

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

*«Затверджено»
на засіданні кафедри хімії
Протокол № 4 від 24.01.2018 р.*

Конспект лекцій
з дисципліни

«ХІМІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ»



Розроблено доцентом кафедри хімії, к.т.н. **Хацевич О.М.**

**Івано-Франківськ,
2018 р.**

Зміст

Вступ

Розділ 1. Роль мінеральних добрив в сільському господарстві.

Розділ 2. Класифікація добрив.

Розділ 3. Нітратні добрива.

- 3.1. Азот
- 3.2. Нітрат амонію або амонійна селітра
- 3.3. Карбамід (сечовина)
- 3.4. Виробництво карбаміду
- 3.5. Сульфат амонію
- 3.6. Одержання сульфату амонію з гіпсу

Розділ 4. Фосфатні добрива.

- 4.1. Властивості фосфору і його сполук
- 4.2. Фосфатна сировина і шляхи її хімічної переробки
- 4.3. Фосфоритна мука
- 4.4. Фізико-хімічні основи переробки фосфатної сировини і розкладу фосфатів
- 4.5. Суперфосфат
- 4.6. Амонізація
- 4.7. Уловлювання фторидних газів
- 4.8. Екстракційна фосфатна кислота
- 4.9. Фізико-хімічні умови одержання екстракційної фосфатної кислоти
- 4.10. Технологія одержання екстракційної фосфатної кислоти дигідратним способом
- 4.11. Одержання екстракційної фосфатної кислоти пів гідратним і півгідратно-дигідратним методом
- 4.12. Концентрування фосфатної кислоти
- 4.13. Простий і подвійний суперфосфат
- 4.14. Суперфос
- 4.15. Кормові фосфати кальцію
- 4.16. Термічні фосфати

Розділ 5. Калійні добрива.

- 5.1. Сировина
- 5.2. Технологія одержання хлористого калію механічним збагаченням калійної руди
- 5.3. Виробництво хлористого калію галургійним методом
- 5.4. Технологія виробництва концентрованих калійних добрив з полімінеральних руд Прикарпаття
- 5.5. Стадія розчинення руди
- 5.6. Стадія кристалізації шеніту
- 5.7. Протитечійна промивка глинисто-сольового мулу
- 5.8. Технологічна схема розкладу шеніту та виробництва сульфату калію

Розділ 6. Комплексні мінеральні добрива.

- 6.1. Складні добрива.
- 6.2. Нітрат калію
- 6.3. Орто- і метафосфати калію

- 6.4. Фосфати амонію
- 6.5. Виробництво амофосу
- 6.6. Гранульований діамофос
- 6.7. Полі- і метафосфати амонію
- 6.8. Нітроамофосфати і карбоамофосфати
- 6.9. Методи виробництва нітроамофосфатів і карбоамофосфатів
- 6.10. Малоретурна технологія виробництва діамонітрофоска
- 6.11. Двоступенева технологія виробництва діамонітрофоски
- 6.12. Виробництво карбоамофоски
- 6.13. Нітрофосфати
- 6.14. Технологічна схема розкладу фосфатів нітратною кислотою
- 6.15. Методи переробки нітратно-кислотної витяжки
- 6.16. Одержання азофоски з виморожуванням нітрату кальцію
- 6.17. Рідкі комплексні добрива
- 6.18. Змішані добрива

Розділ 7. Мікродобрива.

- 7.1. Мікроелементи
- 7.2. Борні добрива
- 7.3. Мідні добрива
- 7.4. Цинкові добрива
- 7.5. Молібдєнові добрива
- 7.6. Кобальтові мікродобрива
- 7.7. Комплексні мікродобрива

Розділ 8. Хімічні засоби захисту рослин або пестициди.

- 8.1. Виробнича класифікація
- 8.2. Хімічна класифікація
- 8.3. Гігієнічна класифікація
- 8.4. Препарати хімічних засобів захисту рослин. Хлорорганічні сполуки
- 8.5. Фосфорорганічні сполуки
- 8.6. Ртутьорганічні сполуки
- 8.7. Похідні карбамінової, алкілкарбамінової, тіо-і дітіокарбонової кислот
- 8.8. Похідні карбонових кислот
- 8.9. Похідні фенолу
- 8.10. Ціан і роданвмісні сполуки
- 8.11. Препарати міді
- 8.12. Препарати арсену
- 8.13. Препарати сульфур
- 8.14. Формалін



Вступ

Ще в глибокій давнині люди використовують для збільшення урожаїв природні солі, перегної та продукти гниття і спалювання рослин.

Поверхня землі на якій вирощуються сільськогосподарські рослини не збільшується, а населення землі неперервно зростає.

Найважливішим шляхом збільшення врожайності є застосуванням мінеральних добрив та хімічних засобів захисту рослин.

Ріст виробництва мінеральних добрив повинен відбуватись на базі глибоких технічних удосконалень, збільшення асортименту покращенні якості мінеральних добрив, збільшення концентрації корисних елементів, зменшення витрат енергії і сировини, а також застосування екологічно-безпечних технологій.

В Україні працює потужна хімічна промисловість мінеральних добрив. Це такі хімічні підприємства як:

1. ВАТ “ Концерн стирол ”, що знаходиться в Донецькій області, який входить до десяти найпотужніших в світі виробників аміаку та нітратних добрив.
2. ВАТ “ Дніпроазот ”, розміщений в м. Дніпродержинську.
3. ДП “ Калійний завод ” ВАТ “ Оріана ”.
4. ВАТ “ Одеський припортовий завод ”.
5. ВАТ “ Рівнеазот ”.
6. ВАТ “ Сумихімпром ”.
7. ВАТ “ Азот ” м. Черкаси.
8. Стебницьке ДГХП “ Полімінерал ”, м. Стебник Львівської області.
9. Сєверодонецьке ДВП “ Об’єднання азот ”.

Науково-дослідні та проектні роботи для промисловості мінеральних добрив в Україні успішно виконують спеціалізовані інститути.

Серед них:

1. Державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів, м. Суми.
2. Український державний науково-дослідний і проектний інститут азотної промисловості і продуктів органічного синтезу (УкрДІАП), м. Дніпродзержинськ.
3. Державний науково-дослідний і проектний інститут “Хімтехнологія” м. Сєверодонецьк.
4. ВАТ “ Хімпроект ”, м. Суми.
5. Державний науково-дослідний інститут галургії. (НДІ “Галургія”, м.Калуш).

Добрива- це речовини, які використовуються для підвищення урожайності.

Розділ 1. Роль мінеральних добрив в сільському господарстві

Для вирощування сільськогосподарських культур використовують тільки 10 % поверхні Землі, при цьому можливості збільшення посівних площ уже вичерпані.

Населення нашої планети постійно росте і для його забезпечення продуктами харчування необхідне значне збільшення врожайності, яке в першу чергу може бути досягнуте шляхом ефективного застосування мінеральних добрив і пестицидів.

Майже всі мінеральні добрива одержують з мінералів і з азоту повітря. В утворенні рослин приймають участь біля 60 хімічних елементів.

Клітковину на 90 % утворюють С, О₂, і Н₂, 8-9 %- N, Р, К, Mg, Са, S; 1-2 %- Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co і інші.

Основну масу С, О₂, і Н₂, рослин беруть з повітря і води , решту елементів рослини беруть з ґрунту.

Особливо важливу роль відіграє азот, він входить у склад білків, які є основою рослинного і тваринного життя.

Білки - основна складова частина протоплазми і ядра клітини.

Азот входить в склад хлорофілу, з допомогою якого рослини отримують карбон з СО₂ і акумулюють сонячну енергію.

Сполуки фосфору відіграють важливу роль в диханні і розмноженні рослин. Вони знаходяться в ферментах і вітамінах. Найбільша кількість фосфору знаходиться в насінні в вигляді складних білків – нуклеопротейдів, з яких побудовані хромосоми - носії спадковості. Повноцінне споживання рослинами фосфору збільшує якість насіння, покращує морозостійкість та посухостійкість, збільшує вміст крохмалю в картоплі та сахарози в цукрових буряках.

Дуже важливу роль в життєдіяльності рослин відіграє калій. Калій є незамінний елемент для розвитку і життєдіяльності живих організмів, забезпечує ріст і розвиток м'яких тканин, нормальне функціонування серцево-судинної системи, мозку, печінки, нирок, м'язів і залоз внутрішньої секреції.

Калій регулює водносольовий режим, вуглеводневий і жировий обмін, нормалізує артеріальний тиск. Калій, що вноситься в ґрунти в складі мінеральних добрив, відіграє вирішальну роль у збільшенні врожайності сільськогосподарських культур і поліпшенні їх якості. Разом з азотом і фосфором калій є основним елементом для живлення рослин. Калій забезпечує перетворення азоту рослинами в білок.

Недостатнє внесення в ґрунт калійних добрив призводить до того, що азотні добрива не перетворюються в білок а залишаються в вигляді нітратів, які є отруйними для організму людини.

Директор науково-дослідного інституту харчування і серцево-судинної системи США Девід А. Мак-Каррон стверджує: “Ні один з хімічних елементів не спричиняє такого суттєвого впливу на нормальний перебіг процесів внутріклітинного регулювання фізіологічних функцій, як калій”. Калій блокує поступлення в рослини радіоактивних ізотопів цезію, які потрапили в ґрунт в результаті аварій на атомних електростанціях та наземних випробовувань ядерної зброї. Рослини поглинають більш активний калій, а важкі ізотопи радіоактивного цезію залишаються в ґрунті і поступово розкладаються. Аналогічно очищується сільгосппродукція від радіоактивного стронцію-90 за допомогою магнію, який є в калійно-магнієвих добривах.

Калій і магній збільшує морозостійкість і посухостійкість рослин. Це актуально для України в зв'язку з загальним потеплінням. Калій і магній підвищують стійкість сільськогосподарських культур до хвороб, що також є дуже важливим, так як це дає можливість зменшити застосування пестицидів.

Вміст калію в сухому стані рослин досягає 4-5 %. А в золі листя – до 30-60 %. В природі проходить природний обіг елемента в ґрунт – через гниття і асиміляцію азоту з повітря.

В результаті кругообігу елементів поживні речовини частково повертаються в ґрунт. При гнитті азот, який знаходиться в тканинах рослин переходить в аміачну форму, а далі за допомогою бактерій – в нітритну і нітратну форми і знову споживається рослинами. Деяка кількість вільного азоту з повітря асимілюється через діяльність клубенькових бактерій, які розвиваються на коренях рослин. Під час розряду блискавок азот взаємодіє з киснем повітря, даючи оксиди, які взаємодіючи з вологою дають нітратну кислоту, яка поступає в ґрунт, де вона з основами утворює нітрати. Однак значна частина корисних речовин для рослин вимивається дощовими водами. Добре розчинні нітратні добрива вимиваються з ґрунту. Деяка частина азоту під дією мікроорганізмів відновлюється з іону NO_3^- до N_2 і N_2O , які вивітрюються в атмосферу. Цей процес називається денітрифікацією. Тому мінеральний азот в ґрунтах практично не накоплюється. Іноді частина добрив реагує з компонентами ґрунту і перетворюється в важкорозчинну форму не придатну для засвоєння рослинами.

Калійні солі теж вимиваються дощами. Фосфор мало рухомий в ґрунтах і може в них накопичуватись. Так як PO_4^{3-} реагує з основами, які є в ґрунтах і перетворюється в важкорозчинні солі, верхній шар ґрунту містить 0,02-0,5 % фосфору.

Основна поживна частина поживних речовин, яка використана для росту рослин, виноситься з урожаєм і в ґрунт не повертається.

Чим більша врожайність, тим більше виноситься з ґрунту поживних речовин.

Науково збалансована організація кругообороту поживних речовин, яка базується на вченнях Жана Батісто Бусенго, Юстуса Лібіха, Д.І. Менделєєва, К.А. Тімірязєва, В.Р. Вільямса, А.Н. Енгельгарта та інших забезпечує підвищення урожайності ґрунтів.

Винос корисних речовин з ґрунтів показано в таблиці №1.

Таблиця №1

Внесення речовин з ґрунтів в кг/га

Діючі речовини	При урожаю		
	Озимої пшениці 30ц/га	Цукрових буряків 270 ц/га	Кукурудза, зелена маса, 600ц/га
N	112	166	150
P ₂ O ₅	39	42	70
K ₂ O	77	157	200

Для попередження виснаження ґрунту збільшення урожайності необхідно систематично в ґрунт вносити мінеральні добрива.

Підвищення врожайності при внесенні мінеральних добрив приведенні в таблиці №2.

Таблиця №2

Культура і вид продукції	Приріст врожайності в т на 1т внесеного добрива		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Бавовна-сирець	10-14	5-6	2
Корені цукрового буряка	120-160	50-55	40-50
Цукор	20-22	8-9	6-7
Картопля	100-150	40-80	40-60
Пшениця	12-15	7-8	3-4

В цілому при застосуванні добрив можна досягти значного збільшення врожайності. Підвищення врожаїв пшениці, цукрових буряків, бавовни приведено в таблиці №3.

Таблиця №3

Назва культур	Без добрив, в ц/га	З добривами, ц/га
Пшениця	7-8	20-80
Цукровий буряк	100-120	200-500
Бавовна	8-9	27

Необхідна кількість внесених мінеральних добрив в ґрунт на 1га в кг складає:

N — 30-300

P₂O₅ — 45-200

K₂O — 40-250

При внесенні в ґрунт повного добрива, тобто азоту, фосфору і калію, використаних в необхідних кількостях, урожай культур підвищується в 1,3-3 рази. Кожний долар затрачений на мінеральні добрива дає приріст урожаю на 3-8 доларів. Застосування добрив підвищує продуктивність праці в сільському господарстві. Одна людино-година, яка витрачається при виробництві мінеральних добрив дозволяє зекономити більше 15 людино-годин на польових роботах за рахунок збільшення врожайності. Використання добрив не тільки підвищує врожай, але й покращує якість сільськогосподарських продуктів: збільшує вміст білку в зерні, крохмалю в картоплі, цукру в буряках і винограді, збільшує міцність волокон бавовни, льону, рослини стають більш витривалими, легше переносять морози і посуху.

Розділ 2. Класифікація добрив

Добрива класифікують за походженням, застосуванням і назвами елементів які входять у їх склад.

За походженням:

- мінеральні;
- органічні;
- органічно-мінеральні;
- бактеріальні – це спеціальні культури мікроорганізмів, які сприяють накопленню корисних для речовин рослин у ґрунті.

За застосуванням добрива класифікують як:

- основні, або передпосівні;
- припосівні;
- підживлювальні:

За видами споживання елементів рослинами мінеральні добрива діляться на:

- азотні;
- фосфорні;
- калійні;
- комплексні мінеральні добрива;
- мікродобрива.

Перелік найважливіших мінеральних добрив наведено в таблиці №4

Таблиця №4

№ п/п	Назва добрив	Хімічна формула	Концентрація поживних елементів, в %
1	Азотні добрива: Аміак рідкий	NH_3	N 82,3 %
2	Аміак водний	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	16,5-20,5
3	Нітрат амонію	NH_4NO_3	32-35
4	Нітрат кальцію	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13-15
5	Карбамід (сечовина)	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	46-46,5
6	Карбамідо-формальдегід	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33-42
7	Фосфорні добрива – солі фосфорних кислот: Суперфосфат простий	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	P_2O_5 14-21

8	Суперфосфат подвійний	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	42-52
9	Фосфоритна мука	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{OH}, \text{F}/2$	16-35
10	Фосфатні шлаки	$4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	14-20
11	Дикальцій фосфат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46-47
12	Обезфторений фосфат	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	20-38
13	Калійні добрива: Хлорид калію	KCl	K_2O 52-62
14	Сульфат калію	K_2SO_4	45-52
15	Калімагнезія	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	28-30
16	Сиромолоті калійні солі	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9-10
17	Комплексні мінеральні добрива: Суперфосфат амонізований	$\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	N 1,5-3 P_2O_5 19-22
18	Амофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	N 11-14 P_2O_5 45-46
19	Диамофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P_2O_5 45-46 N 16-18
20	Нітроамофос	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P_2O_5 20-25 N 21-25
21	Метафосфат амонію	$(\text{NH}_4\text{PO}_4)_n$	P_2O_5 80 N 17
22	Магнійамонійфосфат	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	N 9-10 P_2O_5 19-20 Mg 17-19
23	Поліфосфатамонію	$\text{NH}_4)_5\text{PO}_{10} + (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P_2O_5 -53-61 N 12-25
24	Нітрат калію	KNO_3	N 13,5 K_2O 46,5
26	Амофоска	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	K_2O 15-24 N 8-12 P_2O_5 10-24
27	Нітроамофоска, азофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	K_2O 17-18,5 N 17-18,5 P_2O_5 17-18,5
28	Карбоамофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{CO} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	K_2O 18-20 N 18-20 P_2O_5 18-20

Розділ 3. Азотні добрива

Азотні добрива можуть містити азот у вигляді вільного NH_3 , іонів NH_4^+ і NO_3^- , або комбінації цих форм.

3.1. Азот

Азот означає, що це речовина, яка не підтримує життя. Ця назва походить з грецької мови. Вперше азот був одержаний в 1772 році.

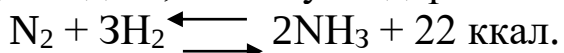
Загальний вміст азоту в землі складає біля 0,03 %. Найбільша його частина - біля $4 \cdot 10^{15}$ тонн - зосереджена в атмосфері, основну масу якої за вагою складає вільний азот у формі двоатомної молекули N_2 . Запаси азоту практично необмежені.

В повітрі знаходиться 78 % об'ємних N_2 або 75,5 % вагових. В вигляді білків азот входить в склад всіх живих організмів і рослин. В результаті відмирання і гниття сполуки азоту можуть накоплюватись в ґрунті. В Чилі є єдине в світі родовище NaNO_3 , а в Індії - KNO_3 вони утворились з морських водоростей.

Так як вільний азот в необмеженій кількості знаходиться в атмосфері то його одержання зводиться до процесу розділення повітря. Очищене повітря від домішок, пилу, органічних речовин, зріджується при дуже низьких температурах, порядку менше як -250°C . А потім поступовим випарюванням і фракціонуванням рідкого повітря в спеціальних установках одержують азот. При цьому одночасно одержується кисень, аргон та інші інертні гази.

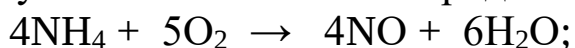
Кипить азот при -196°C .

Найбільша частина N_2 використовується в якості мінеральних добрив. Переведення азоту в його сполуки відбувається шляхом синтезу NH_3 з азоту і водню, який був відкритий в 1913 р., за реакцією:

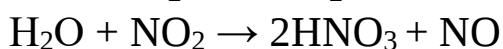
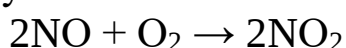


Аміак кипить при -33°C .

Окисленням NH_3 при участі каталізатора, який складається з сплаву 90% платини і 10 % родію по реакції:



Наступним окисленням NO та одержанням HNO_3



3.2. Нітрат амонію або амонійна селітра

Одержання NH_4NO_3 базується на нетралізації аміаком нітратної кислоти:



Для нейтралізації використовують HNO_3 47-60 % концентрації. Утворюється розчин NH_4NO_3 , який необхідно випарювати до твердого продукту. В промисловості виготовляють NH_4NO_3 на технологічних лініях типу АС з продуктивністю до 1500 т/добу. Це системи АС-67, АС-72 і АС-72М.

Ці технологічні лінії відрізняються компановкою устаткування, конструктивними особливостями апаратів і деталями технологічних режимів.

Для АС-67 використовуються сульфатні добавки у вигляді H_2SO_4 , для АС-72 - сульфатно-фосфатної, для АС-72М - магнезіальної (нітрат магнію).

Згідно технологічної схеми (рис.3.1) NH_3 , пройшовши підігрівач 1, нагрівається до 120 – 160 °С, HNO_3 підігрівається в підігрівачах 2 до 80-90 °С. В схемі передбачені два паралельні нейтралізатори п.3. Реакцію ведуть в слабокислому середовищі. Температуру розчину підтримують 150-170 °С, а концентрація в ньому при 150-170°С NH_4NO_3 - 84-92 %. Розчин нітрату амонію донейтралізується в двох нейтралізаторах - в основному 4 і контрольному 5. Сюди вводять добавку $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією 0,1-0,5%. Розчин NH_4NO_3 поступає в комбінований апарат 6. Звідти через гідрозатор-донейтралізатор 9 і фільтр 10 направляється в бак 11, а з нього за допомогою насоса 12 в напірний бак 15.

З напірного бака 15 плав подається в башту 17 через три вібро-акустичні гранулятори. Башта - споруда прямокутного розміру і висотою 63,5 м. Через отвори в нижній частині башт затягується повітря з сушарки киплячого шару 21. Висота падіння гранул 50 м. Падаючи в потоці повітря, гранули твердіють.

З нижньої частини башти гранули поступають на стрічковий транспортер 20 і подаються на сушку в трисекційний апарат КШ 21. Готовий продукт вміщає 99,8 % NH_4NO_3 .

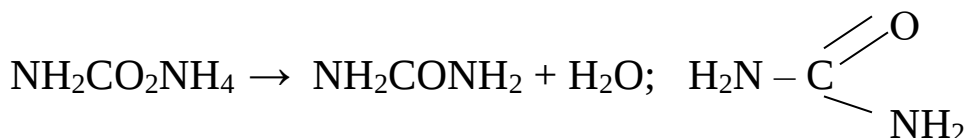
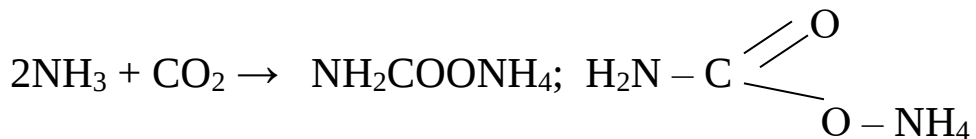
З верхньої частини башти повітря поступає в шість скрубєрів 18, де відмивається від пилу NH_4NO_3 і NH_3 циркулюючим розчином 20 % NH_4NO_3 . Через ті ж скрубєри проходять також гази з випарного апарату 6 і до нейтралізатора 8.

На 1т селітри витрачається 0,213 т NH_3 і 0,793 т HNO_3 . Селітра містить 34,58 % N. Простий NH_4NO_3 використовують як вибухову речовину.

NH_4NO_3 є концентрованим добривом. Іноді використовують з вапняком і називають *вапняково-амонійною селітрою*. Випускають також калійно-амонієву селітру, яку одержують сплавленням NH_4NO_3 з KCl .

Карбамід (сечовина)

Виробництво сечовини базується на обернених реакціях взаємодії NH_3 і диоксиду вуглецю з утворенням карбамату амонію і його наступним розкладом:



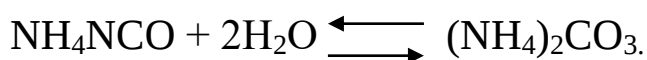
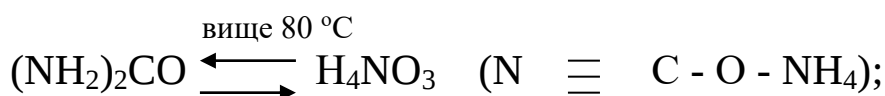
Карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ - диамід карбонатної кислоти представляє собою без кольору і без запаху кристали з густиною при 25°C $1,33 \text{ кг/дм}^3$. Плавиться при $132,7^\circ\text{C}$.

Технічний продукт - білі або жовтувато-білі кристали в формі голкоподібних ромбічних призм.

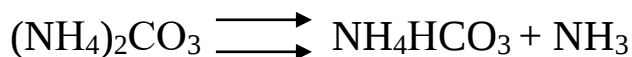
Карбамід добре розчиняється в воді, спирті і рідкому NH_3 .

Насичений розчин при 20°C містить $51,8\%$, при 120°C - 95% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

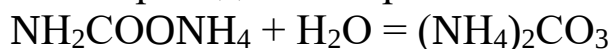
В водних розчинах карбамід стійкий до 80°C . Вище цієї температури він переходить в ізоціанат амонію, а далі - в карбонат амонію:



Карбонат амонію потім перетворюється в гідрокарбонат амонію, який розпадається на NH_3 і CO_2 :

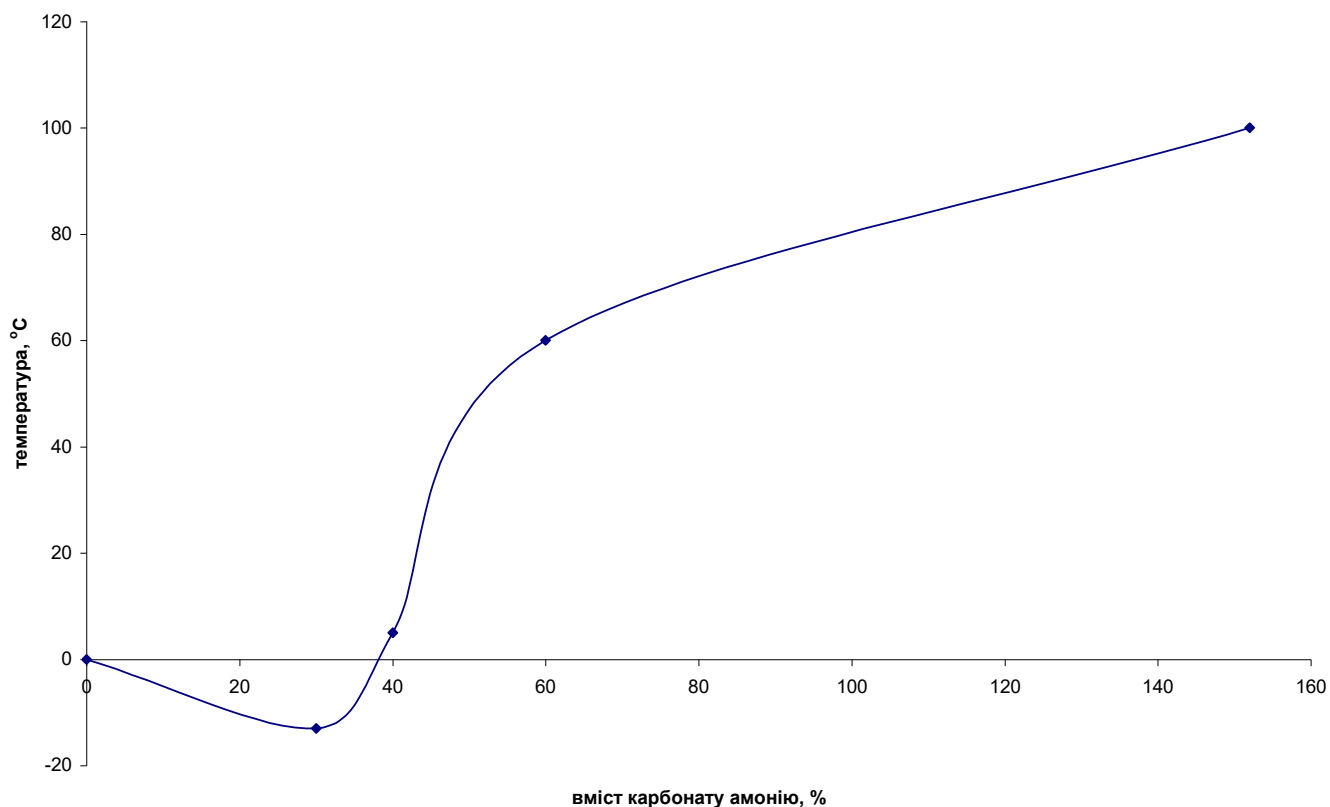


Карбонат амонію в розведених розчинах також нестійкий і майже повністю переходить в карбонат:



Ступінь розкладу карбамату амонію значно понижується в присутності NH_3 . На рис. 3.2. показана розчинність карбамату амонію в системі $\text{NH}_2\text{COONH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рис. 3.2 Розчинність в системі карбонат амонію – вода



При температурі нижче 60 °C з розчинів карбамату амонію кристалізуються карбоамонійні солі:

- від -13 до + 5 °C - карбонат амонію;
- від + 5 до 60 °C сесквікарбонат, або повторний карбонат амонію
- від 60 °C до 152 °C $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{KN}_4\text{HCO}_3$.

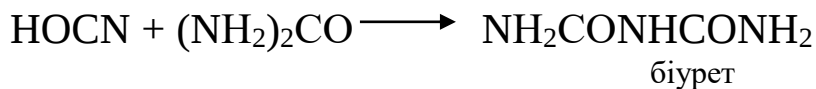
Температура плавлення чистого карбамату амонію складає 152-155 °C, в присутності вуглеамонійних солей, карбаміду і води ця температура понижується.

При нагріванні під атмосферним тиском до температури плавлення (132,7 °C) карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ або діамід вугільної кислоти починає розкладатися з виділенням NH_3 .

Спочатку він ізомеризується в ціанат амонію, який дисоціює на ціанову кислоту і NH_3 .



