

Міністерство освіти і науки України  
Дніпродзержинський державний технічний університет

М. Д. ВОЛОШИН, Л.П.ЛАРИЧЕВА

Конспект лекцій з дисципліни

## **«НОВІ ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

для студентів спеціальності 161 "Хімічні технології  
та інженерія"

Затвержено редакційно-видавничою  
секцією науково-методичної ради ДДТУ  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 р. Протокол № \_\_\_\_

Кам'янське – 2016

Розповсюдження і тиражування без офіційного дозволу Дніпродзержинського державного технічного університету забороняється

Конспект лекцій з дисципліни «Нові хімічні технології» для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія /Укладачі: Волошин М.Д., Ларичева Л.П. – Кам'янське : ДДТУ, 2016. – 74 с.

Укладачі: д.т.н., проф. Волошин М.Д.  
к.т.н., доцент Ларичева Л.П.;

Відповідальний за випуск: зав. кафедрою ТНР  
д.т.н., професор Волошин М.Д.

Рецензент: к.т.н., доцент Черненко Я.Н

Затверджено на засіданні кафедри ХТНР  
\_\_\_\_\_.2016 (протокол № \_\_\_\_\_)

В конспекті лекцій з розглядаються матеріали про склад і ресурси вітчизняних фосфоритних родовищ, нові хімічні технології одержання мінеральних добрив з сировини, яка відрізняється відносно низьким вмістом фосфору, але містить інші цінні елементи, в тому числі рідкоземельні, надається технологія синильної кислоти. До кожного розділу наведені контрольні запитання і вправи для самоконтролю студентів, надано загальний перелік навчально-методичної літератури.

## ЗМІСТ

ВСТУП	4
1 РЕСУРСИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ	5
2 ТЕХНОЛОГІЯ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ ДОБРІВ ІЗ ФОСФАТ-ГЛАУКОНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ	12
2.1 Хімізм процесу	13
2.2 Аналіз технологічних факторів	14
2.3 Технологічна схема процесу	17
3 КОНДИЦІОНУВАННЯ, ЗБАГАЧЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ НІЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ЗА $P_2O_5$ ПРИРОДНИХ ФОСФАТІВ	20
3.1 Збагачення бідних фосфоритів	21
3.2 Механічні та термічні методи збагачення	22
3.3 Хімічні методи збагачення природних фосфоритів	28
3.4. Найважливіші мінеральні добрива	32
4. ТЕХНОЛОГІЯ СУПЕРФОСУ ТА ГРАНФОСУ	35
5 МІКРОДОБРІВА	39
5.1 Поняття про мікроелементи	39
5.2 Борні добрива	40
5.3 Мідні, марганцеві, цинкові, молібденові та кобальтові добрива	41
6 ОДЕРЖАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ТЕПЛИЦЬ	44
6.1 Виробництво добрив з мікроелементами для захищеного ґрунту	44
6.2 Одержання складних безхлорних добрив з мікроелементами	47
7 МАГНІЄВМІСНИЙ СУПЕРФОСФАТ	53
8 ТЕХНОЛОГІЯ СИНІЛЬНОЇ КИСЛОТИ	54
8.1 Призначення та властивості синільної кислоти	54
8.2 Одержання синільної кислоти окислювальним амонізом метану	58
8.3 Технологічні умови синтезу HCN	59
8.4 Технологія виробництва HCN	62
8.5 Вилучення ціанистого водню з коксового газу коксохімічних виробництв	64
8.6 Одержання ціанистого водню з вуглеводнів в азотній плазмі	66
Література	68

## ВСТУП

В технології неорганічних речовин в останні роки найбільш суттєво потребує перегляд технології мінеральних речовин і в особистості фосфорних добрив. Тому є декілька причин. Доволі довго спостерігалось різке зменшення застосування мінеральних добрив в сільському господарстві. Відбувалась зміна форм господарювання, коли заміст колективних господарств прийшли фермерські форми, які в достатній мірі не оволоділи сучасними методами господарювання при відсутності високопродуктивного обладнання. Все це призвело до падіння продуктивності праці і були різко знижені можливості застосування мінеральних добрив підчас розпаду радянських колгоспів та заміни їх на приватні фермерські господарства. З іншого боку спостерігається зростання цін на енергоносії, особливо на природний газ, якій застосовується у виробництвах карбаміду, аміаку, азотних, калієвих та фосфорних добрив. Відбулась заміна дешевого та високоякісного апатиту, що поставлявся з Росії і який переробляли українські заводи по виробництву фосфатних добрив, на африканські фосфорити. Але для переробки фосфоритової сировини необхідна особиста технологія одержання добрив. Між іншим відомо, що в Україні налічуються фосфатні родовища, переробка яких би дозволила позбавитись транспортних витрат на закордонну сировину. Українські родовища представлені в основному не апатитами, а фосфоритами, які містять мало фосфору, та часто мають невелику потужність, але містять рідкоземельні або інші цінні речовини. Засвоєння таких родовищ гальмується високими витратами на збагачення агроруди. Тому в останні роки в Україні з'являються нові технології одержання фосфорних добрив з вітчизняних родовищ, в тому числі комплексні. Слід відмітити вітчизняні технології одержання гранфосу та суперфосу, суперфосфату з добавками мікроелементів. До нових технології автором віднесено і виробництво синильної кислоти, тому що воно ще не впроваджено, але має перспективи в майбутньому.

## Тема 1 **РЕСУРСИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ**

В останні роки "фосфорний потенціал" України, завдяки інтенсивним геологорозвідувальним роботам, піднято до рівня 4 млрд. т  $P_2O_5$ , а поклади фосфоритної сировини розвідані на території 13 областей. Прогнозні ресурси фосфатних родовищ України, освоєння яких в найближчій перспективі представляється промислово доцільним, складають 516 млн. т  $P_2O_5$ . Перехід до промислової експлуатації цих родовищ дозволить щорічно, протягом багатьох десятиріч, вносити у ґрунти необхідну кількість  $P_2O_5$  - 2,4 млн. т і більше.

В Україні розвідано чотири родовища апатитовмісних порід та відкрито чотири фосфоритоносні райони (басейни): Донецький, Волино-Подільський, Унечський і Причорноморський. Дотепер з них детально обстежено і підготовлено до експлуатації родовища апатитових і фосфоритових порід з надійними запасами фосфатної сировини на рівні 100-120 млн. т  $P_2O_5$ .

Основні родовища комплексних апатитових руд – це Новополтавське, Стремигородське, Торчинське та Носачівське. Найбільш перспективним є Стремигородське родовище комплексних апатито-ільменітових руд (Житомирська область, поблизу Ірш ГЗК - Іршанського гірничо-збагачуваного комбінату). До речі, у межах Українського гранітного щита розташовано й Іршанський гірничо-рудний район, де є низка попередньо оцінених (більше 10) апатитовмісних рудопроявів з сумарними ресурсами 258 млн. т  $P_2O_5$  (вміст  $P_2O_5$  в руді - від 3 до 10%  $P_2O_5$ ): Федорівське, Видоборське, Давидківське, Паромівське, Кропивенське та ін.

Видобуток руди Стремигородського родовища (запаси 31,8 млн. т  $P_2O_5$ , вміст  $P_2O_5$  у 2,7-2,8%) цілком реально проводити відкритим способом з подальшим збагаченням і розподілом руди на апатитовий та ільменітовий концентрати. Досягнуто ступінь вилучення  $P_2O_5$  в концентрат (38%  $P_2O_5$ ) в межах  $(60 \pm 1)\%$ . На базі цього родовища можна створити підприємство з річним виробництвом 860 тис. т апатитового концентрату, що придатний для одержання фосфоровмісних добрив за традиційними сульфатнокислотними технологіями. Освоєння родовища потребує капітальних вкладань більше \$730 млн.

Менших капітальних вкладень (\$500 млн.) потребує освоєння Федорівського фторапатитового родовища (можливий інвестор - спільне українсько-російське підприємство "ТАКО"), Носачівського апатито- ільменітового родовища в Черкаській області (інвестор - черкаське ТОВ "ТіоФаб, ЛТД").

Для сировини комплексних апатитових родовищ правомірно застосовувати визначення "руда", тому що, поряд з апатитом, з цієї сировини доцільно водночас відокремлювати й ільменіт  $\text{FeTiO}_3$ , рідкісноземельні метали тощо.

Найзначнішим в Україні є Новополтавське (Запорізька область) апатито-рідкісноземельне родовище з запасом руди 791 млн. т з середнім вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$  5,2% (запаси по  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 73,5 млн. т). Розроблено ТЕО будівництва підземної копальні і збагачувальної фабрики щорічною потужністю 16 млн. т руди, себто 600 тис. т апатитового концентрату з вмістом 39,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Видобуток руди передбачається проводити підземним способом з камерною виїмкою і подальшим обваленням покрівлі. Кора вивітрювання може, принципово кажучи, відроблятися й відкритим та свердловинними способами, проте наслідком цього буде погіршення для довкілля екологічних умов.

Використання новополтавської руди стане рентабельним лише за умови вилучення і цільового застосування концентратів рідкісноземельних металів. За наявними в світовій практиці технологіями переробка подібної фосфатної сировини можлива нітратнокислотним способом. Певніше за все, ця обставина спроможна відіграти й позитивну роль, принаймні беручи до уваги відому тенденцію в Україні щодо звуження асортименту фосфорвмісних добрив (наприклад, на вітчизняному ринку практично відсутня нітроаммофоска).

Значні перспективи України з забезпеченням фосфатною сировиною пов'язані з фосфатами, великі запаси яких останніми роками виявлені в Північно-Західному краї, середньому Придністров'ї, Причорномор'ї, Дніпровсько-Донецькому регіоні. Взагалі, кількість родовищ фосфоритів в Україні (у тому числі, невеликих) близько 360.

За морфологічними формами українські фосфорити підрозділяються на жовнові, зернисті і фосфорити змішаного типу. Жовнові фосфорити найбільш

придатні для виробництва фосфатного борошна. Черепашкові (оболові) фосфорити менш ефективні, аніж жовнові. Ресурси місцевих (невеликих) родовищ зернистих фосфоритів, теж придатних для виробництва фосфоритного борошна, складають 2-4 млрд. т в натурі; жовнових фосфоритів – 300 млн. т.

**Жовнові** українські фосфорити (окремі конкреції – жовна – розміром від 1-2 до 10-15 см, включені в пісок, глину, крейду і нерівномірно розподілені в пустій породі) з потужністю шарів у 0,25-0,75 м) представлені Ратнівським родовищем на Волині, глибокозалягаючим Кролевецьким родовищем з запасом 293 млн. т  $P_2O_5$  і Середино-Будською площею у Сумській області, перспективними формаціями в Канівському Придніпров'ї і Середньому Придністров'ї (ресурси названих плям перевищують 100 млн.т  $P_2O_5$ ). Не можна оминати увагою Ратнівське фосфористе родовище, принаймні тому, що воно вже частково експлуатується. Площа цього родовища – 63,5 км<sup>2</sup>, запаси породи – 128 млн. т, жовн – 60,6 млн.т,  $P_2O_5$  – 7,31 млн.т. Середній вміст  $P_2O_5$  у породі – 5,59%. Товща порід покрівлі – 13-15 м, що сприяє відкритому видобутку «руди» з використанням земснарядів.

На жаль, родовище характеризується значною розкиданістю на невеликих ділянках, які, до того ж, розташовані під освоєними сільськогосподарськими землями. Все ж з жовн, добутих з доступних ділянок родовища, після розмолу одержують агроруду з вмістом 10-13%  $P_2O_5$ , а після флотації цієї агроруди ( з 60-80% виділенням  $P_2O_5$  з породи) – концентрат з вмістом 22-23%  $P_2O_5$  (фосборошно II сорту). Річна потужність працюючого підприємства – до 200 тис. т концентрату.

Фосфоритове борошно ефективно виявляє свої поживні властивості, передусім, на закислених ґрунтах Волинської та інших західних областей України. В подальшому, при розвитку гірнично-збагачувальних потужностей, можливо залучення ратнівської фосфоритної сировини до переробки у фосфорвмісні добрива типу суперфосфат, суперфос або амофосфат.

**До фосфоритонесних районів** промислового значення належать також Ізюмсько-Донбаський район, розташований на Лівобережжі України. Він складається з Кременецького, Криволуцького, Лисичанського, Мало-

Камишевахського, Слав'яно-Бахмутського і Сеничено-Яремівського родовищ жовнових фосфоритів.

**Ізюмські жовнові** фосфорити у мінерало-петрографічному відношенні подібні до кролевецьких фосфоритів: конкреції, головним чином, піщанисті, вміст  $P_2O_5$  – 14-19%. Позитивні якісні ознаки ізюмських фосфоритів – значний вміст лимонно(цитратно)-розчинного  $P_2O_5$  (до 50-53% від загального вмісту  $P_2O_5$ ) і невелика сума  $R_2O_3$  (де R – Al, Fe) – близько 3%.

Останнім часом на сході та півдні Донеччини відкриті промислові запаси нової для України сировини фосфорит-глауконітові піски, особливістю яких є підвищений вміст фосфору та калію і дуже низький – токсичних кадмію, урану, торію, а саме: у Карпівському кар'єрі – місця видобутку мергелю (кальцит  $CaCO_3$  + доломіт  $MgCO_3$ ) для Амвросієвського АТ «Донцемент, а також поблизу райцентру Старобешеве. Наявність значної кількості вказаних поживних елементів (P і K) в засвоюваних формах обумовлює можливість прямого використання цієї сировини без хімічної переробки, що суттєво здешевлює продукцію.

До значних родовищ Донбасу належить також Осиківське родовище фосфоритів (Старобешівський район Донецької області за 20 км південно-західніше від залізничної станції Кутейніково). Родовище має форму смуги шириною до 1,5 км і довжиною до 4 км. Фосфатна сировина в ньому представлена піщаними мергелями і кварц-глауконітовими пісковиками, що включають фосфатні зерна, мікрожовна і жовна. Загальні запаси фосфоритової породи в надрах складають 230,5 млн.т (11,2 млн. т  $P_2O_5$ ) при середньому вмісті  $P_2O_5$  в породі 4,84%. За ступенем вивченості геологічної будови, складу, збагачуваності фосфоритів Осиківське родовище займає провідне місце в Україні. Родовище з часу відкриття в 1983 році готувалося як вітчизняна база фосфоритної сировини, тому для осиківських фосфоритів вже випробувано технологію збагачення пінною сепарацією з одержанням концентрату з вмістом  $(20 \pm 1)\% P_2O_5$  (фосфоритне борошно III сорту).

**Південно-західна** ділянка Осиківського родовища (запаси породи – 28,4 млн. т; 1,41 млн. т  $P_2O_5$ ) характеризуються трохи більш багатими фосфоритами (5,98%  $P_2O_5$ ). З них покращенням методу збагачення (застосовано ще й метод електричної



сепарації) вдається отримати концентрат з масовою часткою 28%  $P_2O_5$  (вилучення концентрату з вихідної сировини – 50%).

Досить реальними представляються перспективи освоєння фосфатної сировини зернистого і глауконіт-фосфоритового типів відповідних родовищ Північно-Західного регіону, Середнього Лівобережного Придністров'я, Причорномор'я (Волинська, Рівненська, Хмельницька, Львівська, Одеська та інші області), де прогнозні ресурси фосфоритів при глибині залягання продуктивних горизонтів тільки до 100 м оцінено у 2600-2700 млн. т  $P_2O_5$ .

