приемлемыми способами обогащения их как минимум до 24-26 % P_2O_5 . Наши исследования и опыт вовлечения в переработку украинских и российских фосфоритов с содержанием P_2O_5 15-22 % на ОАО "Сумыхимпром" показывает возможность получения минеральных удобрений бескислотными

способами, однако эти туки имеют ограниченный сбыт и применимы только для кислых почв.

Указанный выше дефицит минеральных удобрений в сочетании с их высокой ценой потребовал обратить особое внимание на разработку органо-минеральных удобрений ибо, по заключению агрохимиков, именно органо-минеральный удобрительный комплекс является наиболее эффективным. Нами проведен анализ ряда органических ресурсов Украины, который показал, что традиционные органические удобрения в необходимых количествах в настоящее время отсутствуют. Например, Сумская область может быть обеспечена в агрохимически обоснованных дозах органическими удобрениями не более чем на 10 %. В то же время существенно повлиять на плодородие почв возможно за счет внесения стимуляторов роста растений - гуматов. Ресурсы для этого в стране есть: это бурый уголь, торф и сапропели. Разработанные нами органо-минеральные рецептуры удобрений были исследованы на биологическую эффективность в Харьковском институте почвоведения и агрохимии им. О.Н. Соколовского, и показали, что даже фосфоритная мука, имеющая 10 % P_2O_5 с добавкой 1 % гумата натрия, имеет эффективность на 75 % выше, чем суперфосфат и на 40 % выше сухого куриного помета [5]. Это решение может быть одним из направлений вовлечения в удобрения значительных запасов украинских фосфоритов. Модифицирование гуматами традиционных удобрений типа аммофоса также подтверждает перспективность этого способа повышения эффективности минеральных удобрений.

Развиваемое в настоящее время направление приготовления в регионах NPK смесей заданного состава привело к появлению средних и малых предприятий, которые осуществляют механическое приготовление тукосмесей, суспензионные смеси. В развитие этих идей уже реализованы за рубежом и есть перспектива строительства у нас в стране установок производящих тукосмеси в одной грануле, т.н. паровая грануляция. Для приготовления суспензионных и жидких смесей разработано техническое решение получения гармоничных удобрений на предприятии в контейнере с последующим растворением пересыщенных растворов из контейнера в местах приготовления смесей [6].

Министерством АПК в настоящее время согласовывается и утверждается Программа применения жидких комплексных удобрений в сельском хозяйстве Украины и разрабатывается Программа по гранулированным удобрениям, которые необходимо будет обеспечивать украинским предприятиям. Таким образом, проблемы работы промышленности фосфорсодержащих удобрений следует увязывать с продовольственной безопасностью Украины.

Для предприятий, производящих фосфорсодержащие удобрения, сегодня также обостряются экологические проблемы, связанные, прежде всего, с переработкой фосфогипса. Для старых отвалов, полученных при переработке апатитового концентрата, Сумским гос НИИ МИНДИП предложено техническое решение и Сумское предприятие «Укрросгипс» построило и начало

эксплуатацию установки по получению гипсового вяжущего марок Г 5 и выше. Для фосфогипса, получаемого при переработке фосфоритов, в настоящее время только обрабатываются технологии его крупнотоннажной утилизации. Другой экологической проблемой является низкая эффективность абсорбционных систем очистки отходящих газов от пыли и фтористых соединений.

Иной группой задач, требующих решения, является разработка энергосберегающих технологий получения удобрений широкого химического состава и нового энергоэффективного оборудования.

Аналогичные проблемы существуют и на других производствах. В этой связи, учитывая высокий уровень научных школ наших кафедр ВУЗов Украины, хотелось бы предложить создание самостоятельного научно-технического объединения технологии неорганических веществ или секции при Союзе химиков Украины для решения актуальных технических и перспективных задач отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вакал С.В., Астрелін І.М., Трофименко М.О., Золотарьов О.Є. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України. - Суми: Собор, 2005. - 80с.

2. Методы решения экологических проблем// Под ред. д.э.н., проф. Мельника Л.Г., - Сумы: ИТД «Университетская книга», 2001, С. 184.

3. Заречений В.Г., Карпович Е.О., Воробйова І.П., Вакал С.В. та інші. Виробництво фосфоровмісних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві:-Сумы: ИТД «Университетская книга», 2004. -189 с.

4. Вакал С.В., Карпович Э.А., Золотарёв А.Е., Снегур Я.Я. Апатитовый концентрат из руды Кропивненского титано-apatитового месторождения. Перспектива использования в отрасли минеральных удобрений// Хімічна промисловість України, №4, 2007, с.30-34.

5. Вакал С.В., Скрильник Є.В. Получение минеральных удобрений с гуматом натрия// Международная конференция «Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве» Сборник материалов, 12-16 июня, 2007, г. Киев, с.105-106.

6. Мальований М.С., Дмитрієв Є.І., Вакал С.В. Легкосuspendовані кристалічні комплексні добрива. Технологічні аспекти синтезу// Хімічна промисловість України, № 3, 2003, с.6-8.

УДК 620.193.631.8

КОРРОЗИЯ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В СРЕДАХ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

ГРУ Б.А., БОНДАРЕНКО Т.И., ИВАЩЕНКО И.Г.

ГП «Институт азотной промышленности и органического синтеза»

В статье приведены результаты коррозионных испытаний сталей Ст.3, 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 06ХН28МДТ и титана ВТ 1-0 в агрессивных средах синтеза калиевой селитры и сложных удобрений типа NPK. Сняты зависимости плотности поляризующего тока от потенциала электродов из вышеуказанных сталей. Определен характер коррозионных разрушений.

На основании полученных в лабораторных и цеховых условиях данных разработаны и выданы рекомендации по конструкционным материалам для основного технологического оборудования рассматриваемых процессов.

В статті приведено результати корозійних випробувань сталей Ст.3, 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 06ХН28МДТ і титану ВТ 1-0 в агресивних середовищах процесів синтезу калієвої селітри та складних добрив типу NPK.

Зняті залежності поляризуючого струму від потенціалу електродів із вищезазначених сталей. Визначений характер корозійних пошкоджень.

На основі одержаних в лабораторних і цехових умовах даних розроблені та видані рекомендації щодо конструкційних матеріалів для основного технологічного обладнання процесів, які розглядаються в даній роботі.

In this article results of the corrosion tests of steels 3, 08X22H6T, 12X18H10T, 10X17H13M2T, 06XH28MDT and titanium BT 1-0 in corrosive mediums of processes of syntheses of KNO_3 and mixed fertilizers type NPK set forth.

Plot current density versus of potential of the electrodes from that steels. It was determined the corrosion pattern (failure).

Based on the data obtained under laboratory and large-scale production conditions the recommendations on construction materials have been given for main equipments for the processes under consideration.

В процессе получения калиевой селитры прямым методом хлорид калия взаимодействует с азотной кислотой с образованием весьма агрессивного промежуточного продукта нитрозилхлорида (NOCl), в котором после соответствующей очистки от примесей [1,2] проведены коррозионные испытания сталей с целью выбора конструкционного материала для основного технологического оборудования.

В таблице 1 приведены результаты опытов, полученные в лабораторных условиях.

Таблица 1 – Скорость коррозии сталей в NOCl при 20°C

Материал	Продолжительность испытаний, ч	Скорость коррозии, г/(м ² ч)
Ст.20	0,4	3250
20Х13	1,0	1530
08Х22Н6Т	0,5	1190
12Х18Н10Т	0,5	1930
06ХН28МДТ	0,5	186

В модельной смеси NOCl+Cl₂+N₂O₂, присутствующей в технологическом процессе получения KNO₃, заметно снижается скорость коррозии нержавеющей сталей, оставаясь выше допустимых величин (табл.2). Высоконикелевые сплавы совершенно стойки.

В цеховых условиях изучалось коррозионное поведение титана ВТ 1-0, из которого была изготовлена опытная установка, емкостью 120 дм³ с замкнутым циклом испарения-конденсации 80%-ной азотной кислоты при температуре 110-130°C. Установка состояла из кожухотрубчатых кипятильников, сепараторов со встроенными змеевиками,

конденсаторов, холодильников типа «труба в трубе» и напорных баков. Продолжительность испытаний составляла 16500ч.

Таблица 2 – Коррозионная стойкость сталей и сплавов в тройной смеси при 20°C

Материал	Продолжительность испытаний, ч	Скорость коррозии, г/(м ² ч)
08Х22Н6Т	69	15,8
03Х8Н20С6	50	22,0
08Х21Н6М2Т	70	10,6
12Х18Н10Т	120	9,0
10Х17Н13М2Т	140	5,7
06ХН28МДТ	640	0,12
ХН78Т	1150	0
ХН65МВ	1150	0

На поверхности теплообменных труб и корпуса кипятильников обнаружен порошок желтого цвета наносного характера. Поверхность сепараторов, коммуникаций между ними и конденсаторами, находящихся под действием газовой и парогазовой фаз, были покрыты прочно сцепленной с основой тонкой пленкой серого цвета. Структурный анализ продуктов коррозии, проведенный на дифрактометре УРС-50 ИМ, указывает на наличие линий титана и диоксида титана с решетками рутила и анатаза. В процессе испытаний отдельные сварные швы в парогазовой фазе подверглись растрескиванию, обусловленному, вероятнее всего, деформациями и растягивающими напряжениями, возникшими при монтаже установки.

В производстве гранулированного удобрения типа NPK пульпа, находящаяся в смесителе,

многокомпонентна. Кроме одно- и двухзамещенных фосфатов натрия и аммония в ее состав входят хлорид калия, сульфат аммония и карбамид (смесь 1) или аммиачная селитра (смесь 2). Составы сред (% масс.) приведены ниже:

Смесь 1		Смесь 2	
Аммонийфосфат	24,8%	Аммонийфосфат	24,8%
Карбамид	10,1%	NH ₄ NO ₃	19,0%
KCl	21,4%	KCl	21,4%
(NH ₄) ₂ SO ₄	23,8%	(NH ₄) ₂ SO ₄	14,9%
H ₂ O	19,9%	H ₂ O	19,9%

Изучено коррозионно-электрохимическое поведение различных сталей в средах отдельных веществ и их смесях, участвующих в процессе получения комплексных удобрений. Использовали метод снятия анодных потенциодинамических (0,9 В/ч) поляризационных кривых.