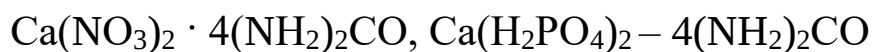
Ціанова кислота, взаємодіючи з карбамідом, утворює біурет, який є шкідливим для рослин.



В присутності надлишку NH_3 утворення біурету проходить з меншою швидкістю шляхом безпосередньої взаємодії молекул карбаміду:



З кислотами карбамід, який є слабкою основою утворює солеподібні сполуки: карбонітрат $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{HNO}_3$, малорозчинний в воді, при нагріванні розкладається з вибухом; фосфат $(\text{NH}_4)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, добре розчинний в воді. З солями карбамід також утворює комплексні сполуки. Великий інтерес представляють ті комплексні сполуки, в яких обидві складові є добривами:



і особливо карбофосфат, або фосфат карбаміду $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{H}_3\text{PO}_4$.

З NH_3 карбамід утворює аміакат $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{NH}_3$, який містить 77,9 % карбаміду і плавиться при температурі 46 °С. З підвищенням температури розчинність карбаміду в рідкому NH_3 збільшується. При 30 °С вона вища чим в воді.

Карбамід є концентрованим безбаластним добривом.

В сечовині міститься 46,6 % N. Азот карбаміду легко засвоюється рослинами.

В ґрунті карбамід спочатку амоніфікується, перетворюючись під дією вологи в карбонат амонію, який виявляє нейтралізуючу дію на ґрунт. Але далі іон амонію нітрифікується, що призводить до підкислення ґрунту.

Тому карбамід відноситься до добрив з невеликою кислотністю.

3.4 Виробництво карбаміду

Виробництво карбаміду базується на взаємодії NH_3 і CO_2 при температурі 150-220 °С, тиску 7-100 МПа і дистиляції продуктів синтезу та переробки готових розчинів в товарний продукт. Спочатку утворюється карбамат амонію:



При нагріванні карбамат амонію відщеплює воду і перетворюється в карбамід:



Процес протікає з утворенням 2-х фаз: газової в складі: NH_3 , CO_2 , H_2O і рідкої, яка складається з розплавлених і розчинених компонентів NH_3 , карбамату амонію, карбаміду, вуглеамонійних солей і води.

Карбамід утворюється переважно в рідкій фазі, тобто з розплавленого карбамату амонію.

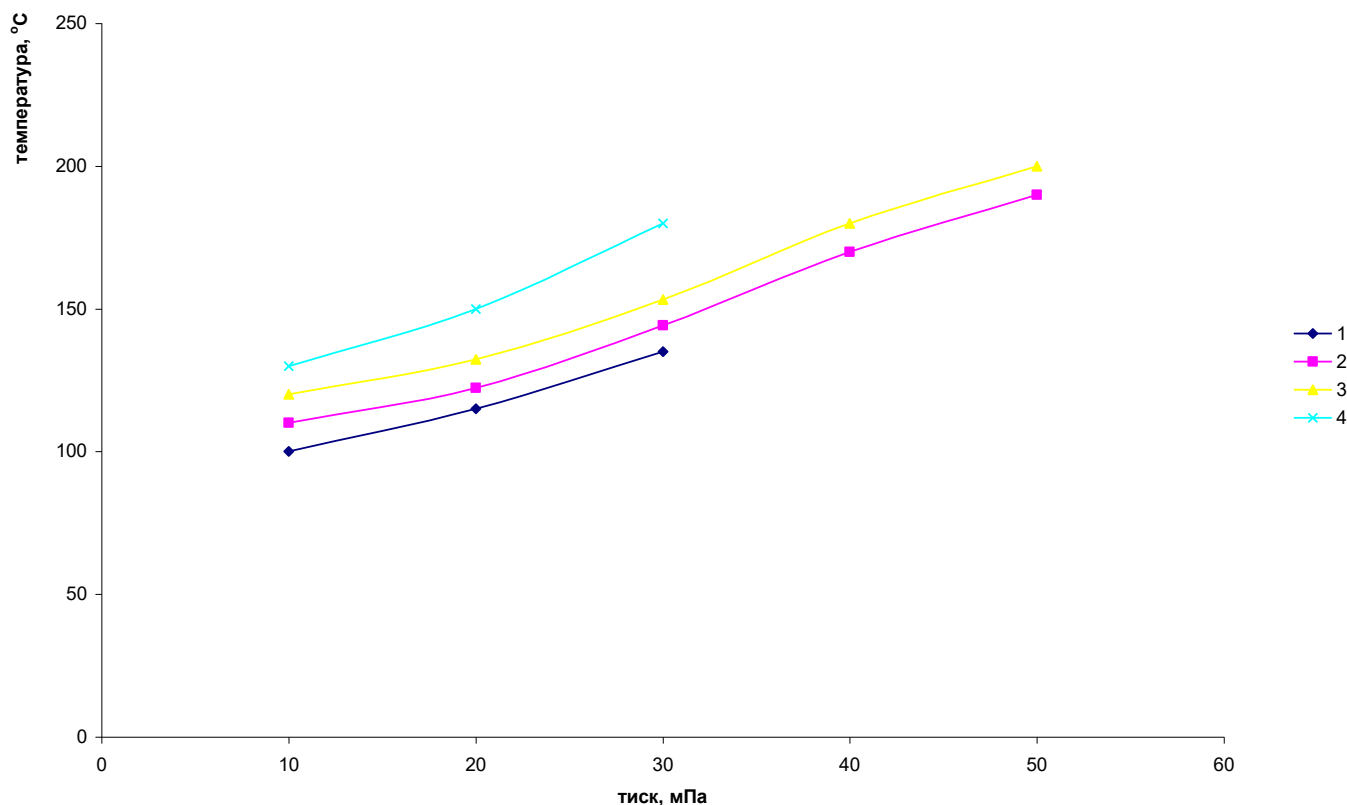
Твердий карбамат при нагріванні відщеплює воду дуже повільно.

На рис. 3.3 приведена діаграма стану $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; $\text{NH}_2 - \text{CO}_2\text{NH}_4$ і NH_3 .

На діаграмі обмежені три поля кристалізації $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{NH}_3$; $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ і область розшарування, в яких система складається з 2-х трикомпонентних не змішуваних рідин, точки складів цих рідин знаходяться на перетині відповідної ізотерми з кривою, яка обмежує область розшарування.

Карбамат амонію при 150-220 °С розкладається на аміак і диоксид вуглецю. Для стримування цього процесу синтез карбаміду ведуть під високим тиском.

Рис.3.4 Тиск пари над плавом $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при мольному співвідношенні $\text{NH}_3 : \text{CO} = 2$



Густина заправки г/см³ : 1 – 0,9-1; 2 – 0,676; 3 – 0,5; 4 – 0,3.

На рис.3.4 показана зміна тиску пари над плавом в залежності від температури синтезу за різної густини завантаження в реактор. Цей тиск залежить не тільки від температури але й від складу, наприклад, від співвідношення $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ в вихідній суміші. Тиск різко збільшується при збільшенні вмісту CO_2 в суміші понад стехіометричне співвідношення, внаслідок чого непрореагований CO_2 знаходиться переважно в газовій фазі.

Надлишок NH_3 , який добре розчинний в рідкій фазі, не приводить до такого різкого підвищення тиску. При надлишку NH_3 тиск знижується при введенні в систему води.

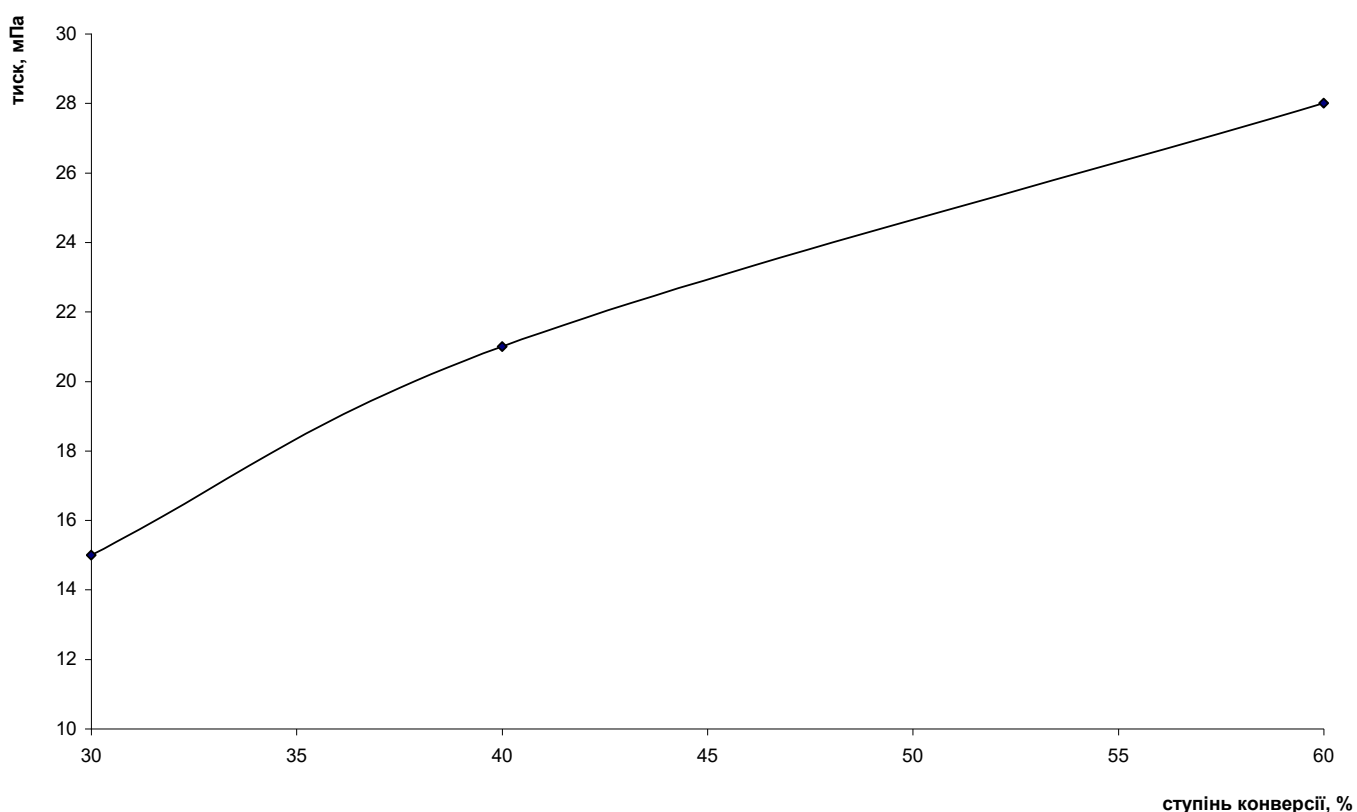
Так як карбамід утворюється в рідкій фазі, то чим більший ступінь заповнення реактора, тим більший вихід карбаміду.

Швидкість утворення карбамату амонію збільшується пропорційно квадрату тиску.

За атмосферного тиску і невисокої температури утворення карбамату амонію іде дуже повільно, а за 10 МПа і 150 °С проходить моментально.

З підвищенням тиску зростає також ступінь перетворення карбамату в карбамід. Це показано на рис 3.5.

Рис. 3.5 Вплив тиску на ступінь конверсії карбонату амонію в карбамід



Хоч карбамід утворюється з розплавленого карбамату амонію, але цей процес іде і за температури нижчої точки плавлення чистого $\text{NH}_2\text{COONH}_2$ (152 °С). Так як по мірі нагрівання карбамат відщеплює H_2O , яка знижує температуру плавлення маси (при 17 % H_2O температура — 130 °С). Швидкість утворення і вихід карбаміду росте з температурою до 180 °С. Дальше падає. По мірі накоплення води реакція уповільнюється.

Надлишок CO_2 майже не впливає на вихід карбаміду, але наявність домішок (H_2O , N_2 , O_2) заважають процесу утворення карбаміду.

Найбільший вплив на вихід карбаміду має надлишок NH_3 . Він зв'язує воду і таким чином зміщує рівновагу реакції перетворення карбамату амонію в сторону карбаміду. З тієї ж причини сповільнюється розклад карбамату амонію з утворенням побічних продуктів.

В результаті синтезу карбаміду утворюється розплав, який складається з карбаміду, карбамату, карбонатів амонію і надлишку NH_3 .

Плав даліше піддають дистиляції для термічного розкладу карбамату і карбонатів і уловлювання непрореагованих в карбамід NH_3 і CO_2 , а одержаний водний розчин карбаміду переробляють в твердий продукт.

Промислові методи виробництва карбаміду відрізняються не стільки температурою, тиском, співвідношенням CO_2 , NH_3 , скільки методами уловлювання газів дистиляції плаву - суміші NH_3 і CO_2 ; ступінь перетворення яких в карбамід не перевищує 50 і 70 % відповідно.

Невеликі виробництва карбаміду комбінуються з потужним виробництвом нітрату амонію. При цьому дистиляцію ведуть в одну ступінь, а весь NH_3 , що виділився, поглинають з суміші HNO_3 для одержання NH_4NO_3 .

Сучасні досконалі процеси виробництва працюють з поверненням продуктів дистиляції на синтез.

Найбільше розповсюдження одержали процеси з рідким рециклом. В них гази дистиляції поглинаються водою і концентрований розчин вуглеамонійних солей повертаються на синтез карбаміду. Найбільш досконалими є схеми дистиляції, плаву і відгону NH_3 або CO_2 при тиску синтезу.

3.5 Синтез карбаміду з повним рідким рециклом

На технологічній схемі рис.3.6 показаний один з варіантів схеми синтезу карбаміду з двоступеневою дистиляцією плаву і рідким рециклом.

CO_2 осушений і очищений від механічних забруднень, H_2S і сіркоорганічних сполук стискується в чотиріступінчастому компресорі до 20 МПа і при 95-100 °С направляється в змішувач 6. Сюди ж під тиском 29 МПа плунжерним насосом 3 подається рідкий NH_3 , а плунжерним насосом 7 розчин карбоамонійних солей (температура = 95 °С), які повертаються в цикл. В результаті перемішування компонентів в змішувачі 6 починається утворення карбамату амонію. Потім реакційна суміш (мол. співвідношення $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,8-4,5) : 1 : (0,5-0,8)$) поступає в колону синтезу 5, в якій при 185 °С і 20 МПа завершується утворення карбамату амонію і проходить його розклад до карбаміду.

Діаметр колони 2-2,5 м; висота 30-35 м, об'єм до 160 м³.

Плав в колоні складається:

- карбамід - 30-31 %;
- карбамат NH_4 - 21 -22 %;
- надлишок NH_4 - 30-34 %;
- H_2O - 16-17 %.

Даліше плав направляється на двоступеневу дистиляцію.

Агрегат дистиляції кожної ступені складається з 3-х апаратів: ректифікаційної колони, підігрівача і сепаратора.

Плав карбаміду з колони синтезу 5 дроселюється від 20 до 1,8-2 МПа і поступає в верхню частину ректифікаційної колони 9 агрегату дистиляції першого ступеня. Тут при 120-125 °С проходить виділення в газову фазу NH_3 . Потім плав для розкладу карбамату нагрівають до 158-162 °С в теплообміннику 10 і газорідинну суміш розділяють у сепараторі 11. Газова фаза повертається в нижню частину колони 9, а рідка частина дроселюється до тиску 0,25-0,4 МПа і направляється на дистиляцію в другому ступені.

Газова фаза з колони 9 (75 % NH_3 , 22 % CO_2 , 3 % H_2O) направляється в нижню частину промивної колони 8, де за допомогою парового підігрівача підтримується температура 92-96 °С, сюди ж подається розчин карбоамонійних солей з другого ступені дистиляції.

Тут поглинається CO_2 і конденсується водяна пара з утворенням розчину:

NH_3	——	38-45 %;
H_2O	——	22-27 %;
CO_2	——	30-37 %.

Цей розчин стискується плунжерним насосом 7 до 20 МПа і повертається в змішувач 6.

Газоподібний NH_3 при 45-50 °С відділяється від CO_2 в верхній насадковій колоні 8, яка зрошується концентрованим водним розчином NH_3 (93-96 % NH_3) і направляється в конденсатор 4, де він охолоджується і через танк 2 повертається в процес синтезу.

Неконденсовані гази H_2 , N_2 , O_2 відмиваються від залишку NH_3 в системі абсорбції і скидаються в атмосферу.

Розчин поступає на II - й дистилятор у складі:

карбамід	-	55-61 %;
карбонат амонію	-	5-4 %;
NH_3	-	6-7 %;
H_2O	-	28-35 %.

З початку розчин проходить через ректифікатор 12, охолоджується до 110 °С за рахунок випаровування NH_3 і розкладу карбамату амонію, потім в підігрівачі 13 нагрівається до 140-142 °С і поступає в сепаратор 14, де проходить розділення рідкої і газової фази.

В II ступені дистиляція завершується розкладом карбамату і відгонкою NH_3 і CO_2 . Залишок розчину з вмістом 70-72 % карбаміду з сепаратора 14 дроселюється і поступає в вакуумвипаровувач 15, в якому при залишковому тиску 40 кПа проходить його концентрування до 74-76 % і охолодження до 90 °С за рахунок самовипаровування. Дальше розчин через збірник 16 і масловідділювач 17 направляються на переробку в готовий продукт.

Газова фаза з колони 12, яка містить: NH_3 -55-56 % ; CO_2 - 25-24 %; H_2O - 20-21 %, направляється в конденсатор 21. При 40 °С утворюється слабкий розчин карбоамонійних солей з вмістом: NH_3 - 33-50 %; CO_2 - 10-16 %; H_2O - 35-55 %. Цей розчин через резервуар 22 насосом 23 подається в промивну колону 8.

Газова фаза з конденсатора 21 направляється на абсорбер 24, в якому NH_3 і CO_2 поглинаються при 40°С розчином вуглеамонійних солей, які циркулюють через холодильник 27.

Інертний газ з абсорбера викидається в атмосферу.

Розчин з абсорбера 24 підігрівається в теплообміннику 28 до 90-95 °С і подається в десорбер 26. Тут при 0,3-0,4 МПа й при 135-145 °С з допомогою гострої пари проходить повний розклад розчину на NH_3 , CO_2 і H_2O .

Гази NH_3 і CO_2 і пара H_2O направляються в конденсатор 21, залишок H_2O видаляється в каналізацію.

За реакцією синтезу сечовини на 1 моль $(\text{NH})_2\text{CO}$ утворюється 1 моль H_2O . Основна маса цієї води виводиться з циклу синтезу в вигляді розчину. Розчин випарюють під вакуумом до стану безводного плаву і гранулюють в грануляційній башті.

3.6 Сульфат амонію

Сульфат амонію – кристалічна без кольору речовина, густина 1,7 г/м³, вміст азоту - 21,21 %.

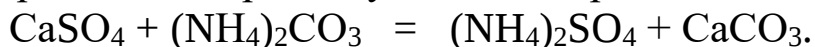
При нагріванні до 350 °С розпадається на NH_3 і сульфатну кислоту.

Сульфат амонію застосовують виключно як мінеральне добриво. Недоліком його є низький вміст азоту і велика кислотність. В ґрунтах накопичується сульфатна кислота, для нейтралізації якої необхідно застосовувати CaCO_3 .

Промислове виробництво $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ базується на нейтралізації сульфатної кислоти аміаком.

Для цієї мети використовують NH_3 , який міститься в газах коксування вугілля. Синтетичний NH_3 для виробництва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ застосовується дуже рідко.

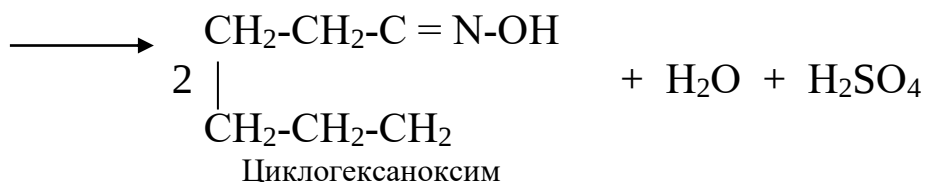
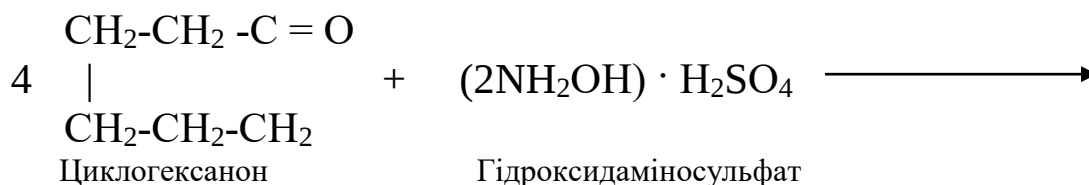
За кордоном невеликі кількості $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ одержують конверсією гіпсу розчином карбонату амонію за реакцією:



Сульфат амонію одержується при переробці розчинів виробництва капролактаму.

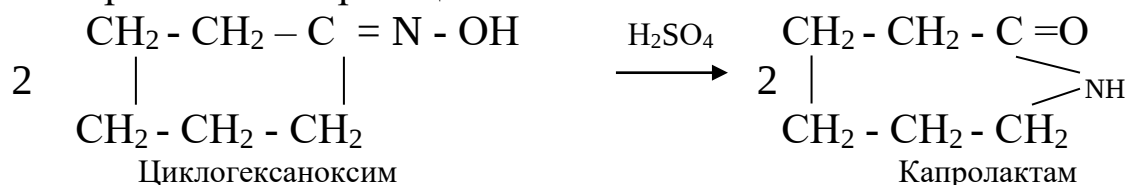
Капролактаму використовують для виготовлення поліаміду-капрону.

Одержують капролактаму окисдуванням циклогексанону шляхом його обробки водним розчином гідроксидміноссульфату $(2\text{NH}_2\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ за реакцією:



Надлишок гідроксидаміносульфату розкладають аміаком з одержанням сульфату амонію за реакцією: $(2\text{NH}_2\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 = 2\text{NH}_2\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Циклогексаноксим обробляють олеумом для ізомеризації в капролактам по реакції:



Залишок H_2SO_4 теж нейтралізують аміаком і одержують $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за реакцією:



В коксовому газі міститься 6-14 г/м³ NH_3 . Його можна переробити в сульфат амонію сатураторним методом. В сатураторному способі поглинання аміаку і кристалізація амоній сульфату здійснюється в одному апараті – сатураторі. Це обмежує можливість вибору технологічного режиму, який був би оптимальним для найбільш повного поглинання NH_3 і утворення крупнокристалічного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Практикують безсатураторний спосіб, де ці процеси ведуть окремо - поглинання NH_3 в скруберах, а кристалізацію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – в кристалізаторах.

На рис.3.7 показана схема виробництва сульфату амонію сатураторним способом. Так як теплоти нейтралізації недостатньо для випаровування всієї води, яка вводиться в систему, то очищений від смоли коксовий газ підігрівають в підігрівачі 2 до температури 50-60 °С. Потім його подають в сатуратор 3, підмішуючи газоаміачну суміш, яка одержується при дистиляції надсмольної води.

Сатуратор – стальний циліндричний апарат з конічним днищем, футерований кислотостійкою плиткою. Він заповнений суспензією, яка складається з розчину і кристалів сульфату амонію, рівень якої підтримується стоком через циркуляційний бак 5 з гідрозапором, який не

допускає прориву газу. Температура суспензії 55-60 °С. Вміст H_2SO_4 в рідкій фазі 4-5 %.

В сатуратор неперервно дозується H_2SO_4 в кількості, необхідній для зв'язування NH_3 . Коксовий газ поступає в сатуратор через центральний барботер 4 з газорозділяючим зонтом, зануреним в суспензію на 0,250 м. Зонт має направляючі лопасті для завихрювання рідини, що сприяє кращому контакту з газом. Допоміжне перемішування досягається з допомогою циркуляційного насоса 14 і поверненням рідини в сатуратор насосом 15 з циркуляційного бака 5 і запасного резервуару 13. Через зливний пристрій циркуляційного бака 5 виводиться спливаюча на поверхню рідина – уловлена з газу кисла смола.

При діаметрі 6,25 м і висоті 4,5 м продуктивність сатуратора по газу складає 40-45 тис.м³/год.

Газ, який виходить з сатуратора 3 і містить водяну пару, через кислотний уловлювач крапель 6 направляється на охолодження. Концентрація аміаку в ньому складає менше 0,03 г/м³. Суспензія кристалів з нижньої частини сатуратора насосом 16 неперервно відкачується в кристалозбірник 7, де вона згущується і далі поступає в центрифугу 9. Тут сіль для зниження її кислотності промивають гарячою водою, якою потім розводять H_2SO_4 до 76 % і яка подається в сатуратор.

Маточний розчин з верхньої частини кристалозбірника і з центрифуги повертається самопливом через збірник 8 у сатуратор 3. Піридинові основи, які містяться в коксовому газі зв'язуються в сатураторі сульфатною кислотою.

Для витягу сульфату піридину частину маточного розчину з кристалопріймача 7 виводять на піридинову установку, а знепіридинений розчин підкислюють сульфатною кислотою і повертають через збірник 11 і 12 в сатуратор 3.

З збірника 11 видаляють мул.

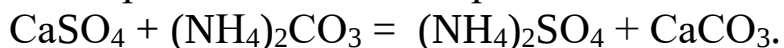
Сульфат амонію, який виходить з центрифуги, сушать в сушарці КШ 10, потім охолоджують холодним повітрям. Продукт одержується дрібно-кристалічним. Для випуску крупнозернистого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ його гранулюють пресуванням на вальц-пресах.

В безсатураторних схемах адсорбцію NH_3 з коксового газу ведуть в пустотілих адсорберах кислим ненасиченим розчином $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з наступною вакуум-випаркою до одержання кристалу.

3.7. Одержання сульфату амонію з гіпсу

Сульфат амонію може бути одержаний без затрат H_2SO_4 з природного гіпсу або фосфогіпсу, який є відходом виробництва екстракційної фосфатної кислоти. Конверсію гіпсу в сульфат амонію

проводять при 50-55 °С з допомогою 32-33 % розчину карбонату амонію так званим рідким методом за реакцією:



Ця реакція проходить внаслідок того, що розчинність CaCO_3 менша ніж CaSO_4 . Після відділення осаду CaCO_3 одержаний 40% розчин сульфату амонію переробляють в твердий продукт випаркою і кристалізацією.

Можна одержувати сульфат амонію з гіпсу, застосовуючи замість карбонату амонію газу - аміак і диоксид вуглецю.



Газовий метод не вимагає попереднього одержання карбонату амонію, однак дрібні і голкоподібні кристали карбонату кальцію значно гірше фільтруються і промиваються. В зв'язку з цим при газовому методі потрібно більше часу для проведення реакції, ніж при рідинному.

3.8. Рідкі азотні добрива

В якості рідких азотних добрив застосовують NH_3 і рідкі аміни, аміакати - розчини NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в аміаку або водному аміаку.

На рис.3.8. зображена технологічна схема одержання водного аміаку.

Аміак поступає в тарілчасту колону поз. 3 з ковпачками. Нижня частина представляє собою трубчатий теплообмінник; в ньому знімається значна частина тепла, яка виділяється від розчинення аміаку в воді. По трубах теплообмінника проходить холодна вода, а в міжтрубному просторі циркулює водний розчин аміаку, через який барботує газоподібний аміак.

Остаточне поглинання аміаку проходить у верхній частині колони на ковпачкових тарілках, оснащених змійовиками, які охолоджуються водою. З метою запобігання забивки колони поглинання NH_3 проводиться хімічно очищеною водою. Аміачна вода перекачується в сховище поз. 5.

При зберіганні аміачної води в поз. 5 під дією сонячної енергії виділяється NH_3 , який повертається на абсорбцію в колону поз.3.

Використовують також безаміачні водні розчини азотовмісних речовин - NH_3NO_4 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ і інших. При одержанні рідких добрив виходять з необхідності забезпечення низької температури кристалізації (замерзання), а для амінів і невеликого тиску NH_3 над розчином при високій концентрації в ньому азоту.

Рідкі азотні добрива легко засвоюються рослинами, виробництво їх простіше і дешевше, ніж виробництво твердих добрив. Застосування рідких азотних добрив дозволяє повністю механізувати роботи з транспортування і внесення добрив у ґрунт.

Рідкі добрива більш рівномірно розподіляються в ґрунті. Добрива, які не містять газоподібного NH_3 , можуть розпилюватись для живлення рослин з літаків і автомобілів. Знижуються експлуаційні затрати та інвестиції, собівартість одиниці азоту NH_3 приблизно на 35 % нижча, ніж в самому найдешевшому твердому азотному добриві - амонійній селітрі.

Рідкий NH_3 містить 82,3 % азоту і є найконцентрованішим азотним добривом. Дуже добре розчиняється в воді: і об'єм води при 0 °С, і парціальному тиску NH_3 , рівному атмосферному розчиняє 117 об'ємів NH_3 , концентрація його в воді при 0 °С рівна 46,7 %.