У районі Середнього Лівобережного Придністров'я виявлено 4 перспективні площі: Зозулецьку, Хмельницьку, Фашиївську і Дунаєвецьку з прогнозними ресурсами 122 млн. т  $P_2O_5$ . Потужність пластів покладів – від 0,9 до 3,4 м, максимальний вміст  $P_2O_5$  досягає 12,4%. У межах окремих покладів переважають так звані змішані фосфорити (себто одночасно присутні фосфорити різних типів). На цих фосфоритоносних площах найперспективнішими родовищами фосфоритів змішаного типу є Жванське і Ольховецьке. В першому з них вміст  $P_2O_5$  в породі досягає 10%, запаси – 5,378 млн. т  $P_2O_5$ . За техніко-економічними розрахунками, при освоєнні родовища дешевим підземним способом – штольнями і при річному видобутку 550 тис. т «руди», виході фосфоритового борошна на рівні 400 тис. т розрахункова відпускна ціна 1 т при 30% рівні рентабельності майбутнього підприємства складає 10 дол. США, а капіталовкладення у будівництво окупляться максимум за 5 років.

Котовське виявлення фосфат-глауконітових порід (Котовський район Одеської області) займає площу у 292 км<sup>2</sup> при глибині залягання від 150 до 230 м. Вміст  $P_2O_5$  у покладах досягає 5,36%, прогнозні запаси – 37 млн. т  $P_2O_5$ .

Видобування з подібних об'єктів корисних копалин рентабельне гідро-свердловинним способом. Для Котовського фосфориту апробовано магнітно-флотаційну схему збагачення з отриманням, за необхідністю і попитом, окремо глауконітового (8,7%  $P_2O_5$ ) і фосфоритового (до 14%  $P_2O_5$ ) продуктів.

**Основні поклади** зернистих фосфоритів знаходяться в Північно-Західному регіоні: Маневицько-Клеванська і Здолбунівсько-Тернопільська площі, загальні

ресурси яких оцінюються в 1025 млн. т  $P_2O_5$ . До того ж, у Здолбунівській і Хмельницькій ділянках неглибоко залягають (10-30 м) 6 покладів, що є сприятливим для відкритого видобутку. Зокрема, Здолбунівське родовище глауконіт-фосфоритових порід (розташоване за 25 км на південний схід від м. Рівне) з прогрозними ресурсами «руди» у 122,7 млн. т (7,1 млн. т  $P_2O_5$ ) придатне для промислового освоєння з виробництвом первинного концентрату з 16,2%  $P_2O_5$ .

Розвідане на площі 18,5 км<sup>2</sup> родовище Матейки (Маневицький район Волинської області, за 50 км на північний схід від м. Луцьк) представлене зернистими фосфоритами у вигляді дрібнозернистих глауконіт-фосфат-кремнієвих піщаників, що містять від 1,13 до 9,55%  $P_2O_5$ . Порода досить ефективно збагачується до 17,2%  $P_2O_5$  з вилученням фосфору з агроруди на 71,2%. Шлами і хвостові фракції збагачення – низькофосфатні, себто придатні до використання в індустрії будівельних матеріалів.

**Білогірське** родовище розташоване за 70 км на північний захід від м. Хмельницький (Білогірський та Теофопільський райони) з сумарними запасами фосфоритиносної породи (глауконіт-фосфоритовий тип) у 152 млн. т характеризується неважкою збагачуваністю фосфоритової сировини до 17,5%  $P_2O_5$  з 73,6%-вим витяганням фосфору з агроруди (первинний вміст  $P_2O_5$  в ній коливається від 1,1 до 10,6%).

Прогнозні ресурси Зозулинецького родовища глауконіт-фосфоритного типу складають 48,8 млн. т агроруди (3,1 млн. т  $P_2O_5$ ). Глибина залягання фосфоровмісної породи коливається від 26 до 86 м; мінливим є також вміст фосфору – 0,75-9,71%  $P_2O_5$ . Збагачуваність можлива поки що до 15,6%  $P_2O_5$  при виході (добутку) з первинної породи – 35%. Таким чином, розвідані родовища фосфоровмісної сировини України можуть в перспективі щорічно забезпечити (при повному технічно і економічно обумовленому завантаженні) близько 700 тис. т  $P_2O_5$ , що складає від 47 до 63% від кількості, яка потрібна для завантаження наявної в Україні річної потужності підприємств, що спроможні виробляти фосфоровмісні добрива (ця потужність від 1,111 до 1,5 млн. т  $P_2O_5$  – є ситуаційно змінною від року до року).

До нетрадиційних видів фосфоровмісної сировини відносяться фосфатшлаки, шлами станції нейтралізації стічних вод підприємств та осад очищення стічних вод каналізаційних мереж населених пунктів.

**Фосфатшлаки** утворюються при металургійній переробці фосфоровміщуючої залізної руди Керченського регіону. Вміст  $P_2O_5$  в керченських рудах складає 1,7-2,6%, а у фосфатшлаках досягає 12-13%  $P_2O_5$  (до кондиційних з точки зору добривних властивостей відносяться фосфатшлаки з вмістом не менш 10%  $P_2O_5$ ).

**Шламів** станції нейтралізації з вмістом фосфору у промислових підприємств України накопичено більше 600 тис. т. Найбільшим вмістом  $P_2O_5$  (20-25%) характеризуються шлами бувшого Вінницького хімічного підприємства (їх накопичено 230 тис. т).

Звісно, ці шлами, як і шлами ВАТ «ЧеркасиАзот», тверді відходи гальванічних виробництв (містять 23-24%  $P_2O_5$ ) багаточисельних машино- і приборобудівних заводів треба належним чином готувати до використання (кондиціонувати, беручи до уваги їхню консистенцію, гранулювати тощо). Останні види шламів не можна вважати незначним ресурсом фосфору – щорічне їхнє накопичення складало і складатиме від 1-10 до 40-80 т на кожному підприємстві. Зрештою, утилізація шламів сприятиме й вирішенню екологічних і економічних проблем, пов'язаних з їхнім накопиченням, облаштуванням шламосховищ і зберіганням.

### ***Запитання для самоконтролю***

1. Чому дорівнюють прогнозні ресурси України?
2. Назвіть основні родовища комплексних апатитових руд України.
3. Які запаси  $P_2O_5$  Стремигородського родовища?
4. Яке апатито-рідкісно-земельне родовище в Україні є найзначнішим та яким способом можна переробляти руду цього родовища?
5. Назвіть кількість родовищ фосфоритів в Україні.
6. Яке з жовнових родовищ України вже експлуатується?
7. Назвіть фосфоритоносні райони на Лівобережжі України.
8. Які родовища є на Донеччині?

## ТЕМА 2. ТЕХНОЛОГІЯ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ ДОБРИВ ІЗ ФОСФАТ-ГЛАУКОНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

Останнім часом удосконаленню виробництва фосфорвмісної продукції у світі і в 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 азоту (нітрогену), фосфору і калію. Якщо урожайність всіх культур в усіх регіонах планети буде піднято до рівня, досягнутого в провідних країнах, 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 - органогеми; фосфор, калій, кальцій, магній і сірка - зольні елементи; бор, молібден, мідь (купрум), 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" (фосфобактерина 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  $P_2O_5$

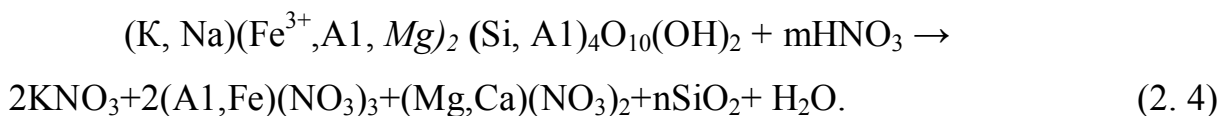
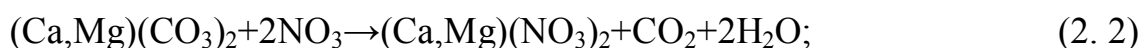
(3 — 10 мас. %) та кремнієвих сполук  $\text{SiO}_2$  (30 — 40 мас. %) ускладнено при використанні методів кислотного розкладення. Актуальність збереження балансу живильних елементів у ґрунті робить необхідним залучення у виробництво мінеральних добрив фосфорних руд для отримання не тільки основного поживного компоненту фосфору, але й низки додаткових, таких як кальцій, калій, магній, залізо та інші. Застосування нітратної кислоти для розкладення збідненої сировини дозволяє використовувати не тільки її хімічну активність, але і аніон, з яким у добриво вводиться живильний компонент, крім того домішки типу  $\text{R}_2\text{O}_3$  менш розчиняються і виводяться зі шламом.

## 2.1. Хімізм 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 вагомими є наступні:



де X - компонент  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $1/2\text{CO}_3^{2-}$  або  $1/2\text{SiF}_6^{2-}$ ;



Встановлено, що основною фазою сировини є фторапатит, у вигляді зерен таблитчастої, призматичної і неправильної форми розміром 12-80 мкм, безкольорові зерна  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  - карбонатгідроксилапатиту,  $(\text{Ca}_5\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{F})$  та кварцу, що знаходиться у вигляді кутових уламків монокристалів розміром 40 - 240 мкм. Кальцит утворює дрібні 4-20 мкм зерна і агрегати. Глауконіт  $(\text{K}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{AlSi}_6)(\text{OH})_2$  - сімейство слюди) утворює округлі зерна розміром 40 -

150 мкм від жовтувато-бурих до густо-зелених. З польових шпатів розрізняються мікролін, ортоклаз, олігоклаз (плагіоклази).

Кінцевий продукт, має наступний склад (% мас.):  $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$  48,0 - 49,0;  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  3,0-4,0;  $[\text{CaHPO}_4]$  13,0 - 14,0;  $[\text{MgHPO}_4]$  1,4 - 2,0;  $[\text{FePO}_4]$  1,8 - 2,5;  $[\text{K}_2\text{HPO}_4]$  0,6 - 1,0;  $[\text{AlPO}_4]$  1,9 - 2,5;  $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$  0,4 - 0,8;  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  0,07 -1,0;  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  0,7-1,0. (розрахований на основі рентгенофазового і хімічного аналізу).

## 2.2 Аналіз технологічних факторів

На рисунку 3.1 надано залежність ступеню вилучення  $\text{P}_2\text{O}_5$  від концентрації нітратної кислоти. Видно, що ступінь вилучення залежить від концентрації нітратної кислоти, а оптимальна концентрація її лежить в межах 50 - 56 % мас.

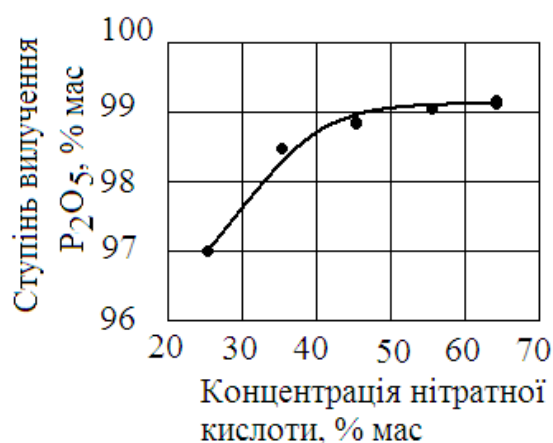


Рисунок 2.1. Залежність ступеня вилучення  $\text{P}_2\text{O}_5$  від концентрації нітратної кислоти

На рисунку 2.2 надано залежність ступеня вилучення  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 °C ступінь вилучення  $\text{P}_2\text{O}_5$  зростає.

На рисунку 2.3 надано вплив інтенсивності перемішування сировини на ступінь вилучення  $\text{P}_2\text{O}_5$  при діаметрі часток твердої фази, мм : 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,1.

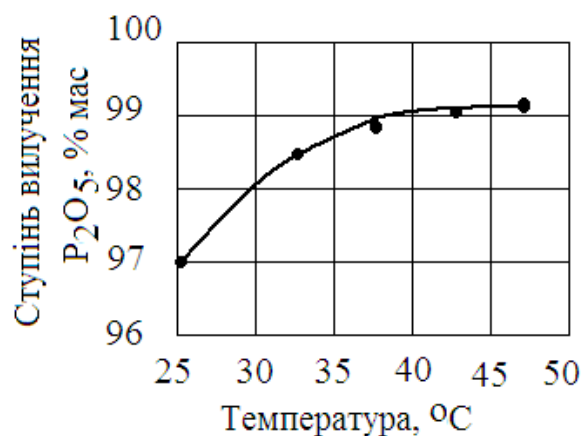


Рисунок 2.2. Залежність ступеня вилучення  $P_2O_5$  від температури при концентрації нітратної кислоти 56 % мас та її надлишку 1,12 і часу контактування 30 хв.

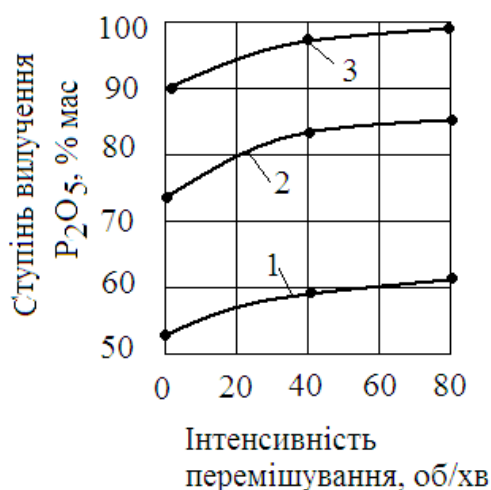


Рисунок 2.3 Вплив інтенсивності перемішування сировини на ступінь вилучення  $P_2O_5$  при діаметрі часток твердої фази, мм : 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,1

Видно, що інтенсивність перемішування позитивно впливає на ступінь вилучення  $P_2O_5$ , а також видно, що чим менше розмір твердих часток, тим більше ступінь вилучення  $P_2O_5$ . процес нітратнокислотного розкладення 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 таблиці 2.1.

**Таблиця 2.1. Склад готового азотно-фосфорного 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		

Видно, що головними компонентами готового азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату є амонійна селітра та гідрофосфат кальцію.

Кінетична модель процесу розкладу фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою отримана на основі проведених досліджень і має наступний вигляд

$$W = \left[ k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] S_o (H \cdot C_{HNO_3})^n (1 - \alpha), \quad (2.5)$$

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., %;  $S_o$  - початкова величина сумарної площі поверхні часток фосфориту, м<sup>2</sup>/г;  $\alpha$



- ступінь вилучення  $P_2O_5$ , д.од. Для переробки Ново-Амвросіївського концентрату  $n=0,13$ ;  $W \cdot 10^{-4}$ ;  $E = 6,0$  кДж/моль. При температурах 45-60 °С.

Склад сировини одержання азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища надано в таблиці 2.2. Видно, що основними компонентами сировини є фтор апатит, але на жаль, у неї досить багато вапняку та оксиду кремнію.

**Таблиця 2.2 Склад сировини 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
$[Ca_5(PO_4)_3F]$	27,0 - 29,0
$[CaCO_3]$	21,0- 3,0
$[MgCO_3]$	0,5 - 0,9
$[K_2OAl_2O_3MgOCaOFe_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O]$	13,0- 5,0
$[K_2O, Na_2O, Al_2O_3 \cdot 6SiO_2]$	0,8-1,0
$[NaAlSiO_4 \cdot KAlSiO_4]$	1,9-2,1
$[Fe_2(OH)_6Fe_2O_3]$	0,4 - 0,6
$[SiO_2]$	26,0-28,0

## 2.3 Технологічна схема процесу

Результати теоретичних та експериментальних досліджень дозволили розробити принципову технологічну схему одержання азотно-фосфорного добрива з домішками (рис. 2.4), яка складається з наступних стадій: розкладання фосфат-глауконітової сировини нітратною кислотою; фільтрація; нейтралізація азотнокислотної витяжки; випарювання; сушіння; розсів та затарювання готового продукту. Фосфат-глауконітовий концентрат із бункера 1 шнековим дозатором надають до реактора 2, куди водночас поступає 56 мас. % нітратна кислота при

температурі 55 — 60 °С, в наслідок чого утворюється азотнокислотна витяжка (АКВ), яка далі направляється на процес виділення нерозчинного залишку.