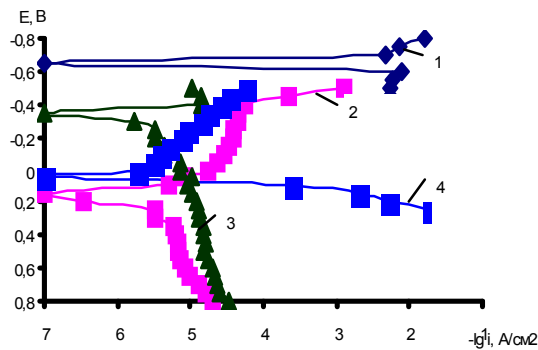


Рис.1 – Поляризационные кривые сталей Ст.3 (кр.1, 3) и 12X18H10T (кр.2, 4) в растворах NH₄H₂PO₄ (кр. 1, 2), Na₂HPO₄ (кр. 3) и KCl (кр. 4) при температурах (°C): кр. 1 и 2 – 85; кр. 3 – 98; кр. 4 – 30.

В 20%-ном растворе однозамещенного фосфата аммония (NH₄H₂PO₄) углеродистая сталь при 85°C склонна к питтингообразованию (рис.1, кр.1). На поверхности электрода образуется черный осадок уже при температуре 30°C. На нержавеющей аустенитной стали 12X18H10T происходит образование окисной защитной пленки (рис.1, кр.2). Если к указанному раствору добавить 30% - ный раствор (NH₄)₂SO₄ то сталь 12X18H10T также обладает достаточной коррозионной стойкостью.

20%-ный раствор двухзамещенного фосфата натрия (Na₂HPO₄) не агрессивен по отношению к углеродистой стали при температурах 20 - 98°C (рис.1, кр.3).

Хлоридсодержащий компонент реакционной смеси KCl, как и следовало ожидать, вызывает питтинг стали 12X18H10T уже при температуре 30°C (рис.1, кр.4).

Одна из составляющих технологической смеси - карбамид не относится к агрессивным химическим веществам (для концентраций 55 % и выше как при 20°C так и при 110°C [3]). Вопреки литературным данным сталь 12X18H10T подвержена питтинговой коррозии в 7%-ном растворе CO(NH₂)₂ уже при 85°C.

Известны сведения [4] о том, что в среде подкисленной экстракционной фосфорной кислоты карбамид в концентрации 0,15-1,0% способствует увеличению окислительно-восстановительного потенциала среды и потенциала коррозии стали 06ХН28МДТ при

заметном снижении эффективности катодного процесса с ростом концентрации карбамида.

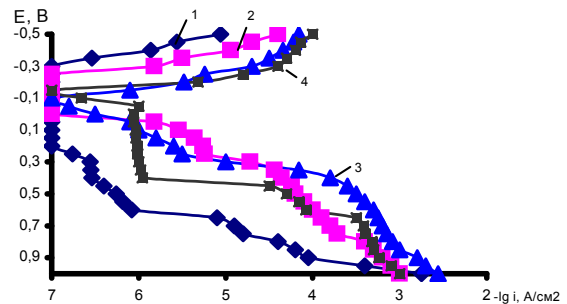


Рис.2 – Поляризационные кривые сталей 06ХН28МДТ (кр. 1 – 3) и 12X18H10T (кр. 4) в 7%-ном растворе карбамида при температурах (°C): кр. 1 – 20; кр. 2 – 50; кр. 3 и 4 – 85.

Опыты, проведенные при температуре 20°C в 7%-ном растворе карбамида, показали, что сталь 06ХН28МДТ не подвержена локальным видам коррозии (рис.2, кр. 1). Снимая анодные потенциодинамические кривые при 50°C, наблюдали незначительное количество мелких питтингов (рис.2, кр.2), с повышением температуры до 85°C эта сталь, как и 12X18H10T, склонна к питтингообразованию (рис.2, кр.3,4). Колебания тока во всех опытах, по-видимому, связаны с образованием и залечиванием питтингов. Потенциостатическая выдержка электродов из стали 06ХН28МДТ в 7%-ном растворе карбамида при -200 - 600 мВ позволила определить потенциал питтингообразования при 85°C, равный 575 мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Коррозионные испытания образцов в промышленных средах продолжительностью 152 часа показали, что все исследованные стали подвержены локальным видам коррозии и при сравнительно небольших величинах скорости коррозии наблюдалось появление питтингов и язв (табл.3).

Таблица 3 – Скорость коррозии сталей в смеси 1 при температуре 100-110°C (с перемешиванием)

Сталь	Скорость коррозии, (г/м ² ч)	Вид коррозии
Ст. 3	5,67	Питтинг, общая
12X18H10T	0,19	Язвенная
10X17H13M2T	0,043	Питтинг, язвенная
06ХН28МДТ	0,027	Питтинг, язвенная

Стали 12X18H10T и 06ХН28МДТ при температуре 100-110°C в смесях 1 и 2 растворяются с высокой скоростью, анодные токи достигают 10⁻² А в смеси 1 и 10⁻³ А в смеси 2 (рис.3).

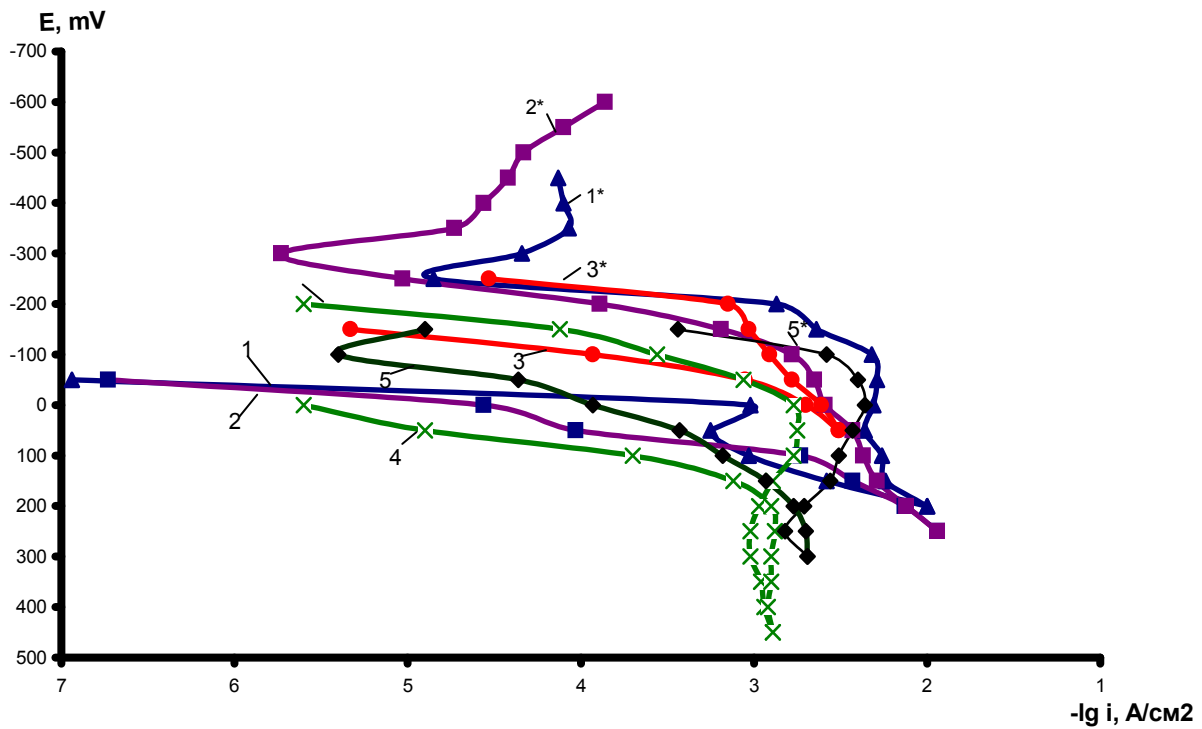


Рис.3 – Анодные поляризационные кривые сталей в смеси I (1,1* и 2,2*) и II (3,3* - 5,5*) при температуре 100-110°C: 1-5 - прямой ход, 1*-5* - обратный ход; 12Х18Н10Г (1,1*, 3,3*), 06ХН28МДТ (2,2*;4,4*), 10Х17Н13М2Т (5,5*).

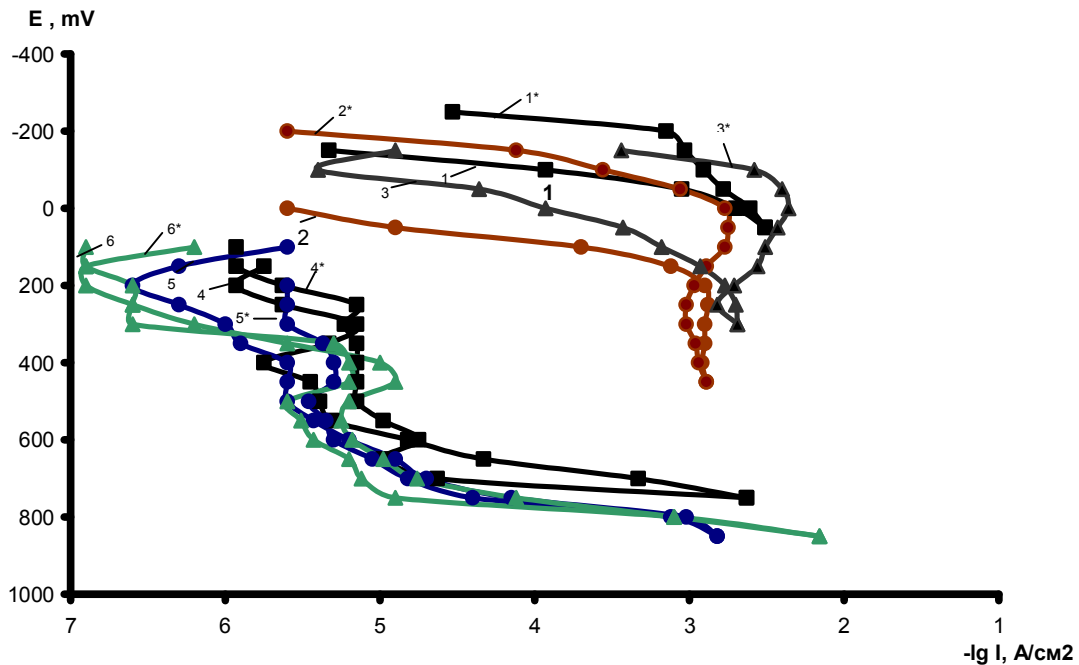


Рис.4 – Анодные поляризационные кривые сталей в смеси II с KCl (1,1* -3,3*)и без KCl (4,4* - 6,6*) при температуре 100-110°C: 1-6 - прямой ход, 1*-6* - обратный ход; 12Х18Н10Г (1,1* с KCl, 4,4* без KCl), 06ХН28МДТ (2,2* с KCl, 5,5* без KCl), 10Х17Н13М2Т (3,3* с KCl, 6,6* без KCl).