Широке застосування знайшли водні розчини карбаміду і амонійної селітри - розчини КАС. їх випускають з вмістом 28, 32 і 34 % загального азоту.

Розділ 4. Фосфорні добрива

4.1. Властивості фосфору і його сполук

Фосфор існує в декількох алотропних модифікаціях, які відрізняються кристалічною структурою, хімічними і фізичними властивостями, в т.ч. кольором.

Основні модифікації фосфору - білий, червоний і чорний фосфор.

Білий фосфор. Найбільше значення має α -форма білого фосфору, яка одержується при конденсації пари Р.

Це біла воскоподібна речовина, яка кристалізується в кубічні сингонічні кристали, його густина при 20 °С - 1,83 г/см³, $t_{пл} - 42$ °С, $t_{кип} - 280,5$ °С при тиску 0,1 МПа при температурі нижче -79,6 °С, α -форма переходить в β - форму білого фосфору, який має гексагональну структуру.

Білий фосфор отруйний, світиться в темноті. В воді не розчинний.

Розчиняється в CS₂, NH₃, SO₂, C₆H₆.

В рідкому і паровому стані до 800 °С молекули білого фосфору 4-х атомні (P₄), вище цієї температури проходить розпад на 2-х атомні (P₂), а вище 2000°С на атоми (Р).

За нормальних умов найбільш стабільні полімерні молекули, які утворені тетраедрами Р₄.

На повітрі білий фосфор легко окислюється і може самозагорятися. Його зберігають під водою.

В присутності незначних домішок червоного фосфору, смол - білий фосфор стає жовто-бурим і тому такий продукт називається жовтим фосфором.

Червоний фосфор утворюється при нагріванні рідкого фосфору без доступу повітря вище 250 °С.

Він існує в декількох модифікаціях, які відрізняються молекулярною структурою, кольором (від темно-червоного до фіолетового) з густиною від 2,0 до 2,4 г/см³.

Червоний фосфор не шкідливий, на повітрі не загоряється, не розчинний, в тому числі в CS₂.

При нагріванні возганяється (сублімується).

При високих температурах більше 200 °С і тисках вище 1200- 1700 МПа білий фосфор перетворюється в кристалічний чорний фосфор з ромбічною ґраткою. Він є стабільною формою.

При спалюванні фосфору утворюється пентаоксид фосфору або оксид фосфору - Р₂О₅ - в нормальних умовах - біла кристалічна речовина. Він надзвичайно гігроскопічний і тому являється дуже інтенсивним осушувачем газів.

При нагріванні до 360 °С возганяється (сублімується).

Реакція окислення фосфору багатоступенева, тому поряд з утворенням P_2O_5 в невеликих кількостях присутні октаоксид P_4O_8 або $(PO_2)_n$ гексаоксид P_4O_6 $(P_2O)_2$, а також нижчі оксиди P_4O_4 , (PO) , P_4O_2 , (P_2O) , P_4O

Нижчим оксидам фосфору відповідають такі кислоти:

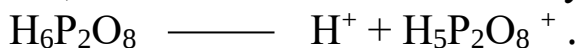
- фосфорноватиста або фосфінова - діоксодигідрофосфат водню $H(PH_2O_2)$;

- фосфориста або фосфенова триоксодигідрофосфат водню $H_2(PHO_3)$;

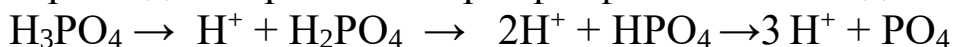
- фосфорновата-гексаоксодифосфат тетраводню $H_4P_2O_6$.

При гідратації P_2O_5 утворюється ортофосфорна кислота H_3PO_4 , або просто фосфорна кислота (72,4 % P_2O_5). Це безколірні гігроскопічні кристали, плаваються при $42,3^\circ C$.

В розбавлених розчинах H_3PO_4 - слабка кислота. Концентровані розчини, 30 і 55 % P_2O_5 внаслідок утворення димеру - сильна кислота.



В розведених розчинах ортофосфатна кислота дисоціює:



Тиск водяної пари над фосфорною кислотою в кПа:

Концентрація P_2O_5	0	21,8	36,2	45,7	71,7
Тиск пари при $100^\circ C$	101,3	93,8	75,6	52,1	0,34

В парі над розчинами фосфорної кислоти знаходиться тільки H_2O і після $200^\circ C$ появляється P_4O_{10} .

Діаграма стану системи $H_3PO_4 - H_2O$ наведена на рис. № 1.

Конденсовані полімерні фосфорні кислоти представляють собою поліаніонні агрегати, які утворюються в результаті утворення між тетраедрами зв'язків P-O-P.

Ці кислоти діляться на: поліфосфатні з загальною формулою

$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, які мають лінійну будову і на циклічні - поліметафосфатні з формулою $H_n(PO_3)_n$

До **поліметафосфатних кислот** відносяться :

- триметафосфатна кислота $H_3(PO_3)_3$;

- тетраметафосфатна $H_4(PO_3)_4$.

Ці кислоти вміщують до 88,7 % P_2O_5 . До поліфосфатних кислот відносяться :

- дифосфатна (пірофосфатна) $H_4P_2O_7$;

- триполіфосфатна $H_5P_3O_{10}$;

- тетраполіфосфатна $H_6P_4O_{13}$ та інші, які можуть містити до 12 атомів фосфору в ланцюгу.

При термічній дегідратації H_3PO_4 , або при взаємодії з P_2O_5 утворюється суміш конденсованих кислот, яка називається тяж поліфосфатною кислотою.

Поліфосфатну кислоту, яка містить :

- більше 72,4 % P_2O_5 - називають суперфосфатною;
- 79 -89 % P_2O_5 - називають астрфосфатною;
- 89 -98 % P_2O_5 - ультрафосфатною.

H_3PO_4 утворює три ряди солей :

- монометалфосфати з аніоном H_2PO_4^- ;
- диметалфосфати з аніоном HPO_4^{2-} ;
- триметалфосфати з аніоном PO_4^{3-} ;

Найбільша розчинність у воді однозаміщених фосфатів і найменша - 3-х заміщених.

Застосування фосфору і фосфатів

Технічний жовтий фосфор (75 %) використовується переважно для одержання фосфорної кислоти, яка йде на приготування кормових і харчових фосфатів, миючих засобів та ін.

Частину жовтого фосфору (до 25 %) використовують для одержання сульфідів, нітридів, фосфідів та червоного фосфору.

Червоний фосфор використовується для виробництва сірників, він входить в суміш, яка наноситься на бокові поверхні сірникових коробок.

В основному H_3PO_4 добувають :

1. Сірчаноокислотним розкладом природних фосфатів. Вживають H_3PO_4 для виготовлення фосфорних солей (або сумішей солей), які є добривами – це фосфати кальцію, амонію, калію.

2. Електротермічним відновленням фосфатів вуглецем в присутності SiO_2 з добуванням фосфору і його наступним окисленням та одержанням H_3PO_4 .

3. Термічною обробкою фосфатів. Наприклад, лужним розкладом при сплавленні і спіканні з солями лужних і лужноземельних металів та гідротермічній переробці в присутності водяної пари.

Фосфатні солі Na: моно-, ди-, тринатрій фосфати і поліфосфати вживають для виготовлення миючих засобів, для пом'якшення води та зменшення накипів.

Фосфати цинку, суміш фосфатів марганцю і заліза використовують для захисту металів від корозії, так званого фосфатування металів.

Більш як 90 % фосфорних руд переробляються в мінеральні добрива: однокомпонентні фосфатні добрива - простий і подвійний суперфосфати.

Їх головною складовою частиною одноводневий кальцій фосфат - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В простому суперфосфаті доля зв'язаного в монокальцій фосфат фосфору складає 60-70 % від його загальної кількості.

В подвійному суперфосфаті – 75-85 %.

Якість суперфосфатів оцінюється за вмістом у ньому фосфатних сполук (в перерахунку на P_2O_5), які можуть переходити в ґрунтові розчини.

Гранульований простий суперфосфат вищого і першого сорту повинен містити не менше 20 % P_2O_5 , який може переходити в ґрунтові розчини, і не більше 2,3 - 2,5 % вільної кислоти H_3PO_4 .

Значно більш концентрованим є гранульований подвійний суперфосфат, якісні показники якого наведено в таблиці:

Назва показника	Марка А	Марка Б	
		I	II
Масова частка P_2O_5 засв., %	49 ± 1	46	43
P_2O_5 вільного, не більше, %	2,5	4,5	5
Вміст H_2O , не більше, %	3	4	4
Масова доля гранул, в %			
розміром: - менше 1 мм	4	4	5
-1-4 мм не менше	85	85	80
- більше 6 мм	Не допускається		
Статистична міцність гранул			
МПа не менше	1,8	1,8	1,5

Суперфосфати відвантажують споживачам в залізничних вагонах насипом або в упакованому вигляді в п'ятишарові паперові мішки бутуміновані або ламіновані поліетиленом, а також в поліетиленові мішки вагою по 35 ± 1 кг, або 50 ± 1 кг.

Поряд з добривами водорозчинними застосовують водонерозчинні фосфати - фосфоритну муку (молоті природні руди), фосфатні металургійні шлаки, плавлені металургійні шлаки, термофосфати і обезфторені фосфати.

В менших масштабах, ніж добрива, випускають кормові фосфати кальцію - монокальційфосфат, дикальційфосфат (преципітат), трикальційфосфат, які використовують в якості добавки до кормів для тварин.

4.2. Фосфатна сировина і шляхи її хімічної переробки

Вихідною сировиною для виробництва сполук фосфору є природні апатитові і фосфоритові руди. Апатитові руди вважаються магматичного походження, а фосфоритові - осадового походження.

Світові запаси фосфатних руд представлені переважно фосфоритами. Кількість апатитів не перевищує 6% від загальних запасів, фосфатних руд. В склад апатитової руди входять мінерали :

фторапатит	- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$;	
гідроксидапатит		- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$;
хлорапатит	- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$;	
карбонатапатит	- $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$.	

Найбільше в світі родовище апатиту у вигляді апатитонефелінових руд знаходиться в Хібінській тундрі на Кольському півострові в Росії. Рядова апатито-нефелінова руда складається в % :

• фтор апатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	- 40 -42 % ;
• нефеліну $[(\text{K},\text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] \cdot n\text{SiO}_2$	-38-40 %;
• егеріну $\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	- 8 - 10 %;
• сфену CaTiSiO_5	- 3-4 %;
• титано-магнетиту $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$	- 2-3 % ;
• польового шпату $(\text{K}, \text{Na}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$	- 2-5 %;
• інших мінералів	- 1-2 %.

Кількість фосфору в родовій апатитовій руді в перерахунку на P_2O_5 - складає 14-18,5 %.

Апатитові руди збагачують флотаційним методом і одержують апатитовий концентрат з вмістом P_2O_5 – 39,4 %.

Витяг з руди в концентрат складає 92 -93 %.

Перспективним родовищем апатитових руд є Ошурковське в Сибіру.

Найбільші родовища фосфоритів знаходяться в Казахстані: Каратау, Актюбінськ.; Прибалтійський басейн - Кінгісепське родовище.

Фосфорити утворилися в результаті виділення фосфатів кальцію з морської води в вигляді дрібних зерен фосфатів.

В фосфорити входять також кремнезем SiO_2 , кальцит CaCO_3 , доломіти $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, алюмосилікати та інші мінерали.

Фосфорити вміщують від 15 до 36 % P_2O_5 .

Великі родовища фосфоритів знаходяться в Марокко, Алжирі і США.

4.3. Фосфоритна мука

Одержання фосфоритної муки – простий метод переробки природних фосфатів.

Фосфатна мука є дешевим, але малоефективним добривом, так як фосфор знаходиться в важкій для засвоєння рослинами формі.

В кислих ґрунтах тонкопомелені фосфорити деяких родовищ успішно засвоюються. Для виробництва фосфоритної муки використовують тільки ті природні фосфати, які здатні розчинятися в кислих ґрунтах, в основному ті, які містять фторкарбонат-апатит. Апатитовий концентрат для муки не

використовують. Використовують фосфорити Кінгісепського, Полпінського і Волго-Камського родовищ.

Виробництво фосфоритної муки зводиться до наступних операцій:

- попереднє дроблення руди з допомогою щоківих і молоткових дробарок;
- сушка фосфориту в обертових барабанах до вологи 2 %;
- дрібний помол в кульових млинах.

Попередньо фосфоритна руда може дробитися, проходити флотаційне або хімічне збагачення. При невеликій кислотності суспензії швидкість розкладу карбонатів Ca і Mg значно більша, ніж фосфатів і втрати фосфатів невеликі.

Технологічна схема одержання фосфоритної муки показана на рис.4.2.

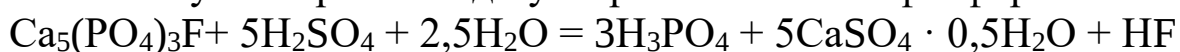
Фосфоритна руда після дроблення на щоківих дробарках подається через бункер 1 на дроблення в молоткову дробарку 1а. Після молоткової дробарки розмелена фосфоритна руда через бункер 2 поступає в барабанну сушарку 3, де проходить процес сушки і розділення на дрібну і крупну фракції.

Дрібна фракція через сепаратор 10 розділяється на товарну фосфоритну муку та пилову фракцію, яка в батарейних циклонах розділяється на фосмуку і подається в силосну башту 13, а очищена газова фаза викидається в вентиляційну трубу 14.

Крупна фракція додроблюється в відбійній відцентровій дробарці 4 та кульовому млині 6. Після сепараторів 7 і 8 фосмука подається в силосну башту 13, а пилегазова суміш проходить очистку від пилу в електрофільтрі 12 і відводиться через вентиляційну трубу 14 в атмосферу. Одержана мука з електрофільтра 12 приєднується до загального потоку товарної фосфатної муки.

4.4.Фізико-хімічні основи переробки фосфатної сировини і розкладу фосфатів

При одержанні суперфосфату розклад фторапатиту відбувається в дві стадії. Спочатку на першій стадії утворюється вільна фосфорна кислота:



Ця реакція закінчується на протязі 20-40 хв.

Сульфат кальцію відділюється в осад у вигляді півгідрату, який через декілька хвилин перетворюється в ангідрит. Це пояснюється високою температурою (до 110-120 °С) реакційної маси і великим вмістом P_2O_5 (42-46 %) в кінці першої стадії процесу. За цих умов стабільною формою сульфату кальцію є ангідрит.

На рис.4.11. показана схема перетворень кристалогідратів CaSO_4 в розчинах H_3PO_4 .

Основою для вибору технологічних параметрів процесів сульфатнокислого розкладу природних фосфатів являються властивості системи $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, в якій CaSO_4 може існувати в трьох формах:

- півгідрату або бассоніту $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$;
- дигідрату або гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ангідриту CaSO_4 .

На рис.4.12 представлені ізотерми розчинності CaSO_4 при 80°C . Як видно, із збільшенням концентрації H_3PO_4 розчинність всіх трьох модифікацій спочатку росте, досягає максимуму при 16-22 % P_2O_5 , а потім зменшується.

Мінімальною розчинністю при 80°C володіє CaSO_4 , який відповідно є рівноважною твердою фазою.

Метастабільний гіпс в розчинах, які містять менше 33,3 % P_2O_5 (точка а перетину метастабільних кристалогідратів) перетворюється безпосередньо в ангідрит; в більш концентрованих розчинах спочатку проходить конверсія гіпсу в менш розчинний півгідрат, який далі дегідратується до ангідриту (CaSO_4).

Ці перетворення проходять шляхом поступового розчинення менш стабільної фази з одночасною кристалізацією з розчину більш стабільної. На рис.4.11 проведена політермічна діаграма, яка характеризує напрям і послідовність фазових перетворень CaSO_4 в системі $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Стабільними твердими фазами в системі є гіпс нижче лінії **ав** і ангідрит вище її.

В області, розміщеної над кривою **cd**, півгідрат, який більшою частиною є першою викристалізованою фазою системи, переходить в ангідрит. Це перетворення при 80°C в розчинах, які містять більше 33,3 % P_2O_5 проходить повільно (добі і місяці).

Дегідратація гіпсу до півгідрату в аналогічних умовах завершується швидше (за хвилини або години). В області між кривими **cd** і **ав** стабільною формою також є ангідрит, але тут півгідрит перетворюється в ангідрит не безпосередньо, а обводнюється до гіпсу.

Крива **cd** є великою кількістю точок існування цих метастабільних фаз при різних температурах.

Аналогічно крива **ав** є точками існування стабільних гіпсу і ангідриту.

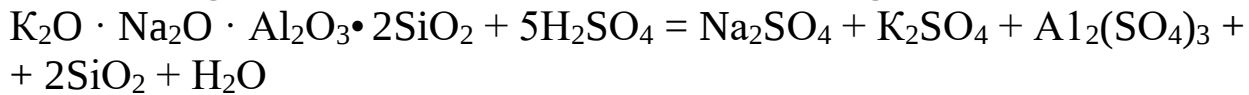
На II стадії проходить розклад залишку апатиту після використання H_2SO_4 фосфорною кислотою по реакції:



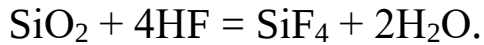
Монокальційфосфат знаходиться спочатку в розчині, при пересиченні його починає кристалізуватись. На першій стадії розкладу реагує 70 % апатиту, на другій – 30 %.

Друга стадія починається в період камерного дозрівання, закінчується на складі і проходить на протязі 25 діб.

Одночасно з розкладом фторапатиту проходить розклад кальциту, доломіту і алюмо-залізо-силікатів. Наприклад:



Диоксид кремнію реагує з HF по реакції:



Із залізосилікатів утворюються фосфат заліза $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який важко засвоюється рослинами.

Тому природні фосфати, які містять великі кількості доломіту, кальциту алюмо- і залізосилікатів не використовують для сульфатно кислотного розкладу.

4.5. Суперфосфат

Суперфосфат або простий суперфосфат одержують розкладом природних фосфатів - апатитового концентрату або фосфоритної муки сульфатною кислотою.

Технологічна схема неперервного процесу одержання суперфосфату показана на рис.4.13.

Кількість H_2SO_4 зменшено порівняно з кількістю, яка потрібна для зв'язування всього кальцію з таким розрахунком, щоб у результаті одержати суміш монокальційфосфату і сульфату кальцію.

В виробництві суперфосфату при змішуванні фосфатної сировини і H_2SO_4 спочатку утворюється суспензія, яка по мірі протікання хімічних реакцій і кристалізації поступово густіє і перетворюється в тверду масу.

Одержаний при дробленні суперфосфат представляє собою порошок або зерна сірого кольору.

Температура і концентрація H_2SO_4 сильно відзначаються на структурі і фізичних властивостях продукту. Швидкість розкладу фосфату залежить від концентрації H_2SO_4 .

При розкладах апатиту в періодичних умовах застосовують сірчану кислоту з концентрацією H_2SO_4 – 63 % - 69 %.

Температура встановлюється залежно від сорту фосфорної сировини.

При неперервному промисловому процесі (рис.4.13.) використовують концентровану H_2SO_4 – 68 % -69 %. Час перебування суміші в змішувачі 5-7 хв., а температура на виході з змішувача 110-115 °С. При охолодженні зменшується можливість виникнення пасивуючих плівок дикальційфосфату.

Охолоджують суперфосфат, розпилюючи його при подачі в склад і періодично перемішуючи грейферами та екскаваторами.

Апатитовий концентрат через бункер 1, елеватор 3, бункер - живильник 5 подається в вертикальний 4-х камерний змішувач 9. В змішувач подається сульфатна кислота. Час перебування в змішувачі 5-7 хв. При роботі на фосфоритах родовища Каратау - 2-3 хв. З змішувача суспензія перетікає в суперфосфатну камеру 10. Камера представляє собою вертикальний залізобетонний циліндричний корпус зафутерований діабазовою плиткою (стійка в кислих середовищах), опирається на 16 ролико-опор, на яких вона обертається навколо нерухомої чавунної труби 14, що проходить через сальникове ущільнення в днищі камери. Камера робить один оберт за одну годину. Залізобетонна кривля нерухома і між нею і камерою є ущільнення з листової гуми. До кришки підвішена вертикальна нерухома чавунна перегородка 16, яка закріплена до чавунної труби і відділяє зону завантаження від зони вивантаження. Біля цієї перегородки знаходиться фрезер 17. Він обертається і закріплений до кришки. Обертання відбувається в напрямі протилежному до камери зі швидкістю 10 об/хв.

По мірі обертання суперфосфатна маса твердіє і підходить до фрезера уже готовою до вивантаження. Зрізаний суперфосфат попадає в центральну чавунну трубу через щілину і падає на транспортер, який передає продукт на склад.

Продуктивність камери ($D = 71\text{ м}$ і $H = 2,9\text{ м}$) 40-50 т в годину.

Витратні коефіцієнти або норма на 1т порошку-суперу складають:
Апатит конц. - 0,53 - 0,55 т
 H_2SO_4 (100 %)-0,37-0,38 т.

Недоліком цієї технології є дозрівання суперу на складах, яке продовжуються до 3-х тижнів. Це потребує складів великих об'ємів, від яких іде забруднення навколишнього середовища. Тепер переходять на камерно-потічний метод дозрівання без таких великих складів.

4.6. Амонізація

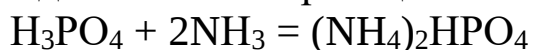
Одним з методів покращення якості суперфосфату є його амонізація - нейтралізація вільної ортофосфатної кислоти аміаком;

При нейтралізації газоподібним NH_3 вільної H_3PO_4 утворюється моноамонійсульфат за реакцією:



Внаслідок теплоти нейтралізації температура маси підвищується до 80-90 °С і супер підсушується. Вміст P_2O_5 (водорозчинного) не зменшується.

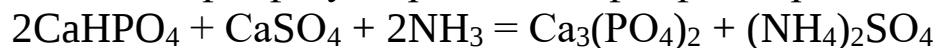
При більш глибокій амонізації утворюється діамонійфосфат, який взаємодіє з CaSO_4 за реакцією:



Монокальційфосфат також перетворюється в дикальційфосфат за реакцією:



Внаслідок подальшої глибокої нейтралізації простого суперфосфату вміст водорозчинного P_2O_5 зменшується за рахунок переходу дикальційфосфату в трикальцій фосфат за реакцією:



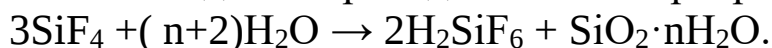
При нейтралізації суперу аміаком одержують продукт, який містить не більше, ніж 2 % азоту.

Амонізацію проводять в обертових барабанах - амонізаторах, куди прямо током вводять супер і аміак. Степінь поглинання NH_3 складає 97 – 99 %.

4.7. Уловлювання фторидних газів

HF , який виділяється при розкладі природних фосфатів, взаємодіє з кремнеземом утворюючи SiF_4 і гексафторокремневу кислоту H_2SiF_6 , яка залишається в супері, зв'язуючись катіонами металів. Від загальної кількості фтору в сировині в супері залишається 55-60 % – решта виводиться з вентиляційними газами в вигляді SiF_4 .

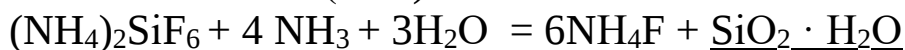
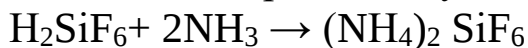
Очистка від SiF_4 проводиться в абсорбері за реакцією:



Для кращого уловлювання H_2SiF_6 її пропускають через кілька абсорберів.

Концентрація H_2SiF_6 в кислоті від 8 % до 25 %.

При нейтралізації аміаком або аміачною водою фторокремневої кислоти можна одержати білу сажу:



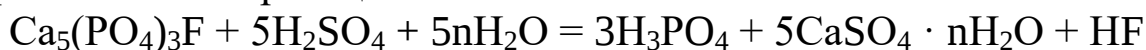
біла сажа

Шведська фірма „Highness Petroleum” освоїла виробництво SiO_2 з SiF_4 під назвою флоусіл з поверхнею 200 м²/гр.

З фторокремневої кислоти можна одержувати кріоліт Na_3AlF_6 .

4.8. Екстракційна фосфатна кислота

Екстракційна фосфатна кислота одержується розкладом природних фосфатів H_2SO_4 за реакцією:



з наступним відділенням рідкої фази від сульфатного осаду.

Це найбільш поширений метод одержання H_3PO_4

Головною умовою сірчаноокислотної екстракції є виділення CaSO_4 в вигляді достатньо великих розмірів кристалів, які б легко відділялись і відмивались від H_3PO_4 .

Досягається це підбором раціонального апаратурного оформлення підтримання певного технологічного режиму екстракції - сукупністю концентраційних, температурних і інших параметрів, які забезпечують осадження необхідної форми CaSO_4 - гіпсу, півгідрату або ангідриту і одержання H_3PO_4 заданої концентрації.

4.9. Фізико-хімічні умови одержання фосфатної кислоти

В процесі екстракції необхідно одержувати рухому суспензію CaSO_4 в розчині H_3PO_4 , яку можна перемішувати і транспортувати. Між іншим, при безпосередньому змішуванні природного фосфату з концентрованою H_2SO_4 утворюється густа суспензія, яка не піддається розділенню.

Для забезпечення рухомості суспензії масове співвідношення між рідкою і твердою фазою $P : T$ підтримується від 2 : 1 до 3 : 1. Таке співвідношення підтримується завдяки рециркуляції оборотної кислоти суміші продукційної H_3PO_4 з розчинами, які утворились при відмивці сульфатного осаду (фосфогіпсу) від фосфатної кислоти водою.

В зв'язку з рециркуляцією для процесу екстракції характерно накопичення домішок катіонів лужних металів: Mg , Al , Fe та аніонів фтору F^{-1} , SiF_6^{-2} . Концентрація домішок визначається і складом сировини. Основою для підбору температурних і концентраційних параметрів процесу екстракції є існування різних модифікацій сульфату кальцію і швидкості їх взаємоперетворень. Ми раніше розглянули такі перетворення в чистих розчинах. Однак в реальних розчинах екстракційної фосфорної кислоти фактичні області кристалізації гіпсу, півгідрату CaSO_4 і ангідриту і, особливо, швидкості фазових перетворень значно змінюються.

Так, в чистих розчинах H_3PO_4 10-25 % P_2O_5 - при 80 °C півгідрат перетворюється в гіпс за 1-5 год. Присутність затравки гіпсу, домішок FeSO_4 , SiO_2 значно прискорює цей процес. Гіпс, який утворився існує в вигляді метастабільної форми (стабільна форма ангідрит) на протязі декількох місяців при вмісті P_2O_5 - нижче 10 % або декілька діб при 25 % P_2O_5 .

Відповідно в умовах екстракції при вмісті 25-30 % P_2O_5 , температурі 70-80 °C і часу перебування 5-8 год, осад буде представлений нестабільним дигідратом, а не стабільним ангідритом.

Таким чином степінь гідратації сульфату кальцію, який відділяється при екстракції може не відповідати стабільним формам і залежить від конкретних умов процесу.

На рис.4.14 показана діаграма практичного ступеня гідратації сульфату кальцію в залежності від режиму екстракції: температури і концентрації фосфатної кислоти. В області нижче кривої-2 сульфат кальцію відділяється в вигляді гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), вище кривої 1 - в вигляді

ангідриту (CaSO_4), а між цими лініями в вигляді півгідрату ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$).

Розрізняють 3 режими екстракції H_3PO_4 : *дигідратний, півгідратний і ангідритний*.

Найбільш розповсюджений дигідратний режим, який ведеться при 65-80 °С одержують H_3PO_4 , з концентрацією 30-32 %.

Півгідратний режим відбувається при 90-105 °С і дозволяє виробляти H_3PO_4 , з концентрацією до 50 % P_2O_5 .

Знаходять розповсюдження комбіновані півгідратні - дигідратні способи, в яких спочатку виділяють півгідрит, а потім охолоджуючи і розбавляючи суспензію, перекристалізовують його в гіпс.

Такі методи дають можливість одержати H_3PO_4 з концентрацією 50 % P_2O_5 при високому ступені використання сировини.

Ангідритний режим не знайшов реалізації, через посилену корозію апаратури за підвищеної температури і поганого фільтрування H_3PO_4 через шар дрібних кристалів безводного CaSO_4 .

Форма і розміри кристалів CaSO_4 , які утворюються при екстракції залежать від умов зняття пересичення, від концентрації і температури, від співвідношення іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} та від концентрації домішок Mg, Al, F.

4.10 Технологія одержання екстракційної фосфатної кислоти дигідратним способом

В світовій практиці в т.ч. і в Україні виробництво екстракційної H_3PO_4 базується переважно на дигідратному методі, відносно простому і надійному в експлуатації.

На рис.4.15 показана принципова технологічна схема одержання ортофосфатної кислоти дигідратним методом з апатитового концентрату.