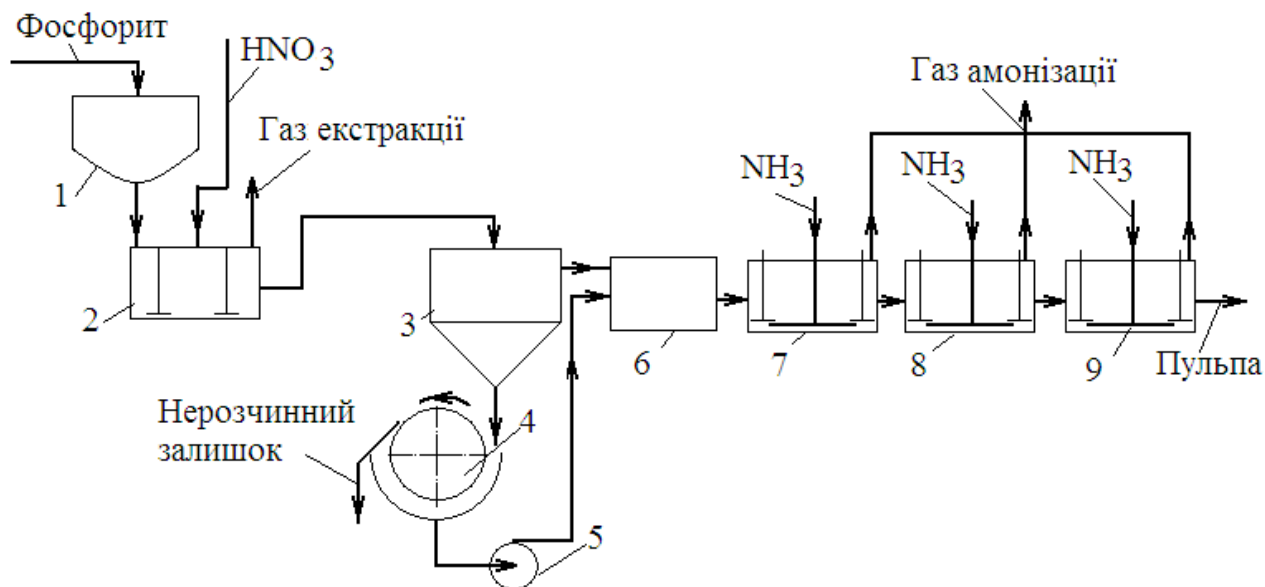


Рисунок 2.4. Технологічна схема одержання азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища: 1 – завантажувальний бункер; 2 – екстрактор; 3 – відстійник; 4 – барабанний вакуум-фільтр; 5 – насос; 6 – накопичувальна ємність; 7,8,9 – амонізатори

Процес здійснюється спочатку в відстійнику 3, розчинна фаза з якого (у співвідношенні Т:Р = 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 завершенні рН пульпи зростає до 5,0 - 5,5 та вона підігрівається паром 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 на класифікацію в двохситовий грохот. Крупну фракцію (більше 4 мм) подрібнюють на дробарці, після якої матеріал знов спрямовують на грохот. Фракцію з 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 засвоюваної форми  $P_2O_5$ .

Дані технології дозволяють комплексно використовувати власну фосфатну сировину при виробництві мінеральних добрив.

### ***Запитання для самоконтролю***

1. Назвіть споживчі елементи, які необхідні рослинам та тваринам.
2. Перевага застосування нітратної кислоти замість сульфатної у 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?

З яких речовин складається готове нітратно-фосфорне добриво з фосфат-глауконітового концентрату?

5. Охарактеризуйте кінетичну модель процесу розкладу фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою.

6. З яких стадій складається технологічна схема одержання азотно-фосфорного добрива з домішками?

7. З яких основних речовин складається сировина для одержання азотно-фосфорного добрива із фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амросіївського родовища?

### **З КОНДИЦІОНУВАННЯ, ЗБАГАЧЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ЗА $P_2O_5$ ПРИРОДНИХ ФОСФАТІВ**

До 1990 року вітчизняні хімічні підприємства з виробництва фосфорвмісних добрив використовували два види фосфатної сировини: Хібінський апатитовий концентрат з Росії 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 Росією) їхній імпорт припинився. Третя обставина – висока вартість фосфорвмісних добрив на основі імпортованих апатитів призводила до неконкурентоспроможності перших на світовому ринку і фінансової неспроможності їхньої закупівлі вітчизняними сільськими аграрними господарствами.

В цій ситуації єдиним джерелом забезпечення України у найближчій перспективі 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 Росії.

Постанова Кабінету Міністрів України № 80 від 8 лютого 1997 року про забезпечення сільського господарства України фосфорвмісними 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 з залученням різноманітних методів первинного кондиціювання і збагачення.

### **3.1 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 на щільності (гравітаційні методи збагачення), на магнітній сприйнятливості (магнітна сепарація), на електричних властивостях (електрична сепарація), на природній і здобутій (створеній реагентами) змочуваності (флотація і флотогравітація), на радіоактивності і силі випромінювання (радіометричні методи), на коефіцієнті тертя (збагачення по тертю), на пружності (методи збагачення за пружністю).

Попередня підготовка сировини (кондиціювання) до збагачення може реалізуватись здрібненням, стиранням, нагріванням, висушуванням тощо.

Залежно від текстурно-структурних особливостей і властивостей мінералів фосфатних агроруд застосовуються різні апаратурні рішення, реактанти і 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 агроруді.

### 3.2 Механічні та термічні методи збагачення фосфоритів

В Україну експортуються, головним чином, північно-африканські фосфоритні концентрати (з Марокко, Алжиру, Тунісу).

В Марокко у районі м. Хурибга експлуатують дві збагачувальні фабрики потужністю близько 20 млн. т/рік концентрату. Агроруду на них збагачують декількома способами. З багатой первинної породи (25-31%  $P_2O_5$ ) просіюванням на ситах з осередком 15....50 мм відводять у відвал великі шматки порожньої (пустої) породи (рис. 3.1), підрешітний продукт з 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 в центрифугах і сушки одержують концентрат (до 36%  $P_2O_5$ ).

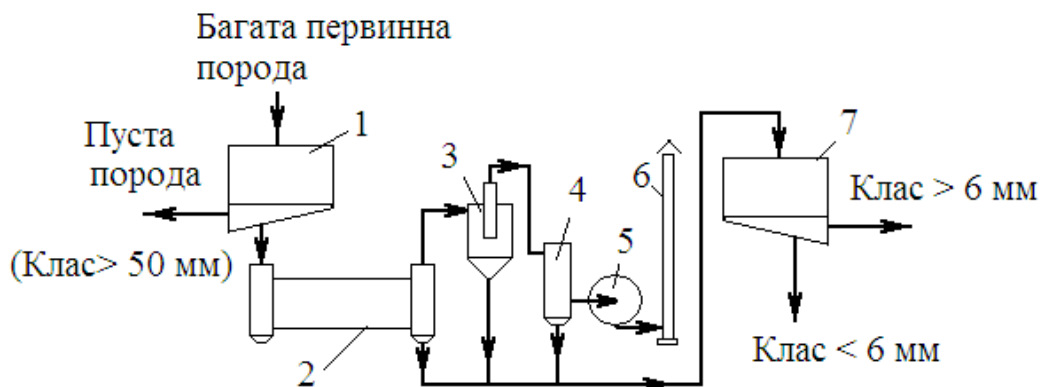


Рисунок 3.1. Принципова технологічна схема збагачення багатой первинної породи (25-31%  $P_2O_5$ ) агроруди Марокко у районі м. Хурибга: 1, 7 – грохот; 2 – сушарка; 3 – циклон; 4 – електрофільтр; 5 – димосос; 6 – димова труба

Частину агроруд сушать і збагачують знепилюванням по 0,1 мм 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°C) 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 домішків) збагачують просіюванням і сушінням за схемою, 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 роздрібнюють і розсіюють по 10 мм, а отриманий концентрат з 27%  $P_2O_5$  транспортують у м. Сафі на хімічний комплекс «Магос Phoshor 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 і 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 розклад карбонатів (в основному, ендегенних), які присутні у складі фосфатних сполук. Фосфорит подають у верхню камеру реактора, де він висушується та нагрівається в КШ до 533 К (260°C) 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°C). Повітря надходить при температурі 753 К (480°C) 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  $\text{CO}_2$  і викиду пилу складає  $\sim 10\%$ .

Мета другого промивання – повне або часткове вилучення з випаленого матеріалу вапна  $\text{CaO}$ , периклазу  $\text{MgO}$ , глаубериту  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ , гідрофіліту  $\text{CaCl}_2$ , 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 з вмістом  $\text{CO}_2$  з реакторів випалу. Гідроксид кальцію реагує з  $\text{CO}_2$  і перетворюється в кальцит  $\text{CaCO}_3$  у вигляді маленьких кристалів, які виділяють і скидають у відвал. Фосфоритовий концентрат (33-37%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 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: дроблення, просіювання по 5 (або 2) мм, промивання дрібної фракції в барабанах, знешламливання у дві стадії по 0,07 мм, зневоднення в центрифугах або фільтрах, сушіння в барабанних сушарках. Кінцевий концентрат містить 29-31%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

У Йорданії природні фосфорити, залежно від якості, доставляють або на збагачувальні установки, або, мінаючи їх, на сушильні. Збагачення здійснюють дробленням, відсіванням класу + 12 мм, репульпацією, промиванням, контрольним просіюванням, двостадійним знешламливанням в гідроциклонах, зневодненням в центрифугах і висушуванням до вологості 2%. Кінцева продукція – концентрат з  $\sim 33\% \text{P}_2\text{O}_5$ .

В Сирії (родовища Кнейфіс і Шаркіє) фосфорит роздрібнюють 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 відвантажують (частково і без висушування) споживачам. Особливість сірійського 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 (500-600°C) з наступним здрібнюванням до тонкого порошку. Одержаний концентрат містить 32-34%  $P_2O_5$  (до 27%  $P_2O_5$  засв.).

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 добувається у перших двох штатах). Природні фосфорити (жовнові, фосфатизовані сланці, оолітові) збагачують на 35-40 підприємствах потужністю від 0,9 до 5 (в основному, 2-3) млн. т/рік концентрату. Агроруду добувають підземним і 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 багатую 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 «витягують» у пінний продукт кварцові піски. При збагаченні «чорних (темних) фосфоритів» передбачається ще й операція випалу, при 1073 К (800°C). В 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 одержують 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 здрібненої породи – одержують проміжний концентрат при віддаленні левової маси порожньої породи («хвостів»). Після відстоювання «хвостів» (піски) відкачують в хвостосховище, а рідку фазу – злив з згущувачів – використовують як оборотну воду у наступних стадіях процесу. Проміжний концентрат основної флотації спрямовують на другу стадію – першу й другу перечисні флотації, що реалізують за допомогою аніоноактивних збирачів (колекторів). Збідніла фракція першого перечищення повертається на основну флотацію, а збагачена – зазнає вторинного перечищення з одержанням концентрату і хвостів, що спрямовуються на третю стадію – катіонну флотацію і перечищення. Концентрати другого та третього перечищення після згущування фільтрують і висушують.

В Росії збагачення фосфоритів та виробництво фосфоритного борошна з них проводиться на основі жовтових фосфоритів Єгор'ївського і Вятсько-Камського родовищ (промивання вихідної агроруди з наступним здрібненням), 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.

Хібінський апатит для виробництва агротехнічного борошна, звісно, не залучають – фторапатит магматичного походження практично не розчиняється в ґрунтових розчинах. Та й немає взагалі сенсу переводити цю або іншу якісну (для виробництва концентрованої фосфоровмісної продукції) сировину у стан малоефективного фосфатного борошна.

Найбільш розповсюдженою є спрощена схема виробництва фосфоритного борошна подрібненням (рисунок 3.2), яка зводиться до наступних операцій: попереднє крупне роздрібнювання митої агроруди в молоткових або щоккових дробарках; сушіння фосфориту в обертових прямоотечієвих барабанах димовими газами (823-1023 К; 550-750°C) до залишкової вологості близько 2%; наступне середнє подрібнення (в валкових або молоткових дробарках) і дрібний помел (в

кулькових або кільцевих млинах). Помелений матеріал відокремлюють в повітряних сепараторах від крупних фракцій, які повертають на здрібнення.

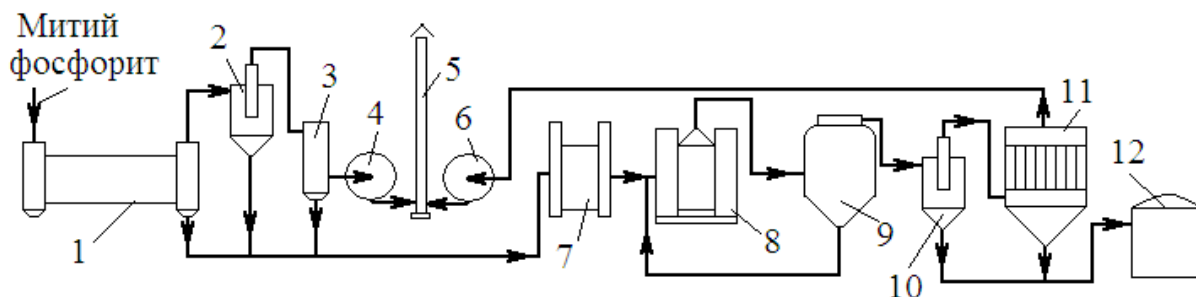


Рисунок 3.2. Технологічна схема одержання фосфоритного борошна за спрощеною технологією: 1 - барабанна сушарка; 2, 10 – циклон; 3 – електрофільтр; 4 – димосос; 5 – димова труба; 6 – ексгаустер; 7 - молоткова дробарка; 8 - кульковий млин; 9 – повітряний сепаратор; 10 – циклон; 11 – рукавний фільтр; 12 – силосні башти для фосфоритної муки

Існує декілька спеціальних способів збагачення фосфоритів з метою зменшення вмісту в 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.). В 1999 р. розпочато промислову експлуатацію Карпівського родовища з переробкою фосфориту на збагачувальній фабриці й одержанням фосфатного добрива "агрофоска" (себто агроР+К). 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.  $\sim 13\% P_2O_{5\text{засв.}}$ . Глауконіт  $4[(K, Na)(Al, Fe^{3+}, Mg)_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2]$  - складений 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°C), 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% (відносних)  $P_2O_{5\text{засв.}}$

Одним з простих методів підвищення економічної ефективності застосування фосфоритів є їхнє тонкодисперсне здрібнення. Так, у ФРН виробляється з фосфоритів борошно "Гіперфос", відмінною рисою якого є високий ступінь розмелу - на 70-90% < 0,063 мм. Тонкий розмір веде до збільшення питомої поверхні фосфоритного борошна, що обумовлює зростання розчинності і споживної ефективності добрива. Взагалі уточнено, що для виробництва фосфоритного борошна раціонально використовувати лише ті фосфорити, які мають не менш 30%  $P_2O_5$ , розчинного в 2% лимонній кислоті. З метою підвищення споживних властивостей фосборозна рекомендується проводити грануляцію з яким-небудь азотомісним в'язучим (карбамід тощо). Подібне борошно "Гранфос" випускається ВАТ "Сумихімпром" і при безпосередньому внесенні в кислі ґрунти виявляє досить високу агрохімічну активність.

Ще збільшити ефективність тонкоподрібнених фосфоритів можна шляхом їх активації шляхом розтирання. При цьому відбувається деформація кристалів, часткове розчинення і "спотворення" 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 засвоюваного фосфору в 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,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3+Al_2O_3(R_2O_3)$  раціонально збагачувати гравітаційним концентруванням, кислотною обробкою концентратів з подальшим виділенням нерозчинного  $SiO_2$  (зокрема, фосфорити Ратнівського родовища) або попереднім декарбоназаційним випалом і відшלאмуванням  $CaO$  (осиківські фосфорити).