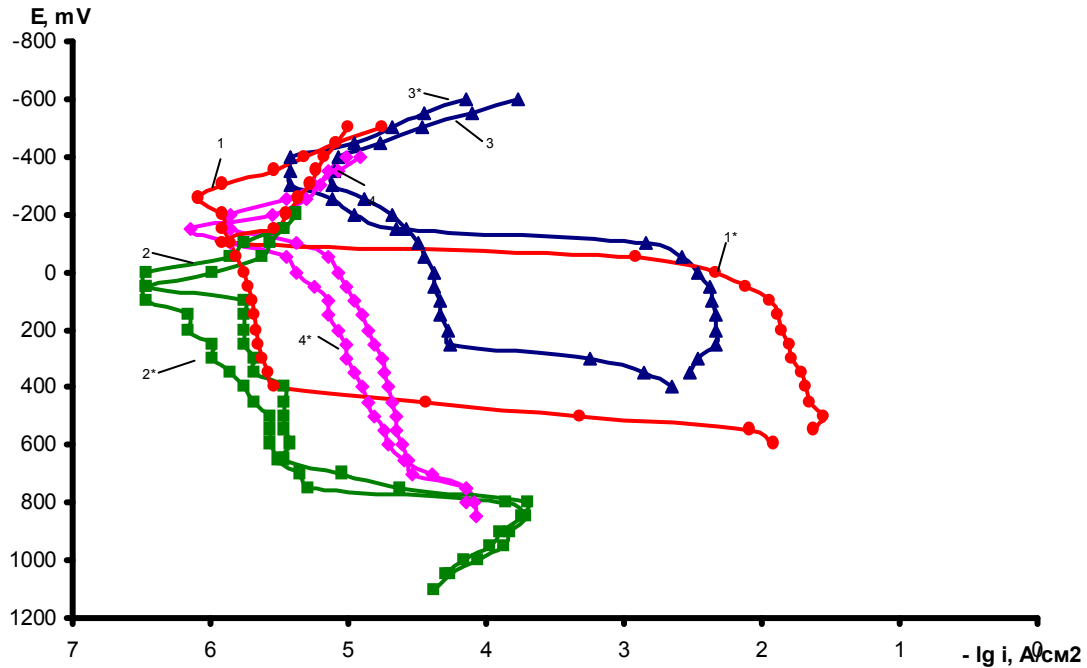


Рис.5 – Анодные поляризационные кривые сталей в 25% растворе смеси I при температуре 45°C (1,1* и 2,2*) и при температуре 75°C (3,3* и 4,4*): 1-4 - прямой ход, 1*-4* - обратный ход; 12X18H10T (1,1* и 3,3*); 06XH28MДТ (2,2* и 4,4*).

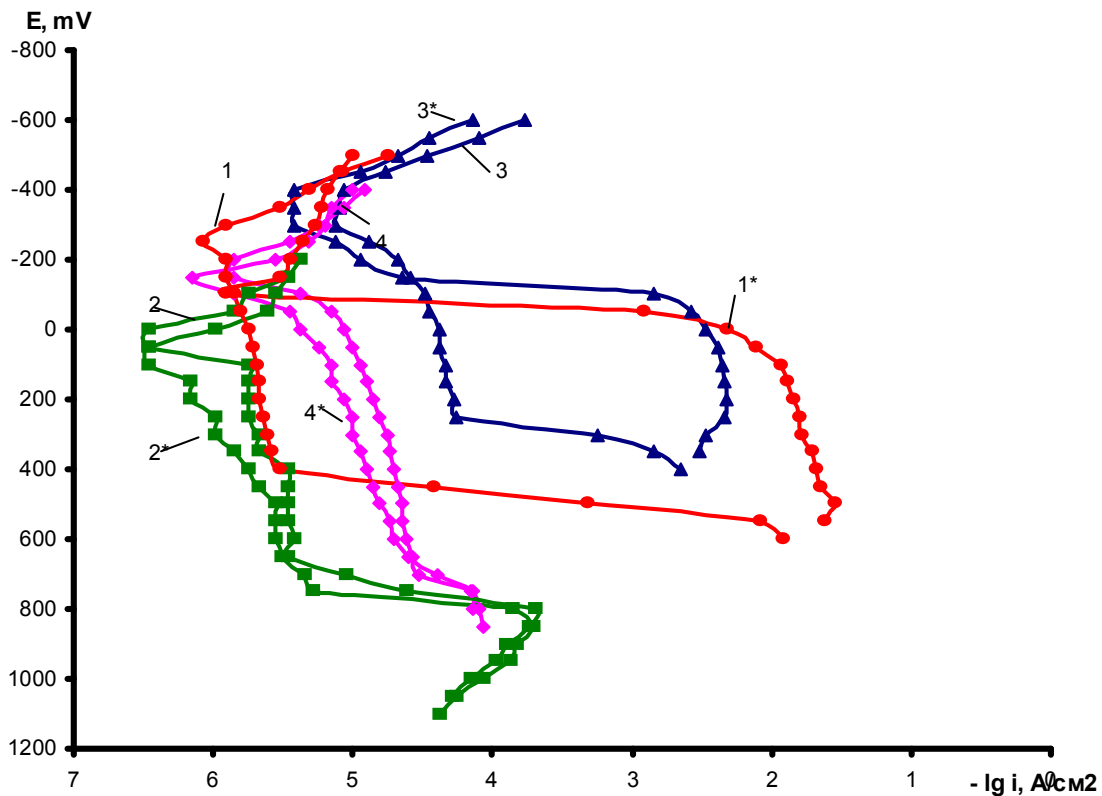


Рис.6 – Анодные поляризационные кривые сталей в 25% растворе смеси II при температуре 45°C (1,1* и 2,2*) и при температуре 75°C (3,3* и 4,4*): 1-4 - прямой ход, 1*-4* - обратный ход; 12X18H10T (1,1* и 3,3*); 06XH28MДТ (2,2* и 4,4*).

Кривые прямого и обратного хода имеют гистерезис в сторону увеличения анодных токов, что свидетельствует о наличии питтинга. Потенциал питтингообразования ($E_{\text{по}}$) близок к потенциалу коррозии ($E_{\text{кор}}$).

Питтинги на остальных образцах характерны для смесей и растворов, содержащих в своем составе KCl. При отсутствии ионов Cl^- в рабочей среде скорость коррозии вышеуказанных сталей на порядок ниже (рис.4).

В 25% растворах смеси 1 (рис.5) и смеси 2 (рис.6) при $T=45^\circ\text{C}$ и $T=75^\circ\text{C}$ сталь 12X18H10T подвержена локальным видам коррозии.

Поляризационные кривые, снятые на стали 06ХН28МДТ, имеют достаточно обширную пассивную область и гистерезис в сторону убывания анодного тока, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости стали. Рабочий электрод после опытов имел чистую, блестящую поверхность, как и до снятия поляризационных кривых.

Из-за высокой концентрации KCl, возможного наличия других агрессивных примесей и с учетом полученных результатов применение стали 12X18H10T для оборудования выпарки, работающего при $100-110^\circ\text{C}$ нецелесообразно.

На основании полученных данных разработаны рекомендации по конструкционным материалам для основных аппаратов всей технологической схемы

ЛИТЕРАТУРА

1. Гру Б.А., Цинман А.И., Пфедер Э.Э. Защита металлов, 1992, т.28, №1, с. 143-146.
2. Гру Б.А., Пфедер Э.Э. Защита металлов, 2001, т.37, №4, с. 437-439.
3. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов. Справочник. М. : Металлургия, 1973, 352с.
4. Дудкина Т.А., Огнева В.К., Москвичев И.Ф., Добролюбов В.В., Фазылова С.П. Химическая промышленность, 1987, №7, с.36-38

УДК 65.011.12

ДИФУЗИЯ – ЛІМІТУЮЧА СТАДІЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ КАРНАЛІТУ

ІВАНЮК О. Я.

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника

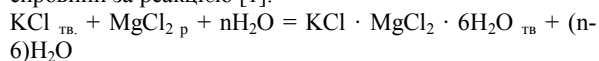
На основі аналізу даних лабораторних досліджень впливу інтенсивності перемішування суспензії кристалічного KCl в магнійхлоридному розчині на процес синтезу карналіту встановлено, що лімітуючою його стадією є дифузія. Процес синтезу карналіту супроводжується розчиненням однієї кристалічної фази (KCl) і кристалізацією іншої (карналіту) та протікає в дифузійній області. Для розміру частинок KCl 0,8-3,0 мм за однакового періоду найвищий ступінь конверсії досягається за величини критерію Рейнольдса $Re = 17,8 \cdot 10^3$

On the basis of analysis of these laboratory researches of influence of intensity of interfusion of suspensions of crystalline KCl in chloride-magnesium solution it is set on the process of synthesis carnalities, that the stage it's limiting of which is diffusion. The process of synthesis carnalities is accompanied by dissolving of the first crystal phase (KCl) and by crystallization of the second phase (carnalities) and take place in diffusible medium. For elements of KCl with the size 0,8 – 3,0 mm the highest level of conversion has been achieved with the exponent of the Reinold's criterion $Re = 17,8 \cdot 10^3$.