В реактор 3а з бункера 1 через ваговий дозатор 2 неперервно вводять апатитовий концентрат. В реактор подають оборотну H_3PO_4 з барометричного збірника 16, циркуляційну суспензію вакуум-випарної установки з випарника 8 і сульфатну кислоту. Сульфатну кислоту можна частково або повністю вводити в реактор 3б.

З реактора 3а суспензія перетікає в реактор 3б, звідси основну частину її потужним зануреним насосом п. 7 (встановлено 2-а насоси потужністю по 600 м³/год), подають у вакуум-випарник 8. Він представляє собою циліндричний апарат, де за допомогою вакуум-насоса підтримується вакуум, внаслідок чого вакуумна рідина закипає, частково випаровується вода і знижується на 3-5 °С температура суспензії. Газу через краплеуловлювач 9 попадають в поверхневий конденсатор 10, де конденсується водяна пара і уловлюється частина сполук фтору. Кінцеву очистку газу від фтору проводять в барботажному нейтралізаторі 11.

Продукційна суспензія з реактора 3б зануреним насосом 5 подається на карусельний лотковий фільтр 12, де гіпс відділяється за трифільтратною схемою.

Фільтр з площею активної поверхні 80 м^2 має лотки з габаритами: довжина - 3,27 м, ширина 0,97 м, глибина 0,2 м. Фільтруючим матеріалом може бути лавсанова або поліпропіленова тканині

Газорідинна суміш розділяється в сепараторах 13, в яких з допомогою вакуум-насосів підтримується вакуум.

Перший фільтрат Ф-1 відправляється в збірник готової продукції 15, частина Ф-1 направляється в збірник оборотної кислоти 16. Другий фільтрат Ф-2 також поступає в збірник оборотної кислоти 16. Другий фільтрат утворюється від промивки осадку третім фільтратом Ф-3.

Фільтрат Ф-3 утворюється при промивці осаду суспензією яка одержується при регенерації фільтрувальної тканини і накопичується в збірнику 14, і свіжою $60-70^\circ\text{C}$ гарячою водою.

Промитий гіпс скидається з лотка в збірник, з якого в вигляді суспензії видаляється у відвал.

Вміст P_2O_5 в фільтратах:

Ф-1	- 28-32 %
Ф-2	- 22-25 %
Ф-3	- 5-10 %.

Екстрактор представляє собою 2 циліндричні реактори $\varnothing 13 \text{ м}$, $H=5,3 \text{ м}$ виготовлений з нержавіючої сталі EI-35. В потужному реакторі є одна центральна пропелерна мішалка і 8 турбін. Ж : Т =(1,7-2,5) : 1. Температура $65-80^\circ\text{C}$. Продуктова суспензія подається на лотковий карусельний фільтр, де відділяється гіпс. Для екстракції використовують 93 % H_2SO_4 .

Концентрація H_3PO_4 в перерахунку на P_2O_5 становить 28-29 %.

При одержанні фосфатної кислоти дигідратним методом виділяється фтор (в вигляді SiF_4) в газову фазу, що містить 3-5 % від вмісту в сировині, 80 % переходить в кислоту, 15-17 % в фосфати.

На 1т H_3PO_4 витрачається 2,73-2,63 т апатиту і 2,45-2,48 т 100 % H_2SO_4 .

На 1т природного фосфату утворюється 1,6 т фосфогіпсу, який складається в сховищах. Проблема використання фосфогіпсу практично не вирішена.

4.11. Одержання екстракційної фосфорної кислоти півгідратним і півгідратно-дигідратним методом

Головною метою цього методу є одержання більш концентрованої фосфатної кислоти в процесі екстракції до 35-48 % P_2O_5 .

І-й варіант. Процес проходить ідентично дигідратному з введенням всіх реагентів в першу секцію реактора.

Одержання півгідрату протікає за вмістом в рідкій фазі 35-38 % P_2O_5 та 1-1,5 % SO_3 . Температура 95-105 °С.

II-й варіант включає попередній розклад апатиту в три-чотири кратному надлишку концентрованої (45-48 % P_2O_5) H_3PO_4 (суміш першого фільтрату циркулюючої суспензії) при 95-102 °С. Монокальцій фосфат, який утворився обробляють потім 92-93 % H_2SO_4 в реакторі 36.

В півгідратних процесах приходиться відмивати водою і видаляти з цеху нестабільний осадок $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Перехід в дигідрат особливо при добавленій в водну суспензію невеликої кількості стабілізатора (напр. $Ca(OH)_2$) проходить повільно, що дозволяє видалити його гідротранспортом.

Внаслідок більш високих температур і концентрації P_2O_5 в рідкій фазі в півгідратних процесах ступінь виділення фтору в газову фазу значно більша ніж в дигідратному, і складає 15-20 %. В цілому вихід P_2O_5 на 1-2 % менший ніж у дигідратному.

В останній час в світовій практиці знайшли широке розповсюдження півгідратно-дигідратні методи одержання ортофосфатної кислоти. В них фосфатна руда розкладається до півгідрату сульфату кальцію, який потім гідратується, тобто перекристалізовується в дигідрат. Це дозволяє досягти високого виходу P_2O_5 в кислоту до 99 % і одержувати відхідний гіпс з невеликим вмістом P_2O_5 - до 0,1 %, який придатний для переробки.

Перевагою таких методів також є можливість розкласти сировину більш грубого помолу без зниження витягу P_2O_5 в кислоту, так як при перекристалізації $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ проходить розклад частинок, які заблоковані сульфатними покриттями.

При півгідратному способі для підтримання високої температури осадження ведуть повільно в вигляді півгідрату. При комбінованому процесі умови гідратації регулюють, добиваючись виділення важковикристалізованого $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ з невеликим вмістом H_3PO_4 .

Перший варіант комбінованого процесу складається з осадження $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ при змішуванні фосфориту з оборотною H_3PO_4 і H_2SO_4 при 90-95 °С, охолодженні суспензії до 50-65 °С і гідратації $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ з введенням затравочних кристалів $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, сірчаної кислоти і активного SiO_2 для зв'язування фторид-іонів, які при наявності іонів Al^{+3} гальмують обводнення. Час гідратації складає 5-16 год. Осадок після відмивки вміщує 1,8-1,9 молів H_2O на один моль $CaSO_4$, 0,3 % загального P_2O_5 , в дигідратному 0,5-1,5 % і всього 0,02-0,08 % розчинного P_2O_5 .

Оскільки осадження півгідрату і його гідратація проводиться в розчинах приблизно однакового складу, то цей спосіб дозволяє одержувати H_3PO_4 з концентрацією не більше 32 %. На виробництво 1т P_2O_5 витрачається 2,95 т фосфориту та 2,72 т H_2SO_4 .

Більш перспективними розробками в останні роки вважається півгідратно-дигідратні способи з *проміжним відділенням товарної H_3PO_4* . Осадження $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ проводять при 90-100 °С в розчинах, які містять 45-50 % P_2O_5 , суспензію фільтрують, центрифугують, відстоюють і відбирають концентровану H_3PO_4 . Осад репульпують в розчинах, які містять 10-25 % P_2O_5 5-10 % H_2SO_4 і виконують гідратацію $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при 55-65 °С відділяючи його від рідкої фази, яка повертається в процес.

Перевагою півгідратно-дигідратного способу з проміжною фільтрацією є: висока концентрація кислоти, можливість використання сировини грубого помолу, підвищення ступеня використання сировини з одержанням чистого фосфогіпсу.

При виробництві H_3PO_4 дигідратним і півгідратно-дигідратним методом абсорбцією фторидних газів (SiF_4 і HF) проводять з одержанням товарної H_2SiF_6 (гексафторсиліктної кислоти).

Однак системи очистки газів від сполук фтору на виробництвах, які переробляють фосфати, часто не вкладаються в ГДК і це є важливою екологічною проблемою.

Зменшення шкідливих викидів можливе при використанні зворотних циклів, тобто повернення відхідного газу в основний виробничий цикл.

Наприклад, можна повернути забруднений газ після абсорбційної колони в реактор. Такий газ містить 60 мг/м³ фтору. В реакторі він нагрівається, забирає тепло і насичується водою і фтором. Такий вологий газ з вмістом сполук фтору до 3г/м³ знову поступає в абсорбційну колону, де проходить очистка газу від фтору і води, а температура значно знижується за рахунок подачі на абсорбцію охолодженої гексафторсилікатної кислоти (H_2SiF_6).

4.12 Концентрування фосфатної кислоти

Для виробництва подвійного суперфосфату, амофосу, нітроамофоски потрібна фосфатна кислота H_3PO_4 з концентрацією 45-55 % по P_2O_5 .

Для одержання поліфосфатів амонію і рідких добрив потрібна H_3PO_4 з концентрацією 72-83 % P_2O_5 . Для цього екстракційну H_3PO_4 випарюють. Проблем немає аж до 98 %, але із збільшенням концентрації H_3PO_4 посилюється корозія, затрудняють випарку осади, які утворюються при випарюванні і забивають трубки. Практично випарна установка складається 3-4 вакуум-випарних апаратів, які працюють паралельно. Потужність їх до 110 тис. т P_2O_5 в рік.

На рис.4.16 показана технологічна схема концентрування H_3PO_4 .

Випарювання відбувається в однокорпусній вакуум-випарній установці, головною частиною якої є циркуляційний контур в складі корпусу поз. 1, який виготовлений з ст. 3 і загумований; гріючої камери поз. 2, яка виготовлена з графіту і циркуляційного насоса поз. 3. Фосфатна

кислота з концентрацією 28-30 % P_2O_5 подається в випарний корпус поз. 1, попередньо змішуючись з гарячою фосфатною кислотою, яка нагрівається в камері підігріву поз. 2.

Всередині випарного апарата поз. 1 підтримується вакуум і температура кипіння становить 80-90 °С. Частина концентрованої кислоти 22 – 55 % P_2O_5 циркуляційним насосом поз. 3 відводиться як готовий продукт, а решта подається через камеру в випарний корпус поз. 1. Кратність циркуляції складає 100 -150. Зі збільшенням концентрації H_3PO_4 зростає тиск розчиненої в ній H_2SiF_6 і в газову фазу виділяється 80 – 90 % фтору, який міститься в кислоті в вигляді суміші еквівалентної $2HF^+ + SiF_4$, вміст фтору в продукційній кислоті зменшується до 0,5-0,8 %, (а у вихідній кислоті 2 %).

Водяна пара з краплями розчину з домішками сполук фтору поступає в краплеуловлювач 4, де відділяються краплі і повертається в випарний корпус 1, а водяна пара зі сполуками фтору поступають в абсорбер 5, який постійно зрошується розчином H_2SiF_6 з температурою 60-70 °С. Очищена від фтору водяна пара відсмоктується за допомогою 2-ох ступеневої пароінжекторної установки 8, яка обладнана барометричним конденсатором 9.

Для випарювання екстракційної фосфатної кислоти використовують також барботажні концентратори - камери з кислотостійкого матеріалу, в яких випарювання виконується при барботажі через шар кислоти гарячих паливних газів. Паливні гази вводяться в камеру з температурою 650-900 °С.

Особливо інтенсивно працюють концентратори, які використовують принцип зануреного горіння, а випарні апарати називаються апаратами зануреного горіння. Однак тут pojawiaються проблеми з туманом H_3PO_4 , який необхідно уловлювати на електрофільтрах. Після очистки газів, які містять 8,5-9 г/м³ фтору, одержують розчин H_2SiF_6 з великим вмістом P_2O_5 . З'являються питання забруднення навколишнього середовища.

Такі апарати застосовують для одержання *суперфосфатної кислоти*. В цьому випадку на випарку подають розчини H_3PO_4 , після вакуумвипарювання з вмістом P_2O_5 – 54-55 %. Замість барботажних концентраторів тепер стали використовувати ще більш досконалі - аероліфтні апарати. Вони складаються з вертикальних сталевих труб захищених в середині графітовими трубами. Знизу в них подають гарячий газовий струмінь, в який вводять кислоту, а газорідинна суміш виноситься зверху. Після відділення рідини і використання теплоти газу для нагріву поступаючої на випарювання кислоти його звільняють в абсорбційній установці від кислотного туману SiF_4 і HF .

Для одержання H_3PO_4 з концентрацією 68-70 % P_2O_5 для переробки в рідкі комплексні добрива, концентрування ведуть у дві послідовні стадії: на I-ій від 52 до 64%, в II-ій до 68-79 % P_2O_5 .

Всередині випарного апарата підтримується вакуум 0,09 МПа.

Через 3 доби випарка загіпсовується і піддається промивці. Іноді доводиться накип видаляти механічно з промивкою 4-5 % розчином H_2SiF_6 .

4.13. Подвійний суперфосфат

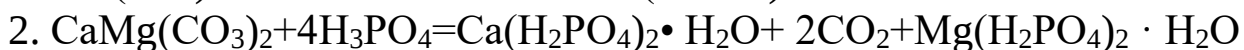
При розкладі природних фосфатів фосфатною кислотою одержується подвійний суперфосфат, який складається на відміну від простого супера, в основному, з монокальційфосфату і деякої кількості H_3PO_4 .

Одержують подвійний суперфосфат камерним методом з використанням концентрованої H_3PO_4 (52-54 %) P_2O_5 .

Камерний подвійний суперфосфат вилежується на складі.

Поточними методами одержують гранульований продукт, використовуючи кислоту концентрації 28-36 P_2O_5 .

Розклад фосфатною кислотою фосфатних мінералів відбувається за такими основними реакціями:



В процесі одержання подвійного суперфосфату можна виділити дві головні стадії.

На *першій стадії* при безперервному перемішуванні фосфату і фосфатної кислоти реакція проходить в рухомій суспензії, в рідкій фазі якої знаходиться H_3PO_4 , монокальційфосфат та інші розчинні продукти.

Цей етап розкладу спочатку відбувається швидко, а потім сповільнюється з зменшенням концентрації H_3PO_4 і закінчується, коли рідка фаза насичується фосфатом кальцію. Перша стадія продовжується в виробничих умовах від декількох секунд в камерно-поточному методі, 3 -10 хв. в камерному та 1-1,5 год в поточному методі.

На другій стадії розкладу апатиту процес взаємодії H_3PO_4 з фосфатами різко гальмується і відбувається кристалізація монокальційфосфату.

Виділяються кристали, які частково покривають зерна фосфатів, що зменшує доступ іонів H^+ від H_3PO_4 до $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Швидкість розчинення фосфатів в ненасичених продуктами реакції розчинах визначається дифузією найменш рухомих іонів Ca^{+2} з поверхні зерна фосфату в рідку фазу.

Основою для такого висновку є факт відповідності кривих розчинності в системі $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ та ізохрон розчинення апатиту, який показаний на рис.4.17.

На *першій стадії процесу* максимум швидкості розчинення апатиту практично співпадає з положенням точки В на діаграмі розчинності.

Концентрація іонів Ca^{+2} в насиченому розчині, який утворився на поверхні або біля поверхні апатиту, для точки В найбільша, а, значить, що рушійна сила дифузії цих іонів в розчині також найбільша.

Тому для досягнення на 1-й стадії високого ступеня розкладу необхідно застосовувати H_3PO_4 такої концентрації, яка призводить до утворення насиченого розчину, близького до складу рівноважного з



Наприклад, для максимального розкладу апатиту в момент насичення рідкої фази при 75°C H_3PO_4 повинна бути концентрацією (початковою концентрацією) 33,6 % P_2O_5 - при нормі 110 % від стехіометричної кількості.

Як видно, головними умовами для досягнення високого ступені розкладу є умови 2-ї стадії розкладу. Встановлено, що в інтервалі температур $30\text{-}75^\circ\text{C}$ найбільша швидкість розкладу досягається в розчинах, які містять 46-47 % P_2O_5 , рівноважних з монокальційфосфатом.

Технологічні параметри на виробництві вибирають, враховуючи ці закономірності.

При одержанні подвійного суперу з апатитового концентрату камерним методом концентрацію H_3PO_4 вибирають так, щоб при досягненні розкладу апатиту 60 %, рідка фаза камерного суперу вміщала 46-47 % P_2O_5 .

Ця концентрація відповідає початковій 55 % P_2O_5 , при якій максимальний ступінь розкладу апатиту в кінці першої стадії повинен складати 10 % при $75\text{-}100^\circ\text{C}$. Швидкість при цьому буде порівняно невеликою.

Лиш на частині 2-ої стадії склад рідкої фази відповідає максимальній швидкості розкладу апатиту, а при досягненні 69 % розкладу суперфосфатна суспензія твердіє і реакція різко уповільнюється. Дальший розклад проходить при вилежуванні суперу на складі на протязі до 30 діб. На складі супер дозріває і ступінь розкладу концентрату підвищується до 80 %.

В безкамерних процесах фосфорити обробляють при $50\text{-}100^\circ\text{C}$ фосфатною кислотою 28-40 % P_2O_5 , що в більшій мірі відповідає оптимальним умовам для першої стадії, але така низька початкова концентрація не сприятлива до 2-ої стадії розкладу, який в розчинах, рівноважних з $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$ (точка В на рис.4.17) або з CaHPO_4 , практично не йде. Процес завершується при сушці реакційної маси. Виділення H_2O сприяє переходу системи в область, рівноважну з монокальційфосфатом і проходить розклад апатиту.

При сушінні, з реакційної маси кристалізується $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і активність системи збільшується.

На рис.4.18 приведена технологічна схема виробництва подвійного суперфосфату.

Технологічна схема подвійного суперфосфату аналогічна схемі виробництва простого суперфосфату.

Апатитовий концентрат і концентровану H_3PO_4 безперервно подають в змішувач 4. До суспензії, яка утворилася в змішувачі 4, в змішувач 5 додають невелику кількість меленого вапняку - до 3 % від маси апатиту. Далі суміш поступає в суперфосфатну камеру 6. Завдяки вапняку суперфосфатна маса стає більш розпушеною за рахунок CO_2 і легше вивантажується фрезером. Час перебування суміші в змішувачі 4 і 5 – 3-5 хв., в камері 1-1,5 год, температура в змішувачі 70-80 °С, в камері – 100 °С. Далше супер подається транспортером 7 на склад 9, де перекидається грейферним краном 10, нейтралізується меленим вапняком в нейтралізаторі 12 і елеватором 13 і транспортером 7 подається в барабанний гранулятор 14 і в барабанну сушарку 15. Готовий продукт подається на склад товарного подвійного суперфосфату.

Камерний спосіб вимагає застосування концентрованої H_3PO_4 з концентрацією 52-54 % P_2O_5 . Його недоліком є необхідність тривалого вилежування на складах, що пов'язано з великими затратами на будівництво складів, на перемішування та транспортування продукту в складах. Навколишнє середовище забруднюється фторидними сполуками. В газову фазу зі змішувачів 4,5 суперфосфатної камери і на складі виділяється 22-32 % фтору і в продукті залишається 68-78 % фтору, від його кількості в апатиті.

Велике розповсюдження одержала поточна технологічна схема.

Показана на рис.4.19 технологічна схема одержання подвійного суперфосфату поточним методом використовує екстракційну кислоту з концентрацією 28 - 36 % P_2O_5 і кінгісепський фосфорит.

Фосфорит і фосфатна кислота подаються в змішувач 3. Зі змішувача суспензія безперервно поступає в реактор 5. Об'єм реактора забезпечує перемішування суміші впродовж 60-90 хв. При 70 -100 °С за 1-1,5 год фосфорит розкладається на 50 %.

Далше реакція розкладу не проходить через покривання частинок фосфориту дуже дрібними кристалами дикальційфосфату. Розчинність дикальційфосфату зменшується з ростом температури.

Процес розкладу завершується при переробці продукту в гранульований продукт; суспензія подається насосом 6 в апарат БГС 7 барабанний гранулятор-сушарку, в який з топки 8 поступає гарячий газ з температурою 950 °С. Температура газів після сушарки досягає 120°С. Газовий потік після БГС очищується від пилу в циклоні 9 і в абсорбційній установці. Сухі гранули після БГС містять 2-3 % вологи і температуру 105 °С. Як показано на схемі гранули елеватором 10 подаються на сито 11, на

якому відділяється фракція кондиційного продукту (1 - 4 мм). Більші за розміром частини суперу поступово подаються на дробарку 12 і знову повертаються на сито, а мілка фракція менше 1 мм разом з пилом від циклона 9 подається в БГС в якості ретуру.

В БГС проходить дорозклад фосфориту до 85 %.

Для нейтралізації гранул суперу його подають в амонізатор 13, куди подають HN_3 під шар продукту. Для відведення теплоти, яка виділяється при амонізації, в барабан з протилежного кінця подають повітря. Пил з амонізатора вловлюється в циклоні 14 і приєднується до ретуру в елеваторі 10.

Після амонізації вміст вільної H_3PO_4 в продукті знижується до 4-5 % P_2O_5 . Кількість P_2O_5 , який засвоюється складає 43-47 %.

При сушінні суспензії в газову фазу виділяється 50-55 % фтору. Велика кількість фтору і пилу, які містяться в газах ускладнює очистку. В результаті очистки одержується забруднена пилом H_2SiF_6 - кислота, яка не знаходить збуту.

Прогресивним методом сушіння суспензії подвійного суперу при поточній схемі є сушіння в киплячому шарі з одночасним гранулюванням продукту. При цьому методі частина гранул безперервно виводиться з апарату КШ через перелив та устанавлюється стаціонарний режим, який відповідає певному розміру гранул. Швидкість формування гранул регулюється зміною швидкості подачі суспензії. Час перебування продукту в апараті КШ складає тільки 30 хв. Температура при сушінні в шарі 130-140 °С. При таких умовах монокальційфосфат перетворюється в менш розчинний поліфосфат. Вміст фосфору доходить до 65 %, в P_2O_5 в тому числі в розчинній формі 18 - 22 %.

Таке добриво є повільнодіючим і дає можливість довго зберігати фосфор в ґрунті.

Після промислового освоєння поточних методів виробництва подвійного суперу камерний спосіб знову повернувся з заміною громіздкого складського устаткування дозрівання гранулювання на сушку гранулювання нейтралізацію від поточної схеми.

Такий метод називають камерно-поточним. В ньому застосовують легкорозчинну фосфоритну муку тонкого помолу і фосфатну кислоту 47-49 % P_2O_5 .

Камерний супер змішують з ретуром, гранулюють і сушать. Степінь розкладу в процесі сушки доходить до 90 %. Товарну фракцію також нейтралізують аміаком і одержують подвійний супер, який містить:

- 45-47 % загального P_2O_5
- 42,5 - 44,5 % засвоюваного P_2O_5
- 37-38 % водорозчинного P_2O_5
- 1 - 2 % азоту.

На виробництві 1 т P_2O_5 витрачається 824 - 835 кг H_3PO_4 , 271 - 280 кг фосфоритної муки в перерахунку на P_2O_5 і 35 кг NH_3 .

Відомі безкамерні циклічні методи виробництва подвійного супера, в яких розклад природного фосфату ведуть в 3-5 кратному надлишку H_3PO_4 при концентрації в рідкій фазі 45 – 50 % P_2O_5 .

Осад монокальційфосфату відділяють, нейтралізують, гранулюють і сушать, а насичений цією сіллю розчин повертають на стадію розкладу, куди одночасно добавляють свіжу H_3PO_4 .

Ці способи дозволяють досягнути 99 % розкладу сировини, але втрати H_3PO_4 дещо збільшується. Промислового застосування ці методи поки що не знайшли.

4.14. Суперфос

Суперфос - це хімічно збагачена і активована кислотами фосфоритна мука. Водну суспензію фосфоритної муки підкислюють невеликою кількістю H_2SO_4 . Потім змочують ще H_3PO_4 , гранулюють і сушать. Суперфос містить 38 - 40 % P_2O_5 , з них 19 -20 % в водорозчинній формі і по ефективності рівноцінний подвійному суперфосфату, а втрати кислот на 1 т P_2O_5 складає: сульфатної кислоти 1,3 т ортофосфатної кислоти 0,355 т. Це у два рази менше, ніж для виробництва 1 т подвійного суперфосфату.

4.15. Кормові фосфати кальцію

Фосфати кальцію, натрію, амонію використовують для годівлі тварин і птиці. При недостатчі фосфору в природних кормах годівля фосфатами прискорює ріст тварин, покращує якість м'яса, жирність молока.

Кормові фосфати відрізняються тим, що в них регламентується шкідливий для тварин вміст сполук миш'яку та важких металів.

Переважно вживають як кормові - обезфторений фосфат, кормовий дикальційфосфат (преципітат), кісткову муку, а також моно- і динатрійфосфат, моно - і диамонійфосфат, фосфат карбаміду.

4.16. Термічні фосфати

Продукти спікання природних фосфатів з лугами або кальцинованою содою називають термофосфатами, а продукти сплавлення їх з різними добавками — плавленими фосфатами.

При термічній обробці фосфоритів $Ca_5(PO_4)F$ розпадається кристалічна ґратка апатиту і утворюється трикальційфосфат $3CaO \cdot P_2O_5$ та інші сполуки, які засвоюються рослинами.

Виробництво термофосфатів полягає в спіканні меленого природного фосфату, соди кальцинованої Na_2CO_3 і кварциту в обертових печах при 1100 – 1200 °C з наступним охолодженням і дробленням.

Плавлені фосфати одержують сплавленням природних фосфатів з вапняком та кварцитом за температури 1400 – 1500 °С в мартенівських або шахтних печах. Плав піддають грануляції.

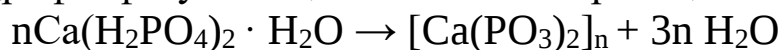
В якості добрив вживають також основні металургійні шлаки - побічні, продукти при виплавлянні чавуну і сталі, які одержують з руд, що містять фосфор.

Шлак, одержаний при виплавлянні сталі по томасівському методу називають томасшлаком, а по мартенівському - основним мартенівським шлаком.

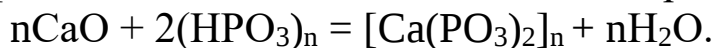
Виробництво добрив полягає в дробленні затверділого шлаку.

Томасшлак містить 11 – 23 % P_2O_5 і 38 – 54 % CaO , а основний мартенівський шлак 7-14 % P_2O_5 .

До цієї групи добрив належить метафосфат кальцію $[Ca(PO_3)_2]_n$. Технічний метафосфат кальцію може бути одержаний обезводненням дигідрофосфату кальцію за 300 °С за реакцією:



або при взаємодії пари метафосфатної кислоти з вапняком CaO або фосфатом кальцію за 1000°С і 1200°С за реакцією:



Розділ 5. Калійні добрива

Більш як 95 % видобутих солей калію використовують в якості калійних добрив. Їх розділяють на хлоридні калійні добрива (головний компонент KCl) і безхлоридні (сульфат калію, калімагнезія K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$) і калійно-магнієвий концентрат. Калійні добрива діляться також на:

сиромолоті – каїніт, сильвініт – це добути і розмелена калійна руда;
концентровані - KCl, K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$;
змішані, наприклад, трійна змішана сіль $K_2SO_4 + KCl$ + сильвінітна руда.

Найбільш поширеним із калійних добрив є KCl – кристали кубічної форми, без кольору з $\delta = 1990 \text{ кг/м}^3$, $t_{пл.} = 776 \text{ }^\circ\text{C}$. В насиченому розчині концентрація KCl при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – 25,6 %, а при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ – 35,9 %.

Вміст K_2O в KCl – 63,1%. Вміст калію в KCl складає 52,4 %.

Сульфат калію, K_2SO_4 - кристали без кольору ромбічної (α) і гексагональної β форм, температура переходу $\alpha \rightarrow \beta$ – $584 \text{ }^\circ\text{C}$, питома вага - 2660 кг/м^3 , $t_{пл.} = 1067^\circ\text{C}$. В насиченому водному розчині вміст K_2SO_4 , складає: при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – 10,0 %, при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ – 19,49 %.

Вміст K_2O в чистій солі K_2SO_4 досягає 54,06 %.

В добривах K_2SO_4 1 сорту – 50 % K_2O , 2 сорту – 48 % K_2O .

Калімагнезія $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ - 28 % K_2O і 8 % MgO і не більше 15 %Cl.

5.1. Сировина

Сильвініт – складається з KCl і галіту - NaCl (20-30% KCl і 70-80 % галіту).

Полімінеральні калійні руди складаються з наступних мінералів:

- Каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$;
- Лангбейніт $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$;
- Карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$;
- Полігаліт $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$;
- Шеїніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$;
- Кізерит $MgSO_4 \cdot H_2O$.

Росія займає провідне місце по запасах калійних руд. Родовища: Верхнекамське, Верхнє печорське (Урал), Непське родовище в Сибіру.

Білорусія – Старобинське, Копаткевичське, Петриківське родовище.

Україна – Прикарпатське родовище – 7,3 млрд. тонн.

Середня Азія – Гаурдаскське, Тюбегатанське, Карлюкське і Желянське родовища.

Дуже великі запаси в Канаді - 50 млрд. тонн, в Німеччині 23 млрд. тонн, в Ізраїлю – затоки Мертвого моря. В Іспанії, США, Франції також є значні запаси калійних руд.