Аналіз фізико-технічних і технологічних характеристик вітчизняних фосфатних, а також калієвмісних полі мінеральних руд Прикарпаття, різноманітність їхнього складу, невисокі технічні та технологічні показники існуючих механічних методів і прийомів збагачення і 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°C) суміші українських фосфоритів одного з родовищ (Копиткінського, Ратнівського, Незвиського та ін.) і сульфатних мінералів Прикарпаття (лангбейніту  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , калімагнезії:  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$  + каїніт  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ , 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 лимоннорозчинного  $P_2O_5$  в термофосфаті досягає 20-35%). Виявлено, що раціональним є наступне співвідношення у вихідній шихті: фосфат : калійна руда або калімагнезія : кокс = 1:0,6:0,2.

### **3.3. Хімічні методи збагачення природних фосфоритів**

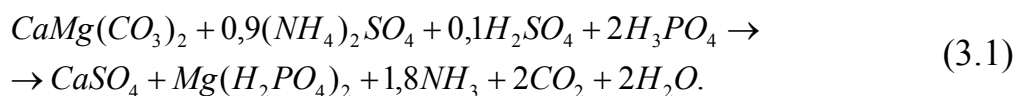
Хімічне збагачення є одним з видів технологічних процесів, спрямованих на підвищення вмісту  $P_2O_5$  у фосфатах за рахунок вилучення з них тих чи інших елементів або сполук. Так, наприклад, мікрозернисті фосфорити басейнів Каратау і, частково, Чілісай (Казахстан), а також фосфорити деяких українських родовищ є важкозбагачуваними механічними способами через тонке проростання мінералів. Себто 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, ніж на 50% з частинок менших за 0,01 мм). Тому навіть при дуже тонкому помелу (-0,15 мм) не досягається достатньо повне розкриття полімінеральних зростків, що перешкоджає одержанню мономінеральних фракцій.

В той же час переробка знемагнених високомагнезіальних фосфоритів традиційними кислотними методами у ЕФК і мінеральні добрива 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<sub>2</sub>), хлором. При невеликій кислотності рідкої фази суспензій (pH=2-4,5) швидкість розкладу карбонатів кальцію і магнію суттєво вища, аніж 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<sub>2</sub> та ін.), що не розчинюються при кислотній обробці. Хімічні методи збагачення дозволяють залучити до виробництва непридатних для прямої кислотної переробки високомагнезійні апатити і фосфорити, в яких відношення MgO: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> досягає 30-40%.

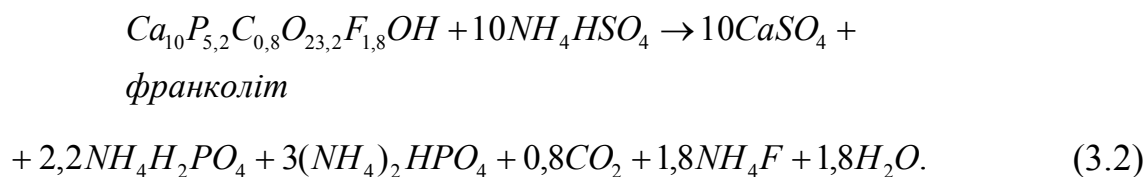
В той же час як сульфатно-, так нітратнокислотне знемагнення не позбавлене технологічних недоліків. Так, сульфатнокислотою обробкою, при збільшенні в фосфатному концентраті P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> навіть до 28,5-29,6%, вміст MgO дуже важко зменшити до регламентних 0,7% і нижче. Через труднощі в реалізації 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, до прикладу, 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 сульфату амонію, до якого додаються сульфатна і фосфатна кислоти (з нормами, розрахованими на зв'язування CaO в CaSO<sub>4</sub> і MgO - у вигляді мономагнійфосфату):



За цим способом не виключено, що деяка частина фторгідроксидкарбонатапатиту зі складу фосфоритів теж може прореагувати з

розчином  $\text{NH}_4\text{HSO}_4(0,5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+0,5\text{H}_2\text{SO}_4)$ , позбавившись від конституційного карбонату і збільшивши частку засвоюваного  $\text{P}_2\text{O}_5$ :



Процеси хімічного збагачення доцільно комбінувати з механічними методами збагачення фосфоритів з 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.

### 3.4 Найважливіші мінеральні добрива

В наступних таблицях 3.2-3.5 надано якісні показники основних сучасних мінеральних добрив, які виробляються за сучасними технологіями та які характерні для українських заводів. Ці показники охоплюють перелік основних та вміст харчових елементів (азоту, калію та фосфору), на основі яких дається оцінка добрив.

Таблиця 3.2. Нітратні добрива

Назва добрива	Головні компоненти	Зміст основних діючих речовин
Аміак рідкий	$\text{NH}_3$	82,3% N
Аміак водний	$\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$	16, 5-20; 5%N
Нітрат амонію	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	32-35% N
Сульфат амонію	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19, 9-21% N
Нітрат натрію	$\text{NaNO}_3$	15-16% N
Нітрат кальцію	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13-15% N
Карбамідо-формальдегідне	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_3$	33-42% N



Таблиця 3.3. Фосфатні добрива

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% $\text{P}_2\text{O}_5$
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% $\text{P}_2\text{O}_5$
Преципітат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27-40% $\text{P}_2\text{O}_5$
Фосфоритне борошно	$\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$	16-35% $\text{P}_2\text{O}_5$
Фосфатні шлаки	$4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 * \text{SiO}_2$	14-20% $\text{P}_2\text{O}_5$
Знефторений фосфат	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	20-38% $\text{P}_2\text{O}_5$

Таблиця 3.4. Калійні добрива

Хлорид калію	KCl	15,0-62% $\text{K}_2\text{O}$
Змішані калійні	KCl+NaCl або KCl+MgSO <sub>4</sub>	30-42% $\text{K}_2\text{O}$
Сульфат калію	$\text{K}_2\text{SO}_4$	48-52% $\text{K}_2\text{O}$

Таблиця 3.5. Комплексні добрива

Суперфосфат амонізований	$\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	I 1, 5-3% N
Аммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	19-20% $\text{P}_2\text{O}_5$
Діаммофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11-14% N,
Нітроаммофос	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	46-55% $\text{P}_2\text{O}_5$
Нітрат калію	$\text{KNO}_3$	16-18%N, 46-48% $\text{P}_2\text{O}_5$
Аммофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	21-25% N, 20-25% $\text{P}_2\text{O}_5$
Нітроаммофоска, 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% $\text{K}_2\text{O}$
Карбоаммофоска	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	8-12% N, 10-24%
Нітрофоски	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{або } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ або } \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4 * 2\text{H}_2\text{O} \text{ або } \text{CaCO}_3)$	15-24% $\text{K}_2\text{O}$ По 17-18,5% N, $\text{P}_2\text{O}_5$ і $\text{K}_2\text{O}$ По 18-20%N, $\text{P}_2\text{O}_5$ і $\text{K}_2\text{O}$
Магній амоній-фосфат	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11-20% N, 8-16% $\text{P}_2\text{O}_5$
Метафосфат амонію	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$	10-21% $\text{K}_2\text{O}$
Поліфосфат амонію	$(\text{NH}_4)_5\text{O}_{10} + (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	34-36 $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 17-19% MgO 17% N, 80% $\text{P}_2\text{O}_5$ ;12-25% N 53-61% $\text{P}_2\text{O}_5$

### **Запитання для самоконтролю**

1. Причини припинення постачання в Україну хібіньського апатиту.
2. Звідки в Україну завозять фосфорну сировину в даний час?
3. Чому фосфорну 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 трибомеханічної активації тонко дисперсних фосфоритів.
9. Які сучасні добрива виробляються на Україні і в світі?
10. Скільки видів калійних добрив Вам відомо?
11. Скільки видів комплексних добрив Вам відомо?

#### ТЕМА 4. ТЕХНОЛОГІЯ СУПЕРФОСУ ТА ГРАНФОСУ

Суперфос - добриво тривалої (пролонгової) дії. Виробляється з фосфоритів, що містять  $P_2O_5$  у важкозасвоюваних формах, і тому не ефективних при прямому (себто безпосередньому) використанні в якості фосфорвмісних добрив у вигляді фосфоритного борошна (українські фосфорити деяких родовищ, каратауські, чілісайські і інших природних фосфоритів).

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 важко засвоюваній 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 же 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 і 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 - кисле зливання зі згущувача суспензії після

операції хімічного збагачення повертається у процес активації фосфоритного борошна.

Корисне використання  $P_2O_5$  з фосфоритної сировини досягає 95%.

В Україні свого часу був розроблений (сумським ДНДІ МінДіГ) і вироблявся гранульований продукт з фосфоритного борошна Полпінського родовища (Росія) під товарним знаком "Мікрофос", який вносився в ґрунт як просте сирове 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 в ґрунт гранули під дією ґрунтової вологи руйнуються і фосфорит в дрібнодисперсному стані розподіляється між частинками ґрунту, а його розчинні (від 40 до, навіть, 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 і внесення в ґрунт обладнанням і механізмами (без пилоутворення тощо, як це має місце при використанні порошкоподібного фосфоритного борошна), що є типовими при роботі з гранульованими добривами.

Технологічна схема виробництва гранфосу наведена на рис. 4.1. Фосфорит з бурта 1 грейферним краном 2 подається через приймальний бункер на стрічковий конвеєр 3, а потім у бункер 4, розміщений над вузлом дозування 5.

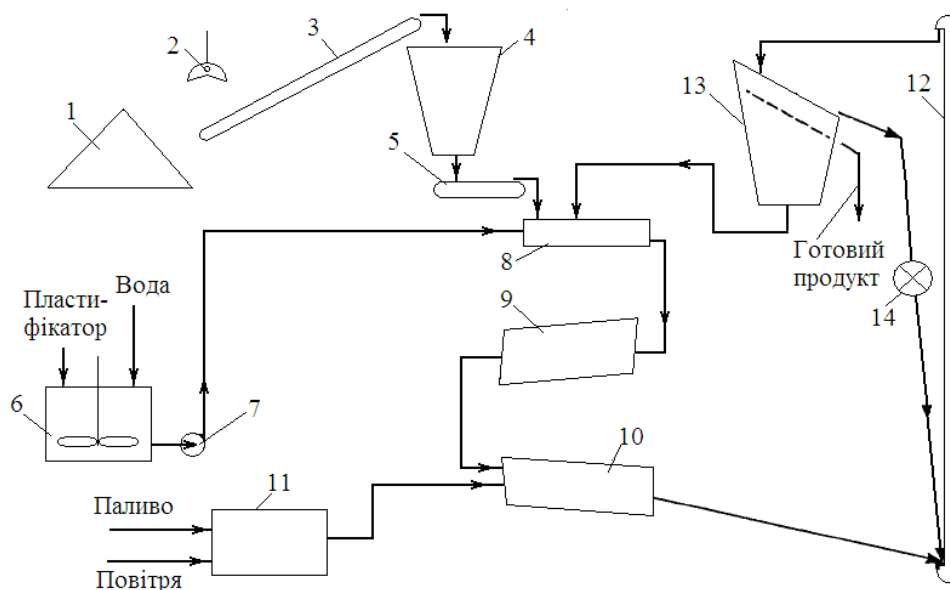


Рисунок 4.1. Технологічна схема виробництва фосфатного добрива гранфос:

1 - фосфорит; 2 - грейферний кран; 3 - стрічковий конвеєр; 4 - бункер; 5 - дозатор; 6 - бак пластифікатора; 7 - насос; 8 - змішувач; 9 - гранулятор; 10 - сушильний барабан; 11 - топка; 12 - елеватор; 13 - грохот; 14 - дробарка

Далі фосфорит дозується у змішувач 8. Розчин пластифікатора з бака 6 насосом 7 подається у необхідній кількості у змішувач 8. Одночасно у змішувач подаються зі стадії класифікації дрібні частинки гранфосу (як ретур). Волога сировинна суміш зі змішувача надходить у гранулятор барабанного типу 9. При грануляції утворюються достатньо міцні сирі гранули, які надходять далі до сушильного барабану 10. Прямотечію відносно грануляту в сушильний барабан з топки 11 надходять топкові гази з температурою до 823 К (550°C). Висушений гранулят з сушарки 10 спрямовується на елеватор 12 і з його допомогою - у вузол класифікації 13. Товарна фракція гранфосу у вигляді 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, себто некондиційний продукт класифікації проходить стадію повторної класифікації. Дрібні частинки гранфосу, розмір яких менше 1 мм, і пил системи 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.

Проста технологія дозволяє організувати виробництво гранфосу, використовуючи обладнання цеху гранулювання простого суперфосфату.

Фізико-хімічні показники гранфосу з ТУ У 6 14005076.041-2000 представлено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. **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 мурав'яної 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 (плюмбуму), мг/кг, не більше	20	20	20	20
Масова частка арсену, 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 ( $\text{кгс/см}^2$ ), не менше	1,8 (18)	1,8 (18)	1,8 (18)	1,8 (18)
Розсипчастість, %	100	100	100	100
Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850	1850	1850	1850

#### **Запитання для самоконтролю**

1. Що таке суперфос?
2. Суть технології одержання суперфосу.
3. Склад суперфосу.
4. Що таке мікрофос?

5. Що таке гранфос?
6. Пригадайте основні риси технологічної схеми одержання гранфосу.
7. Показники якості гранфосу.
8. Навіщо нормується гранулометричний склад гранфосу?

## **Тема 5. МІКРОДОБРИВА**

### **5.1 Поняття про мікроелементи**

До складу рослинних і тваринних організмів входять десятки хімічних елементів. Ті з них, які втримуються в організмах і в ґрунті в кількостях, не перевищуючих тисячних часток відсотка (розраховуючи на суху речовину), називають мікроелементами (ультрамікроелементи - це мікроелементи, що втримуються в зовсім малих кількостях - менше стотисячних часток відсотка). Мінеральні добрива, що дієвою речовиною яких є мікроелементи, називають мікродобривами. Вони необхідні для нормального розвитку рослин.

Для чотирнадцяти мікроелементів установлене їх життєво важливе значення. До них ставляться: В, Мn, Cu, Zn, Со, Мо, Fe і деякі інші. Вони входять до складу ферментів, вітамінів, гормонів, пігментів і інших сполук, що впливають на життєві функції. Впливаючи на біохімічні перетворення, вони роблять дію на багато фізіологічних функцій у рослинних організмах, здійснювані через ферментні системи. Мікроелементи активізують різні ферменти, що є каталізаторами біохімічних процесів. Наприклад, вони впливають на вуглеводний обмін, підсилюють використання світла в процесі фотосинтезу, прискорюють синтез білків. Під впливом окремих мікроелементів можуть підсилюватися ті або інші корисні властивості рослини: посухостійкість, морозовитривалість, прискорення розвитку й дозрівання насіння, опірність хворобам і ін. Нестача мікроелементів обумовлює порушення в обміні речовин і приводить до захворювань рослин і тварин. Так, нестача бору зменшує стійкість озимої пшениці, льону й цукрового буряка до захворювань, нестача марганцю знижує інтенсивність фотосинтезу, молібденове

голодування викликає нагромадження нітратів у листах і зниження змісту білка, дефіцит заліза - хлороз листів і т.д.

Однак до шкідливих наслідків може привести й надлишок мікроелементів. Тому при використанні мікродобрих необхідно враховувати зміст даних мікроелементів у ґрунті й потребі в 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 ще не з'ясована.

В Україні й в інших країнах застосування мікродобрих для підвищення врожаїв у сільському господарстві безупинно розширюється. Як мікродобрива використовують утримуючі мікроелементи природні копалини (мінерали), деякі промислові відходи, технічні солі й сполуки, що виготовляються спеціально, і суміші, наприклад, внутрікомплесні сполуки (хелати), фріти (склоподібні або металоподібні гранули, одержувані з розплавлених твердих сумішей) і 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.