На основании анализа данных лабораторных исследований влияние интенсивности перемешивания суспензии кристаллического KCl в магнийхлоридном растворе на процесс синтеза карналита, установлено, что лимитирующей его стадией является диффузия. Процесс синтеза карналита сопровождается растворением одной кристаллической фазы (KCl) и кристаллизацией другой (карналита) и протекает в диффузионной области. Для размера частиц KCl 0,8 – 3,0 мм при одинаковой длительности максимальная степень конверсии достигается при величине критерия Рейнольдса $Re = 17,8 \cdot 10^3$

Актуальність теми обумовлена тим, що перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття супроводжується утворенням концентрованих відхідних розчинів магній хлориду, які потрібно утилізувати. Без розв'язання питання утилізації цих відходів перероблення руд стає не можливим. Одним із способів утилізації є одержання металічного магнію електролізом розплаву карналіту ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), який одержують шляхом синтезу із розчину магній хлориду і кристалічного KCl.

Карналіт ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) використовують для електролітичного одержання магнію. Його отримують синтезом із магнійхлоридної природної і техногенної сировини за реакцією [1]:



Для визначення лімітуючої стадії досліджували вплив гідродинамічного режиму на процес синтезу карналіту. Використовували розчин природного бішофіту складу, мас. % : 0,13 % K^+ , 6,76 % Mg^{2+} , 0,10 % Ca^{2+} , 0,42 % Na^+ , 19,73 % Cl^- , 1,04 % SO_4^{2-} , 71,82 % H_2O , та повільно перекристалізований калій хлорид із KCl марки «ч». Фракцію перекристалізованого KCl вибрали розміром 0,8-3,0 мм для розширення меж інтенсивності перемішування суспензії. Синтез протікає із розчиненням кристалічного KCl, реакцією конверсії та кристалізацією карналіту. Кристали карналіту можуть утворюватись на поверхні кристалів калій хлориду, затруднювати процес його розчинення і знижувати ступінь конверсії. Розчин природного бішофіту попередньо знесульфачували 25 % -вим розчином CaCl_2 , осад гіпсу фільтрували, отриманий фільтрат

випаровували, охолоджували і відстоювали, одержували розчин складу, мас. % : 0,16 % K^+ , 7,75 % Mg^{2+} (30,35 % $MgCl_2$), 22,82 % Cl^- , 69,27 % H_2O . Густина його становила 1290 г/дм³. Дослідження впливу гідродинамічного режиму на процес синтезу карналіту здійснювали у лабораторному термостатованому скляному реакторі зі сферичним днищем за температури $65 \pm 0,1$ °C і перемішування лопатевою мішалкою протягом 90хв. Діаметр реактора дорівнював 0,1м і мішалки з лопаттю $d= 0,04m$ і $b= 0,014m$. Швидкість обертання лопатевої мішалки змінювали в межах 380 – 1180 об/хв. У реактор заливали 500 мл розчину, нагрівали його до температури досліду і за постійного перемішування швидко засипали 100 г кристалічного KCl . Через 10, 20, 30, 45, 60 і 90 хв відбирали проби суспензії, фільтрували їх через фільтрувальний папір під вакуумом на лійці Бюхнера. Одержані тверді фази і розчини аналізували на вміст K^+ і Na^+ полумєново-фотометричним, Mg^{2+} і Ca^{2+} комплексонометричним, Cl^- меркуриметричним методами. За результатами хімічного аналізу розраховували матеріальні баланси та мінеральний склад одержаних твердих фаз. Ступінь конверсії KCl у карналіт (α , %) розраховували за формулою:

$$\alpha = m_{ос} \cdot C_{карн} \cdot M_{KCl} / (M_{карн} \cdot m_{KCl}) \quad (1)$$

де $m_{ос}$ і m_{KCl} – відповідно маса осаду і KCl , введеного на синтез, г;

$C_{карн}$ – розрахунковий вміст карналіту в осаді, %;

M_{KCl} і $M_{карн}$ – молекулярні маси відповідно KCl і карналіту;

За результатами дослідів побудовані графіки залежності зміни ступеню конверсії з часом, наведені на рис. 1.

Як видно з одержаних результатів, із збільшенням інтенсивності перемішування ступінь конверсії KCl у карналіт протягом 90 хв зростає. Найбільше його значення досягається за швидкості обертання мішалки 980 об/хв (крива 4), і з подальшим її збільшенням зменшується за рахунок захоплення твердих частинок потоком рідини і зниження при цьому швидкості їх обтікання рідиною.

Для вивчення кінетики реакції синтезу карналіту використовували кінетичне рівняння розчинення Щукарева [2]:

$$dc/dt = k \cdot S (C_s - C), \quad (2)$$

де k – константа швидкості розчинення, C_s – концентрація насичення, C – концентрація розчиненої речовини в розчині в момент часу t , S – площа поверхні речовини, що розчиняється.

Після інтегрування за умови сталого об'єму розчину і відомої величини поверхні розчинення S , рівняння (2) набуває вигляду

$$\ln C_s / (C_s - C) = k S t. \quad (3)$$

Приймали, що площа поверхні твердої фази S в процесі розчинення зменшується пропорційно до ступеня розчинення

$$S = S_n (1 - \alpha) \quad (4),$$

де S_n – початкова площа поверхні розчинення.

Зміну величини $\frac{\ln C_s / (C_s - C)}{S}$ з часом

зображено на рис. 2.

Лінійний характер цієї залежності свідчить про дифузійну область перебігу процесу конверсії.

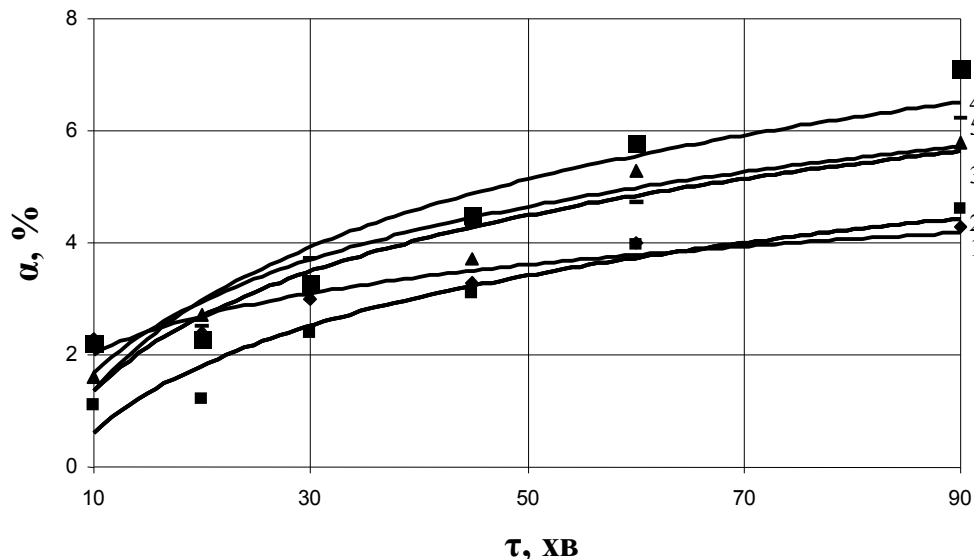


Рис. 1 – Залежність ступеня конверсії калій хлориду в карналіт (α) від тривалості процесу (τ) і швидкості обертання лопатевої мішалки : 1- 380 об/хв, 2- 580 об/хв, 3- 780 об/хв, 4- 980 об/хв, 5- 1180 об/хв.

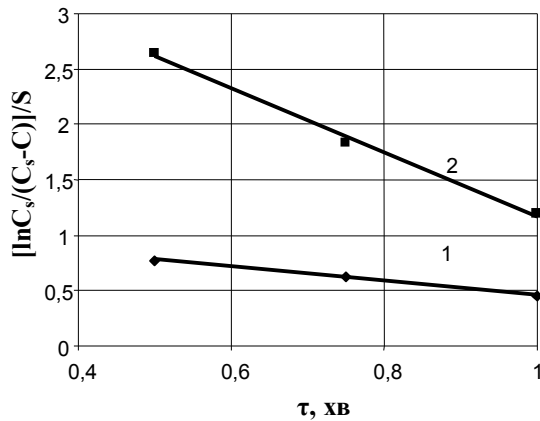


Рис. 2 – Зміна величини $\frac{\ln C_s / (C_s - C)}{S}$ з часом в залежності від температури: 1- 40⁰С, 2- 70⁰С

Відомо [4], що розчинення калій хлориду лежить у дифузійній області, отже стадія розчинення КСІ визначає дифузійний характер процесу в цілому.

Гідродинамічний режим представляли за допомогою безрозмірного критерію Рейнольдса за формулою [3]:

$$Re = n \cdot d^2 \cdot \rho / \mu, \quad (5)$$

де: n – число обертів мішалки, с⁻¹;

d – діаметр мішалки, м;

ρ – густина суспензії, кг/м³;

УДК 546:543.226

ТЕРМОЕФЕКТИ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТИЗАЦІ КАОЛІНУ

КРИМЕЦЬ Г.В., АСТРЕЛІН І.М., ТОЛСТОПАЛОВА Н.М., СУПРУНЧУК В.І.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”

Розглянуто та доведено розрахунками і дослідженнями принципову можливість отримання коагулянту (неочищеного сульфату алюмінію) методом сульфатнокислотного спікання. Виконані термодинамічні розрахунки процесу сульфатнокислотного розкладання каоліну свідчать про принципову можливість протікання процесу навіть при низьких температурах. На основі дериватографічних досліджень отримано дані про термохімічні перетворення компонентів в процесі сульфатнокислотного спікання каоліну, встановлено раціональний температурний інтервал реалізації процесу з мінімальними втратами кислоти.