В водах морів і океанів концентрація K – 0,05 %. Запаси калію в водах морів і океанів перевищують запаси, які розміщені на суші. Кількість калію в них невичерпна.

Родовища на суші також утворилися з колишніх морів і океанів.

Невеликим джерелом калійних солей є відходи цементних заводів (пил вловлений на електрофільтрах).

Запаси солей калійних родовищ Прикарпаття вказані в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Запаси солей калійних родовищ Прикарпаття.

Назва родовища	Запаси, млн. тонн						
	A	B	C ₁	C ₂	прогн озні	забалансові	загальн і
1	2	3	4	5	6	7	8
Велика Белина		10,0	-	10,0	364,0	-	384,0
Блажінське		-	10,8	10,8	100,0	-	121,6
Бориславське		446,1	-	67,8	500,0	-	1013,7
Стебницьке		1087,8	-	119,2	-	-	1207,02
Уличнянське		76,9	-	77,8	150,0	-	304,7
Довголука Гірне		33,4	-	2,1	60,0	-	95,5
Нежухівське		-	-	80,0	185,0	-	265,0
Дільниця Попелі		-	-	23,7	51,0	21,8	96,5
Синівське		167,1	-	37,4	100,0	-	304,5
Моршинське		-	-	32,0	60,0	-	92,0
Дільниця Болехів		-	-	-	340,0	-	340,0
Дільниця Лісовичі		-	-	-	150,0	-	150,0
Тура Велика		49,8	-	47,8	50,0	-	147,1
Тростянець		87,5	-	70,3	-	4,8	162,6
Долинське		-	-	-	170,0	-	170,0
Калуш-Голинське		472,6	-	119,1	-	-	591,7
Морковок- Розсільнянське		-	549,6	441,9	45,8	-	1040,3
Надвірнянське		-	-	-	250,0	-	250,0
Делятинське		-	-	33,1	4,0	-	37,1
Ославське		-	-	34,1	106,0	-	140,1
Нижній Березів		-	-	-	120,0	-	120,0
Пістинське		-	-	-	150,0	-	150,0
Вінницьке		-	-	-	500,0	-	500,0
Всього:							7233,42

5.2. Технологія одержання хлориду калію механічним збагаченням калійної руди

Хлорид калію виробляється з сильвінітової руди за технологією пінної флотації, в основі якої заложено флотаційний або флотогравітаційний методи розділення мінералів в середовищі насичених розчинів.

Це досягається селективною гідрофобізацією поверхні частинок калійних мінералів реагентами-збирачами, що обумовлює їх прилипання до бульбашок повітря і винос в кінцевий продукт.

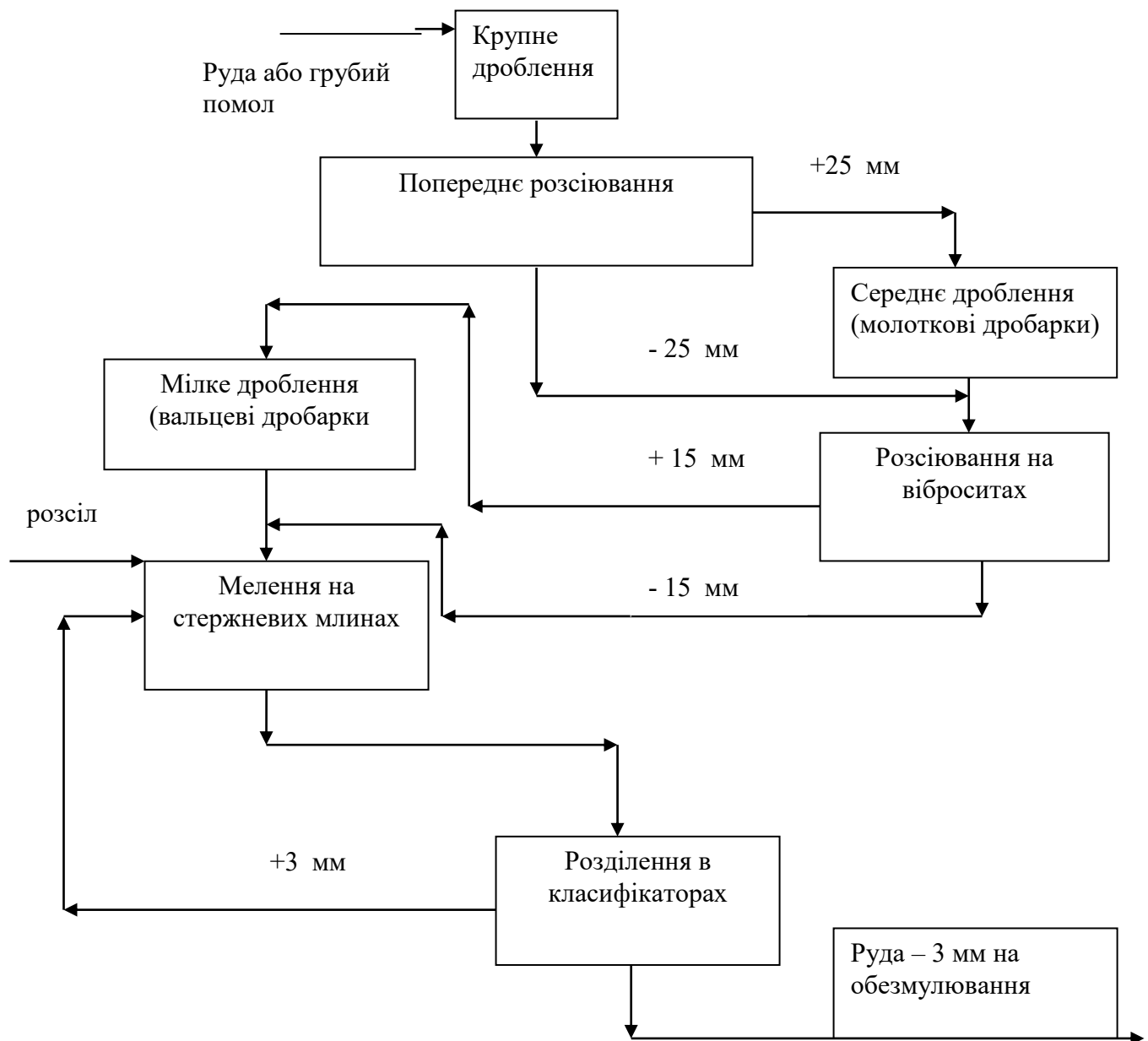
Виробничий процес включає наступні основні стадії:

1. Мелення руди до розмірів 1-3 мм;
2. Обезмулювання помеленої руди;
3. Флотаційне розділення мінералів руди.

1. Мелення руди до розмірів 1-3мм

Помол вихідної калійної руди проводиться до розмірів частинок, які забезпечують утворення механічної суміші мінералів, що входять до складу руди. При флотації сильвініту помол бажано проводити до розмірів 1-3мм. Більш тонке подрібнення призводить до збільшення втрат з мулами і погіршення якості продукту. Однак бажано, щоб ступінь розкриття зростків сильвініту була не меншою 90 %. Блок-схема показана на рисунку 5.20.

Рис. 5.20 Блок-схема мелення руди для флотації

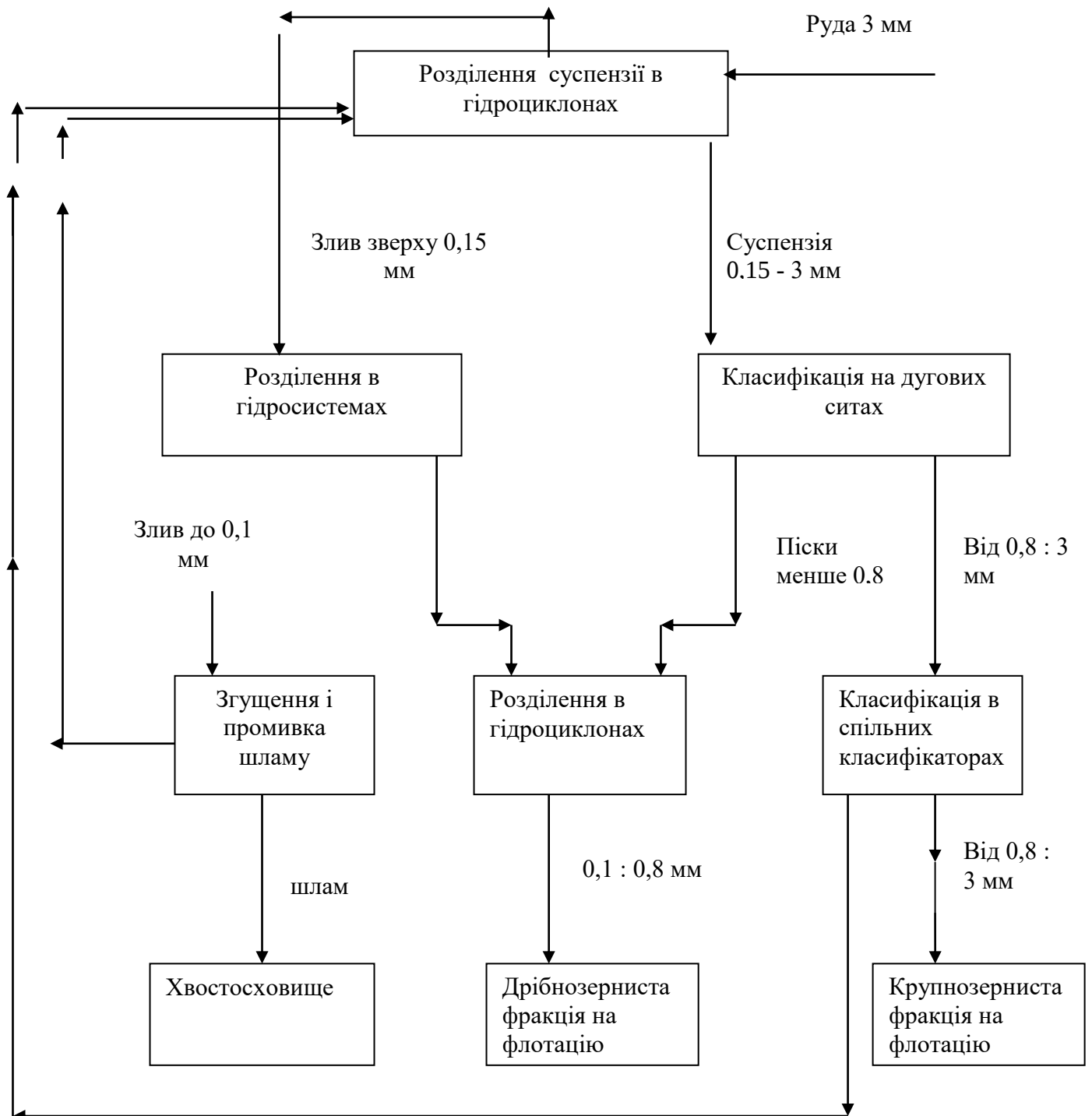


2.Обезшламлювання помеленої руди.

Обезмулювання подрібненої руди – це виділення тонкодисперсних глинисто-карбонатних домішок, які негативно впливають на флотацію і розділення суспензій. Його можна виконати попередньо флотацією гідравлічним, флотаційно-гідравлічним і гравітаційним методами. При невеликих концентраціях мулів в руді їх негативний вплив можна попередити введенням в процес флотації реагентів-депресорів, які зменшують адсорбцію флотореагентів на поверхні частинок шламу.

Схема 5.21. гідравлічного обезмулювання після мокрого подрібнення силівніту базується на виділенні шламів в гідро циклонах, дугових ситах, спіральних класифікаторах, на згущувачах.

Рис. 5.21 Блок-схема Обезшламлювання силівнітової руди



Так при подрібненні руди до частинок менше 3мм суспензію Р:Т= (6-10):1 спочатку розділяють в гідроциклоні діаметром 750 мм, потім злив зверху гідроциклону, в який переходить 75-80 % мулу, направляють в гідросепаратори. Злив з гідросепаратора з розмірами частинок до 0,1мм направляється на згущення і промивку мулу. Злив з згущувачів подається в гідроциклон в голові технологічної схеми, а промитий мул скидається в шламосховища.

Злив з гідросепаратора + 0,1 мм разом з пісками до 0,8 мм з дугового сита подається на розділення в гідроциклон, верхній злив з якого поступає в головний гідроциклон, а злив з конуса гідроциклону як дрібнозерниста фракція розміром від 0,1 до 0,8 мм подається на флотацію. Піски з конуса головного гідро циклона крупністю більше 0,15 мм і до 3 мм піддаються розділенню на дуговому ситі. Нижній продукт з дугового сита крупністю менше 0,8 мм подається на розділення в гідроциклоні і є складовою частиною мілко зернистої руди, яка йде на флотацію, а верхня, з більшим розміром твердих частинок від 0,8 до 3 мм подається на розділення в спіральному класифікаторів. Злив з класифікатора подається в головний гідроциклон, а крупнозерниста фракція від 3 до 0,8 мм поступає на флотацію.

3.Флотація

Як метод флотація базується на флотогравітаційному розділенні мінералів за допомогою реагентів.

В якості колекторів або збирачів, які сприяють гідрофобізації частинок сильвіну і їх прилипання до бульбашок повітря, застосовують високомолекулярні катіоноактивні неполярні органічні сполуки:

- ацетати або хлориди первинних аліфатичних амінів, які містять 10-22 атоми карбону, наприклад, октадециламін;
- парафінові, нафтеніві, ароматичні і гетероциклічні вуглеводні.

Реагенти – модифікатори зменшують адсорбцію колекторів на поверхні мінералів, флотація яких небажана (NaCl), сприяють коагуляції і флокуляції глинистих частинок.

В якості коагулянтів можна застосовувати як неорганічні так і органічні речовини:

- колоїдні розчини силікатної кислоти, полі-і метафосфати лужних металів;
- поліакриламід, карбоксиметилцелюлоза, лігносульфати, карбамідно-формальдегідні смоли.

Для підтримання оптимального значення рН середовища використовують луги і кислоти.

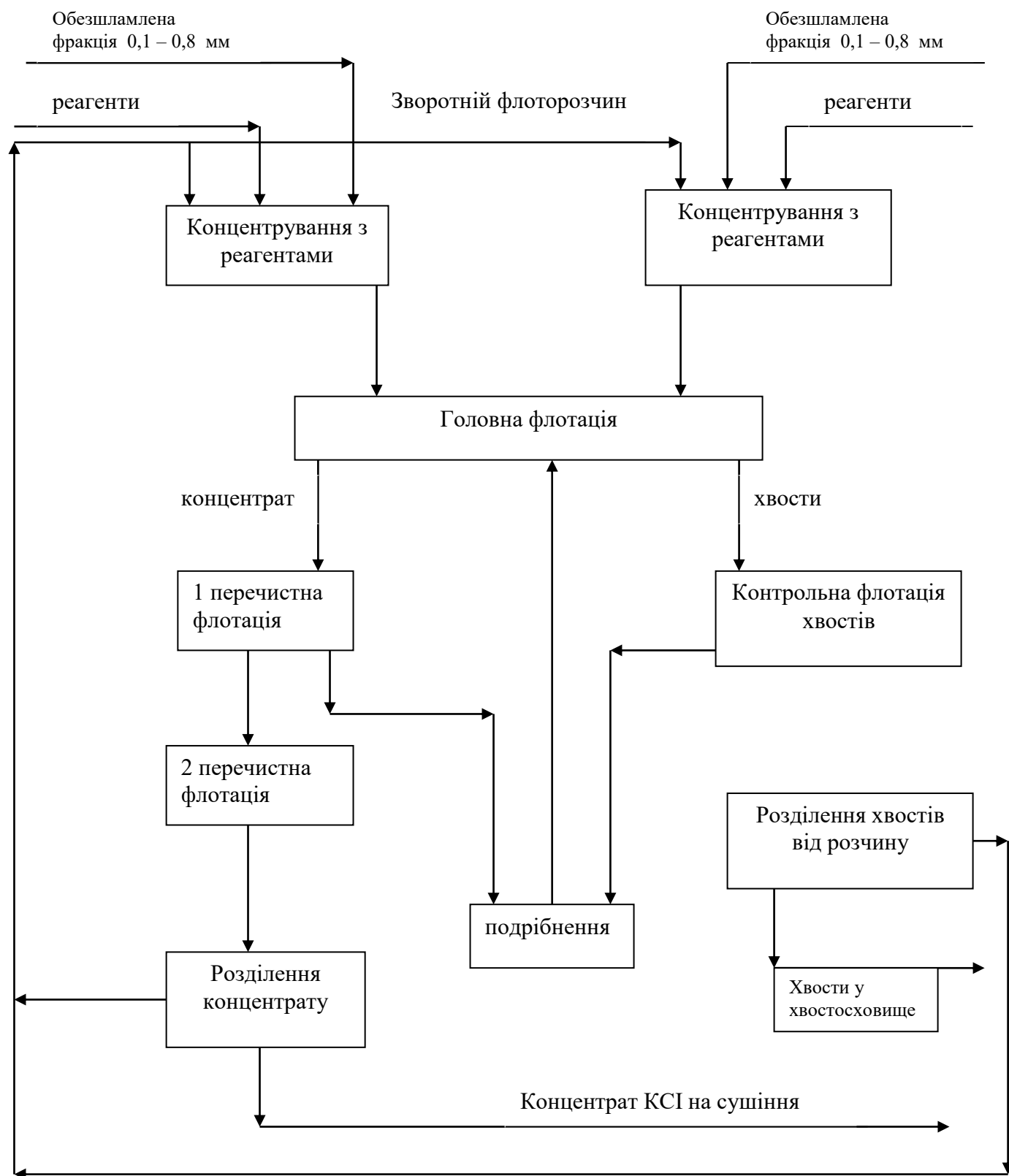
Для утворення піни застосовують спінювачі:

- соснову олію;
- спирти диоксанового і фуранового ряду.

Флотацію силівіну можна провести і без введення спеціальних реагентів – піноутворювачів, так як розчини насичені по KCl і NaCl легко піняться при барботажі повітрям, особливо після введення реагентів – збирачів. Введення піноутворювачів збільшує дисперсійність бульбашок повітря і стабільність піни та сприяє гідрофобізації частинок мінералу.

Конкретні технологічні схеми флотації можуть незначно відрізнятися між собою в залежності від мінералогічного і гранулометричного складу руди.

Рис. 5.22 Блок-схема флотаційного методу одержання KCl



Обезпилила подрібнена руда фракції 0,1 – 0,8 мм і фракції 0,8 – 3 мм піддається контактуванню з реагентами і поступає на головну флотацію, де проходить первинне розділення руди на чорний концентрат і хвости.

В подальшому концентрат послідовно передається на першу і другу перечистну флотацію. Хвости поступають на контрольну флотацію хвостів на якій проходить відділення крупних частинок КСІ.

Хвости направляються після відділення від флоторозчину в хвостосховище. Зворотній флоторозчин повертається на стадію контактування з реагентами. Концентрат крупних частинок після контрольної флотації разом з хвостами 1-ї та 2-ї перечистної флотації дробляться і знову повертаються на стадію головної флотації.

Концентрат після перечистних флотацій відділяється від флоторозчину і подається на сушку і грануляцію.

Флотаційний метод переробки сильвінітових руд є достатньо ефективним при низькому вмісті мулів в сировині.

Ступінь витягу калію з руди при флотаційному методі складає 92 – 95 %. На одну тонну КСІ затрачується 5,2 т руди з вмістом в ній 22 % КСІ.

5.3.Виробництво хлористого калію галургійним методом. Фізико-хімічні основи переробки сильвінітових руд галургійним способом

В основі одержання КСІ методами розчинення і кристалізації лежить діаграма системи $\text{КСІ-NaCl-H}_2\text{O}$, показана на рис.5.23.

З співставлення діаграм 25 °С до 100 °С видно, що концентрація NaCl у розчині збільшується навіть при пониженні температури. Фігуративна точка системи, яка відповідає складу евтонічного розчину Е-100 при 100 °С при охолодженні попадає в поле кристалізації КСІ. Значить при охолодженні розчину, насиченого КСІ і NaCl в осадок виділяється тільки КСІ.

При добавленні до насиченого розчину КСІ твердого NaCl частина КСІ теж випадає в осадок.

При охолодженні евтонічного розчину від 100 °С до 25 °С, внаслідок випадання в осад КСІ склад розчину буде мінятись – його фігуративна точка буде переміщатись по лінії кристалізації.

Якщо після відділення осаду КСІ розчин знову нагріти до 100 °С, то він буде насиченим за КСІ і незначно недонасиченим за NaCl. Тому якщо цим гарячим розчином обробляти сильвініт, то буде розчинятись переважно КСІ. Після відділення твердого залишку NaCl знову одержують гарячий евтонічний розчин, з якого при охолодженні виділиться КСІ. За допомогою такого циклічного процесу можна виконати розділення сильвініту на КСІ і NaCl .

Для повного виділення KCl з сильвініту необхідно, щоб кількість його, яка вводиться в цикл, відповідала кількості циркуляційного розчину.

Якщо прийняти склад сильвініту 25 % KCl і 75 % NaCl, що відповідає точці "S" згідно з рис. 5.24., то точки сумішей його з маточним розчином "п" розмістяться на лінії nS. Необхідна така суміш, яка повністю розділялась би на розчин E_{100} і твердий NaCl. Цій умові відповідає суміш складу K, який лежить на перетині лінії nS і $E_{100}B$. Таким чином для повного розчинення KCl і одержання при цьому евтонічного розчину E_{100} необхідно обробляти сильвініт такою кількістю маточного розчину складу n, щоб відношення кількості маточний розчин: сильвініт, $n : S$ дорівнювало відношенню відрізків $Sk : Kp$.

Принципова схема рис.5.25. переробки сильвінітових руд включає наступні основні операції:

1. Розчинення подрібненого сильвініту гарячим маточним розчином, одержаним після кристалізації KCl, при цьому з сильвініту в розчин переходить KCl, а NaCl майже повністю залишається у твердому залишку;
2. Відділення гарячого розчину від твердого залишку і освітлення його від сольового мулу;
3. Охолодження насиченого розчину і кристалізація KCl;
4. Відділення кристалів KCl від маточного розчину і сушка;
5. Нагрівання маточного розчину, який повертається на розчинення нових порцій сильвініту.

Ця принципова схема рис.5.25 лежить в основі всіх виробництв KCl галургійним способом. Можливі деякі зміни в технологічних схемах сировини і конструкції апаратури.

Сильвінітова руда: KCl- 24-33 %; NaCl – 61-71 %; $MgCl_2$ – 0,2-0,3 %; $CaSO_4$ – 1,3 – 1,7 %, нерозчинний залишок 1,4-3 %.

На 1т KCl витрачають до 5т сильвініту. Хлористий калій можна добувати з карналітової руди $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Шляхи переробки засновані на більшій розчинності $MgCl_2$ порівняно з KCl і діляться на методи повного і неповного розчинення. При повному розчиненні карналітові руду розчиняють гарячим зворотнім розчином. При охолодженні одержаного розчину більша частина KCl кристалізується. Маточний розчин випарюють і охолоджують і одержують штучний $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Його використовують для виробництва магнію або знову розчиняють. В результаті в маточному розчині підвищується концентрація $MgCl_2$. При неповному розчиненні карналіту KCl розчиняють тільки частково, а більша частина залишається в нерозчиненому залишку, який використовується як добриво. Цей спосіб ще називають шламовим. Таким способом добувають KCl в ФРН.

5.4. Технологія виробництва концентрованих калійних добрив з полімінеральних руд Прикарпаття.

На Калуському ВАТ "Оріана" і Стебницькому калійному заводі сировиною для виробництва сульфатних форм калійних добрив є полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Характерною особливістю цих руд є їх складний і різномірний мінеральний склад, що нараховує більше 20 мінералів. Основні з них такі:

1. Каїніт - $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18-22 %
2. Сильвін – KCl	3-5 %
3. Лангбейніт – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$	10-40 %
4. Полігаліт - $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1-2 %
5. Галіт – NaCl	20-40 %
6. Кізерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
7. Епсоміт - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
8. Сингеніт - $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
9. Глинисті нерозчинні мінерали -	10-18 %
10. Бішофіт - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

Вміст калію в руді – біля 10 % у перерахунку на K_2O .

Технологія переробки цих руд ускладнюється низьким вмістом калію, значна частина мінералів важкорозчинні і нерозчинні, великою кількістю глини.

Економічна ефективність переробки такої руди можлива тільки при детальному вивченні її складу і розробки на цій основі комплексної раціональної технології з використанням калію для одержання сульфатних, калійних добрив, хлориду магнію для одержання металевого магнію і NaCl для одержання соди каустичної і хлору та кухонної солі.

Флотаційний спосіб переробки полімінеральних руд Прикарпаття був випробуваний в дослідних і промислових масштабах на Стебницькому калійному заводі і на калійному заводі ВАТ "Оріана", показав себе неефективним через низький витяг калію з руди та одержання добрив з невеликим вмістом K_2O , до 18-20 %.

Основним і єдиним ефективним методом переробки калійних руд Прикарпаття є галургійний спосіб, оснований на різній розчинності окремих мінералів при температурі 67-80 °C і 85-90 °C з наступною кристалізацією солей з насичених розсолів і випарюваних розчинів.

Перевага цієї технології полягає в комплексному використанні всіх компонентів руди, одержання безхлоридних сульфатних форм добрив, відходами можуть бути тільки глинисті складові руди.

Технологічна схема комплексної переробки полімінеральних калійних руд складається з трьох циклів.

1. Дроблення руди і шихтування. Можливе механічне відділення глини і галіту.

2. Головний цикл виробництва складається з таких процесів:

- розчинення помеленої руди в оборотних маточних розчинах;
- освітлення насиченого розчину і протитечійне промивання глинисто-сольового шламу;
- кристалізація шеніту;
- фільтрування і сушіння шеніту;
- одержання сульфату калію шляхом розкладу шеніту водою або розчином хлориду калію.

3. Регенерація солей з надлишкового маточного розчину. Технологічний процес складається з 4-х стадій:

- Перша стадія – випарювання маточного розчину з одержанням хлориду натрію
- Друга стадія – продовження випарювання розчину після виділення хлориду натрію з виділенням в тверду фазу суміші солей калію і натрію. Ця суміш називається штучним каїнітом;
- Третя стадія – обезсульфачення розчину після виділення штучного каїніту.
- Четверта стадія – випарювання з виділенням з розчину хлориду магнію і штучного карналіту, забрудненого сульфатними солями.

Технологічну схему комплексної переробки приведено на рис.5.26.

5.5. Стадія розчинення руди

Технологічна схема розчинення руди показана на рис. 5.27. і здійснюється в 3-ох каскадно розміщених розчинювачах поз. 1, 2, 3. Кожний розчинювач представляє собою коритоподібний апарат зі стрічковим шнеком, розміщеним в кориті і елеватором для розвантаження нерозчиненої руди з розчинника. Розчинювачі працюють прямоточно- протитечійною схемою. Температура в першому розчинювачі 67-70 °С, в другому – 70-75 °С і в третьому - 75-80 °С. Час розчинення – 40 хв.

Нерозчинений галіто-лангбейнітовий залишок з розчинювача поз. 3 вивантажується на план-фільтр поз. 7. Нерозчинний остаток подається на дроблення і розчинення водою при 90 °С як показано на рис. 5.26.

Розчиняючий розчин з збірника поз.8 підігрівається в парових трубчатих підігрівачах поз. 9 до температури 105-110 °С і поступає в розчинювач поз.3.

Насичений розчин після розчинювача поз.1 разом з глинисто-сольовим шламом самотечійно поступає у відстійник – солевідділювач поз. 4. Згущений сольовий шлам з відстійника поз.4 через мішалку поз. 13 передається насосом поз.12 в розчинювач поз. 3.

Злив з відстійника поз.4 подається в освітлювач поз.5, куди одночасно поступає 0,25 % розчин поліакриламід. Під дією поліакриламід глинисті частинки коагулюють і осаджуються. Згущений глинисто-сольовий мул поступає в мішалку поз. 13, де розбавляється промивною водою з відділення протитечійного промивання глинисто-сольового мулу до консистенції $P:T = 2$ і насосом поз 12 передається у відділення протитечійної установки.

Освітлений насичений розчин з освітлювача поз. 5 поступає в збірну ємність поз. 6 і насосом подається на стадію кристалізації шеніту.

Злив з освітлювача поступає на охолодження у відділення кристалізації шеніту.

Охолодження і кристалізація шеніту проводиться в II стадії.

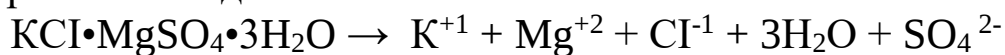
5.6. Стадія кристалізації шеніту

Спочатку на вакуумкристалізаційній установці охолоджують розчин до 35°C . На практиці переважно використовують багатоступеневі вакуумкристалізаційні установки. Потім охолоджують розчин до температури $20-22^{\circ}\text{C}$ в поверхневих водяних і аміачних кристалізаторах.