## **5.2 Борні добрива**

Серед мікродобрих борні є найпоширенішими. Найбільш концентроване борне добриво - це борна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , що містить не менш 99,6% (технічний продукт) і 97%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (продукт для сільського господарства). Для опудрювання насіння її розбавляють технічним тальком до концентрації 14-16%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 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 менш 99,5 и 94% основної речовини), а також борат кальцію 1- и 2-го сортів ( $45 \pm 0,75$  та не менш 40%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). 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 бути гідними і менше багаті бором матеріали, такі, як природні розчини — рапи деяких сольових озер та нафтові бурові води, а також відходи від збагачення борних руд і 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 матковий розчин, що містить 21-23%  $\text{MgSO}_4$  і 1, 8-2,5 %  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Цей розчин випарюють і збезводнюють у сушарці, одержуючи так званий бор-магнієве добриво зі змістом 13%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  і 13%  $\text{MgO}$ . Аналогічним образом - сушінням суміші борної кислоти й маткових розчинів - одержують борний концентрат (не менш 20%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). У цих добривах оксид магнію також перебуває в засвоюваній формі (у вигляді сульфату магнію), тому вони служать джерелом не тільки бору, але й магнію.

При одержанні утримуючий бор простого суперфосфату 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  $20 \pm 1$  %  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ ,  $0,2 \pm 0,05$  % В, не більше 2,5%  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб}}$  і 4%  $\text{H}_2\text{O}$ . Аналогічно роблять гранульований подвійний суперфосфат з добавкою бору ( $4 \pm 31$  %  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ ,  $0,4 \pm 0,05$  % В). У виробництві нітроамофоски з бором ( $0,2 \pm 0,05$  % В) борвміщуючий компонент, що тримає, вводять одночасно із КСІ. У перспективі - випуск амофосу з бором ( $0,5 \pm 0,05$  % В).

### **5.3 Мідні, марганцеві, цинкові, молібденові та кобальтові добрива**

Мідні добрива необхідні не тільки для підвищення врожайності, але й для забезпечення організму тварин і людини міддю, недолік якого викликає захворювання (потреба людини в міді - близько 2 мг у добу). В минулому як мідне добриво використовували колчеданний недогарок - відхід сульфатнокислотної промисловості. Він містить 0, 3-0,6 %  $\text{Cu}$  й інші мікроелементи, зокрема  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$ .

Для цієї мети можуть бути придатні здрібнені мідні шлаки й мідні руди. Концентрованою формою мідного добрива є сульфат міді - мідний купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (23, 4-24% Cu), придатний не тільки для внесення в 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). Змішанням хлориду калію з мідним купоросом і наступним пресуванням, дробленням і розсівом одержують міднокалійне добриво ( $90 \pm 1\%$  KCl,  $1 \pm 0,2\%$  Cu, не більше 2% води).

Як марганцеве добриво використовують головним чином шлами, одержувані при мокрому збагаченні марганцевих руд. Марганцевий шлам повинен містити не менш 14%  $\text{MnO}_2$  (після сушіння при  $110^\circ\text{C}$ ), у його склад входять нерозчинні у воді сполуки (в основному піролюзит  $\text{MnO}_2$ ). Водорозчинним добривом є сульфат марганцю  $\text{Mn}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , що одержують обробкою сульфатною кислотою природних сполук марганцю - карбонатних марганцевих руд - або монооксиду марганцю  $\text{MnO}$ , відновленого з піролюзиту. Додаючи до простого суперфосфату перед його гранулюванням сульфат марганцю, одержують марганцевий суперфосфат, що містить  $19 \pm 1\%$  засвоюваного  $\text{P}_2\text{O}_5$  і  $1,5 \pm 0,5\%$  водорозчинного марганцю.

Цинковими добривами служать найчастіше сульфат цинку  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (продукт для сільського господарства містить 21,8-22,5 % Zn, при змішуванні з тальком — 8,1-9,9 % Zn) і цинкове полімерне добриво ПМУ-7 (не менше 25% Zn) — з відходів виробництва цинкових білил; воно містить також Cu, Mn та інші елементи. З добавкою сульфату цинку планується випуск амофосу ( $\sim 1,4\%$  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  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , звичайно називаний молібдатом амонію, а також молібдат амонію-натрію. Їх одержують із відходів виробництва феросплавів, електроламп і ін. Молібденсуперфосфат наготовлюють, 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  $0,2 \pm 0,05$  %, 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 ( $\sim 0,1$  % Со). Сполуки кобальту утримуються у фосфоритному борошні ( $\sim 0,001$  %) і добривах на її основі. Для боротьби із захворюваннями рослин хлорозом, обумовленим дефіцитом засвоюваних сполук заліза в ґрунті, використовують препарат Fe = ДТПА («антіхлоризин»), що представляє собою комплексонат заліза (ди-етилентриаминпентаацетат 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 й йодиду калію, що містять (в %): В 5,5; Cu 2,8; Zn 5,5; Мо, Со, І по 0,1; Mn 11. Їх випускають у вигляді таблеток масою 0,18 і 0,36 г. Тонким здрібнюванням і механічним змішанням борної кислоти, сульфатів міді, цинку й марганцю, триоксиду молібдену й тальку одержують порошки, що містять мікроелементи, складу (в %): В 2,4-2,8; Cu 5-6; Zn 8-10; Mn 6,5-8; Мо 9,5-11. Для роздрібної торгівлі випускають 10 марок удобрювальних сумішей з мікроелементами. Їх одержують змішанням добрив (суперфосфату, карбаміду, аміачної селітри, хлориду й сульфату калію) з нейтралізуючими добавками (вапняком або доломітом) і сполуками мікроелементів.

### ***Запитання для самоконтролю***

1. Скільки хімічних елементів входить до складу рослинних організмів?
2. З якою концентрацією борної кислоти опудрюють насіння?
3. Джерела для одержання борних добрив.
4. Джерела для одержання мідних, марганцевих, молібденових та кобальтових добрив?

## **ТЕМА 6. ОДЕРЖАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ТЕПЛИЦЬ**

### **6.1 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 регулярні підгодівлі 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 привести до підвищення концентрації солей у ґрунтовому розчині, що негативно впливає на розвиток рослин. Недотримання правил застосування мінеральних добрив приводить до засолення ґрунтів і необхідності їхньої часткої заміни або промивання. На цей показник впливає величина баластових домішок у добривах: хлору, натрію, фтору й ін. Ці сполуки підвищують концентрації солей у ґрунтовому розчині й затримують надходження живильних елементів у рослини.

Мінеральні добрива, застосовувані в овочівництві захищеного ґрунту, повинні бути висококонцентрованими, безбаластними й не повинні містити сполук, які не використовуються рослинами.

За рубежом овочівництво захищеного ґрунту одержало широке поширення. У Японії в теплицях роблять 47 % овочів від валового виробництва їх у країні, в Італії - біля 49%, у ФРН —28— 30%. Для харчування рослин, вирощуваних на захищеному ґрунті, у різних країнах виробляється велика кількість марок добрив з

мікроелементами. Однак співвідношення живильних елементів у цих добривах незначно відрізняються друг від друга. Для розширення асортиментів до типових добрив додають карбамід, або кальцієву або калієву селітру, або гідрофосфат амонію.

Добрива марки «Кемира супер» застосовують для внесення в ґрунт перед посадкою рослин.

Містить кемира макро всі живильні і мікроелементи у вигляді сполук, що повільно розчиняються у воді.

Добриво «Кемира комби» повністю розчиняється у воді й служить для готування розчину з масовою часткою суми солей 0,1—0,15%, що використовують для регулярної підгодівлі рослин. Якщо буде потреба зміни його сполуки залежно від пори року й періоду вегетації рослин додатково розчиняють сполуки, що містять відсутні живильні елементи. Таким чином, з добрива «Кемира комби» одержують десятки марок добрив з мікроелементами з різним співвідношенням основних живильних елементів N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O (%): 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 і інші.

Добриво «Кемира гидро» 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, діамфос, сульфат калію й калієву селітру.

Для підгодівлі вирощуваних культур випускають три марки водорозчинних безхлорних добрив. В таблиці 6.1 наведено склад (% мас.) цих добрив (ТУ 6-08-454-80).

На базі марки В готують розчини з потрібним співвідношенням живильних елементів, додаючи необхідні сполуки (таблиця 6.3).

Таблиця 6.1. Марки безхлорних добрив (ТУ 6-08-454-80)

	Марка А	Марка Б	Марка В
Сума живильних речовин, не менш	41	42	46
Азот загальний, не менш	10	18	20
у тому числі:			
азот амонійний	5	9	12
азот нітратний	4	9	8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , не менш	5	6	10
K <sub>2</sub> O, не менш	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 водяного розчину не менш 5.

Таблиця 6.3. Склад добрив для підгодівлі культур, приготовлених на базі марки В

Маса сполук у добриві, кг				Масова частка (%) живильних елементів N-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O-Mg в одержуваній (1000 кг) марці добрив
добриво марки В (20-16-10)	Амонійна селітра	сульфат калію	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 агрохімічної науки добриво марки Б повинне містити (%): В -0,02; Zn - 0,05; Mn -0,01; Cu -0,03; Fe -0,5; Мо -0,002; Со -0,001. У тепличних господарствах при готуванні розчинів для підгодівлі, що містять основні живильні елементи (марки А и В), додають розчин мікроелементів. Його готують розчиненням у воді сульфатів цинку, міді, марганцю, борної кислоти, молібдата амонію, Fe-ДТПУ й інших сполук.

Для цієї мети можна застосовувати таблетовані мікродобрива (ТУ 08-25-12—85). Вони добре розчинні у воді, містять мікроелементи в потрібному співвідношенні. Нижче наведені состави чотирьох марок добрив (таблиця 6.4).

Таблиця 6.4 Зміст мікроелементів в 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

## 6.2 Одержання складних безхлорних добрив з мікроелементами

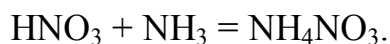
Технологічний процес одержання спеціальних марок водорозчинних безхлорних складних добрив з мікроелементами для захищеного ґрунту полягає в нейтралізації аміаком фосфорної й азотної кислот. Кислоти можуть бути нейтралізовані аміаком роздільно, до їхнього змішання. Потім отримані фосфати й нітрати амонію змішують із сульфатами магнію й калію, а також зі сполуками мікроелементів.

При нейтралізації фосфорної кислоти аміаком залежно від умов утвориться дігідро- або гідрофосфат амонію:



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 дігідрофосфат амонію, при подальшому збільшенні молярного відношення починає утворюватися гідрофосфат амонію.

Нейтралізація азотної кислоти аміаком протікає з утворенням нітрату амонію:



При нейтралізації суміші фосфорної й азотної кислот аміаком виходять сполуки  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Складні добрива одержують переробкою плавів фосфатів і нітратів амонію або їхніх суспензій.

При одержанні безхлорних добрив для теплиць по першому способі суміш азотної (47%-й) і термічної фосфорної (74%-й) кислот амонізують до рН 2,8—3,2 і упарюють до вологи 1,8— 2,5 %. Отриманий плав змішують із сульфатом калію в циклоні, установленому у верхній частині грануляційної вежі, і диспергують за допомогою обертового кошика у вежі. Гранули прохолоджуються 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 роблять добриво для теплиць марки В.

Добрива марок А и Б по цьому способі не роблять, тому що зміна співвідношення компонентів, відповідно до їх складу, приводить до погіршення реологічних властивостей плаву, його загущенню й втрати плинності.

Відома універсальна технологічна схема їхнього виробництва. За цією схемою можна одержувати складні добрива з мікроелементами для кореневої й некореневої підгодівель різних культур, вирощуваних у теплицях і на присадибних ділянках. Цей метод заснований на роздільній нейтралізації кислот і наступній переробці отриманих суспензій. Процес включає стадії: готування плаву нітрату амонію; змішання плаву нітрату амонію, сульфатів калію й магнію, розчину мікроелементів із частково амонізованої упареної ЕФК із рН 1,8—2,2 при **одночасної** амонізації в АГ до рН 5,0—5,5; розсів і затарювання готового продукту. Попередня амонізація кислоти здійснюється в трубчастому реакторі, суспензія распилюється в АГ на шар матеріалу, що додатково амонізується через заглибні сопла. В інтервалі вивчених композицій добрив при рН > 5,0 виходить продукт зі змістом вологи менш 1,5 %. Такий зміст вологи гарантує гарні фізичні властивості, продукт виходить мало гігроскопічним і не злежується. За цією технологією можна одержувати 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 водяного розчину. Розчинність сульфатів цинку, міді, марганцю, борної кислоти й молібдату амонію у воді залежно від температури наведена на рис. 6.1. Відповідно до їх розчинності для введення в процес готують водяний розчин



солей при 50 °С и необходимому співвідношенні із загальним їх змістом 20 %, Показники технологічного процесу одержання складних безхлорних добрив з мікроелементами і якість продуктів наведені в табл. 6.5 і 6.6.

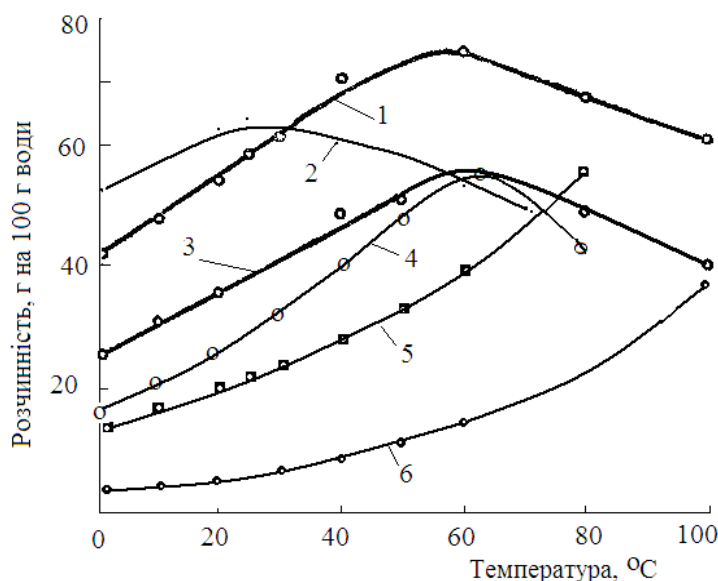


Рисунок 6.1 Розчинність сульфатів марганцю (1), цинку (2), кобальту (3), заліза (4), міді (5), борної кислоти (6) у воді залежно від температури

Таблиця 6.5 Показники процесу одержання складних безхлорних добрив N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O:MgO=1,0:0,5:2,5:0,25

Продуктивність установок, т/год	Температура NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , °С	Щільність NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , кг/см <sup>3</sup>	Температура H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , °С	pH суспензії	Температура матеріалу в ΔГ, °С	Норма ретура
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 роблять по іншій універсальній апаратурно-технологічній схемі. Змішання й грануляцію компонентів здійснюють в апарату розпилюно-киплячого шару (РКСГ). Застосування апарата РКСГ для цієї мети дозволяє знизити кількість ретуру, а також витримувати технологічні параметри процесу в нормі. Стабільний режим дає можливість зменшити взаємодію солей магнію, мікроелементів з фосфатами амонію й утворення нерозчинних у воді сполуках.

Таблиця 6.6 Склад готового продукту

Масове відношення $N:P_2O_5:K_2O:MgO$	Масова частка, %											
	N амон	N нитр	N заг	$P_2O_5$ заг	$P_2O_5$ вод	$K_2O$	$MgO$	Cl	F	н. з.	$H_2O$	pH
1,0:0,5:2,4:0,16	5,8	4,9	10,7	5,8	5,5	25,9	1,8	3,2	0,040	0,47	0,52	5,4
1,0:0,5:2,5:0,25	5,7	4,6	10,3	5,5	5,4	25,6	2,6	3,0	0,049	0,66	1,10	5,1
1,0:0,35:1,0:0,07	9,6	8,3	17,9	6,4	6,1	18,3	1,2	2,9	0,058	0,71	1,20	5,5
1,0:0,37:1,0:0,07	9,4	8,8	18,2	6,8	6,6	18,6	1,3	3,1	0,054	0,76	1,10	5,4

Технологічна схема процесу наведена на рисунку 6.2.