Подтверждено расчётами и исследованиями принципиальную возможность получения коагулянта (неочищенного сульфата алюминия) методом сульфатнокислотного спекания. Выполненные термодинамические расчёты процесса сульфатнокислотного разложения каолина показывают принципиальную возможность протекания процесса даже при низких температурах. На основании дериватографических исследований получены данные о термохимических превращениях компонентов в процессе сульфатнокислотного спекания каолина, установлен рациональный температурный интервал реализации процесса с минимальными потерями кислоты.

It is confirmed with calculations and researches principal opportunity of reception of a coagulant (the crude aluminium sulphate) a method sulfuricacid sintering. The executed thermodynamic calculations of process sulfuricacids moldings of kaolin show a basic opportunity of passing of process even at low temperatures. On the basis of thermal researches the data on thermochemical transformations of ingredients in process sulfuricacids sintering of kaolin are received, the rational temperature band of realization of process with minimum losses of an acid fixed.

Коагулянти на основі сполук алюмінію одержують із сировини, яка є дефіцитною для України; це, насамперед, боксити. Проте Україна має великі поклади різноманітної низькоякісної за вмістом алюмінію сировини – каолінів, алунітів та відходів їх збагачення, залучення яких у

виробництво алюмінійвмісних коагулянтів є доцільним як з економічної, так і з екологічної точок зору. μ_c – коефіцієнт динамічної в'язкості суспензії, Нс/м². Інтенсивність перемішування забезпечувала діапазон критерію Re від $6,9 \cdot 10^3$ до $21,4 \cdot 10^3$, тобто процес конверсії відбувався в перехідній ($2,3 \cdot 10^3$ – $10,0 \cdot 10^3$) і турбулентній областях (більше $10,0 \cdot 10^3$). Одержані результати показали, що процес синтезу карналіту з найвищим ступенем протікає в турбулентній області, тобто $Re = 17,8 \cdot 10^3$ (або 980 об/хв), та досягає максимального значення 7,1 % за 90 хв і розміру частинок 0,8–3,0 мм.

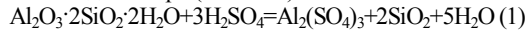
Отже, процес синтезу карналіту залежить від інтенсивності перемішування суспензії. Одержані дані можна використовувати при виборі реактора синтезу карналіту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Щеголев В.И., Лебедев О.А. Электрохимическое получение магния / М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2002. – 368 с.
2. Перекупко Т.В. Лангбейнітовий концентрат. Розчинення у водних розчинах хлоридної кислоти і перероблення у шеніт / Хімічна промисловість України. 2005. №6. С. 3-7.
3. Касаткин А.Г. Процессы и аппараты химической технологии / М.: Наука, 1971, 561 с.
4. Здановский А.Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции / Л.: Госхимиздат, 1956. 220 с.

мінералів різних родовищ, не мають аргументованих вказівок щодо раціональних температурних умов процесу.

Проведені нами термодинамічні розрахунки (з використанням алгоритму Тьомкіна – Шварцмана [3]) процесу сульфатизації типового каоліну за реакцією (1) з виділенням води як у рідинному, так і пароподібному стані чітко вказують на безумовно вірогідність цього процесу. Проте сприятливішими є умови перебігу реакції (1) з утворенням водяної пари ($T > 393\text{K}$).



Результати термодинамічних розрахунків процесу сульфатизації наведено в таблиці 1.

Достовірність результатів термодинамічних розрахунків було перевірено методом термічного аналізу. Термограми процесу сульфатизації каоліну одержано на дериватографі Q-1500D з використанням платинових тиглів. Термограму термодеструкції типового каоліну Присянівського родовища наведено на рис. 1, а масовтрати визначено за відповідними дериватографіями (рис. 2.)

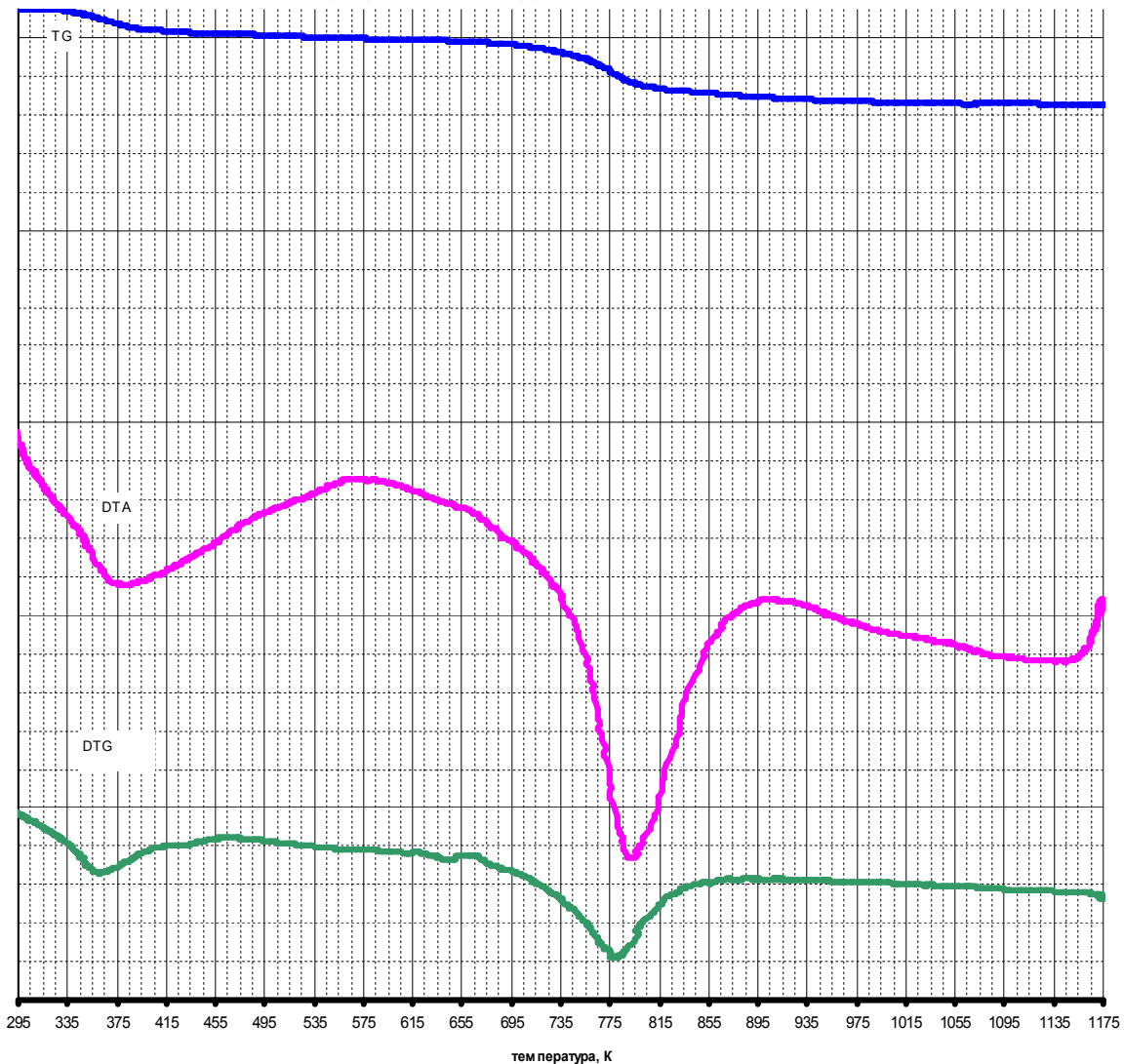
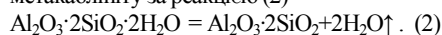


Рисунок 1 – Термограма незбагаченого Присянівського каоліну

Як видно з рисунку 2, масовтрати вихідної сировини – каоліну (крива 1) проходять у дві стадії (323–453) К і (673–773)К, що відповідає класичному процесу видалення адсорбційної вологи (висушування) і утворенню метакаолініту за реакцією (2)



Масовтрати розчину сульфатної кислоти з концентрацією 80%, нанесеної на подрібнений кварц з дотриманням такого ж співвідношення Т:Р $\approx 0,8$, як і в реакційній суміші, свідчать про те, що в інтервалі (413–473) К іде видалення води з розчину за механізмом нерівноважного процесу висушування, оскільки температура кипіння кислоти вказаної концентрації

($T=473,2$ К [3]) вища температурного інтервалу інтенсивних масовтрат 80%-го розчину сульфатної кислоти. Позаяк при випарюванні розчину сульфатної кислоти проходить його концентрування, то тільки при досягненні концентрації кислоти 90,5% починається видалення води за рахунок кипіння, на що вказує збільшення крутизни кривої 2 масовтрат (рис. 2). Крива масовтрат в інтервалі (473–613) К має суттєво більшу крутизну за рахунок кипіння розчину сульфатної кислоти, а повне видалення кислоти в газову фазу спостерігалось при 613 К.

