

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

В.А. Тихонов, М.А. Куликов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Учебное пособие

Пермь 2019

УДК 631.82(075.8)

ББК 40.724

Ф

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор *В.З. Пойлов*

(Пермский национальный исследовательский политехнический университет)

канд. техн. наук, доцент *О.В. Рахимова*

(Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета)

Тихонов, В.А.

Ф Физико-химические основы процессов в технологии производства минеральных удобрений : учеб. пособие / В.А. Тихонов, М.А. Куликов. – Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2019. – 80 с.

ISBN 978-5-398-02193-6

Содержит краткое описание промышленности минеральных удобрений и сырья для их производства. Изложены физико-химические основы переработки природного сырья с получением отдельных видов минеральных удобрений. Для закрепления изучаемого материала приведены контрольные вопросы.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химическая технология» и специализирующихся на производстве неорганических веществ и минеральных удобрений.

УДК 631.82(075.8)

ББК 40.724

ISBN 978-5-398-02193-6

© ПНИПУ, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Промышленность минеральных удобрений	5
2. Сырье для производства минеральных удобрений	11
2.1. Виды сырья	11
2.2. Переработка водорастворимого сырья	12
2.2.1 Процессы растворения	12
2.2.2 Процессы кристаллизации из водных растворов	19
2.3. Процессы обжига	23
3. Кислотное разложение природных фосфатов	27
3.1. Разложение фосфатов серной кислотой	27
3.1.1 Получение фосфорной кислоты	27
3.1.2 Получение простого суперфосфата	29
3.2. Разложение фосфатов фосфорной кислотой	31
3.3. Разложение фосфатов азотной кислотой	32
4. Процессы нейтрализации кислот аммиаком	38
4.1. Нейтрализация азотной кислоты	38
4.2. Нейтрализация серной кислоты	40
4.3. Нейтрализация фосфорной кислоты	42
5. Солевые процессы в водных растворах	45
5.1. Статический анализ разделения сильвинита	45
5.2. Статический анализ получения сульфата калия	51
5.3. Статический анализ получения нитрата калия	53
5.4. Статический анализ разделения карналлита	56
6. Флотационное разделение сильвинита	60
7. Процесс синтеза карбамида	69
8. Химические процессы в расплавах солей	75
9. Тематическая литература	78

ВВЕДЕНИЕ

Производство минеральных удобрений на сегодняшний день является крупнейшей отраслью химического комплекса не только в России, но и в мире. Это объясняется все возрастающим ростом сельскохозяйственного производства, интродукцией новых культур и другими факторами. От состояния и развития этого блока химической индустрии зависит решение многих важных экономических проблем и, в первую очередь, проблем импортозамещения и продовольственной безопасности страны.

К приоритетным направлениям развития отрасли можно отнести:

- поддержание и расширение сырьевой базы за счет развития и технического обновления существующих предприятий как на стадии добычи сырья, так и на стадии его обогащения;
- поэтапную модернизацию установок по выпуску полупродуктов: аммиака, азотной, серной, фосфорной кислот и других;
- реконструкцию и расширение производства минеральных удобрений с использованием более прогрессивных технологий и оборудования.

Настоящее учебное пособие содержит краткое изложение физико-химических основ переработки минерального сырья при производстве минеральных удобрений и предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химическая технология» и специализирующихся на производстве неорганических веществ и минеральных удобрений.

1. ПРОМЫШЛЕННОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Производство минеральных удобрений относится к одной из базовых отраслей химической промышленности России. Производственный потенциал отрасли характеризуется более чем тридцатью специализированными предприятиями, выпускающими более 13 млн. т простых удобрений в год. В денежном выражении на долю отрасли приходится более 20 % продукции химического комплекса, а в структуре экспорта химических продуктов – более 30 %. По сравнению с другими отраслями большой химии промышленность минеральных удобрений выглядит весьма благополучно. Это объясняется тем, что:

- к началу кардинальных экономических преобразований в России большинство предприятий по выпуску минеральных удобрений использовали на тот момент относительно прогрессивные технологии и оборудование, что позволило им конкурировать на международном рынке;

- имеющиеся в стране сырьевые ресурсы для производства минеральных удобрений, прежде всего природный газ и калийные руды, очень неравномерно распределены в мире.

Региональное размещение предприятий отрасли обусловлено, в первую очередь, сырьевыми и потребительскими факторами, а также особенностями распространения азота, фосфора и калия в почвах. Насыщенность почвы азотом увеличивается в направлении с севера на юг и достигает максимума в лесостепной зоне, а затем постепенно уменьшается. Аналогично происходит изменение почвенных запасов фосфора, но их максимум приходится на степную зону. Наибольшие запасы калия характерны для лесных почв и в южном направлении от них уменьшаются. На одной и той же широте большее содержание азота наблюдается в восточных районах, чем в Европейской части, а фосфора и калия меньше.