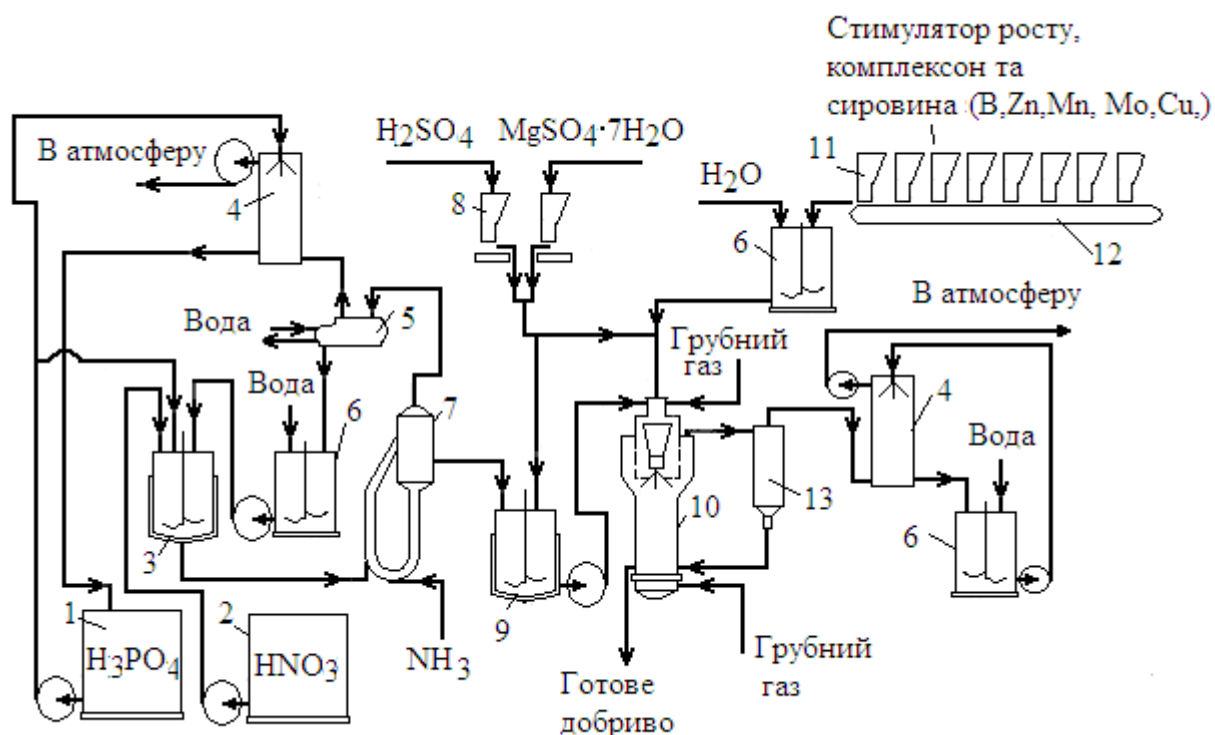


Рисунок 6.2 Технологічна схема одержання складних добрив з мікроелементами: 1,2 – збірники кислот; 3 – змішувач; 4 – скруббер; 5 – конденсатор-холодильник; 6,9 – збірник з мішалкою; 7 – швидкісний амонізатор-випаровувач; 8,11 – бункери з дозатором; 10 – сушарка-гранулятор; 12 – живильник; 13 – циклон

Очищену екстракційну фосфорну й азотну 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 апарата РКСТГ, що являє собою дві трубки, вставлені

одна в іншу з кільцевим зазором. Водяний 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 й магнію у вигляді аероваги, утвореної компресорним повітрям. У форсунку надходить теплоносій (топкові гази) з температурою 600—700 °С, що диспергують суспензію, перемішує компоненти у факелі розпилу з одночасним випаром води. Диспергована суспензія попадає в нижню частину апарата, у розріджений шар, що утвориться теплоносієм від другого топлення з температурою 180—200 °С. Вологоз'їм в апараті становить 45—50 кг/(м<sup>2</sup>-год).

Готовий продукт із температурою 85—95 °С надходить у холодильник, де проохолоджується повітрям до 30—40 °С. Велику фракцію направляють на дроблення й повертають у РКСГ. Вихід товарної фракції з апарата РКСГ становить 93-95 %. Продукт виходить із гарними фізичними властивостями, з розміром часток -3 мм. Гази з апарата САІ, що містять аміак і пари води, проохолоджують у конденсаторі й очищають від аміаку фосфорною кислотою. Топкові гази з апарата РКСГ проходять очищення в циклоні й скрубєрі, оборотний розчин якого вертається в процес на змішання з суспензією.

За даною технологією можна одержувати різні марки складних добрив при відношенні маси плаву до маси сухих солей калію й магнію Т:Р = 4:1. Властивості добрив, отриманих за цією схемою, наведені в табл. 6.7.

По цьому способі роблять безхлорне водорозчинне добриво з мікроелементами - «Стимул-1» (ТУ 08-25-13-85) для підгодівлі рослин, вирощуваних на присадибних ділянках. Його склад в масових частках, %, наведено в таблиці 6.8.

По цьому способі роблять безхлорне водорозчинне добриво з мікроелементами - «Стимул-1» (ТУ 08-25-13-85) для підгодівлі рослин, вирощуваних на присадибних ділянках. Його склад в масових частках, %, наведено в таблиці 6.8.

Зміст води в цьому добриві - не більше 1,5%, рН 1 %-го водяного розчину - не менш 5,0.

Складні добрива, состави яких наведені в табл. 6.8, ставляться до категорії пожежонебезпечних речовин. По даним термічного аналізу зразки добрив

починають розкладатися при 180—200 °С з виділенням теплоти й з різкою втратою маси. Аерозоль добрив самозаймається при 420—450 °С, аерозоль із концентрацією хмари пилу 26—260 г/м<sup>3</sup> при 1000 °С не запалюється й не вибухає

**Таблиця 6.7 Фізико-хімічні властивості складних безхлорних добрив, отриманих в апараті РКСТ**

Масове співвідношення N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : K <sub>2</sub> O:MgO	Об'ємна щільність, г/см <sup>3</sup>		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 <sup>2</sup>
	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

**Таблиця 6.8 Склад безхлорного водорозчинного добрива**

N <sub>заг</sub>	11	Mn	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5 заг</sub>	11	B	0,065
K <sub>2</sub> O <sub>заг</sub>	22	Zn	0,027
MgO <sub>заг</sub>	4,0	Mo	0,014
Cu	0,026		

### **Запитання для самоконтролю**

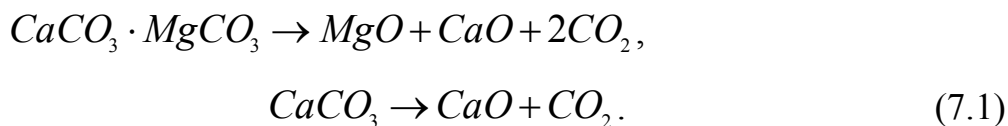
1. Які хімічні елементи відносять до мікроелементів?
2. Що таке мікродобрива?
3. Які чотирнадцять мікроелементів мають життєво важливе значення для рослин?

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.

## ТЕМА 7. МАГНІЄВМІСНИЙ СУПЕРФОСФАТ

Виробництво магнієвмісного суперфосфату відрізняється від амонізованого гранульованого тим, що нейтралізація кислої пульпи, утвореної при розкладі фосфоритів, проводиться не аміачною водою, а напіввипаленим доломітним пилом.

Природний доломіт є осадовою породою, що містить вапняк  $\text{CaCO}_3$  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 виноситься пиловидні частинки, які уловлюються в циклонах та електрофільтрах. До складу пилу входять як частинки вихідної сировини, так і частинки продуктів випалювання. Доломіт напіввипалений має практично у два рази менше  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  (запобігається піноутворення); 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. 7.1) полягає в тому, що спочатку проходить процес розкладу фосфориту сульфатною кислотою в реакторі I 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 ступеня 6. Сюди ж з бункера 4 дозатором 5 подається в потрібній кількості напіввипалений доломіт.

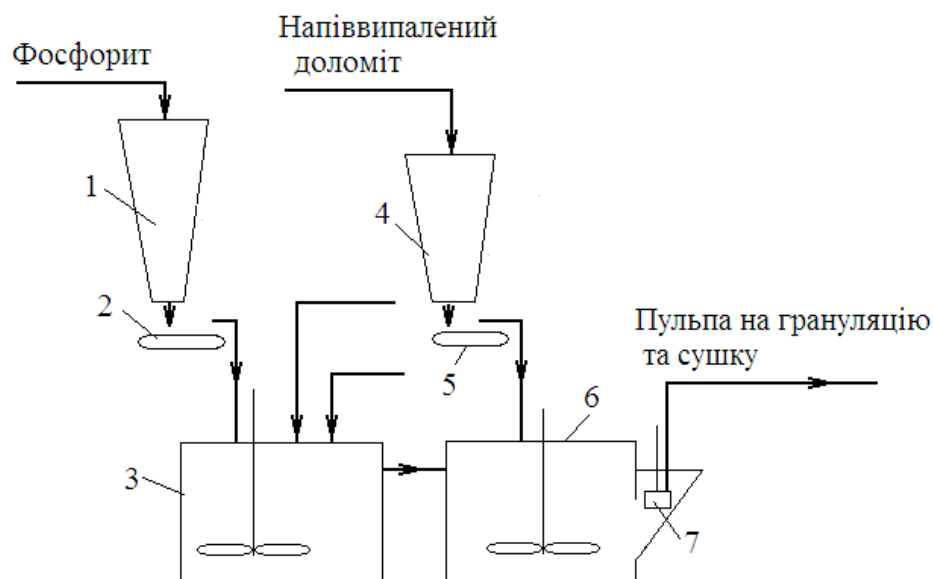
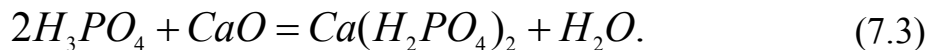


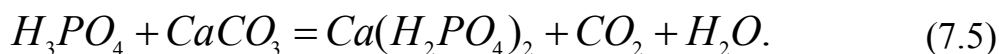
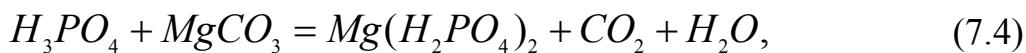
Рисунок 7.1. Схема виробництва магнієвмісного суперфосфату:

1 - бункер фосфориту; 2,5 - дозатори; 3 - реактор I ступеня; 4 - бункер напіввипаленого доломіту; 6 - реактор II 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 (~3%  $H_3PO_{4\text{вільн.}}$ ). У магнієвмісному суперфосфаті масова

частка швидко- і повільнодіючих форм  $P_2O_5$  становить не менше 16,6%, масова частка  $MgO$  - 2,7%, масова частка  $CaO$  - 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 себе виявив на кислих дерново-підзолистих ґрунтах Лісостепу і Полісся України.

### **Запитання і вправи для самоконтролю**

1. Чим відрізняється технологія одержання магнієвмісного суперфосфату?
2. Як випалюється природний доломіт та яка в нього хімічна формула?
3. Опишіть технологічну схему виробництва магнієвмісного суперфосфату.
4. За якими реакціями здійснюється нейтралізація фосфорної кислоти доломітом?
5. В чому полягає агрохімічна цінність магнієвмісного суперфосфату?
6. В якому апараті здійснюється грануляція магнієвмісного суперфосфату?

## ТЕМА 8. ТЕХНОЛОГІЯ СИНІЛЬНОЇ КИСЛОТИ

### 8.1 Призначення та властивості синільної кислоти

Синільна кислота – розчин ціаністого водню HCN в воді. У зв'язаному вигляді ціанистий водень (амигдалін) вміщується в кісточках мигдалю, персиків, абрикосів, слив та вишень (0,8-3,5 % за масою); амигдалін розщеплюється на виноградний цукор, бензальдегід і вільну синільну кислоту. Ціанистий водень знайдено у спектрах зірок.

Синільна кислота - продукт промислового синтезу; у світі її виробляється більше 0,5 млн т/рік. Вона використовується для отримання ціанистих солей, виготовлення сорбентів для екстракції золота і інших благородних металів з руди, синтетичних волокон, пластичних мас, оргскла, стимуляторів росту рослин, гербіцидів, добрив довготривалої дії, для одержання ціанідів лужних і лужноземельних металів. Використання HCN як бойової отруйної речовини було заборонено в результаті укладених міжнародних договорів.

Безводна синільна кислота - безкольорова рідина з запахом гірко мигдалю. При температурі 233 К кристалічна HCN має щільність 0,925 г/см<sup>3</sup>. Динамічна в'язкість безводної HCN ( $\mu$ ) при температурі 278 К складає  $2,323 \cdot 10^{-4}$  Па·с. Теплопровідність ціаністого водню при температурі 273 К дорівнює  $11,05 \cdot 10^{-3}$  Дж/(м·град·с). Коефіцієнт дифузії ціаністого водню в повітрі при 273 К складає 0,173 см<sup>2</sup>/с. У водневому середовищі цей показник дорівнює 1,565, а в CO<sub>2</sub> - 0,117 (при 273,1 К і 0,101 МПа).

Значення термохімічних констант для ціаністого водню і синільної кислоти наведено нижче:

Теплота плавлення, кДж/моль, при 259 К 7,197

Теплота випарювання при 258,1 К 27,926 кДж/моль.

Теплота утворення ціаністого водню (газ) при 291 К 128,449 кДж/моль.

Теплота утворення синільної кислоти (рідина) при 291 К 100,416 кДж/моль

Енергія розриву зв'язків для дисоціації





дорівнює 933,7 кДж/моль.

Константа швидкості розпаду HCN у середовищі аргону в інтервалі 2200-2700 К відповідає рівнянню

$$K = 9,5 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-117000/RT). \quad (8.2)$$

Суміш пари синильної кислоти і повітря може вибухати; за силою вибуху ця суміш перевершує тротил. Температура самозапалювання випарів синильної кислоти складає 811 К. Теплота згоряння ціанистого водню в атмосфері кисню дорівнює 642,66-663,16 кДж/моль, при цьому максимальна температура горіння (приблизно 3243 К) сягає при 10-18 %-му об'ємному вмісті HCN. При розкладанні ціанистого водню без повітря температура наближається до 2800 К, а основними продуктами розпаду є азот і водень (47,5 і 48,7 % об'ємних відповідно).

Швидкість спалювання синильної кислоти в повітрі складає 0,55 м/с, а для горіння в чистому кисні ця величина становить 5,4 м/с.

Ціанистий водень з NO<sub>2</sub> утворює параціан (CN)<sub>2</sub> і при температурі 688 К, мольному співвідношенні HCN:NO<sub>2</sub> = 10,1 вихід (CN)<sub>2</sub> може сягати 72,5 %.

Ціанистий водень змішується необмежено з водою, зі спиртами, ефірами, ацетонітрилом, мурашиною кислотою, нітрометаном.

Синильна кислота є слабкою кислотою. Радикал - C = N витісняють такі сполуки, як фенол, борна кислота, оксид вуглецю (IV). При температурі 298 К константа дисоціації HCN складає  $7,2 \cdot 10^{-10}$ , при 291 К -  $4,79 \cdot 10^{-10}$ .

Зріджений ціанистий водень - стабільна речовина, але водянні розчини синильної кислоти менш стійкі. Так, синильна кислота з масовою концентрацією 10% H<sub>2</sub>O починає полімеризуватися при нагріванні в інтервалі температур 323-333 К. Тому кількість H<sub>2</sub>O у продукційній кислоті не рекомендується підтримувати більше 2-5 %.

У промислових умовах полімеризація HCN усувається додаванням кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. HCN - отрутна речовина, що діє в першу чергу на легені (затримує окислювальні й ферментативні процеси, перешкоджає перенесенню

кисню гемоглобіном, паралізує дихальні центри). Концентрація пари HCN близько  $0,01 \text{ мг/м}^3$  не впливає на людину, але вже при концентрації  $0,06\text{-}0,07 \text{ мг/м}^3$  настає миттєва смерть. Гранично припустима концентрація HCN у повітрі робочих приміщень складає  $0,03 \text{ мг/м}^3$ . У присутності оксиду вуглецю (II) токсичний вплив HCN збільшується.