Таблиця 1– Температурна залежність енергії Гібса реакції сульфатизації каоліну

Т, К	Значення температурних М- параметрів			ΔG реакції (1), кДж/моль
	M_0	$M_1 \cdot 10^3$	$M_2 \cdot 10^5$	
1	2	3	4	5
300	0.000	0.000	0.000	-113.5
320	0.00784	0.0026	0.00728	-113.4
340	0.0235	0.0078	0.0218	-113.1
360	0.0314	0.0104	0.0291	-112.7
380	0.05402	0.0185	0.0474	-140.9
400	0.06884	0.0241	0.0585	-151.9
420	0.08366	0.0296	0.0695	-162.8
440	0.09848	0.0352	0.0806	-173.7
460	0.1133	0.0407	0.0916	-184.4
480	0.1300	0.0477	0.1017	-194.9
500	0.1465	0.0548	0.1119	-205.4
520	0.163	0.0618	0.1220	-215.8
540	0.1796	0.0689	0.1322	-226.1
560	0.1962	0.0759	0.1423	-236.2
580	0.213	0.0839	0.1509	-246.3

Крива 3 рис. 2 свідчить, що при збільшенні температури реакційної суміші „каолін + сульфатна кислота” суттєві масовтрати реакційної суміші мають місце вже при температурі (343-363) К. Ці масовтрати

більші ніж сумарні масовтрати видалення адсорбційної води з каоліну та за рахунок випаровування розчину сульфатної кислоти. Це обумовлено тим, що початок реакції сульфатизації каоліну за реакцією (1) починається вже при $T > 343$ К, що підтверджує результати термодинамічних розрахунків. Крива 2 масовтрат має однотипний характер до температури 413 К, що відповідає повному видаленню води з каоліну за кривою 1 рисунку 2. Тобто в інтервалі (343-413) К відбуваються одночасно процеси сульфатизації каоліну, видалення адсорбційної води з каоліну і випаровування з розчину сульфатної кислоти. Це видно з рисунку 2 (крива 2), за якою при температурі 403 К відбувається суттєве висушування розчину сульфатної кислоти, нанесеного на твердий носій. В інтервалі (403-423) К паралельно протікають процеси сульфатизації каоліну та концентрування кислоти, що залишилась непрореагованою. Слід відзначити, що в інтервалі (443-473) К спостерігається невелике збільшення масовтрат зі зміною крутизни кривої 3, що, вірогідно, пов'язане з сульфатизацією монтморилоніту та гідролізу, вміст яких у вихідному каоліні може досягати (2-3)%.

Таким чином, за результатами дериватографічних досліджень за температури 493 К протягом 45 хвилин відбувається сульфатизація каоліну на (90-95)% за реакцією (1).

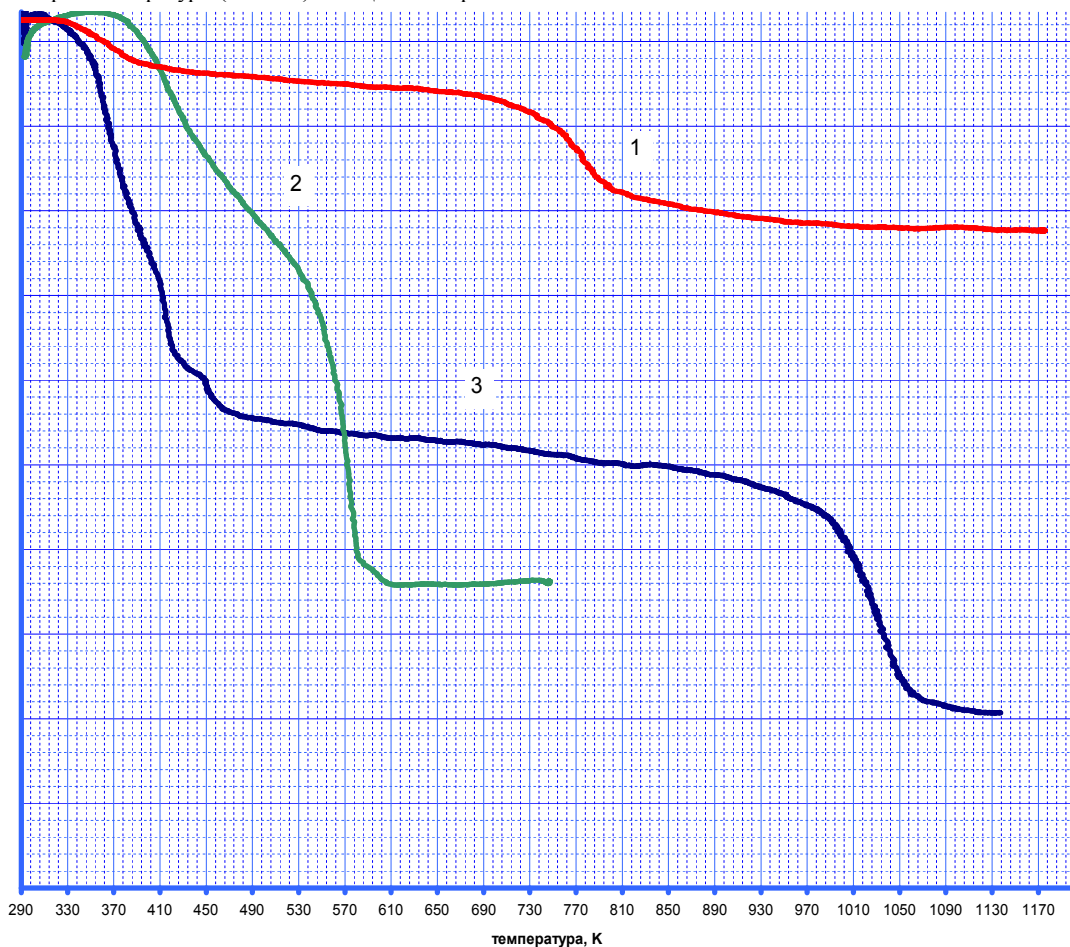


Рисунок 2 – Масовтрати при термообробці каоліну та його суміші з сульфатною кислотою.

Масовтрати при: 1- термодеструкції каоліну до метакаолініту; 2- видалення води та сульфатної кислоти з її 80%-го розчину; 3- сульфатизації каоліну за реакцією (1)

Одержані дані слугують основою для вибору раціональних умов утилізаційної сульфатнокислотної переробки каолінів та подібної за складом алюмінієвої сировини і відходів в якості коагулянти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дослідження стадії сірчано-кислотного розкладу каолінового концентрату при отриманні на його основі алюмінієвого коагулянта / А.В. Лапінський,

В.І. Супрунчук, І.М. Астрелін, Ю.О. Омельченко, В.В. Джемелінський // Хімічна промисловість - 1994. - № 5-6. - С. 36-38.

2. Lerczyński S., Kurcharski J. Nowy koagulant do oczyszczania wody i scieków.- Przem. Chem. -1965. - V. 44. - № 8 - S. 453- 455.

3. Малин К. М. Справочник серно-кислотчика / Под ред. Малин К. М. - 2-е изд. доп. и перераб.- М.: Химия, 1971. - 744 с.: ил.

УДК 541.11

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КАЛЬЦІЙ КАРБОНАТУ НА ВІДНОВЛЕННЯ ТРИКАЛЬЦІЙФОСФАТУ

КРИКЛИВИЙ Р.Д., ДЄЛЯН Є.П.

Вінницький державний педагогічний університет

Досліджено відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ природним газом за присутності CaCO_3 . Встановлено, що наявність CaCO_3 у фосфатній сировині веде до збільшення основності продуктів відновлення. При співвідношенні $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1$ відновний процес практично припиняється. Для відновлення фосфору з висококарбонатних руд необхідно введення додаткової кількості оксидозв'язуючих добавок. Наявність домішок CaCO_3 у висококарбонатних фосфатних рудах можна використати для одержання високофосфатних в'язуючих речовин

Renewal of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ is investigational by natural gas in presence CaCO_3 . It is set that the presence of CaCO_3 in phosphates raw material conduces to the increase of basicity of products of renewal. At correlation of $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1$ restoration process is practically halted. For renewal of phosphorus from highly carbonate of ores the conduct of additional amount of teoxide relating additions is needed. Presence of admixtures of CaCO_3 in highly carbonate phosphates ores it is possible to utilize for the receipt of highly phosphates astringent matters

Исследовано восстановление $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ природным газом в присутствии CaCO_3 . Установлено, что наличие CaCO_3 в фосфатном сырье ведет к увеличению основности продуктов восстановления. При соотношении $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1$ восстановительный процесс практически прекращается. Для восстановления фосфора из высококарбонатных руд необходимо введение дополнительного количества оксидосвязывающих добавок. Наличие примесей CaCO_3 в высококарбонатных фосфатных рудах можно использовать для получения высокофосфатных вяжущих веществ

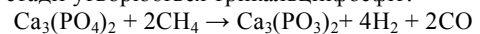
Постановка проблеми. Дослідження переробки фосфатної сировини з підвищеним вмістом карбонатів кальцію є важливими, їх результати можуть бути використаними для переробки забалансових фосфатних руд з одержанням елементного фосфору, чи фосфатних систем з в'язучими властивостями.

На Україні за останній час відкриті значні поклади фосфоритів [1]. Більшість цих родовищ відносяться до забалансових фосфатних руд і вміщують 5-10% P_2O_5 , та різного типу домішки – SiO_2 , CaCO_3 , глинисті матеріали. При збагаченні таких руд можна збільшити вміст P_2O_5 до 21%. При збагаченні відмиваються в основному діоксид кремнію (глауконіт) і поряд зі збільшенням вмісту P_2O_5 зростає вміст карбонатів металів. Така фосфатна сировина не може перероблятися традиційними електрохімічними [2], та сульфатнокислотним [3] методами. Згідно з першим методом до фосфатної сировини встановлюються обмеження на вміст оксидів лужного характеру, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , а вміст P_2O_5 повинен бути не нижчим 21%.

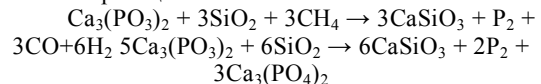
В літературних джерелах відсутні дані про вплив карбонату кальцію на відновлення трикальційфосфату. Враховуючи важливість проблеми переробки висококарбонатних фосфоритів ми провели дослідження впливу CaCO_3 на процес відновлення трикальційфосфату твердофазним

методом з використанням в якості відновника природного газу.

Заміна коксу природним газом дає можливість зменшити температурний режим до 1100-1300 °С і перевести відновний процес в твердий агрегатний стан. Відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ відбувається в 2 стадії. В першій стадії утворюється трикальційфосфіт:



В другій стадії фосфороутворення відбувається за рахунок паралельного протікання відновлення і, переважно, диспропорціювання $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ [4], згідно зі схемами реакцій:



Для повної відгонки фосфору необхідно в систему вводити оксидозв'язуючі добавки SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ та інші, в кількості, що забезпечує утворення в кінцевому продукті метасолей.

Відновлення чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном при 1300°С відбувається до 50% відгонки фосфору. Причиною є підвищення термічної стійкості системи. Термічна стійкість $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з підвищенням основності вивчена достатньо, наявна діаграма фазового стану системи $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Для практичного використання висококарбонатних руд і одержання із

них фосфору необхідні дані впливу CaCO_3 на процес відгонки фосфору.