Основные мощности производства аммиака для получения азотных удобрений расположены в Китае и на Ближнем Востоке. Основной экспорт аммиака идет из регионов с дешевыми энергоресурсами: Ближний Восток, Россия. До недавнего времени крупнейшим импортером аммиака являлись США, однако в настоящее время в стране активно развивается собственное производство.

Экспортерами фосфорных удобрений являются страны Северной Америки, Восточной Европы, Восточной и Центральной Азии. Наиболее крупные – США, Китай, Марокко, РФ, Саудовская Аравия, Тунис, Иордания. Крупные импортеры – страны Латинской Америки и Южной Азии.

На рынке хлорида калия основные экспортные потоки идут из РФ, Беларуси, Канады, Китая. Остальные регионы, являются импортерами, исключение составляет Западная Европа. Характеристика рынка минеральных удобрений представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Характеристика рынка минеральных удобрений

Параметр	Калийные удобрения	Фосфатные удобрения	Азотные удобрения
Сырье	Калийные соли	Апатиты и фосфориты, фосфорная кислота	Аммиак
Доступность сырьевых ресурсов	Весьма ограничена	Ограничена	Легко доступны во многих странах (природный газ)
Страны-производители	1. Канада	1. Китай	1. Китай
	2. Россия	2. США	2. Россия
	3. Беларусь	3. Марокко	3. Индия
	4. Китай	4. Россия	4. США
Основные импортеры	Хлорид калия	ДАФ / МАФ	Аммиак
	1. Бразилия	1. Индия	1. США
	2. США	2. Бразилия	2. Индия
	3. Китай	3. Пакистан	3. Южная Корея
	4. Индия	4. Аргентина	4. Франция
Средняя доля экспортных сделок	76 % (хлорид калия)	46 % (ДАФ)	11 % (аммиак) 27 % (карбамид)
Характеристика рынка	Глобальный, единицы игроков	Региональный, десятки игроков	Региональный, сотни игроков

Окончание табл. 1.1

Концентрация производства	85 % объема выпуска приходится на 6 стран	85 % объема выпуска приходится на 7 стран	80 % объема выпуска приходится на 15 стран
Доля РФ в производстве	27 %	7 %	7 %

Мощности производителей минеральных удобрений в млн. т действующих веществ в 2017 году представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Мощности по производству минеральных удобрений

N		P		K	
Китай	63,8	Китай	19,3	Канада	17,0
Индия	12,3	США	9,3	Беларусь	10,3
США	10,0	Марокко	5,3	Россия	9,4
РФ	9,6	Россия	3,9	Китай	5,2
Индонезия	5,4	Индия	2,1	Германия	4,3
Тринидад и Табаго	4,9	Тунис	2,0	Израиль	2,5
Украина	4,6	Бразилия	1,6	Чили	1,6
Канада	4,4	Саудовская Аравия	1,4	США	1,5
Египет	3,7	Иордания	1,2	Иордания	1,5
Пакистан	3,6	Мексика	1,0	Испания	0,7

Ассортиментная структура производства минеральных удобрений в России и в мире представлена на рис. 1.1, потребления – на рис. 1.2.

На рис. 1.3 – 1.5 приведена сырьевая карта отрасли по производству минеральных удобрений по оценкам на 2017 год.

Отечественная промышленность по производству минеральных удобрений представлена как крупными холдингами, включающими несколько активов, так и самостоятельными предприятиями.