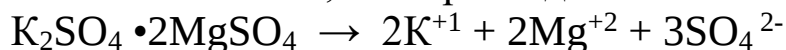
При розчиненні руди розчиняється сильвін за схемою:



Каїніт при розчиненні дає:

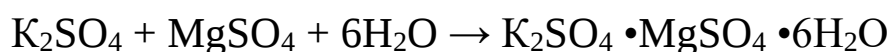
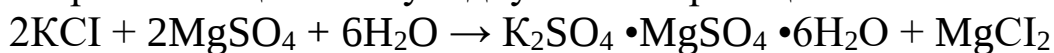


Частково розчиняється лангбейніт, який розпадається на іони по схемі:

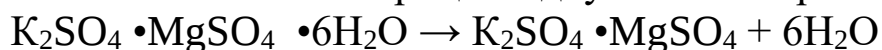


Шеніт кристалізується з насиченого розчину, який містить K^{+1} ; Na^{+1} ; Mg^{+2} ; Cl^{-1} ; SO_4^{2-} і є насиченим за хлоридом натрію. В першу чергу випадає незначна кількість твердого NaCl , тому з шенітом супутньо кристалізується NaCl . Для зменшення кількості NaCl в шеніті в незначній кількості добавляють воду для зняття насиченості розчину за NaCl .

В процесі кристалізації шеніту відбуваються реакції:



Суспензію після кристалізації згущують і відфільтровують шеніт, який піддається сушінню і обезводненню і може використовуватись як калійне добриво під назвою калімагнезія. Процес відбувається за реакцією:

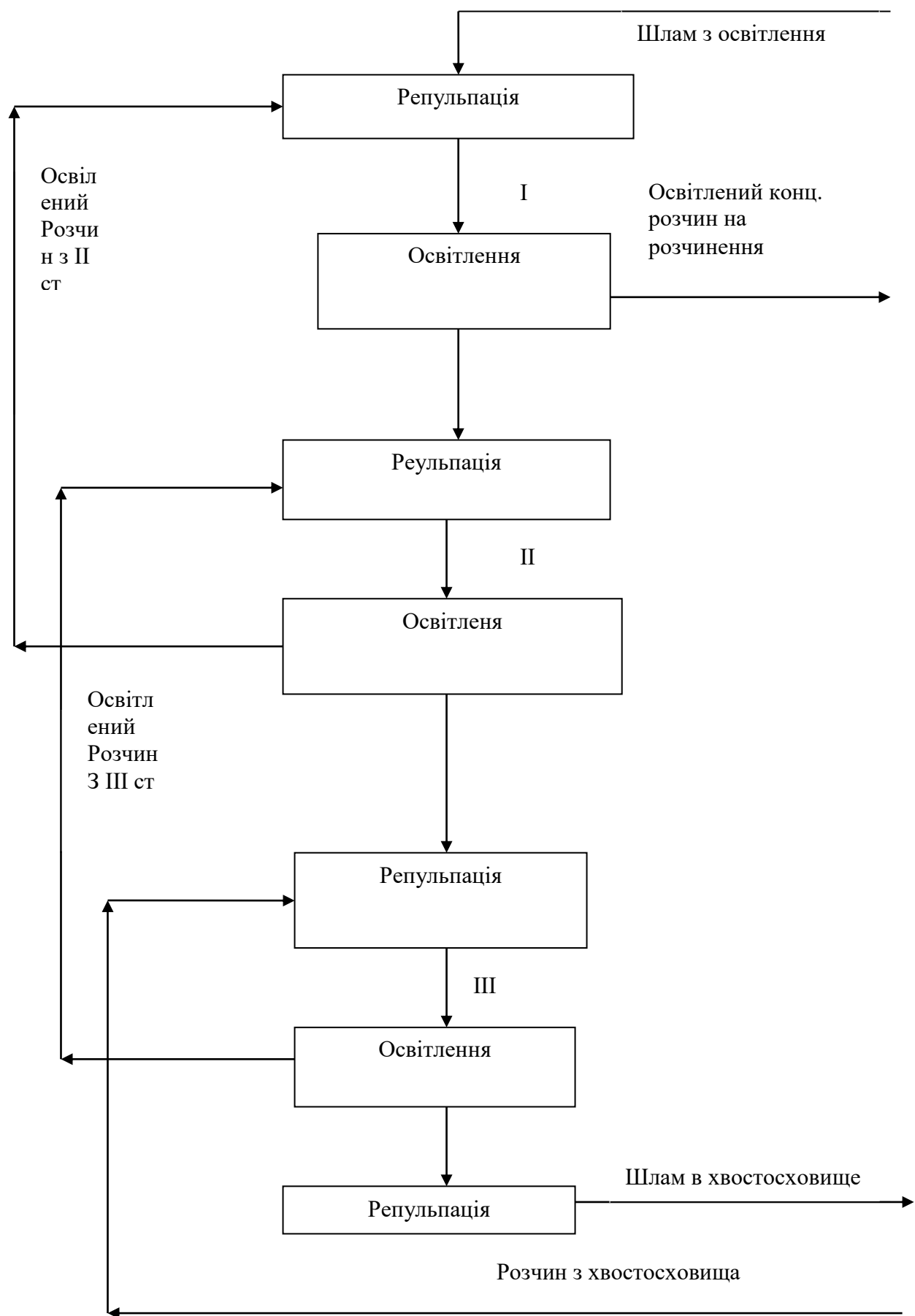


Шеніт може також направлятись на виробництво сульфату калію.

Маточний розчин подається на розчинення руди, а його надлишок поступає на стадію регенерації солей.

5.7. Протитечійне промивання глинисто-сольового мулу

Технологічна блок-схема стадії промивки проведена на рис. 5.28. В згущеній суспензії глинисто-солового шламу міститься значна частина насиченого розчину і солей калію і магнію в вигляді твердих сольових частинок. Рис.5.28 Схема протитечійного промивання мулу



З метою зменшення втрат калію і магнію з глинисто-сольовим мулом, які безповоротно подаються в хвостосховище, проводять промивання шламу. Згущений і розбавлений залишок з освітлювача поступає на розбавлення І-ї ступені промивання. Для розбавлення подається освітлений розчин з II-ї ступені промивання.

Промивний розчин зливається з І-го ступеня промивання і подається на розбавлення II-го ступені промивки. В розбавлювачі мул розбавляється освітленим розчином з III-го ступеня промивання. З розбавлення II-ї ступеня розбавлений шлам поступає в відстійник, де розділяється на згущений мул і освітлений розчин. Освітлений розчин використовується для розбавлення І-го ступеня, а згущений осад поступає на розбавлення III-го ступеня промивання. Розбавлення шламу проводиться сольовим розчином з хвостосховища.

Після розбавлювача розбавлений шлам поступає в відстійник, де розділяється на освітлений розчин, який використовується при розбавленні II-ї ступені, а згущений шлам гідротранспортом передається у хвостосховище.

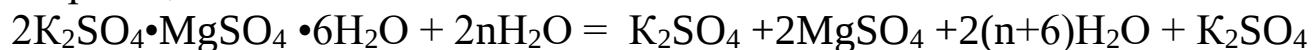
Технологічна схема розкладу шеніту з утворенням K_2SO_4

Розклад шеніту є технологічно необхідною операцією, так як одержання безхлоридного калійного добрива неможливе без часткового розкладу шеніту. Велика також роль сульфатного розчину при кристалізації шеніту.

Розроблено декілька методів розкладу шеніту:

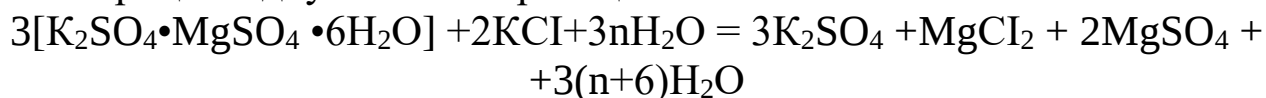
- водою при 48-50 °C
- розчином KCl 48-50 °C
- при температурі 80-90 °C

Рекомендуються одно- і двостадійна схема розкладу. Розклад проходить за реакцією:



Необхідно відмітити, що введення KCl на стадію розкладу обґрунтоване лиш у випадку недостатньої кількості сильвініту в руді, менше 5,3 %.

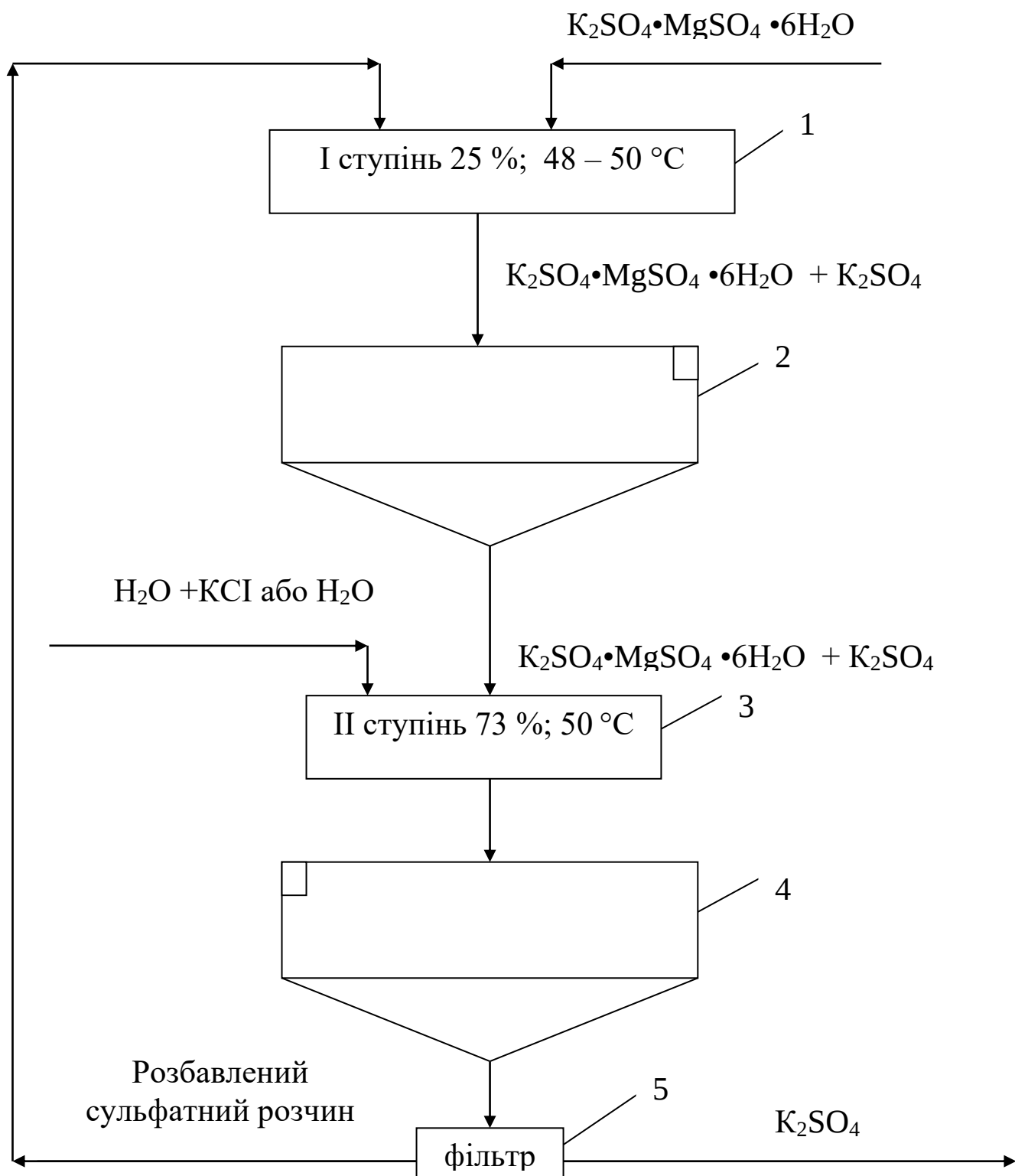
При введенні KCl можуть збільшитися втрати калію з маточним розчином. Процес відбувається за реакцією:



Підвищення температури розкладу шеніту до 80-90 °C прискорює розклад, але при цьому збільшуються енергозатрати.

Температура 48-50 °C являється оптимальною для розкладу.

Вміст NaCl в шеніті повинен бути не більше 5 %. Час розкладу при одностадійному процесі – 2 год., при II- стадійному – 50 хв.



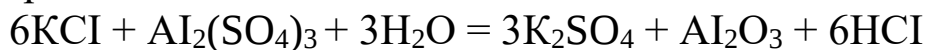
На рис. 5.29 показана схема розкладу $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ до K_2SO_4 . Шеніт після фільтрації поступає в реактор I-го ступеня розкладу. Одночасно в реактор подається розбавлений сульфатний розчин і вода. Реактор представляє собою коритоподібну рамну мішалку. В результаті взаємодії шеніту з розбавленим сульфатним розчином до 25 % шеніту розкладається до сульфату калію. Тверда фаза представляє собою суміш шеніту та сульфату калію (шеніто-сульфатна суспензія). Рідка фаза представляє собою концентрований сульфатний розчин. З реактора I-ї ступені шеніто-сульфатна суспензія самотечійно поступає в відстійник поз. 2, в якому осаджується основна кількість кристалів. Злив з відстійника – концентрований сульфатний розчин ($MgSO_4$) передається в відділення кристалізації шеніту. Згущена шеніто-сульфатна пульпа з відстійника поступає в реактор поз. 3 II-ї стадії розкладу, де проходить дорозклад шеніту водою або розчином хлориду калію.

На другій стадії розкладу закінчується процес одержання сульфату калію. Сульфат калію відділяється в відстійнику поз. 4 і поступає на фільтрацію в центрифугу поз. 4. Злив із згущувача – відстійника поз. 4 разом з фільтратом від центрифуги поступає на розклад шеніту в реактор I-ї ступеня.

K_2SO_4 можна також одержувати при переробленні алунітів.

Алуніт - $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$.

При одержанні оксиду алюмінію Al_2O_3 з алуніту K_2SO_4 є побічним продуктом, однак кількість його невелика, так як теоретично вміст K_2SO_4 складає 23 %, а в алунітових породах ще менший. Якщо під-давати обробці H_2O – парою за $700^\circ C$ суміш алуніту і KCl , вихід K_2SO_4 може збільшитися за реакцією:



Гідротермічний спосіб енергоємний і може бути економічним тільки при використанні соляної кислоти.

Розділ 6. Комплексні мінеральні добрива

6.1. Складні добрива

До складних добрив відносять комплексні добрива, в склад яких входять декілька поживних елементів, і мають однаковий або близький хімічний склад. Наприклад: KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Можуть бути також композиції солей, які містять два (N+P, N+K, P+K) або три (N+P+K) поживних елементів.

Для різних культур, ґрунтів, кліматичних умов потрібні добрива з різним співвідношенням N, K_2O і P_2O_5 .

Наприклад: $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 1:1,5:0,5$ і вказується сума N, K_2O і P_2O_5 в %.

Наприклад: $\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{O} = 36 \%$.

Деколи добрива оцінюють відношенням в %.

Наприклад: $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 12:18:6$

Сума чисел дає загальний вміст корисних діючих речовин.

Найбільш поширені співвідношення

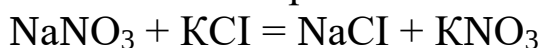
$\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 1:1:1$; $1,5:1:0,67$; $1:1,5:1$; $1:1:1,5$.

6.2. Нітрат калію

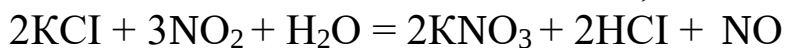
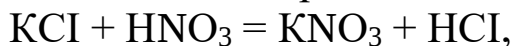
Нітрат калію (калійна селітра) кристалічний, без кольору порошок плавиться за 337°C . В 100 г H_2O 20°C розчиняється 31,5 г, а при 112°C – 312 г KNO_3 .

KNO_3 використовується при виробництві димного чорного пороху, в харчовій і скляній промисловості. Цінне, без баластне добриво містить K і N, але дороге і як добриво використовується рідко.

Найбільш поширений спосіб одержання KNO_3 за реакцією:



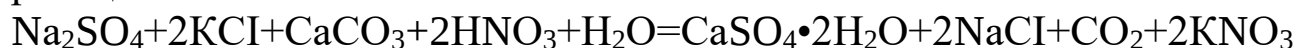
Можна також отримати KNO_3 за реакціями:



В промисловості цей спосіб не знайшов застосування через велику корозійність.

Розроблені способи виробництва KNO_3 і без утворення NOCl . Як сировину використовують KCl , HNO_3 , CaCO_3 і Na_2SO_4 .

Процес проводять в водному середовищі за температури меншої 100°C по реакції:



6.3. Орто-і метафосфати калію

Висококонцентрованими фосфатними калійними добривами є орто-і метафосфат калію.

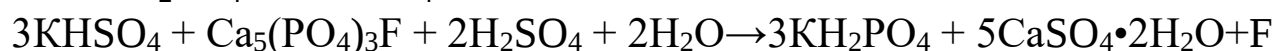
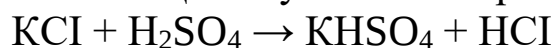
Ортофосфати калію – моно, ди- і трикалійфосфат – можуть бути одержані при нейтралізації фосфатної кислоти гідроксидом КОН або K_2CO_3 .



В промисловості мінеральні добрива так не одержують через дефіцит КОН і K_2CO_3 .

Монокалійфосфат можна одержувати на основі KCl, H_2SO_4 і фосфориту.

Порошок KCl змішують з концентрованою H_2SO_4 за $200\text{ }^{\circ}C$ – при цьому виділяється HCl і одержується суспензія гідросульфату калію в H_2SO_4 . Цією суспензією при $70\text{ }^{\circ}C$ обробляють фосфорит:



$CaSO_4$ відділяють, а розчин випарюють до 50-69 % KH_2PO_4 і висолюють KH_2PO_4 добавляючи CH_3OH .

Дегідrataцію KH_2PO_4 за температурі вище $320\text{ }^{\circ}C$ одержують метафосфат калію $(KPO_3)_n$, який містить 57-58 % P_2O_5 та приблизно 38 % K_2O .

Метафосфаткалію можна одержувати високотемпературним розкладом KCl ортофосфатною кислотою за $900\text{ }^{\circ}C$, або оксидом фосфору за $1000\text{--}1050\text{ }^{\circ}C$. Але цей процес енергоємний і корозійний. Більш дешевим способом можна метафосфаткалію виробляти розкладом KCl екстракційною фосфатною кислотою за $60\text{--}70\text{ }^{\circ}C$. Суспензію, яка утворилась, сушать і прожарюють за $350\text{--}370\text{ }^{\circ}C$. Після охолодження одержують продукт, який містить 54 % P_2O_5 і 35-39 % K_2O .

6.4. Фосфати амонію

Фосфати амонію називають солі ортофосфатної кислоти.

МАФ – $NH_4H_2PO_4$ - дигідрофосфатамонію або моноамонійфосфат;

ДАФ – $(NH_4)_2HPO_4$ - гідрофосфат амонію або діамонійфосфат;

ТАФ - $(NH_4)_3PO_4$ - три амонійфосфат або фосфат амонію.

Найбільш стійким є моноамонійфосфат і при нагріванні до $100\text{--}110\text{ }^{\circ}C$ не спостерігається виділення NH_3 .

Діамонійфосфат вже при $70\text{ }^{\circ}C$ переходить в моно амонійфосфат за реакцією:



Триамонійфосфат розкладається на повітрі при $30\text{--}40\text{ }^{\circ}C$, тому в промисловості не виготовляється.

В моноамонійфосфаті міститься N – 12,2 %, P_2O_5 – 61,7 %.

З амонійно – фосфатних добрив в найбільших кількостях виробляється амофос - це моноамонійфосфат з домішкою (10%) діамонійфосфату.

Сировиною для виробництва фосфатів амонію є NH_3 і H_3PO_4 .

Нейтралізація H_3PO_4 йде з виділенням тепла за реакцією:



Фосфати амонію, які одержують з термічної фосфорної кислоти, використовуються, в основному, в харчовій, фармацевтичній промисловості і для одержання чистого моноамонійфосфату.

Термічна H_3PO_4 не повинна містити більш ніж 77 % H_3PO_4 . Фосфатну кислоту змішують з маточним розчином, а після нейтралізації при співвідношенні $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$ суспензію моноамонійфосфату охолоджують для завершення кристалізації, потім кристали відфільтровують, сушать при 100 °С, а маточний розчин повертають у реактор.

Одержання діамонійфосфату ведуть в дві стадії: спочатку до моноамоній – фосфату, який донеітралізують до діамонійфосфату.

На першій стадії термічну H_3PO_4 47-48 % P_2O_5 нейтралізують до відношення:

$$\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7 : 1.$$

На другій стадії суспензію змішують з маточним розчином і направляють на вакуум-кристалізацію, де подають аміак. Охолоджену суміш фільтрують на центрифугах. Одержаний $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ сушать в барабанній сушарці при 60 °С. Одержаний продукт є кристалічним діамофосом.

6.5. Виробництво амофосу

У виробництві амофосу використовують наступні різновидності технологічних схем:

1. Схеми на основі нейтралізації невиспареної H_3PO_4 – (20-30 %) P_2O_5 - NH_3 з наступним обезводненням суспензії в сушарках.
2. Схеми на основі нейтралізації невиспареної (20-30 %) P_2O_5 ортофосфатної кислоти аміаком з наступним випарюванням амофосу, грануляцією і сушкою в барабанних сушилах БГС.
3. Схеми на основі нейтралізації концентрованої H_3PO_4 – (48-54 %) P_2O_5 . В цьому випадку нейтралізацію ведуть в дві ступені за атмосферного тиску: спочатку в реакторах, потім в барабанних амонізаторах - грануляторах АГ.

Можна процес вести і в одну стадію при підвищеному тиску з наступним сушінням суспензії в баштах або в апаратах БГС.

Приведена на рис. 6.30 випарена H_3PO_4 з концентрацією 50-54 % P_2O_5 з добавленням стоків від абсорбції концентрація H_3PO_4 понижується і становить 47-48 % P_2O_5 . Її нейтралізують в реакторах поз.1 газоподібним NH_3 до молярного співвідношення $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,6 : 0,7$.

Кислу суспензію (рН = 3) з температурою 120-125 °С і вологою 17-18 % подають в амонізатор-гранулятор АГ(2). В АГ за 85-95 °С проводять до нейтралізації до відношення $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1,05$ і гранулювання продукту. В АГ випарюється 50 % введеної в процес води. Вологі гранули (2,5-3,5 % H_2O) досушуються в прямооточній барабанній сушарці (3) при

температурі гранул 75-40 °С. Далі продукт розсіюється і охолоджується в апараті КС до 45-55 °С.

Вихідні газы з нейтралізатора і амонізатора очищаються від NH_3 , пилу і F , а стоки направляються в реактор-нейтралізатор.

За цією схемою на 1т амофосу 53 % P_2O_5 і 12 % N затрачується 0,558 т P_2O_5 – в вигляді концентрованої H_3PO_4 і 0,151 т NH_3 .

Склад товарного продукту: P_2O_5 – 55-56 %; N – 12-12,5 %.

6.6. Гранульований діамофос

Гранульований діамофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ виробляють з екстракційної фосфорної кислоти, яку одержують з апатитів, Каратауських і Прибалтійських фосфоритів.

Товарний продукт містить P_2O_5 – 48 %, N – 13 %.

Технологічна схема подібна до одержання кристалічного $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, різниця в тому що NH_3 на II ступінь подають в амонізатор-гранулятор АГ, а не в кристалізатор.

Вихідну H_3PO_4 (32-38 % P_2O_5) в реакторах нейтралізують NH_3 до мольного відношення $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,3 : 1,4$, а в АГ $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,1 : 1,8$.

6.7. Полі-і метафосфати амонію

Розвиток виробництва дегідратованих фосфатів амонію, полі-і моно фосфатів в якості добрив перспективний, оскільки вміст в них поживних речовин більший, ніж в ортофосфатах амонію.

Вони можуть містити 53-70 % P_2O_5 , 13-30 % N. Їх можна застосовувати для виробництва комплексних рідких і твердих добрив. Вони мало гігроскопічні і до 100 °С NH_3 не виділяється.

Дегідратовані фосфати амонію представляють собою суміш:

орто / $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{3-n}\text{PO}_4$;

диорто / $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{P}_2\text{O}_7$;

триполі / $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{5-n}\text{P}_3\text{O}_{10}$;

і мета / $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$; та інші конденсовані форми.

Поліфосфати одержують:

1. амонізацією орто або поліфосфатних кислот при високих температурах;
2. дегідратацією ортофосфатів амонію (при 289-350 °С в атмосфері NH_3);
3. при взаємодії P_2O_5 з аміаком.

Наприклад при 200 °С амонізацією суперфосфатної кислоти під тиском 0,3-0,7МПа утворюється розплав, який складається з суміші орто-, диорто-, триполі-, і інших полі фосфатів амонію.

Гранульований продукт містить до 80 % засвоюваних N+ P_2O_5 (60 % P_2O_5 та 17-20 % N). Полі фосфати досить стійкі до 100 °С аміак не виділяється.

6.8. Нітроамофосфати і карбоамофосфати

Амофос характеризується співвідношенням поживних компонентів N : $P_2O_5 < 1 : 4$, які є незбалансовані.

Для одержання добрив з збалансованим співвідношенням діючих речовин при нейтралізації фосфорної кислоти NH_3 в реакційну суміш додають HNO_3 , NH_4NO_3 , і $(NH_2)_2CO$.

Продукти взаємодії фосфатів амонію:

- з нітратами амонію називаються нітроамофосами
- з карбамідом – карбоамофосами
- при домішуванні солей KCl , K_2SO_4 одержують потрібні добрива, що вміщують P, N, K нітроамофоску або карбоамофоску.

Гранульовані нітроамофоси, нітроамофоски, карбоамофоси і карбоамофоски є висококонцентрованими без баластними добривами.

В нітроамофосі вміст N- 16–23–25 %; P_2O_5 – 20-24 %;

в нітроамофосці - N- 13-18 %; P_2O_5 , K_2O - по 16-20 %.

В карбоамофосі - N- 26%; P_2O_5 – 26 %;

в карбоамофосці – N, P_2O_5 , K_2O по 17 %.

6.9. Методи виробництва нітроамофосфатів і карбоамофосфатів

Процеси виробництва нітроамофосфатів і карбоамофосфатів можна розділити на три групи:

1. Процеси з двохступеневою амонізацією в яких концентровану H_3PO_4 (47-54 % P_2O_5) нейтралізують до молярного відношення $NH_3 : H_3PO_4 = 0,6-0,7$; потім для збільшення азоту розчини змішують з плавом нітрату амонію або карбаміду і амонізують до моно- або діамонійфосфату в амонізаторі-грануляторі (в який одночасно подають ретур і KCl). Доамонізація відбувається в тонкому шарі на поверхні гранул, тому цей процес ведуть з великою кількістю ретуру. Кількість ретуру – 3,5-10.

2. Малоретурні процеси, в яких суспензію необхідної якості одержують в реакторах, а гранулювання і сушіння проводять в одному апараті.

Суспензія розпилюється форсунками в об'єм, де відбувається сушіння капель і формування гранул.

Відношення ретуру і продукту в цих процесах складає 0,3-1.

3. Розплавні процеси, в яких нейтралізують суміш $H_3PO_4 + HNO_3$ з використанням теплоти нейтралізації.

Потім розчин випарюють під вакуумом до стану плаву і змішують з KCl і гранулюють в баштах. В розплавлених процесах одержують дуже міцні склоподібні гранули.

6.10. Малоретурна технологія виробництва діамонітрофоски

На рис. 6.31. показана схема англійської фірми "Фрейзер" призначена для виробництва діамонітрофоски (18-18-18). В цій схемі амонізацію, змішування компонентів, гранулювання і сушіння виконують в одному апараті – грануляторі барабанного типу з внутрішнім ретуром.

Гранулятор представляє собою горизонтальний барабан, всередині якого розміщений концентрично другий барабан меншого діаметру.

У внутрішній барабан на шар гранул, які поступають з зовнішнього барабана, подають H_3PO_4 (42-49 % P_2O_5) і газоподібний NH_3 і сюди ж подають KCl , утворюється $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

В зовнішній барабан на шар гранул, які поступають з внутрішнього барабана додають HNO_3 (67-69 %) і NH_3 з розрахунку утворення NH_4NO_3 . Циркуляція гранул між барабанами відбувається безперервно.

При обертанні барабанів гранули рухаються по довжині внутрішнього барабана і, дійшовши до кінця, поступають у зовнішній барабан, в якому рухаються в протилежному напрямку. Із зовнішнього барабана гранули попадають в ковші, з допомогою яких поступають в внутрішній барабан; сюди шнеком подається KCl і невелика кількість ретуру.