Отруєння ціанідами може бути як при вдиханні, так і при попаданні HCN або ціанідів в організм, а також — у кров через порізи і рани, через шкіру. Симптомами отруєння є подразнення слизової оболонки очей, верхніх дихальних шляхів, головна біль, нудота, блювота, серцебиття, задишка.

## 8.2 Одержання синильної кислоти окиснювальним амонізом метану

Сумарна реакція одержання HCN при неповному каталітичному окисненні суміші  $\text{CH}_4$  і  $\text{NH}_3$  киснем повітря описується рівнянням:



з ентальпією  $\Delta H_{298} = -474,6 \text{ кДж/моль}$ .

Константа рівноваги цієї реакції знаходиться за рівнянням

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{HCN}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^{1,5}} = \frac{474620}{19,3 \cdot T} + 0,874 \cdot \lg T + 4,0. \quad (8.4)$$

Але оскільки одночасна взаємодія трьох компонентів ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ) мало ймовірна, а число побічних взаємодій велике, то одержання високих виходів HCN викликає труднощі. Проте існує певна область технологічних параметрів процесу, де вдається досягти ступеня конверсії 60-65 %.

### 8.3 Технологічні умови синтезу HCN

Початковими речовинами в промисловому виробництві HCN є природний газ, аміак та повітря.

**Каталізатор.** Синтез ціанистого водню проводять на платинородієвому каталізаторі (таблиця 8.1) при температурах 1223-1323 К.

Таблиця 8.1 **Характеристика каталізаторних сіток із платинородієвого сплаву (%): 93Pt + 7Rh або 95Pt + 5Rh**

Показники	Діаметр дроту, мм				
	0.04	0.05	0.07	0.09	0.16
Число дірок на 1 см <sup>2</sup>	3600	2500	1024	1024	500
Вільний зазор поміж дротом.	0.127	0.150	0.252	0.229	0.287
Вільна площа, %	58	56	65	54	41

Частіше застосовують каталізаторні сітки з діаметром дроту 0,09 мм, числом плетінь 1024 на 1 см. У контактний апарат установлюють пакет з 5-7 сіток.

Через дію високих температур, агресивного середовища, каталітичних отрут каталізатор руйнується і його втрати сягають 0,22-0,33 г/т HCN. У промислових умовах найбільш часто застосовуються сплави платини (80-90 %) з родієм. Такі каталізатори мають високу селективність, хороші механічні характеристики і є надійними в експлуатації.

Основним недоліком платинородієвого каталізатора є висока ціна та значні експлуатаційні втрати.

Після зменшення вмісту домішок (пилу в повітрі - в 1,8 рази; масла в аміаку - у 1,7 рази), термін експлуатації каталізатора без падіння активності збільшується до 1730 год, а безповоротні втрати Pt-Rh каталізатора - майже у три рази. Проведений масовий склад пилу на поверхні сіток показав наявність (%): Fe - 0,65; Si - 0,08; Mg - 0,02; Mn - 0,03; Ca - 0,03; Al - 0,03 (тривалість роботи сіток протягом 1630 год).

Важливим показником при експлуатації каталізаторних сіток є час роботи контакту. Термін експлуатації та прямі втрати Pt-Rh каталізатора наведено в табл. 8.2.

**Таблиця 8.2 - Експлуатаційні втрати 7 сіток Pt-Rh каталізатора при постійній температурі**

Термін роботи, год.	700	900	1100	1300
Прямі втрати Pt, %	0,9	1,3	3,8	12,7

Безповоротні втрати платини збільшуються після температури 1313 К. Аналогічне явище є й у виробництві  $\text{HNO}_3$ , де втрати платинородієвого каталізатора при 1193 К на порядок перевершують втрати при 1093 К, оскільки пружність пари платини при підвищенні температури з 1049 до 1172 К збільшується у 500 разів. На величину втрат платини впливає і кількість каталізаторних сіток. Так, при роботі на 4 сітках питомі втрати Pt у 1,55 разів більше, ніж при проведенні процесу синтезу HCN на 5 сітках, і в 1,46 разів менше, ніж при використанні комплекту з 3 сіток.

Деактивація платинородієвого каталізатора у процесі його експлуатації пов'язана зі зменшенням числа активних центрів за рахунок термічної агрегації, хімічного отруєння та екранування поверхні. Уведення в метано-аміачно-повітряну суміш  $\text{CS}_2$  (до 200 мг/м<sup>3</sup> у перерахунку на сірку) збільшує вихід HCN з 61 до 66 % і зменшує період активації каталізатора з 5 діб до 1-2 год. Але подальше збільшення концентрації сірки призводить до отруєння поверхні каталізатора, яке стає помітним уже при 20%-му заповнюванні поверхні платини. Тобто сірка для платини є сильною каталітичною отрутою виборчої дії й може бути як активатором, так і інгібітором каталізу в залежності від поверхневої концентрації. Вплив температури на втрати платинового каталізатора в процесі синтезу синильної кислоти наведено на рис. 8.1. Видно, що втрати каталізатору різко підвищуються при підвищенні температури процесу і на трьох сітках вони вищі ніж при чотирьох та п'яти.

До стійкого отруєння Pt-Rh каталізатора призводять сполуки заліза.

Окремою проблемою для технології синтезу HCN є науглецювання платинородієвого каталізатора. При розкладанні вуглеводнів на поверхні платини утворюється шар вуглецю. Швидкість утворення вуглецю не залежить від складу вуглецеводневої сировини. У промислових умовах для зменшення пронесу відкладання вуглецю на поверхні Pt-Rh каталізатора в початкову суміш додають 2-4 % водню. Не впливаючи безпосередньо на утворення HCN, цей компонент

дозволяє частково зменшити термоліз  $\text{CH}_4$  і збільшити його частку на утворення  $\text{HCN}$ . Це зменшує ступінь науглецювання поверхні платинородієвого каталізатора, що сприяє покращенню його роботи і підвищує вихід  $\text{HCN}$ . Надмірне дозування водню більше 0,25-0,30 моль на 1 моль  $\text{CH}_4$  призводить до різкого падіння ступені конверсії.

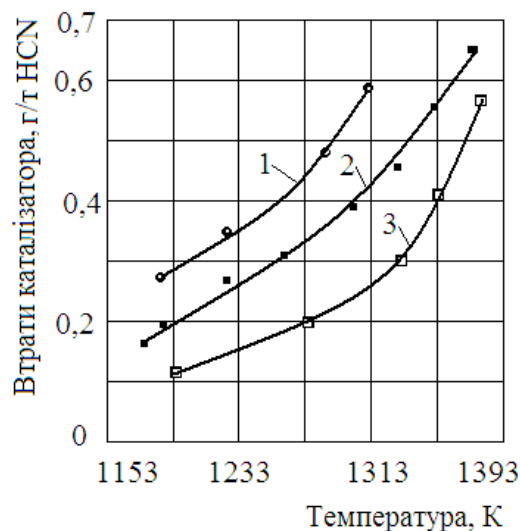


Рисунок 8.1 - Залежність втрат каталізатора від температури процесу та кількості сіток при швидкості газового потоку 1,69 м/с і терміну пробігу 1110 годин: 1 - три сітки; 2 - чотири сітки; 3 – п'ять сіток

Значною перевагою перед  $\text{HCl}$  і  $\text{HNO}_3$  є регенерація й активація каталізаторних сіток у розчинах карбонових кислот. При цьому період експлуатаційної активації скорочувався, ступінь конверсії  $\text{CH}_4$  і  $\text{NH}_3$  у  $\text{HCN}$  підвищувався, а втрати  $\text{Pt-Rh}$  сіток на стадії обробки повністю були відсутні. Промислова перевірка показала, що активовані сітки легко розпалюються, при цьому значно підвищується вміст  $\text{HCN}$  у контакт-газі, а безповоротні втрати платини зменшуються. Втрати каталітичної платини на стадії активації в карбонових кислотах повністю відсутні.

Для зменшення втрат  $\text{Pt-Rh}$  каталізатора в синтезі  $\text{HCN}$  можна використовувати наступні методи:

фільтраційне відділення частинок платиноїдів із газового потоку різними вогнетривкими насадками;

сорбційне зв'язування платиноїдних металів за допомогою сплавів із золота і паладію або інших благородних металів;

уловлювання частинок дорогіснних металів адсорбентами на основі тугоплавких оксидів.

У тому випадку, коли мольне відношення кисню до метану або аміаку менше 1,5, вихід HCN завжди набагато більший, ніж при стехіометричному складі газу. При відношенні  $O_2:NH_3 < 1,25$  моль/моль відбувається відкладення вуглецю на каталізаторі, що різко зменшує вихід HCN і збільшує втрати платини. Для усунення цього явища у склад початкової суміші додають водень у кількості 2,5-4,5 % об.

**Час контактування.** Перебіг реакції неповного окиснення  $NH_3$  і  $CH_4$  на платинородієвому каталізаторі суттєво залежить від дифузії газів з об'єму до поверхні контакту. Тому оптимальні умови протікання процесу в значній мірі залежать від швидкості газового потоку. При малому значенні цього показника може бути оборотна дифузія газів, яка супроводжується непродуктивними видатками реагентів, частковим розкладанням утвореного HCN і відкладанням вуглецю на поверхні каталізатора. Надзвичайне збільшення швидкості потоку може створити ситуацію, коли час контактування реагентів на поверхні може бути недостатнім. На практиці лінійна швидкість газу (перерахунок на нормальні умови) дорівнює 0,8-1,4 м/с. Розрахунок часу контактування знаходиться за рівнянням Атрощенко—Борескова:

$$\tau_k = \frac{80,85 \cdot S \cdot d \cdot n \cdot P_k \cdot (1 - 1,57d\sqrt{m})}{V_o \cdot T_k} \quad (8.5)$$

де  $S$  — площа перерізу реактора,  $m^2$ ;  $d$  — діаметр дроту, м;  $n$  — число сіток у комплекті, шт.;  $P_k$  - тиск конверсії, МПа;  $m$  - число плетінь на  $1\text{ см}^2$  сітки;  $V_o$  - об'єм газової суміші при 273 К і 0,101 МПа,  $m^3/g$ ;  $T_k$  — температура конверсії, К.

Оптимальний час контактування складає  $6,3 \cdot 10^{-6}$  с при температурі 1373 К і  $5,9 \cdot 10^{-6}$  с - при 1473 К.

## 8.4 Технологія виробництва HCN

Технологія виробництва синильної кислоти складається із трьох основних стадій. Перша стадія пов'язана з каталітичним процесом окиснення суміші аміаку та метану киснем повітря до ціанистого водню (окислювальний амоніліз метану). Друга стадія виробництва синильної кислоти пов'язана з абсорбцією одержаного HCN водою з отриманням розчинів кислоти і третя стадія - ректифікація слабких розчинів синильної кислоти з одержанням 98-99 %-ї HCN. За допомогою цієї технології зараз у світі виробляють близько 90 % усього обсягу кислоти.

На рис. 8.3 наведено типову технологічну схему установки одержання синильної кислоти потужністю 30 тис. т /рік 100 %-ї HCN.

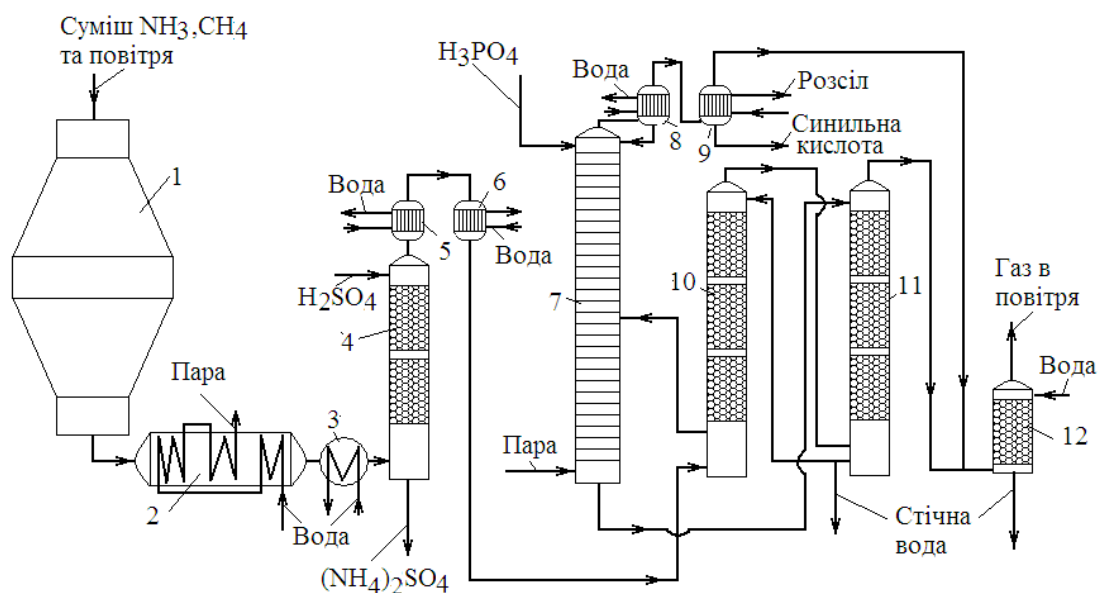


Рисунок 8.3 Схема установки для виробництва синильної кислоти: 1 – контактний апарат; 2 – котел-утилізатор; 3,6 – холодильники; 4 – сульфатний скруббер; теплообмінник; 5,8 – дефлегматори; 6 – холодильник; 7 – ректифікаційна колона; 10,11 – абсорбери – поглиначі синильної кислоти; 12 – санітарний скруббер

Природний газ на установку подається після каталітичної очистки від сірководню та перетворення гомологів метану на метан в реакторі гідрування на хромонікельовому каталізаторі при температурі 553-563 К та вилучення пилу. Рідкий аміак (99,98 %  $\text{NH}_3$ ) подається на змішування з метаном після випарування очищається від механічних домішок та компресорного масла у фільтрі надходить. Повітря, необхідне для каталітичного окислення метану і аміаку, також проходить попереднє очищення від пилу та кислих газів. Природний газ, аміак та повітря після змішування в заданому співвідношенні через вогнеперепинник подаються в контактний апарат 1.

У контактному апараті при температурі 1173-1373 К на платинородієвому каталізаторі з 5-7 сіток проходить реакція утворення ціанистого водню. Максимальна активність каталізатора досягається після 80-200 год роботи, коли вихід HCN складає 60-65 % від маси поданого аміаку. Гази після контактного апарата 1 з об'ємною концентрацією HCN 5,9-8,7% та температурою 1173-1273 К швидко охолоджують у котлі-утилізаторі 2 до 473 К та в холодильнику 3 - до 343 К. Охолоджений контакт-газ поступає до сульфатного скруббера 4 для вилучення аміаку, який поглинається сірчаною кислотою, а потім розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  перероблюють у тверду сіль. Якщо аміак відсутній у синтез-газі, сульфатне відділення виключається зі схеми.

Після вилучення аміаку із суміші газів контакт-газ охолоджується в дефлегматорі 5 до 313 К. холодильнику 6 до 274-283 К та надходить в абсорбер 10,

який зрошується 1,5 %-м розчином HCN з абсорбера 11. Останній зрошується кубовою рідиною ректифікаційної колони 7 із концентрацією синильної кислоти 20 мг/л. Після абсорбера 11 газ іде в санітарний скруббер 12 і з концентрацією HCN не більше 0,065 мг/л викидається в атмосферу.

Розчин з 2,5 %-м вмістом HCN після абсорбера 10 підігрівається в теплообмінниках до 368 К та подається на 16 або 18-ту тарілку ректифікаційної колони 7. Пари HCN із верхньої частини колони надходять у дефлегматор 19, де відбувається часткова конденсація пари та утворення синильної кислоти, частина якої повертається на останню тарілку колони 18 для підтримання постійного складу пари, що виходить із ректифікаційної колони. Несконденсовані гази HCN у дефлегматорі 8 подається в холодильник-конденсатор 9, який охолоджується розсолем із температурою 263 К. Синильна кислота з масовою концентрацією не менш 98 % після холодильника-конденсатора прямує на переробку в інші речовини або на склад товарної HCN. Для запобігання полімеризації HCN на стадії ректифікації в кислоту додають 0,2-0,3 % стабілізатора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Ціановмісні стічні води виробництва поступають далі на знешкодження.