Постановка завдання. Дослідити відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ природним газом за присутності кальцію карбонату. Для досліджень використовувались хімічно чисті реагенти $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та CaCO_3 . В якості відновника застосовували природний газ – метан з вмістом CH_4 97%. Дослідження проводились на лабораторній установці згідно з методикою, описаною в літературі [5]. Трикальційфосфат, прокалений при 900°C протягом 4-х годин, та карбонат кальцію, прокалений при 800°C протягом 2-х годин в заданому мольному співвідношенні змішувались, перетирались в фарфоровій ступці. Гомогенізація шихти проводилась шляхом 2-х, 3-х кратного просіювання через сито з діаметром отворів 0,1 мм. Шихти готувались в мольних співвідношеннях: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaCO}_3 = 1:1, 1:2, 1:3$. При температурі 1300°C досліджували вплив тривалості відновлення на ступінь відгонки фосфору.

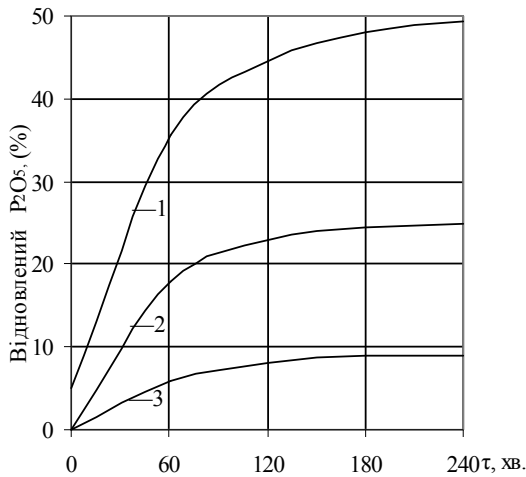


Рис. 1. Вплив тривалості процесу на відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в шихтах: ($t=1300^\circ$)
 1 — чистий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 2 — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$,
 3 — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCO}_3$

Як показали результати досліджень (рис. 1) зі збільшенням тривалості процесу спостерігається сповільнення хімічного перетворення. При цьому введення карбонату в склад фосфатної шихти зумовлює сповільнення процесу. При мольному співвідношенні:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaCO}_3 = 1:1$ за 120 хв. досягається 23 %-й рівень відгонки фосфору. При співвідношенні 1:2 ступінь відгонки зменшується до 8%, і при мольному співвідношенні 1:3 відновний процес практично припиняється. Незначне відновлення, що спостерігалось в дослідженнях можна віднести до нерівномірності розподілу компонентів в об'ємі шихт. При відновленні чистого трикальційфосфату і всіх шихт з CaCO_3 спостерігається закономірна залежність зміни співвідношення CaO і P_2O_5 (рис. 2).

При відновленні чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і шихт його з CaCO_3 з тривалістю процесу співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ від тривалості процесу намагаються зайняти паралельне положення до осі абсцис. При співвідношенні $\text{CaO} :$

$\text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1$ відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в усіх шихтах практично припиняється (рис. 3).

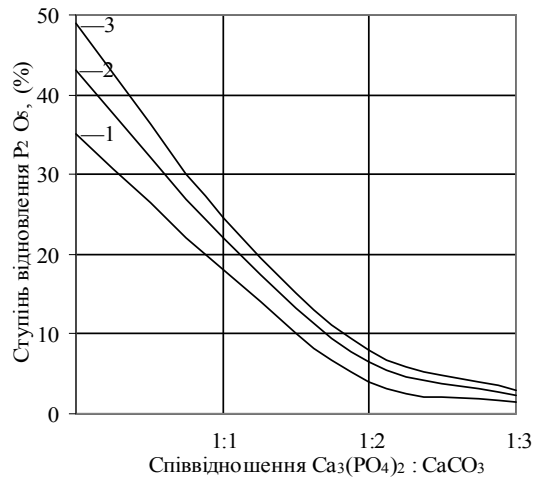


Рис. 2. Вплив мольного співвідношення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaCO}_3$ ($t = 1300^\circ$) на ступінь відновлення фосфору при тривалості (хв):
 1 — 60, 2 — 120, 3 — 240

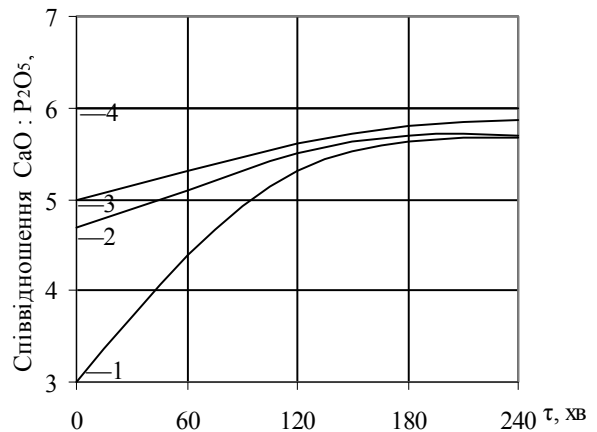


Рис. 3. Залежність зміни $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ від тривалості відновлення шихт:
 1 — чистий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 2 — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$,
 3 — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCO}_3$,
 4 — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{CaCO}_3$

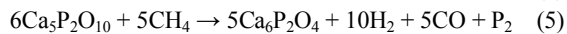
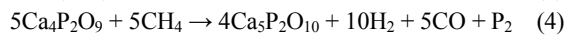
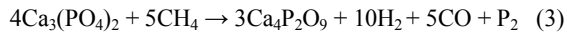
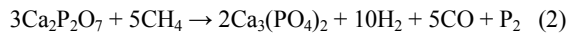
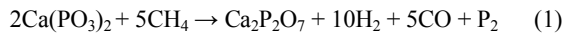
Аналізуючи одержані результати можна зробити висновок, що при відновленні трикальційфосфату в присутності добавок CaCO_3 відбуваються фізико-хімічні зміни в системі. Порівнюючи одержані дані з даними діаграми фазового стану системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ [3] можна зробити висновок, що збільшення основності фосфату веде до підвищення термічної стійкості системи, яке повинне зменшувати рухливість частинок (молекул, атомів, що спричиняє сповільнення фосфороутворення).

Відомі мета-, орто-, піро-, та тетрафосфати кальцію. В збудженому стані атом фосфору має п'ять неспарених електронів, що можуть приймати участь в утворенні хімічних зв'язків і чотири вакантних d-орбіталі, які можуть приймати участь в утворенні

додаткових зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. Загальновідомими сполуками фосфору з координаційними числами 4, 5, 6, 8, є, наприклад, тетрафосфат кальцію $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, природні фосфати – фторапатит ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), фосфоромолібдат амонію $[(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, який є сіллю гетерополіфосфорної кислоти H_7PO_6 і ін.

Виходячи з цього можна передбачити, що оксид кальцію, що утворюється у процесі відновлення і який має високу реакційну активність може вступати у взаємодію з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ утворюючи висококоординовані сполуки – тетра-, пента-, і гексафосфати кальцію.

Ми провели термодинамічні розрахунки відновлення P_2O_5 із різних кальційфосфатних сполук. Використовуючи вихідні термодинамічні параметри при стандартних умовах для мета-, піро-, і ортофосфату кальцію методом інтерполяції нами розраховані термодинамічні параметри при 298 К для тетра-, пента- і гексафосфату кальцію. Знайдені ентальпія, ентропія і теплоємності сполук. Для $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ $\Delta H_{298}^0 = -4836$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = 294$ Дж/(моль·К), $\Delta C_p = 279$ Дж/(моль·К) для $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ величини цих параметрів відповідно рівні -5534 кДж/моль, 339 Дж/(моль·К) і 354 Дж/(моль·К). Для $\text{Ca}_6\text{P}_2\text{O}_{11}$ ентальпія, ентропія і теплоємність відповідно рівні -6159 кДж/моль, 385 Дж/(моль·К), і 408 Дж/(моль·К). Використовуючи дані термодинамічних розрахунків для мета-, піро- і ортофосфату кальцію довідникові і розраховані параметри для тетра-, пента- і гексафосфату кальцію нами проведено дослідження залежності стадійного відновлення метафосфату кальцію згідно схем наступних реакцій:



Одержані результати досліджень вказують на те, що відновлення метафосфату метаном відбувається ступенево. При цьому існує закономірна послідовність у відновленні. Спочатку утворюється пірофосфат кальцію, який при температурі 1080К відновлюється до ортофосфату. Ортофосфат кальцію при близько 1200К переходить в тетрафосфат, який відновлюється до пентафосфату. Пентафосфат може відновлюватись метаном до фосфору при температурах вище 1500К. Результати досліджень дещо занижені. В дослідженнях

для розрахунку енергії Гіббса нами використано рівняння 1-го наближення, яке не враховує змін тепловмісту та ентропії від температури. При участі газової фази такі зміни будуть суттєвими. Згідно з експериментальними даними трикальційфосфат починає відновлюватись метаном при 1100° (1370К). Одержані результати досліджень доводять, що фосфороутворення при відновленні $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ у відсутності флюсів повинно відбуватись стадійно з утворенням у конденсованій фазі високо кальцієвих фосфатних систем. Підсумовуючи одержані результати досліджень можна заключити наступне: наявність карбонатів кальцію в складі висококарбонатних фосфатних руд веде до термічної стійкості систем, що в свою чергу не буде сприяти відновленню фосфору. Одержання ж фосфатних систем з висококоординованим фосфором і оксидом кальцію очевидно можна використати у виробництві в'язучих речовин.