Температура в барабанах поз.3 підтримується 65-95 °С.

Сушіння продукту відбувається за рахунок тепла реакції.

Основна частина гранул із зовнішнього барабана поз.3 за допомогою стрічкового транспортера поз. 11 та елеватора роз.4 подається на холодильний барабан і охолоджується повітрям, яке через простір між барабанами поз. 3 далі поступає на очищення.

Після охолодження гранули діамонітрофоски піддаються розсіванню на ситі поз. 8. Зверху сита крупний продукт попадає на дроблення в валкову дробарку. Кондиційний продукт зверху нижнього сита є товарним продуктом.

Некондиційні мілкі гранули після сита та після дроблення повертаються шнеком поз. 10 в гранулятор- амонізатор поз. 3.

Кількість внутрішнього ретуру між барабанами складає 40-60 % від готового продукту, а величина зовнішнього ретуру, яка одержується в результаті розсіву і дроблення до – 40 % від товарної діамонітрофоски.

6.11. Двоступенева технологія виробництва діамонітрофоски

Технологічна схема показана на рис 6.32.

Фосфатна кислота (40-42,5 % P_2O_5) з збірника 1 насосом 2 подається в напірну ємність 3, з якої безперервно поступає в реактор 7, проходячи попередньо промивні скрубери 4. В них очищаються гази, які виходять з амонізатора-гранулятора 12 і сушильного барабана 16.

В реакторі 7, одночасно з H_3PO_4 подається газоподібний NH_3 під тиском 0,15-0,2 МПа. При безперервному перемішуванні проходить нейтралізація H_3PO_4 . Кількість NH_3 повинна забезпечити одержання в суспензії відношення (молярності) $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,4 : 2$ (рН – 5,6-5,7). При такому співвідношенні утворюється біля 60 % моноамійфосфату і 40 % діамонійфосфату за реакцією:



За рахунок теплоти реакції температура в реакторі підтримується 115-120 °С. При цьому 20-30 % H_2O , занесена з кислотою, випаровується.

При виході з реактора суспензія містить біля 25 % води. Суспензія досить текуча і подається через змішувач 11 в амонізатор-гранулятор 12. Сюди одночасно подають з напірного бака 9 плав амонійної селітри з вмістом 90-95 % $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ і газоподібний NH_3 , KCl з бункера 13 і ретур з бункера 14.

В амонізаторі-грануляторі 12 проходить донейтралізація моноамонійфосфату до діамонійфосфату, до молярного співвідношення $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,8-1,95$ і кінцеве змішування всіх компонентів з одночасним гранулюванням продукту. При цьому випаровується 25 % H_2O , а частина KCl і $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ конвертує в KNO_3 і NH_4Cl .

Ретур подають в кількості, яка забезпечує вміст вологи в гранульованому продукті на виході з амонізатора-гранулятора 2,5-4 %. Для недопущення розкладу діамонійфосфату температуру на виході з апарату підтримують 70-75 °С.

Пари води і непрореагований NH_3 відводяться разом з повітрям в промивний скруббер 4.

Гранули діамонітрофоски з гранулятора поступають в сушильний барабан 16, де висушуються до залишкової вологи 0,8-1 %. Сушіння проводиться топочними газами з температурою на вході 160-180 °С, на виході 85-110 °С. Продукт виводиться з сушарки і елеватором 17 подається на розсіювання на двоситний розсіювач 18, де розсіюється на три фракції: ретур - розмір частинок менше 1 мм; готовий продукт (1-4 мм) і крупну фракцію більше 4 мм, яка поступає в дробарку 19 і тут дробиться, після чого елеватором 17 знову подається на розсіювання.

Фракція готового продукту через бункер 20 поступає в барабан-кондиціонер 21, тут піддається омаслюванню, опудрюванню і направляється на склад. В якості омаслюючої речовини застосовують парафінистий мазут, який подається дозуючими насосами і розпилюється в I-й зоні кондиціонера форсункою.

В якості пудри, яка подається в другу зону, використовують каолін, кізельгур, гіпс, вапно і інші матеріали.

Одержана за описаною схемою діамонітрофоска має добрі фізичні властивості. Співвідношення в ній поживних речовин

$N : P_2O_5 : K_2O$ складає 1 : 1 : 1.

Можливі варіанти цієї схеми з використанням більш концентрованої H_3PO_4 (54 % P_2O_5), або з подачею на першу стадію аммонізації H_3PO_4 і NH_3 з послідувальною діамонізацією суміші розчину з ретуром і KCl .

Витратні коефіцієнти за сировиною на 1т поживної речовини і діамонітро-фосфі(17,5: 17,5: 17,5) ;

100 % H_3PO_4 - 0,241т

100 % NH_3 - 0,985 т

97 % NH_4NO_3 - 0,310 т

95 % KCl - 0,290 т

Кондиціююча добавка – 0.035 т.

6.12. Виробництво карбоамофоски

Для виробництва карбоамофоски використовують амофос або екстракційну фосфатну кислоту, та карбамід і хлорид калію.

Карбоамофоску зі співвідношенням $N : P_2O_5 : K_2O$ як 1 : 1 : 1 одержують нейтралізацією фосфорної кислоти з концентрацією 30-35 % P_2O_5 газоподібним аміаком з наступним змішуванням амофосної суспензії з порошком хлориду калію та 90 % розчином карбаміду.

Одержана суміш обезводнюється в розпилювальній сушарці і гранулюється шляхом пресування.

Карбоамофоска може одержуватись на виробництвах карбаміду нейтралізацією фосфатної кислоти при температурі 90-145 °С розчинами з першої стадії дистиляції і дистиляції розплаву карбаміду з наступним змішуванням суміші з хлоридом калію або калімагnezією і гранулюванням.

При використанні порошкоподібного амофосу його змішують при 85-100 °С в двохваловому шнеку з хлоридом калію або калімагnezією і концентрованим розчином карбаміду.

Для сушіння суспензії і гранулювання вигідно використовувати сушарки з киплячим шаром або апарати типу БГС.

Карбоамофоска складається з KCl , $(NH_2)_2CO$, $(NH_2)_2CO - NH_4Cl$, $(NH_4)_2HPO_4$, K_2HPO_4 , і $(K, NH_4) H_2PO_4$.

Перспективними в якості добрив представляють інтерес нітроамо- і карбоамонійполіфосфати, які одержуються на основі поліфосфатних кислот.

6.13. Нітрофосфати

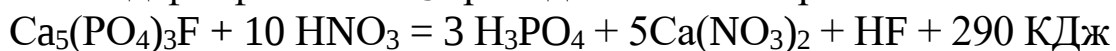
При розкладі природного фосфату азотною кислотою утворюється нітрокислотна витяжка - розчин, який містить нітрат кальцію і вільну H_3PO_4 .

В залежності від наступної переробки витяжки можна одержати як однокомпонентні нітратні і фосфорні так і складні подвійні N-P і потрійні добрива N-P-K з самими різними співвідношеннями поживних речовин.

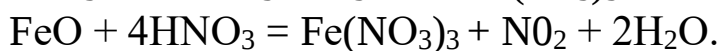
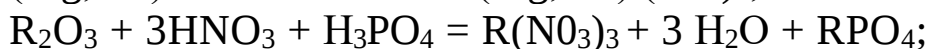
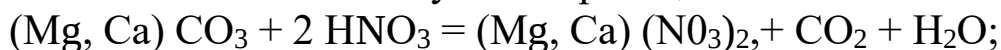
При нітратнокислотному розкладі фосфатної сировини використовується не тільки хімічна енергія кислоти, але й азот, який переходить в склад добрив.

Недоліком цього способу є необхідність видаляти з нітрокислотної витяжки частини кальцію.

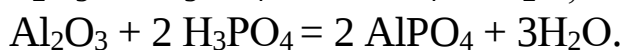
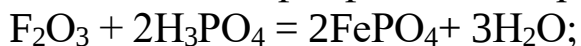
Розклад фосфатів HNO_3 проходить за таким рівняння:



Домішки в фосфатах карбонату кальцію і магнію, окидів заліза, алюмінію і рідкоземельних елементів, фториду кальцію також взаємодіють з HNO_3 з утворенням нітратів. Двовалентне залізо окислюється до 3-х валентного з викидом NO_2 . Вказані домішки взаємодіють з нітратною кислотою за наступними реакціями :



Оксиди заліза і алюмінію розкладаються також H_3PO_4 з утворенням нерозчинних в воді фосфатів, що спричиняє втрату P_2O_5 за реакціями:



6.14. Технологічна схема розкладу фосфатів азотною кислотою

На рис. 6.33 показано технологічну схему розкладу фосфатів, оформлену в вигляді неперервного методу послідовно в 2-5 реакторах з мішалками поз. 8. Ємність реакторів забезпечує час розкладу 2,0-2,5 год. Розчин самотечійно переходить з одного реактора в другий по переливних трубах і тому реактори встановлені каскадно. Гази з реакторів витягуються вентилятором поз. 18 і викидаються в атмосферу.

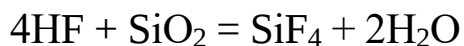
Після закінчення розкладу остається мул.

Співвідношення рідини до твердої фази в суспензії, яка виходить з останнього реактора $\text{P} : \text{T} = 90 : 1$. В деяких випадках тверду фазу треба відділити від розчину. Швидкість осадження мулу складає 1м/год. Відділення шламу від розчину проводять на центрифугах відстійного типу поз. 11, 12 з репульпацією осаду для кращого відмивання від кислоти.

Після нейтралізації мулу вапняком в реакторі поз. 16 його відводять в хвостосховище.

Реактор поз. 8 представляє собою зварний циліндричний корпус з конічним днищем і сферичною кришкою. В середині реактора розміщена мішалка рамного типу з 60 об./хв.

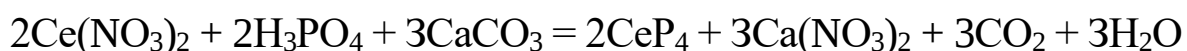
При обробці природних фосфатів нітратною кислотою більша частина фтору переходить в розчин у вигляді кремнефтористоводневої кислоти H_2SiF_6 .



Їх присутність в подальшому ускладнює переробку витяжки. Фтор з розчину виділяють, додаючи до нього NaNO_3 або NaCO_3 . При введенні натрієвої солі в кількості 300 % від стехіометрії 80-85 % фтору осаджується в вигляді кремнефториду натрію NaSiF_6 .

Кристалічний осад Na_2SiF_6 відділяють відстоюванням, а потім фільтрацією. На 1т апатиту одержують 63 кг Na_2SiF_6 .

В апатитовому концентраті міститься біля 1 % рідкоземельних елементів церієвої групи. Виділення їх з розчину ґрунтується на малій розчинності фосфатів рідкоземельних елементів в слабокислих розчинах ($\text{pH} = 2 - 2,5$). Процес ведуть таким чином: нітратно-кислотну витяжку після виділення з неї шламів і фторидних солей нейтралізують газоподібним NH_3 або вапняком до $\text{pH} = 2-2,5$, в осад випадають білі кристали фосфатів рідкоземельних елементів.



Процес проводять при безперервному перемішуванні в декількох послідовно з'єднаних реакторах з паровими змішувачами. Відділення осаду ведуть спочатку декантуванням, а потім фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах. Для одержання чистих фосфатів рідкоземельних елементів необхідно провести додаткове очищення.

При змішуванні природного фосфату з нітратною кислотою вводять надлишок HNO_3 від 2 % до 20 %. Розклад ведуть при 45 – 50 °С. Температура підтримується за рахунок теплового ефекту.

В розчин переходить до 99 % P_2O_5 .

6.15. Методи перероблення нітратно-кислотної витяжки

При виробництві складних добрив з нітратнокислотної витяжки її нейтралізують NH_3 , а одержану суспензію обезводнюють без розділення на компоненти. Добрива, що містять в собі N і P називають **нітрофосами**. Часто перед гранулюванням додають KCl або K_2SO_4 і одержують потрібне добриво- нітрофоску, яка містить N, P і K.

Але в природних фосфатах масове відношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ - від 1,3 до 1,8 тобто воно значно вище ніж в дикальційфосфаті - 0,79. Тому при нейтралізації витяжки NH_3 після того, як вся H_3PO_4 витратиться на утворення дикальційфосфату, в розчині залишається надлишковий Ca в вигляді $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. При висушуванні продукт буде містити $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, що небажано, так як він гігроскопічний.

В цьому випадку весь фосфор буде знаходитись в продукті в труднорозчинній формі.

Для одержання частини Р в водорозчинній формі необхідно зменшити співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в реакційній масі, щоб вільна H_3PO_4 перетворилась в фосфат амонію.

Застосовують наступні способи зменшення відношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$:

1. Виморожування $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ шляхом охолодження до -10°C . При цьому кристалізується $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який після відділення і сушки може бути використаний як добриво або перероблений в амонійну селітру.

2. Введенням добавки H_3PO_4 .

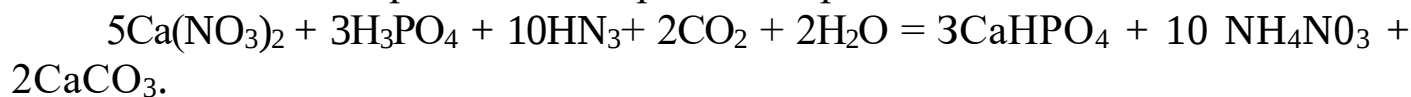
За цим методом до витяжки добавляють H_3PO_4 , або проводять розклад фосфатів сумішшю $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Міняючи кількість H_3PO_4 можна одержувати різне співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в реакційній масі. При подальшій нейтралізації розчину HN_3 утворюється крім дикальційфосфату і фосфат амонію нітрат амонію. Температуру при амонізації підтримують $90-100^\circ\text{C}$.

3. Осадження надлишку Са сульфатною кислотою або $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

За цим методом фосфат розкладають HNO_3 в 2-ох перших реакторах, в третій і 4-й реактори подають 60% H_2SO_4 , залишок H_2SO_4 подають в 2 реактори амонізатори. В останній реактор добавляють KCl .

4. Осадження надлишку Са в вигляді CaCO_3 за допомогою CO_2 і HN_3 .

Метод полягає в нейтралізації нітратно-кислотної витяжки аміаком, при цьому 60 % Са перетворюється в дикальційфосфат. Потім масу обробляють аміаком і діоксидом вуглецю для зв'язування залишкового Са в нерозчинний карбонат за реакцією:



6.16. Одержання азофоски з виморожуванням нітрату кальцію

При охолодженні розчину, одержаного розкладом фосфатів HNO_3 можна виділити в тверду фазу частину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Це дозволяє за подальшим переробленням нітратнокислотної витяжки випустити добрива з високим вмістом водорозчинних фосфорних сполук.

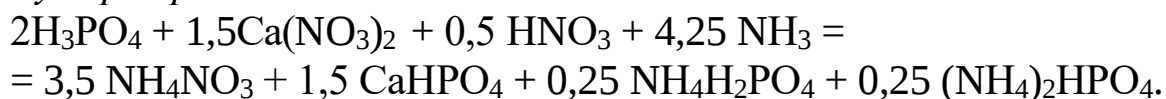
Складне добриво, одержане з нітратнокислотної витяжки з виморожуванням $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ називають **азофоскою**.

Після виділення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в маточний розчин добавляють KCl для вирівнювання співвідношення $\text{K} : \text{P}_2\text{O}_5$.

В розчині знаходяться H_3PO_4 , HNO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. При його нейтралізації до $\text{pH} = 3,5 - 3,8$ виділяється осад, який складається з дикальцій- і трикальційфосфату. В розчині знаходяться NH_4NO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Температура нейтралізації 110 °С. За наступної нейтралізації до рН = 6-8, моноамоній фосфат перетворюється в диамонійфосфат.

Сумарне рівняння:



В останній ступінь нейтралізації вводять KCl. Тут утворюється KNO₃ та NH₄Cl, які також є компонентами азофоски з вмістом N : P₂O₅ : K₂O = 16,7 : 16,7 : 16,7, що вміщає 50 % поживних речовин.

6.17. Рідкі комплексні добрива

Представляють собою водні розчини або суспензії, які містять в собі сполуки азоту, фосфору, або азоту, фосфору і калію (повні) інколи з добавкою мікродобрих, пестицидів, стимуляторів росту.

В них можна регулювати співвідношення азоту, фосфору і калію.

Джерелом фосфору є H₃PO₄, яку нейтралізують NH₃, в розчин добавляють карбамід, (NH₂)₂CO, NH₄NO₃ і KCl. Однак KCl найменше розчинений і сума поживних речовин досягає до 35 %.

Рідкі комплексні добрива виробляються шляхом холодного змішування.

6.18. Змішані добрива

Це змішування готових добрив - тукозмішування. Вони практично не відрізняються від складних комплексних добрив.

Перевага: випуск дуже широкого асортименту з довільним співвідношенням поживних речовин.

В країнах Західної Європи отримують більше 100, в США – близько 2500 сортів. Однак найбільш поширені близько десяти сортів.

Розділ 7. Мікродобрива

7.1. Мікроелементи

Із 107 відомих елементів 80 %, в тому числі всі важкі метали (за виключенням заліза) відносяться до мікроелементів – їх середній вміст в земній корі, в рослинних і тваринних організмах (в розрахунку на суху речовину) не перевищує 0,01 %.

Деякі мікроелементи, особливо важкі метали, є отрутами для рослинних і тваринних організмів (наприклад Hg, Pb), інші необхідні для забезпечення їх розвитку.

Мінеральні добрива, діючою речовиною яких є мікроелементи називають мікродобривами.

Корисні мікроелементи тварини одержують з кормами, а рослини витягають з ґрунту, куди вони попадають природним шляхом з ґрунтоутворюючих гірничих порід природних вод.

Є також думка, що основним постачальником мікроелементів в ґрунт і в рослини є атмосферні опади – аерозолі з космічного пилу кометної природи.

При нестачі тих чи інших мікроелементів в ґрунті їх вносять у вигляді мікродобрив.

14 мікроелементів мають життєво важливе значення. Найважливіші з них Mn, B, Cu, Co, Mo, Zn та інші.

Вони входять в склад ферментів, вітамінів, гормонів, пігментів, які впливають на життєві процеси.

Мікроелементи активізують різні ферменти, які є каталізаторами біохімічних процесів. Впливають на вуглеводневий обмін, посилюють використання світла, прискорюють синтез білків. Деякі мікроелементи впливають на морозо- і посухостійкість, швидкість розвитку, стійкість до хвороб і т.д.

Надлишок мікроелементів може призвести до шкідливих явищ. В якості мікродобрив використовують мінерали, промислові відходи, технічні солі і спеціально виготовлені продукти. Наприклад, комолексонати (внутрішньо комплексні сполуки), гранули яких одержують з розплавлених сумішей.

Мікродобрива вживають як шляхом передпосівного внесення разом в складі добрив так і для обприскування, опилювання, а також для оброблення насіння.

7.2. Борні добрива.

Серед мікродобрив борні є найбільш розповсюджені. Найбільш концентрованим борним добривом є борна кислота – H_3BO_3 . Часто її наповнюють тільком до 14-16 % H_3BO_3 , але в більшості борну кислоту використовують для одержання боровмісних добрив – простого і подвійного суперфосфату, нітроамофоски. Використовується як мікродобриво також бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ і борат кальцію.

В якості самостійних мікродобрив використовують деякі відходи, які містять бор, природні борати і продукти їх переробки.

Для одержання борних добрив можуть бути використані ропа деяких соляних озер та нафтові бурові води. Перегній, зола, торф теж містять в собі бор.

Борну кислоту H_3BO_3 – виробляють сульфатнокислотним розкладом природних боратів.

В якості відходів одержують маточний розчин такого складу: 21-23 % MgSO_4 і 1,8-2,5 % H_3BO_3 . Цей розчин випарюють і обезводнюють в розпилювальній сушарці і одержують бормагнієве добриво з вмістом 13 % H_3BO_3 і 13 % MgO . Аналогічним методом сушки суміші H_3BO_3 і маточного розчину одержують борний концентрат 20 % H_3BO_3 .

При одержанні борвмісного простого суперфосфату, борну кислоту добавляють до визріваючого на складі порошку перед гранулюванням.

Аналогічно одержують подвійний суперфосфат з бором.

7.3. Мідні добрива

Мідні добрива необхідні не тільки для підвищення врожайності, але й для життєзабезпечення тварин і людини. Недостаток міді викликає захворювання. Потреба людини в міді біля 2 мг в добу.

В якості мідного добрива використовують колчеданний огарок – відходи сульфатнокислотних виробництв та мідно-плавильний порошок, одержаний при дробленні мідновмісних шлаків, а також мідні руди.

Концентрованою формою є $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – мідний купорос. Використовується для передпосівної обробки насіння. Для опудрювання насіння $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наповнюють тальком (5,6 – 6,4 % міді) або аеросилом.

Змішуванням KCl і $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ одержують міднакалійні добрива: 90 % KCl і 1 % міді. З добавленням міді випускають амофоску.

7.4. Цинкові добрива

Цинковими мікродобривами служить $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з наповненням тальком (8,1-9,9 % Zn). Одержують $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з відходів цинкових білил. Добавляють цинк до амофосу 1,4 % Zn і до карбаміду 1,5-1,7 % Zn .

7.5. Марганцеві добрива

В якості марганцевих добрив використовують мули, які утворюються при мокрому збагаченні марганцевих руд. Марганцевий шлам містить не менше 14 % MnO_2 .

Водорозчинним добривом є $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яке одержують обробленням H_2SO_4 карбонатних марганцевих руд або MnO , відновленого з піролюзиту (MnO_2).

Добавляючи їх до простого суперфосфату одержують манганізований суперфосфат з 1,5 % Mn.

7.6. Молібденові добрива

Молібденовими добривами є розчинний у воді парамолібдат амонію:



Використовують також молібдат амонію і натрію. Їх одержують з відходів феросплавів, електролампових підприємств.

Добавляють молібденвмісні добрива до суперу 0,03 % - 0,13 %, до нітроамофоски 0,02-0,2 %.

7.7. Кобальтові мікродобрива

Кобальтові мікродобрива використовують у вигляді сульфату кобальту і хлориду кобальту. Сполуки кобальту містяться в фосфоритній муці і в добривах на її основі.

7.8. Комплексні мікродобрива

Комплексні мікродобрива представляють собою суміш H_3BO_3 та сульфатів Cu, Zn, Mn, Co, молібдату амонію і йодиду калію з вмістом в % : В - 5,5; Cu – 2,8; Zn – 5,5; Mn – 11; Mo – 1,0; Co – 1,0; молібдату амонію і йодиду калію – по 0,1.

Розділ 8. Хімічні засоби захисту рослин або пестициди

Пестициди використовуються для боротьби з комахами, кліщами, гризунами, бактеріями, вірусами, штамами грибів, шкідливими рослинами, які наносять шкоду рослинництву і тваринництву.

Втрата врожаїв від шкідників і хвороб рослин оцінюються приблизно в 75 млрд. доларів в рік - що складає третю частину потенційно можливого збору урожаю.

В останні роки в світі в середньому на гектар використовується 300 г пестицидів, в тому числі в Західній Європі і США - до 3 кг, в Африці і в країнах Латинської Америки - до 200 г.

В Японії, де застосовують достатню кількість мінеральних добрив і пестицидів, збирають по 50 ц рису з гектара, а в Індії -15 ц з гектара, тому що там не застосовують в достатній кількості мінеральні добрива і хімічні засоби захисту рослин (ХЗЗР).

Пестициди - загальноприйнята в світовій практиці назва, що означає *пест* - шкідливий і *цидо* - убиваю. Пестициди відзначаються здатністю знищувати живе, а це значить, що вони мають біологічну активність і можуть викликати порушення життєдіяльності не тільки тих живих організмів, проти яких їх застосовують, але й інших, в тому числі і теплокровних тварин і людини.

Однак, ступінь порушення життєдіяльності різних організмів однією і тією ж речовиною різна, що визначається здатністю знищувати один вид живої істоти без нанесення шкоди другому виду.

При застосуванні пестицидів враховується безпечність для живої природи і людини.

Пестициди мають великий асортимент, тому важливе значення має класифікація пестицидів.

8.1. Виробнича класифікація

В залежності від мети і напряму використання пестициди діляться на такі основні групи:

- **акарациди** - для боротьби з рослиноїдними кліщами;
- **альгациди** - для знищення водоростей та інших бур'янів в озерах і водоймах;
- **антигельмінти** - для боротьби з паразитичними червами в тварин;
- **антирезистенти** - спеціальні добавки, які знищують стійкість мух до окремих речовин;
- **антисептики** - для захисту неметалічних матеріалів від розкладу їх (гниття) мікроорганізмами;
- **арборіциди** - для знищення небажаної деревної і кущової рослинності;

- **атрактанти** - загальна назва речовин, що приваблюють комах;
- **афіциди** - для боротьби з тлею;
- **бактерициди** - для боротьби з бактеріями і бактеріальними хворобами рослин;
- **галієтоциди** - речовини, які викликають стерильність бур'янів;
- **гербециди** - для боротьби з бур'янами;
- **десиканти** - для підсушування рослин;
- **дефоліанти** - для видалення листків;
- **зооциди** - для боротьби з гризунами;
- **інсектициди** - для боротьби з шкідливими комахами;
- **лімациди або молюскоциди** - для боротьби з молюсками;
- **ларвіциди** - для знищення личинок гусениць і комах;
- **нематоциди** - для боротьби з круглими черв'яками;
- **овіциди** - хімічні препарати, які вбивають яйця комах;
- **реппеленти** - для відлякування мух;
- **синергісти** - добавки, які викликають посилення дії інсектицидів;
- **фуміганти** - речовини, які вживаються в газовому і паровому стані, для знищення шкідників і збудників хвороб рослин;
- **фунгіциди** - для боротьби з грибковими захворюваннями рослин.

8.2. Хімічна класифікація

В якості пестицидів застосовують хімічні речовини, які входять у різні класи хімічних сполук:

- хлорорганічні - галагенопохідні аліциклічних вуглеводнів;
- галогенопохідні ароматичних вуглеводнів;
- фосфорорганічні;
- ртутьорганічні;
- похідні карбамінової, тіо- і дитіокарбамінових кислот (карбамати);
- похідні оцтової і масляної кислот;
- похідні сечовини і гуанідину;
- похідні фенолу;
- ціаністі сполуки;
- похідні роданистоводневої кислоти;
- препарати міді;
- препарати миш'яку;
- препарати сірки;
- алкалоїди;
- формалін.

До хімічних речовин, які використовують для захисту рослин повинні дотримуватись конкретні вимоги:

1. пестицидна ефективність - вони повинні знищувати шкідливих комах, збуджувачів хвороб рослин, бур'яни і не викликати шкідливої дії на корисну флору і фауну;
2. економічну ефективність;
3. задовольняти гігієнічні вимоги - не приносити шкоди здоров'ю населення тепер і в далекому майбутньому.

8.3. Гігієнічна класифікація

Шкідливий вплив пестицидів визначається летальними дозами вираженими в мг/кг, які викликають загибель 50 % піддослідних тварин при введенні в шлунково-кишковий тракт, або при нанесенні на шкіру і позначається - ЛД₅₀.

В залежності від ступеня небезпеки пестициди діляться на п'ять груп.

I. За токсичністю при введенні в шлунок експериментальним тваринам:

- сильнодіючі і отруйні речовини - ЛД₅₀ до 50 мг/кг;
- високотоксичні - ЛД₅₀ 50 - 200 мг/кг;
- середньотоксичні - ЛД₅₀ 200-1000 мг/кг;
- малотоксичні - ЛД₅₀ більше 1000 мг/кг.

II. За токсичністю при попаданні через шкіру (шкірнорезорбтивна токсичність):

- різко виражена - ЛД₅₀ менше 300 мг/кг;
- виражена - ЛД₅₀ -300 -1000 мг/кг;
- слабо виражена - ЛД₅₀- більше 1000 мг/кг.

III. За ступенем летучості:

- дуже небезпечна речовина - насичуюча концентрація більша або рівна токсичній ЛД₅₀;
- небезпечні речовини - насичуюча концентрація більша порогової;
- мало небезпечні - насичуюча концентрація не дає порогової дії.

Порогова доза (концентрація) - та найменша кількість речовини, яка викликає зміни в організмі, які визначаються найбільш чутливими біохімічними і фізіологічними тестами при відсутності зовнішніх ознак отруєння тварин.

IV. За кумуляцією:

- речовини, яким властива надкумуляція – коефіцієнт кумуляції менше 1;
- речовини з вираженою кумуляцією-коефіцієнт кумуляції 1-3;
- помірною кумуляцією - коефіцієнт кумуляції 3-5;
- слабовираженою кумуляцією - коефіцієнт кумуляції більше 5.

Коефіцієнт кумуляції - відношення сумарної дози речовини, яка викликала загибель 50% піддослідних тварин при багатократному введенні до дози ЛД₅₀.