Об'ємний склад газів після абсорберу 11 % об., не більше: HCN - 0,05; CO - 6,0;  $\text{O}_2$  - 0,2;  $\text{H}_2$  - 16,5;  $\text{N}_2$  - 76,0.

Синильна кислота, одержана за даною технологією, містить основної речовини не менше 97,5 %, стабілізатора 0,2-0,4 %.

### **8.5. Вилучення ціанистого водню з коксового газу коксохімічних виробництв**

У коксохімічній промисловості необхідність вилучення HCN із коксового газу обумовлена його негативним впливом на технологічні процеси в цехах уловлення та у першу чергу, на корозію обладнання і на процеси очищення газів від сполук сірки. Залежно від вмісту азоту в коксівному вугіллі і технологічних умов коксування (температура, вологість шихти то-що) вміст HCN у суміші газів змінюється від 0,4 до 1,5-10 кг/м<sup>3</sup>. У середньому із 1 т сухого вугілля одержується 0,3 кг ціанистого водню. При цьому значна частина утвореного HCN внаслідок недосконалості технології його уловлювання потрапляє в атмосферу й у водний басейн. Ціанистий водень виділяється в атмосферу переважно на градирнях кінцевих газових холодильників і вміст його сягає 1,13-10 кг/м<sup>3</sup> газу.

Коксохімічні заводи України щорічно викидають у навколишнє середовище до 75-80 тис. т HCN (у перерахунку на  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ).

Глибоке вилучення HCN досягається його вимиванням з газової суміші за допомогою полісульфіду амонію з одержанням роданіду амонію. Але такий процес



стримується обмеженістю застосування кінцевого продукту. Потреба народного господарства в роданіді амонію на майбутні роки складає тільки 10-15 % його можливого виробництва на основі ресурсів HCN у коксовому газі.

Одержання товарної синильної кислоти при очищенні коксового газу від  $H_2S$  вакуум-карбонатним методом полягає у вимиванні HCN із сірководневого газу водою з наступною відгонкою HCN із водного розчину в концентрованому вигляді й конденсацією.

Коксовий газ, звільнений від смоли й аміаку, промивають розбавленим розчином соди. Поглинальний розчин звільняють від адсорбованих газів нагріванням під вакуумом. Гази, що відходять, охолоджують і промивають водою з  $pH = 3$ , який підтримується додаванням  $H_2SO_4$ . Вилучення  $H_2S$  і  $CO_2$  здійснюють при температурі 298-373 К у нижній і 303 К - у верхній частині скрубера. Сірководень переводять у сірчану кислоту на установці, яка працює за контактним методом. Розчин HCN (2 %-й), який покидає ціановий скруббер, нагрівають до 373 К у відгінному апараті гострою парою. Пару, що виходить із колони, піддають дефлегмації і вилучають із відгінного апарата з температурою 328 К і об'ємним вмістом HCN біля 50 %. Далі HCN збагачується в колоні до 98,5 % HCN (температура газів, що відходять, - 299 К) і на завершення охолоджується до 278 К, причому в якості конденсату отримується синильна кислота, що збирається в ємкості з мішалкою, де підтримується температура 275 К.

За цією технологією видаткові коефіцієнти на 1 т 98,5 %-ї HCN становлять:

коксовий газ, тис. $m^3$	1056,0
карбонат натрію, кг	135,1
сульфатна кислота, кг	13,8
фосфорна кислота 93 %-ва, кг	3,9
пара, т	3,3
вода, $m^3$ :	
для охолодження	5200,0;
технологічна	530,0;
електроенергія, кВт-год.	5900,0.

Виробництво синильної кислоти було здійснено також у коксохімічній промисловості Німеччини. Кислоту одержували при очищенні коксового газу від  $H_2S$  за аміачним методом. Схема установки наведена на рис. 8.4.

Сірководневий газ із регенератора цеху сіркоочищення коксового газу направляється у змішувик відгінної колони 5, де підігріває водний розчин синильної кислоти для випаровування HCN. Нагрітий газ поступає в теплообмінник 1; тут він віддає тепло слабкому розчину HCN, що подається в колону 2. Потім газ охолоджується в холодильнику 4.

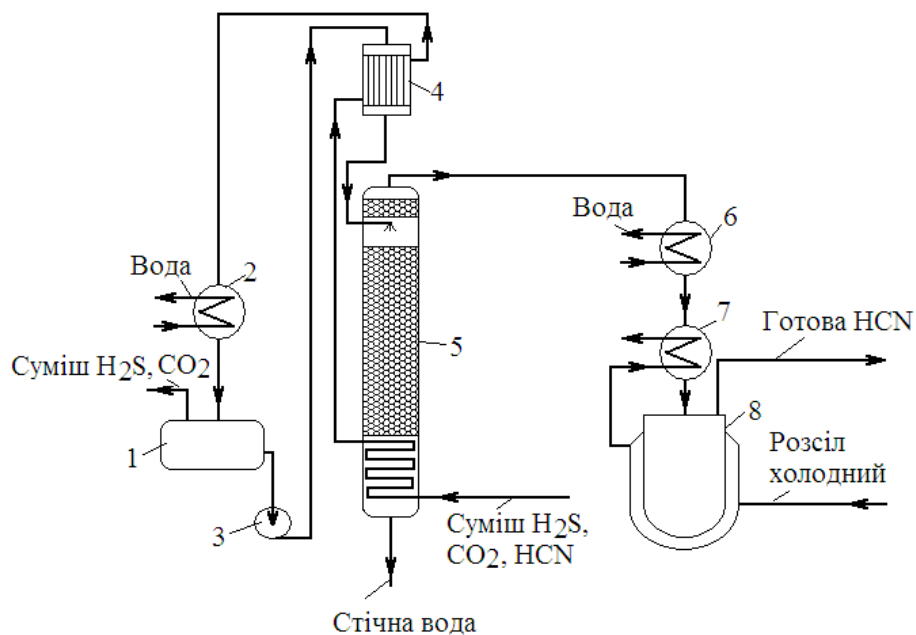


Рисунок 8.4 - Технологічна схема виробництва HCN із сірководневого газу коксохімічного виробництва (Німеччина): 1 - приймач (ємність); 2,4,6,7 – холодильники; 3 – насос; 5 – відгінна колона; 8 – ємність з охолоджуючою сорочкою

Утворена суміш парів і конденсату подається в приймач 3, де  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$  відокремлюються від слабого водного розчину HCN. Останній із приймача 3 подається насосом 7 через теплообмінник 1 у колону 2. HCN випарюється, пара HCN охолоджується до 303 К у верхній частині колони 2, яка діє як дефлегматор. З колони 2 пара HCN подається спочатку у холодильник 5, де охолоджується водою, а потім - у холодильник 6, де температура знижується до 283 К за допомогою холодильного розсолу. З холодильника 6 рідка HCN попадає в приймач, який також охолоджується розсолом.

З метою запобігання токсичних викидів на градирнях циклу кінцевого охолодження коксового газу передбачається закриття зворотного циклу водопостачання кінцевих газових холодильників з охолодженням циркуляційної води в кожухотрубних теплообмінниках. При цьому циркуляційна вода після відстійників води від смоли з температурою 318-328 К через проміжні збірники і фільтри насосами подається в кожухотрубні холодильники, де охолоджується технічною водою до 303 К, а потім подається на охолодження коксового газу в кінцеві холодильники. Технічна вода охолоджується на самостійній градирні.

Таким чином, вилучення HCN із води припускає одержання концентрованої синильної кислоти при зниженні корозії обладнання і комунікацій коксохімічного виробництва.

## 8.6 Одержання ціанистого водню з вуглеводнів в азотній плазмі

Іонізований газ, який складається з атомів, молекул, іонів і електронів, називають четвертим, плазмовим станом речовини. При цьому речовина має нові, тільки цьому станові присутні властивості, - проводить електричний струм, взаємодіє з електричними, магнітними й електромагнітними полями, випромінює і поглинає світло. Такі властивості обумовлені наявністю в плазмі частинок високої енергії, а також заряджених частинок - іонів і електронів. Процеси, які перебігають у низькотемпературній плазмі, особливо перспективні для реалізації хімічних реакцій, для яких рівновага зміщується в бік високих температур; швидкості різко збільшуються з підвищенням температури; високий вихід продуктів досягається в нерівноважних умовах, дотримуються високі вимоги до чистоти продуктів реакції.

Розробляються нові високотемпературні методи одержання HCN. Запропоновано синильну кислоту одержувати при взаємодії  $N_2$  і  $H_2$  із твердими частинками графіту при температурі 1722-2250 К. При температурі 2261 К, терміні реакції 0,022 с і співвідношенні  $N_2 : H_2 = 1 : 1$  найбільший вихід HCN становив 2,18 %.

Значно більші виходи продукту (до 10,7 % HCN) були одержані при пропусканні суміші  $N_2$  і  $NH_3$  у відношенні 1 : 1 через шар сферичних частинок графіту.

Для промисловості може представляти деякий інтерес метод, за яким  $NH_3$  взаємодіє з метаном (пропаном) у псевдозрідженому шарі частинок коксу при температурі 1370-1650 К. Нагрівання здійснюється струмом, який пропускають через киплячий шар частинок із допомогою графітових електродів, що забезпечує рівномірне розподілення температури в реакційній зоні. Реакційні гази вміщують до 25 % HCN і  $H_2$ . За цим методом на 1 кг HCN витрачається 0,64 кг пропану, 0,74 кг аміаку і 6,0 кВт·год. електроенергії.

## ЛІТЕРАТУРА

- І.М.Астрелін, Л.Л.Товажнянський, О.Я.Лобойко, Г.І.Гринь. Технологія фосфорних добрив, кислот та солей/Підручник. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – 151 с.
2. Л.Л.Товажнянський, О.Я.Лобойко, Г.І.Гринь, І.О. Слабун, М.І. Ворожбіян, В.І. Молчанов, З.М. Царьова, В.В. Казаков, М.В. Кошовець. Технологія зв'язаного азоту/Підручник. За ред.. О.Я. Лобойка. – Харків: НТУ «ХП». – 2007. – 537 с.
3. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Знак З.О., Савчук Л.В. Загальна хімічна технологія. Львів: Львівська політехніка, 2009. – 255 с.
4. О.Я. Лобойко, Л.Л.Товажнянський, І.О. Слабун, І.Г.Зезекало, Г.І.Гринь, М.І., А.С. Савенков, З.М. Царьова, М.І. Ворожбіян, В.В. Кутовий, В.І.Конвісар, О.В. Шапка. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч.1. Зв'язаний азот): Підручник. Харків: ХПУ «ХП», 2001. – 512 с.
5. Н.А. Янковский, И.М. Демиденко, В.В. Назаренко и др. Маркетинг с основами логистики в химической промышленности. Горловка: ОАО «Концерн Стирол», 2006. – 388 с.
6. П.В. Кузнецов. Історія розвитку азотної промисловості України (початок-кінець ХХ століття). Монографія. Харків: НТУ «ХП», 2009. – 272 с.
7. Янковский М.Л., Демиденко І.М., Мельников Б.І., Лобойко О.Я., Корона Г.М. Технологія аміаку/Навчальний посібник. Дніпропетровськ – Горлівка: УДХТУ – Концерн «Стирол», 2004. – 300 с.
8. Янковский М.Л., Демиденко І.М., Мельников Б.І. Производство серной кислоты. Горловка: 2008. – 220 с.
9. М.Е. Позин. Технология минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1961. – 1008 с.
10. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві/ За ред.. В.Г. Заречного.- Суми: ВТД «Університетська книга», 2004. – 189 с.
11. Вакал С.В. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України/ С.В. Вакал, І.М. Астрелін, М.О. Трофименко, О.Є. Золотарьов. – Суми: Собор, 2005. – 80 с.

12. Дормешкін О.Б., Воробьов Н.И. Производство бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений. – Минск: БГТУ, 2006. – 248 с.
13. Азотнокислотна переробка фосфоритів України / І.С. Білогур, І.М.Рищенко, А.С. Савенков, Л.М. Ратушна // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". - Харків: НТУ "ХПІ", 2005. - № 25. - С. 33 - 36.
14. Потребность и реальность сельского хозяйства Украины в минеральных удобрениях / И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". - Харків: НТУ "ХПІ", 2005.-№52.-С. 148-151.
15. Проблемы современной переработки фосфатного сырья в минеральных удобрениях / И.С. Белогур, А.С. Савенков, Н.М. Ушакова, И.М. Рыщенко, Л.Н. Ратушная // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" - Харків: НТУ "ХПІ", 2006. - № 11. - С. 13 - 16.
16. Исследование кинетики разложения Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой / И.С. Белогур, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная, И.М. Рыщенко // Вопросы химии и химической технологии. - Днепропетровск: УДХТУ, 2006. - № 5. - С. 255 - 256.
17. Технология переработки фосфоритов Украины / И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" - Харків: НТУ "ХПІ", 2007. - № 9. - С. 125- 128.
18. Технологічні умови підготовки і переробки збідненого фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища / І.С. Білогур, А.С. Савенков, І.М.Рищенко, Л.М. Ратушна // Збірник Державного Дніпродзержинського технічного інституту - Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. - С. 30 - 32.
19. Продукти азотнокислотного розкладення фосфоритів та їх фізико-хімічний аналіз / І.С. Білогур, І.М. Рищенко, А.С. Савенков, Н.Ж. Довгалова // Хімічна промисловість України. - Київ: ДІА, 2006. - №6. - С. 56 - 59.

20. Пат. 83711 Україна, МІЖ C05C1/02, C01C1/18. Спосіб одержання стабілізованої аміачної селітри: Патент 83711 України, МПК C05C1/02, C01C1/18 Білогур І.С., Рищенко І.М., Савенков А.С., Ратушна Л.М. (Україна); НТУ „ХПГ”. - № а 2006 07994; Заявл. 17.07.06; Опубл. 11.08.08, Бюл. №15.-7с.
21. Проблемы переработки обедненного фосфатного сырья в минеральные удобрения / И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков // Умение и нововведения - 2007: III міжнародна наукова-практична конференція, София, 16-31 октаври 2007 г. -
22. Определение кинетических параметров для обедненного фосфатного сырья Украины / И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков // Perspektywiczne opracowania nauki i techniki - 2007: II Miedzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, Przemysl, 16-30 listopada 2007 roku.-Przemysl: Nauka i studia, 2007. - № 13 - S. 53 - 55.
23. Особливості застосування фосфатної сировини Ново-Амвросіївського родовища в технології добрив / І.С. Білогур, А.С. Савенков, І.М. Рищенко, Л.М. Ратушня // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: Тези доповідей міжнародної науково - практичної конференції. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008.- С. 101 -102.
24. Маркетинг с основами логистики в химической промышленности/Н.А. Янковский, И.М. Демиденко, В.В. Назаренко, А.В. Бурсаков, Б.И. Мельников, В.П. Колесников, И.И. Касилов, В.А. Захаров, И.З. Рачинский, А.В. Саратов. Горловка, 2006. – 388 с.
25. Минеральные удобрения с микроэлементами/Б.Ф. Федюшкин. Л.: Химия, 1989. – 272 с.

Конспект лекцій з дисципліни «Нові хімічні технології» зі спеціальності  
«Хімічні технології та інженерія» денної форми навчання/ Укл. М.Д. Волошин,  
Л.П.Ларичева – Кам'янське: ДДТУ, 2016. – 70 с.

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2016 р.  
Формат \_\_\_\_\_ Обсяг \_\_\_\_\_ др.. арк..  
Тираж \_\_\_\_\_ прим. Замовлення № \_\_\_\_\_  
51918 м. Кам'янське  
Вул.. Дніпробудівська, 2