Висновки і перспективи використання висококарбонатних руд для термовідновлювальної переробки. Наявність карбонату кальцію в забалансових фосфоритах спричиняє підвищення вмісту CaO в твердій фазі газовідновної переробки, що підвищує термічну стійкість системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ і веде до сповільнення відгонки фосфору. Для повної відгонки фосфору з висококарбонатних руд необхідно створити умови зменшення контакту відновленого фосфору з CaO , що можна досягнути збільшенням витрати оксидозв'язуючих добавок та підвищенням їх кислотної активності. Висококарбонатні фосфорити можуть бути використаними для одержання високофосфатних в'язучих матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Повх І.В., Повх Т.І. Кон'юнктура світового ринку сировини для виробництва мінеральних добрив //Хімічна промисловість України. - 1998. - №1. - С. 3-5.
2. Электрохимическая переработка фосфоритов Каратау (под редакцией А.В. Ершова)// Л., ЛенНИИГипрохим, 1972, - 198 с.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей, ч. 2, Л. Химия, 1974. -1540 с.
4. Крикливый Д.И. Механизм восстановления трикальцийфосфата // ЖПХ, 1984, -Т.58, №11, С. 21-23.
5. Крикливый Д.И. Восстановление трикальцийфосфата метано-газовыми смесями в присутствии флюсующих добавок // ЖПХ, 1977, №5, С. 953-957.

УДК 661.321.002.2

СОЗДАНИЕ БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ

КУЗЕНКО Ю.Н.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии

Розроблення нового способу сумісного виробництва соди кальцинованої та хлориду амонію дає можливість знизити питому витрату основної сировини, ліквідувати викиди й знизити загальні енерговитрати.

Показано, що в аміачно-содовому процесі може бути здійснений безперервний циклічний процес з досить високим виходом NaHCO_3 та NH_4Cl за умови ретельного вибору складів кінцевих розчинів та солей, що додаються до кожної з двох стадій процесу у відповідності з рівноважним станом, що має місце при встановлених температурах.

Разработка нового способа совместного производства соды кальцинированной и хлорида аммония позволяет снизить удельный расход основного сырья, ликвидировать сбросы и снизить общие энергозатраты.

Показано, что в аммиачно-содовом процессе может быть осуществлен непрерывный циклический процесс с достаточно высоким выходом NaHCO_3 и NH_4Cl при условии тщательного выбора составов конечных растворов и солей, которые добавляются в каждую из двух стадий процесса в соответствии с равновесными состояниями, имеющими место при установленных температурах.

Development of a novel coproduction process of soda ash and ammonium chloride permits to reduce consumption of raw material, eliminate effluent and decrease total energy demand.

It was shown that within Solvay process a continuous cyclical process might be introduced with sufficiently high yield of NaHCO_3 and NaCl , provided the composition of final solutions and salts to be added at each of two process stages is thoroughly selected in conformity with equilibrium states taking place at established temperatures.

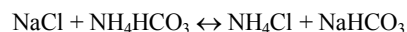
В настоящее время кальцинированную соду в мире получают тремя способами:

- из природной соды;
- аммиачным;
- комбинированным или циклическим.

Существует дисбаланс между этими способами. Природная сода на территории СНГ не может стать основой будущего развития ввиду отсутствия запасов. В классическом способе производства соды (способ Сольве) после отделения гидрокарбоната натрия и регенерации аммиака из хлорида аммония значительное количество NaCl и CaCl_2 остается в отбросной жидкости. Кроме трудностей, связанных с большим количеством отбросной дистиллерной жидкости, потери NaCl достигают 30 %. Вследствие этого исследователями делались неоднократные попытки извлекать наряду с гидрокарбонатом натрия хлорид аммония и осуществлять циклический процесс, который позволяет значительно повысить коэффициент использования сырья, снизить себестоимость продукции и устранить загрязнение окружающей среды.

Вследствие изложенного вопрос перевода содовых заводов на циклический процесс получения соды кальцинированной и хлорида аммония приобретает особую актуальность. На первой стадии циклического процесса фильтрат после отделения хлорида аммония насыщают CO_2 при этом в осадок выпадает гидрокарбонат натрия. На второй стадии полученный фильтрат донасыщают аммиаком, вводят твердый хлорид натрия и при охлаждении кристаллизуется хлорид аммония. Для правильного расчета процесса необходимы данные о составе бикарбонатного и нашатырного маточников при различных температурах и концентрациях. Для

первой стадии процесса, т.е. стадии, в которой выкристаллизовывается NaHCO_3 , необходимо знать равновесие при 0,15 и 30 °C над взаимными парами солей: [1]



Графически показаны эти равновесия в работе Енекке [2]. Отсюда можно рассчитать количество NaCl и $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, которые надо добавить к раствору для получения наиболее выгодного превращения их в NH_4Cl и NaHCO_3 .

Для второй стадии процесса, в которой NH_4Cl должен выкристаллизоваться из раствора, следует искать благоприятные условия при более низкой температуре. В системе, образующей основу аммиачного метода получения соды, равновесие смещается лишь в малой степени и к тому же неблагоприятно в имеющемся интервале температур от 35 °C до 0 °C, так что только на основании разности температур нельзя осуществить циклический процесс.

Поэтому необходимо определить другие условия, при которых это равновесие смещается в более значительной степени и более благоприятно.

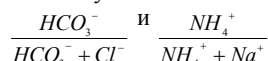
На основании лабораторных исследований выполненных при 0, 10, 15, 25 и 35 °C [3], проанализировано влияние температуры и избытка аммиака на равновесие реакции. Предложен метод расчета циклического процесса и даны рекомендации об оптимальной температуре и концентрационном режиме процесса. Успешность применения циклического метода зависит в очень большой степени от выбора такой комбинации составов бикарбонатного и нашатырного маточников, которая позволяет образовывать цикл с получением чистого бикарбоната натрия и хлорида аммония. Для получения чистых продуктов с хорошим выходом [4] рекомендуется:

– температуру раствора в конце первой стадии цикла держать выше температуры на второй стадии, предпочтительной температурой на первой стадии должна быть 40 °С, а на второй 10 °С;

– требуемое количество NaCl должно быть введено на второй стадии цикла, CO₂ – на первой стадии;

– аммиак должен добавляться полностью или в значительном количестве на второй стадии, нашатырь должен кристаллизоваться из раствора, содержащего аммиак в избытке от того количества, которое требуется для превращения бикарбоната аммония в карбонат аммония.

Используя соотношение:



для первой и второй стадии цикла на четырехкомпонентной диаграмме можно нанести фигуративные точки для бикарбонатного и нашатырного маточников. Из нашатырного маточника путем карбонизации получается бикарбонатный маточник и бикарбонат натрия, а из бикарбонатного маточника, после аммонизации и добавления поваренной соли, выделяется нашатырь, после отделения которого образуется нашатырный маточник.

Таким образом получается замкнутый цикл (рис. 1).

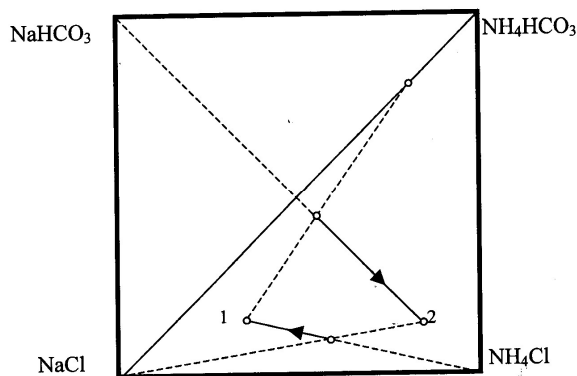


Рис. 1. – Графическое изображение содово-нашатырных циклов

1 – точка, соответствующая составу нашатырного маточника;

2 – точка, соответствующая составу бикарбонатного маточника

Различные составы бикарбонатного маточника можно комбинировать с различными составами нашатырного маточника и получать таким образом множество замкнутых циклов. Однако количество циклов, удовлетворяющих условию наибольшего выхода бикарбоната натрия и нашатыря хорошего качества, незначительно. Различают способ одноступенчатой карбонизации и способ

двухступенчатой карбонизации. При одноступенчатой карбонизации в нашатырный маточник не подается CO₂, поэтому производительность этого способа не высока по сравнению со способом двухступенчатой карбонизации.

Существует способ однократного и двукратного добавления поваренной соли. Вторым раз добавляют поваренную соль к нашатырному маточнику с целью получения большего выхода бикарбоната натрия.

Аммиак поглощается один раз полностью бикарбонатным маточником.

Имеющиеся в литературе сведения о циклическом способе получения соды и хлорида аммония не дают полного представления о составах маточных растворов, технологических параметрах процесса и порядка ввода различных реагентов. Отсутствие физико-химических основ циклического процесса не позволяет выполнить расчеты всех возможных вариантов циклов и обосновать выбор оптимального цикла, определить структуру технологической схемы, выбрать оборудование, провести технологические расчеты, а также технико-экономическое обоснование способа.

Технология получения кальцинированной соды циклическим способом позволяет:

- повысить коэффициент использования хлорнатриевого сырья от 68–70 % по аммиачному способу до 100 % по циклическому способу;

- уменьшить количество сбрасываемой в накопитель дистиллерной жидкости с 10 м³/т соды до 2,75 м³/т соды, а в случае сброса ее как товарного продукта, содержащего 30 % CaCl₂, полностью исключить сброс в накопитель;

- исключить из схемы отделение рассолоочистки, что увеличит количество товарной кальцинированной соды;

- уменьшить на ~ 25 % потребление свежей охлаждающей воды и пара;

- уменьшить в 4 раза потребление аммиачной воды и сульфогидрата натрия;

- уменьшить на ~ 8 % количество потребляемой обожженной извести за счет уменьшения сброса извести с дистиллерной жидкостью и отсутствием ее затрат на рассолоочистку.

Реализация циклического способа получения соды кальцинированной позволит повысить эффективность содового производства за счет перечисленных выше факторов, а также заметно снизить ущерб, наносимый окружающей среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотьев П.П. Сборник исследовательских работ. Л.: Химтеорет, 1936. 276 с.
2. Jaenecke E // Ztg. angew. Chemie, 1907, Bd 20. S. 1559.
3. Юшкевич Н.Ф., Уразов А.Л., Соловьева Л.С. Лабораторное изучение отдельных стадий аммиачно-содового процесса // Журн. хим. пром-сти, 1929. Т. 6. С.478–485.
4. Reinders W., Nikolai H. // Rec. trav. chem., 1947. Vol. 66.