V. За стійкістю:

- дуже стійкі речовини - час розкладу на нетоксичні речовини - 2 роки ;
- стійкі - час розкладу - 0,5 до 2 років;
- помірно стійкі - час розкладу 1-6 місяців;
- малостійкі - час розкладу до 1 місяця.

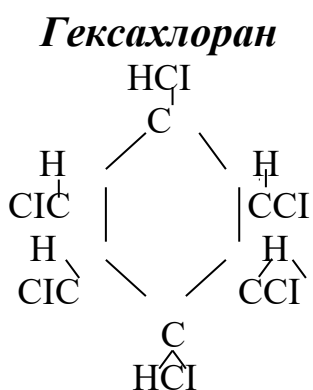
Якщо препарат по одному з показників відноситься до I групи гігієнічної класифікації - він дуже небезпечний для людей і теплокровних тварин і не має права для практичного застосування.

Препарати хімічних засобів захисту рослин

8.4. Хлорорганічні сполуки

Найбільш широко застосовуються в сільському господарстві в якості інсектицидів, акарацидів, фумігантів в боротьбі з шкідниками зернових, зернобобових, технічних культур, лісонасаджень, плодових дерев і виноградарств, овочевих та польових культур. Використовується для передпосівного обробітку насіння і фумігації ґрунту.

Деякі представники:



1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан

Випускна форма - 12 % дусту або 2 % порошку з фосмукою. Вживається для оброблення насіння та після сходження посівів зернових культур кукурудзи, обробки лісів за відсутності сінокосів. Вноситься в ґрунт до або під час посіву. Препарат середньої токсичності.

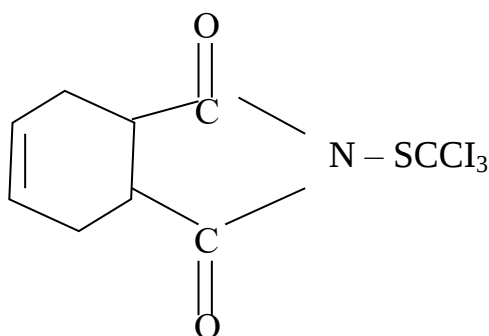


Аматін, гексадін, ГХБ, перхлорбензол. Випускається у вигляді 30% -го змочувального порошку. Вживається в суміші з іншими пестицидами в якості протруювача насіння проти грибкових, проти головні пшениці і жита. Препарат малотоксичний.

Дихлоретан

1,2-дихлоретан $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$. Вживається для фумігації ґрунту на виноградниках проти філоксери весною і восени. Високотоксичний препарат. Випускається в герметичних банках.

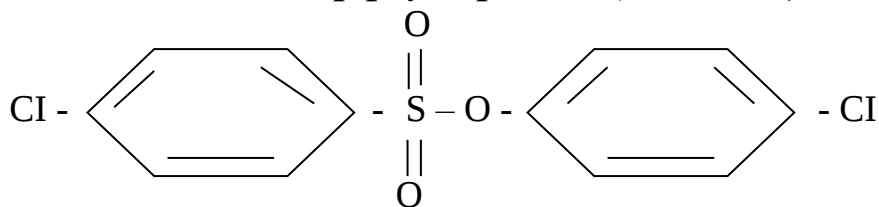
Каптан



N-трихлорметил - тиотетрагідро - фталімід.

Випускається в формі 50 % -ного порошку, слабо токсичний. Вживається в якості фунгіциду проти грибкових захворювань багатьох сільськогосподарських культур (чорної гнилі винограду, фітофторози картоплі і томатів, парші яблунь і груш. Малотоксичний.

Ефірсульфонат (Дівенсон)



4-хлорфеніл, 4-хлорбензолсульфонат. Виробляється в вигляді 30 % -го змочуваного порошку. Використовується в якості акароциду для обприскування бавовника та яблуневих садів. Малотоксичний.

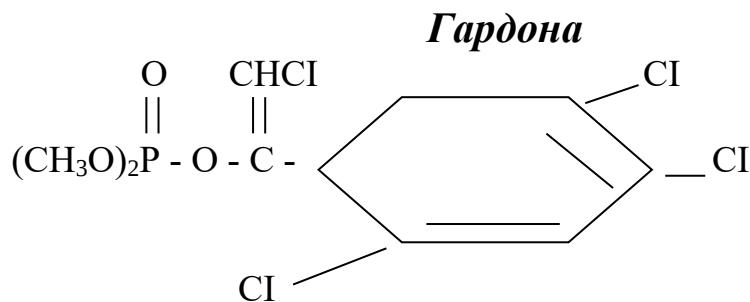
8.5. Фосфорорганічні сполуки

Фосфорорганічні сполуки в сільському господарстві вживаються в якості інсектицидів, акарацидів і дефоліантів у боротьбі з шкідниками бавовни, зернових культур, плодових дерев, декоративних культур, трав, лісових насаджень та ін. Деякі використовуються для знищення мух, комарів, паразитів домашніх тварин і птиці.

Бутифос

$(C_4H_9S)_3PO_4$. Середньотоксичний.

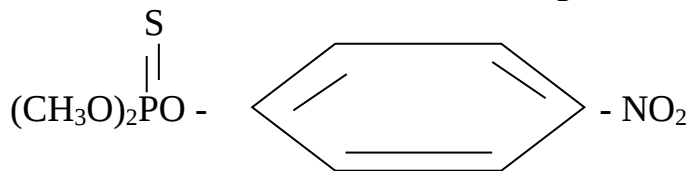
3,3,3 - трибутилтритіофосфат. Випускається у вигляді 70 % -ї емульсії. Використовується для видалення листків з бавовника перед збором бавовни.



2,4,5-трихлорфеніл-вінілдиметилфосфат.

Випускається у вигляді змоченого 50 - і 75 % - ного порошку. Вживається як контактний інсектицид в боротьбі з комплексом гризучих шкідників (гусениці яблуневих черв'яків, капустяної білянки). Малотоксичний для теплокровних.

Метафос

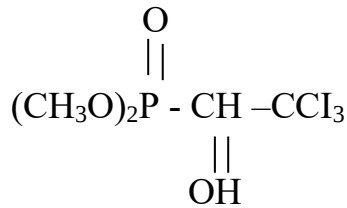


0,0- диметил-0-(4-нітрофеніл) тіофосфат

Виробляється в формі 2,5 % дусту. Вживається як контактний інсектицид і акарацид для обробки садів, виноградників, польових, овочево-бахчевих і технічних культур, зернових і зернобобових, тютюну, люцерни перед покосом. Сильнодіюча отруйна речовина.

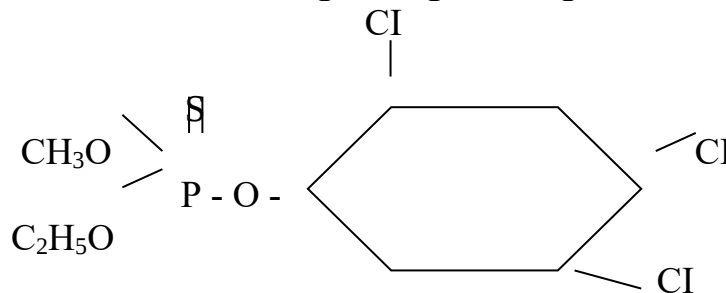
Хлорофос

(дівон, білон, негувон, Байєр 15922, тувон, тігон)



0,0-диметил- (2,2,2 - трихлор-1-оксиетил) – фосфонат. Вживається як контактний і кишковий інсектицид. Обробляють ним сади, виноградники, кукурудзу, шипшину, проти колорадського жука для картоплі, для боротьби з мухами, паразитами домашніх тварин. Речовина середньої токсичності.

Трихлорметафос-З



0-метил-0-етил-0-(2,4,5-трихлорфеніл) тіофосфат

Випускається в вигляді 50 % - концентрату емульсії. Вживається як контактний інсектицид і акарацид для боротьби з кімнатними мухами і їх личинками, постільними блощицями, проти баштаних нетлів, павутинних кліщів, проти оводів. Пестицид середньої токсичності.

8.6. Ртутьорганічні сполуки

Ртутьорганічні сполуки використовуються для знезаражування насіння від збудників ряду хвороб (гомоз, фузorioз, гелмінтоспоріоз, різні види головні), а в суміші з хлорорганічними сполуками застосовують як препарат комплексної дії для захисту сільськогосподарських культур одночасно від грибкових захворювань і комах шкідників.

Гранозан

(Карізан, комбісан, фузаріол, церезон, електон)

Випускається у вигляді 1,8-2,3 % дусту. Застосовується як фунгіцид і бактерицид для передпосівної обробки насіння пшениці, жита, ячменю, вівса, проса, бавовників, цукрового буряка, проти грибних і бактеріальних хвороб рослин. Дуже ефективний проти корнеїда. Сильнодіюча оруйна речовина.

Меркургексан

Механічна суміш етилмеркурхлориду (1 %) і гама-ізомеру гексахлорциклогексану (2 %) і гексахлорбензолу (20 %) і наповнювач.

Випускається в вигляді 33 % змочуваного порошку. Застосовується як протравлювач насіння комплексної дії для зернових, а також для боротьби з різними шкідниками сходів зернових (жужелиці, злакової мушки, блошин та ін.) Середньотоксична речовина.

8.7. Похідні карбамінової, алкілкарбамінової, тіо- і дітікарбамінової кислот

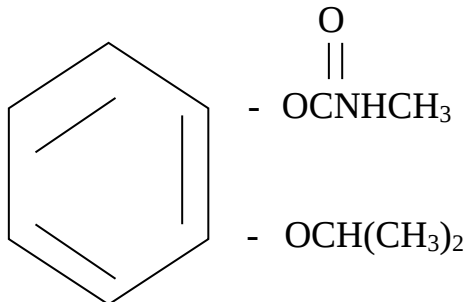
Похідні карбамінової кислоти вживаються в якості інсектицидів (акрилові ефіри N-метилкарбамінової кислоти), гербіцидів (алкілові ефіри N-аріл карбамінових кислот) і фунгіцидів.

Більшість похідних ефірів тіокарбамінової кислоти вживається як: фунгіциди, нематоциди, гербіциди і регулятори росту.

Карбамати, тіо- і дітіокарбомати використовуються для захисту від шкідників, збудників захворювань і бур'янів.

Байгон

(Агрокарб, Бейєр 9010, унден, блаттанекс)

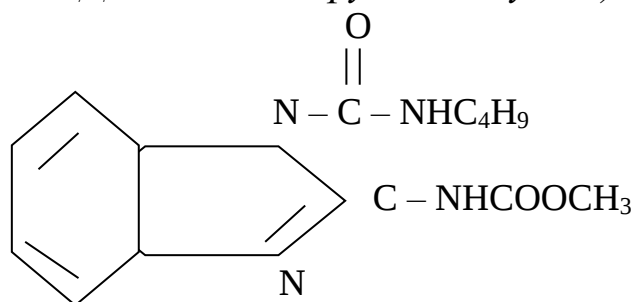


1-ізопропоксифеніл - N - метилкарбамат

Виробляється у вигляді 20 % концентрату, 50 % змоченого порошку, 5 % дусту 5 % і 10 % гранульованих препаратів. Застосовується в якості інсектициду для обробки рогатої худоби, птахоферм і для знищення малярійних комарів. Високотоксичний препарат.

Беноміл

(Бенлейт, Дюпон 1991, фундазол, узген)



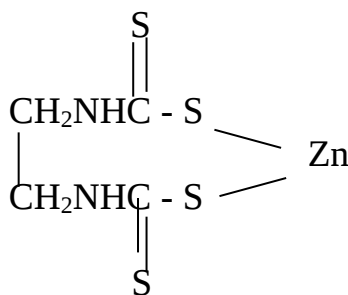
метил- 1 - (бутил-карбомоїл) -2-бензимидазолкарбамат

Випускається в вигляді 50 % змоченого порошку.

Застосовується як системний фунгіцид, який має здібність захисту і лікування рослин, а також для боротьби з парною і мучнистою россою яблунь, огірків, буряків, троянд, сірою гниллю виноградарників. Малотоксичний препарат.

Цинеб

(Аспор, дітан, карбадін, тіозін, тіоцин, лонакол, новозір, парзат)

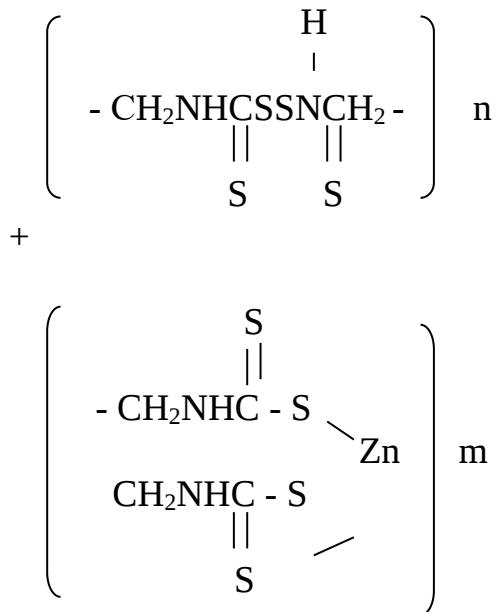


етилен-1,2-біс-дітіокарбамат цинку

Випускається у вигляді 80 % змоченого порошку. Змішується з водою утворюючи стійку суспензію.

Застосовується в якості фунгіциду для сприскування картоплі, томатів, огірків, цибулі, цукрового буряка, гарбузів, тютюну, пшениці, агрусу, малини, яблунь, груш, абрикосів, персиків, вишні, черешні. Рекомендується також для поливу ґрунтів. Малотоксична речовина. Витрачання 25 кг/га.

Полікарбацин
(Полірам, матирам, Ніагара 9102)



Поліетилентіурамдисульфід цинку являється полімерною сполукою поліетилентіурамдисульфиду і цинебу при співвідношенні 1:3 і містить 21% цинку.

Випускається у вигляді 75 % змоченого порошку. Застосовується проти грибкових хвороб, парші яблунь і груш, краснухи виноградної лози, листової і Тятнистості черешні, сливи, персиків, мучнистої роси хмелю. Змішується з багатьма пестицидами. Малотоксичний.

Полімарцин

Комплексна сполука етилен-бісдітіо-карбонату цинку, етиленбісдітіо карбонату марганцю і етилентіурамдисульфиду в співвідношенні 40 : 20 : 40. Випускається у формі 70 % змоченого порошку.

Застосовується як фунгицид для боротьби з грибковими хворобами. Малотоксичний. Норма витрат 2,4 - 3,2 кг/га.

Купрозан

(Купрозан, супер Д, хомецін)

Суміш цинебу або полікарбацину і хлорокису міді.

Випускається в вигляді 85 % змоченого порошку (65 % хлорокису міді, 15 % цинебу).

Застосовується як фунгицид для обробки садів, виноградників, овочево-баштанних. Середньотоксичний.

8.8. Похідні карбонових кислот

Далапон

(Аграпон, адіпон, амнідель, пропінат, селпон)

$\text{H}_3\text{CCCl}_2 - \text{COONa}$ натрієва сіль дихлорпіонової кислоти.

Випускається у вигляді 85 % розчинного порошку. Застосовується як гербіцид для боротьби з злаковими бур'янами.

Трихлорацетат натрію (ТХАН)

(Аатріхон, текан, угекс, варітокс)

CCl_3COONa натрієва сіль трихлороцтової кислоти

Випускається у вигляді 87 % змочуваного порошку. Застосовується як гербіцид для осіннього внесення в ґрунт на делянках відведених під картоплю, льон, капусту, буряк, моркву та інші культури. Препарат малотоксичний.

Похідні сечовини і гуанідину

Препарати сечовини широко застосовуються для боротьби з бур'янами в садах, посівах бавовни, картоплі, зерно-бобових, цукрового буряка, а також для знищення деревної і небажаної рослинності.

Препарати сечовини середньо і малотоксичні речовини.

Дихлоральсечовина

(ДХМ, краг)

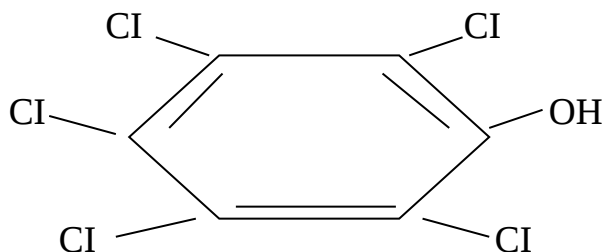


Випускається в вигляді 50 % змочуваного порошку. Вживається для внесення в ґрунт проти злакових бур'янів. Малотоксичний.

8.9. Похідні фенолу

Пентахлорфенол

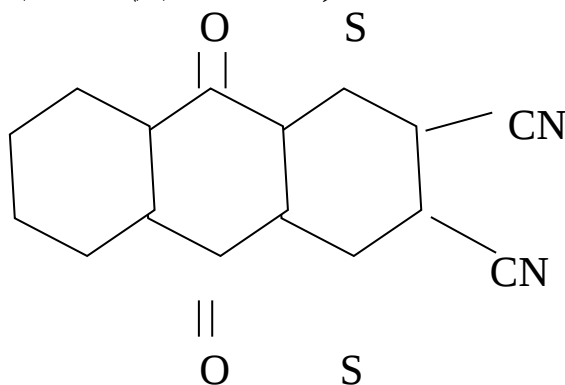
(Дауцід, фунгол, моосуран, пента)



Випускається у вигляді 20 % масляного розчину. Застосовується як десікант бавовника. Високотоксичний препарат.

Ціан і роданвмісні сполуки.

Делан (Дітіатон)



2,3 - діціано - 1,4 -дітіоантрахінон

Випускається у формі 75 % змочуваного порошку.

Застосовується в період вегетації для боротьби з паршою яблунь, груш, з мільдою виноградників.

Малотоксична сполука.

Ціанплав

(Чорніш ціанід)

Містить 42 - 47 % ціаністих солей кальцію і натрію, домішки NaCl, C, CaCO₃.

Випускається у вигляді 45 % порошку. Застосовується на пасовищах для знищення сусликів шляхом затравлювання нір.

Сильнодіюча отруйна речовина.

Родан



Парародананілін

Випускається у вигляді 25 % - ії концентрації емульсії. Застосовується для передпосівного протравлювання насіння рису. Високотоксична речовина

8.11. Препарати міді

Пестициди, які містять мідь застосовуються для захисту садів, виноградників від шкідників і хвороб, а також в якості протравлювачів насіння.

Сполуки міді є однією з найбільш поширених груп фунгіцидів, які вживаються самостійно і в суміші з іншими органічними препаратами.

В групу мідьвмісних пестицидів входять як неорганічні (мідний купорос, хлорокис міді) так і органічні сполуки (трихлорфенолят міді).

Сполуки міді активно приймають участь в кругообігу речовин в природі. Переходять з ґрунту в рослини. *Мідь* - мікроелемент, розповсюджений в живій природі, входить в склад рослин, організмів тварин і людини. В організмі людини вагою 70 кг міститься до 150 мг міді і в основному в печінці і в мозку.

8.12. Препарати миш'яку

Вперше миш'яковмісні сполуки, такі як паризька зелень джипсюн (міш'яковмісний свиннець) були застосовані проти шкідливих мух в кінці XIX ст. Відома велика кількість сполук миш'яку, які є ефективними інсектицидами, фунгіцидами, гербіцидами, зооцидами, дефоліантами і ін. Однак, всі вони внаслідок високої токсичності (зберігається 10 років в середовищі) в даний час в сільському господарстві не застосовуються.

Арсенат кальцію

Випускна форма в вигляді 38-40 % змочуваного порошку.

Застосовують проти бавовняної совки в Таджикистані і Азербайджані.

Сильнодіюча отруйна речовина.

8.13. Препарати сірки

Сірка та її препарати знаходять широке розповсюдження в сільському господарстві в якості інсектицидів, акарацидів, фунгіцидів для захисту рослин, обеззаражування овочесховищ і теплиць. Вони успішно застосовуються в ветеринарній практиці. Сама сірка малотоксична, але багато її сполук бувають дуже небезпечні.

Сірка молота

Порошок жовтого кольору.

Випускається в формі трьох препаратів. Вживається для боротьби з рослиноїдними кліщами, для обробки бавовника, цукрового буряка, люцерни, зерно-бобових культур, хмелю, огірків, гарбузів і динь.

Колоїдна сірка

Випускається в формі 80 % змочуваного порошку.

Застосовується в вигляді 1-1,5 % суспензії для боротьби з грибковими хворобами рослин і рослиноїдними кліщами. Колоїдна сірка використовується для обробки бавовника, цукрового буряка, люцерни, зерно-бобових культур, хмелю, огірків і гарбузів.

Сірчаний ангідрид SO₂

Газ без кольору. Вживається для боротьби з шкідливими комахами, бактеріями, грибковими захворюваннями, мишевидними гризунами.

Використовується для фумігації пустих приміщень, теплиць, овочевосховищ.

Дуже отруйний.

Формалін

Розчин формаліну: $\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ в воді 35-40 % концентрації

Випускається форма - 4% водний розчин.

Застосовується для вологого і півсухого передпосівного протравлення насіння, дезинфекції сіялок, обробки картоплі перед посадкою, для дезинфекції теплиць, парників, овочесховищ і сільськогосподарського інвентаря.

Середньотоксична речовина.

Теоретичні питання для самоконтролю

1. Класифікація мінеральних добрив.
2. Азотні добрива.
3. Властивості азоту і його сполук.
4. Амонійна селітра.
5. Технологічна схема одержання нітрату амонію.
6. Карбамід.
7. Фізико-хімічні основи виробництва карбаміду.
8. Діаграма розчинності в системі карбамід-амонію-вода.
10. Виробництво карбаміду.
11. Діаграма стану системи карбамід-карбамат амонію-аміак.
12. Синтез карбаміду з повним рідким ре циклом.
13. Сульфат амонію.
14. Технологічна схема виробництва сульфату амонію сатураторним методом.
15. Виробництво сульфату амонію з гіпсу.
16. Рідкі азотні добрива.
17. Технологічна схема виробництва водного аміаку.
18. Властивості фосфору і його сполук.
19. Діаграма стану системи ортофосфорна кислота-вода.
20. Застосування фосфору і фосфатів.
21. Простий і подвійний суперфосфат. Якісні показники.
22. Фосфатна сировина.
23. Фосфоритна мука.
24. Технологічна схема одержання фосфоритної муки.
25. Фізико-хімічні основи переробки фосфатної сировини.
26. Схема перетворення кристалогідратів CaSO_4 в розчинах H_3PO_4 .
27. Ізотерми розчинності CaSO_4 при 80°C .
28. Технологічна схема одержання простого суперфосфату.
29. Амонізація суперфосфату.
30. Вловлювання фторидних газів.
31. Одержання білої сажі з фторокремнієвої кислоти.
32. Екстракційна фосфатна кислота.
33. Фізико-хімічні умови одержання фосфорної кислоти.
34. Діаграма ступені гідратації сульфату кальцію в залежності від температури і концентрації фосфорної кислоти.
35. Методи одержання екстракційної ортофосфатної кислоти.
36. Технологія одержання екстракційної фосфатної кислоти дигідратним способом.

37. Одержання екстракційної фосфатної кислоти півгідратним методом.
38. Виробництво фосфатної кислоти півгідратно-дигідратним методом.
39. Концентрування фосфатної кислоти.
40. Технологічна схема вакуум-випарної установки.
41. Подвійний суперфосфат. Розклад фосфатів фосфатною кислотою.
42. Діаграма розчинності апатиту в системі $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C . Порівняння ізохрони розчинності.
43. Технологічна схема виробництва подвійного суперфосфату камерним способом.
44. Технологія одержання подвійного суперфосфату поточним методом.
45. Суперфос.
46. Кормові фосфати кальцію.
47. Термічні фосфати.
48. Асортимент калійних добрив.
49. Сировина
50. Полімінеральні руди.
51. Запаси солей калійних родовищ Прикарпаття.
52. Технологія одержання хлористого калію механічним збагаченням калійної руди.
53. Мелення руди для флотації. Блок-схема.
54. Обезмулювання подрібненої руди.
55. Блок-схема обезмулювання сильвінітової руди.
56. Флотація.
57. Блок-схема флотаційного методу одержання хлориду калію.
58. Фізико-хімічні основи переробки сильвінітових руд галургійним методом.
59. Політермічна діаграма розчинності $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$
60. Розчинність в системі $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 і 100°C .
61. Технологічна схема одержання KCl з сильвінітової руди.
62. Технологія виробництва концентрованих калійних добрив з полімінеральних руд Прикарпаття.
63. Мінералогічний склад полі мінеральних калійних руд.
64. Технологічна блок-схема галургійної технології переробки калійних руд Прикарпаття.
65. Розчинення руди. Технологічна схема
66. Стадія кристалізації шеніту.
67. Протечійна промивка глинисто-солевого мулу.
68. Блок-схема протитечій на промивка мулу.

69. Технологія розкладу шеніту з утворенням сульфату калію.
70. Технологічна схема одержання сульфату калію.
71. Одержання K_2SO_4 шляхом переробки алунітів.
72. Комплексні мінеральні добрива.
73. Нітрат калію.
74. Орто-і метафосфати калію.
75. Фосфати амонію.
76. Технологія виробництва амофосу.
77. Технологічна схема одержання амофосу з застосуванням амонізаторів- грануляторів (АГ).
78. Діамофос.
79. Мета- і поліфосфати амонію.
80. Нітроамофосфати.
81. Карбоамофосфати.
82. Технологія виробництва нітроамофосфатів і карбоамофосфатів.
83. Малоретурна технологічна схема виробництва діамонітрофоски.
84. Двохступенева технологія виробництва діамонітрофоски.
85. Технологія виробництва карбоамофоски.
86. Нітрофосфати .Фізично-хімічні умови.
87. Технологічна схема розкладу фосфатів азотною кислотою.
88. Методи переробки азотно-кислотної витяжки.
89. Одержання азофоски з виморожуванням нітрату калію.
90. Рідкі комплексні добрива.
91. Змішані добрива.
92. Мікродобрива.
93. Борні добрива.
94. Мідні добрива.
95. Цинкові добрива.
96. Молібденові добрива.
97. Кобальтові мікродобрива.
98. Комплексні мікродобрива.
99. Значення пестицидів для сільського господарства.
100. Виробнича класифікація хімічних засобів захисту рослин в залежності від напрямку використання.
101. Хімічна класифікація.
102. Галогено-похідні аліциклічних вуглеводнів.
103. Галогено-похідні ароматичних вуглеводнів.
104. Фосфорорганічні.
105. Ртутьорганічні.
106. Карбамати. Похідні карбамінової, тіо- і дітіокарбамінових кислот.

107. Похідні оцтової і масляної кислот.
108. Похідні хлорованих аліфатичних кислот.
109. Похідні сечовини і гуанідину.
110. Похідні фенолу.
111. Ціаністі сполуки.
112. Похідні родонистоводневої кислоти.
113. Препарати сірки.
114. Препарати миш'яку.
115. Препарати міді.
116. Алкалоїди.
117. Формалін.
118. Гігієнічна класифікація пестицидів.
119. Шкідливий вплив пестицидів при введенні в шлунок експериментальних тварин.
120. Шкідливий вплив препаратів при попаданні через шкіру.

Літературні джерела

1. Агрохімія: Підручник. – Ч.1. Теоретичні основи формування врожаю // [М.Й. Шевчук, С.І. Веремеєнко, В.І. Лопушняк]; за ред. М.Й. Шевчука. – Луцьк: Надстир'я, 2012. – 196 с.
2. Добрива та їх вплив на біопродуктивність ґрунту // [М.Й. Шевчук, С.І. Веремеєнко, В.І. Лопушняк]; за ред. М.Й. Шевчука. – Луцьк: Надстир'я, 2012. – 440 с.
3. Ґрунти України: властивості, генезис, менеджмент родючості / В.І. Купчик, В.В. Іваніна, Г.І. Нестеров та ін.; Навчальний посібник. За ред. В.І. Купчика. К.: Кондор, 2010. – 414 с.
4. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / За ред. Д. Мельничука, Дж. Хофман, М. Городнього. – К.: Арістей, 2004. – 488 с.
5. Соколов І.Д. Технологія калійних добрив "Хімія" 1989р.
6. Ю.М. Лунькова., М.В. Хабер Виробництво концентрованих калійних добрив з полімінеральних руд. К.: "Техніка" 1980р.
7. Грабовенко В.А. Виробництво безхлорних калійних добрив Л.: "Хімія" 1980 р.
8. Хабер М.В., Костів І.Ю. Калійні добрива. Стан і перспективи Виробництва в Україні. "Журнал хімічна промисловість України" №6 2004 р.
9. Костів І.Ю. Яворський В.Т., Мазур Т.В. Кінетика реакції конверсії природного лангбейніту з розчином хлористого магнію. Журнал прикладної хімії № 5, 2001р.
10. Хацевич О.М., Костів І.Ю., Хабер М.В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки. "Журнал хімічна

промисловість України" №4 2005 р.