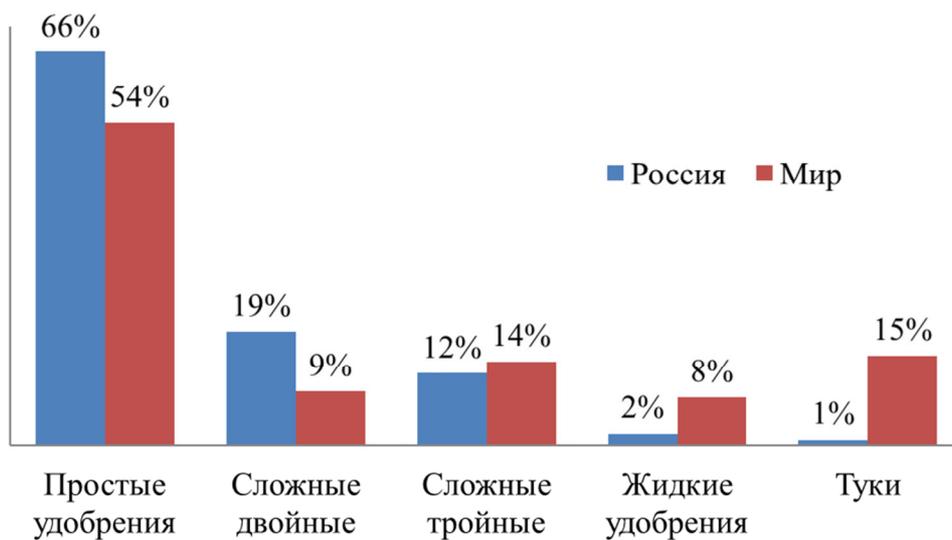


Рис. 1.1 Ассортимент минеральных удобрений в 2017 году

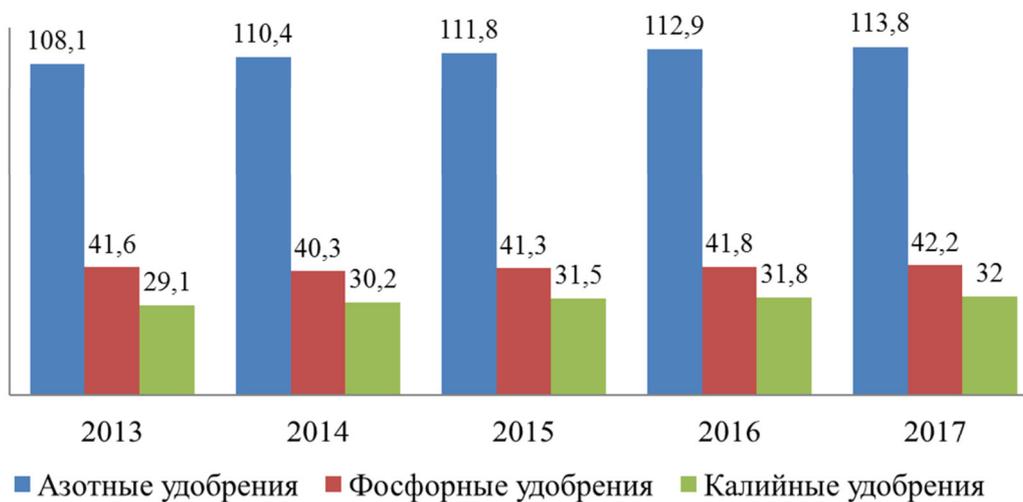


Рис. 1.2 Потребление минеральных удобрений в мире в 2017 году, млн. т действующих веществ

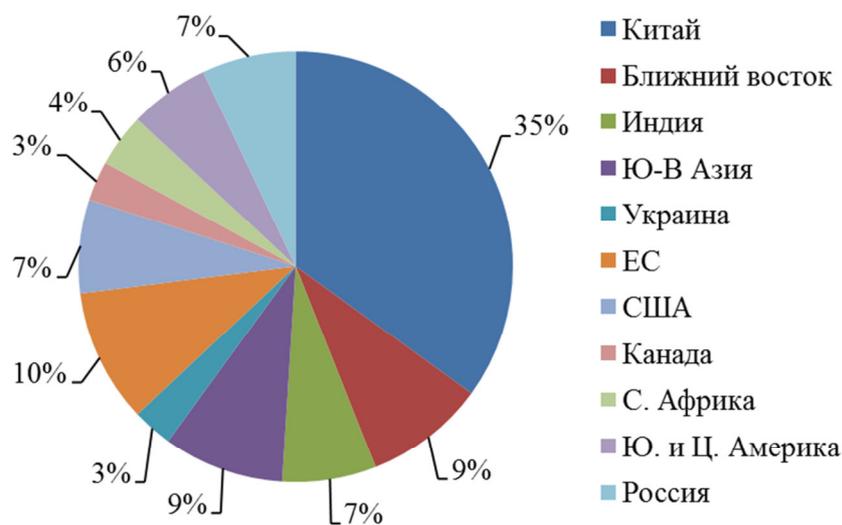


Рис. 1.3 Мощности по производству аммиака 210,6 млн. т

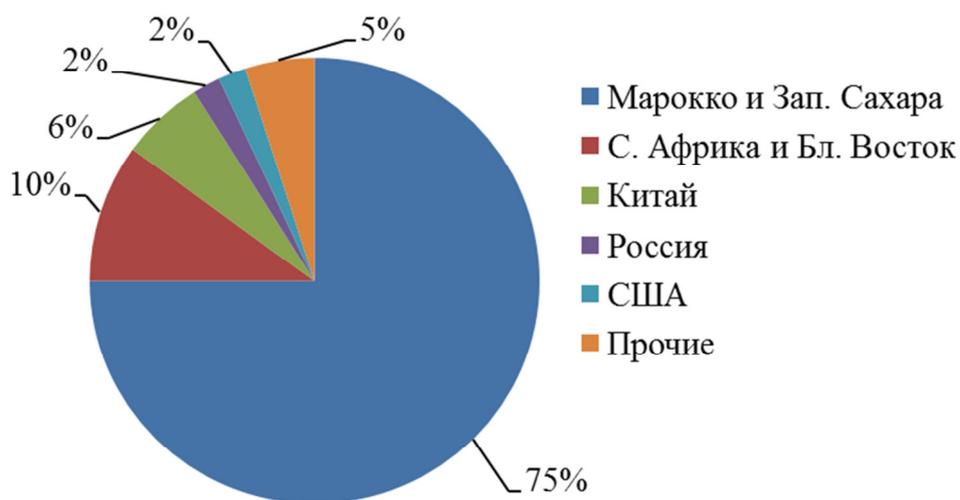


Рис. 1.4 Мировые запасы фосфоритных руд 69 млрд. т

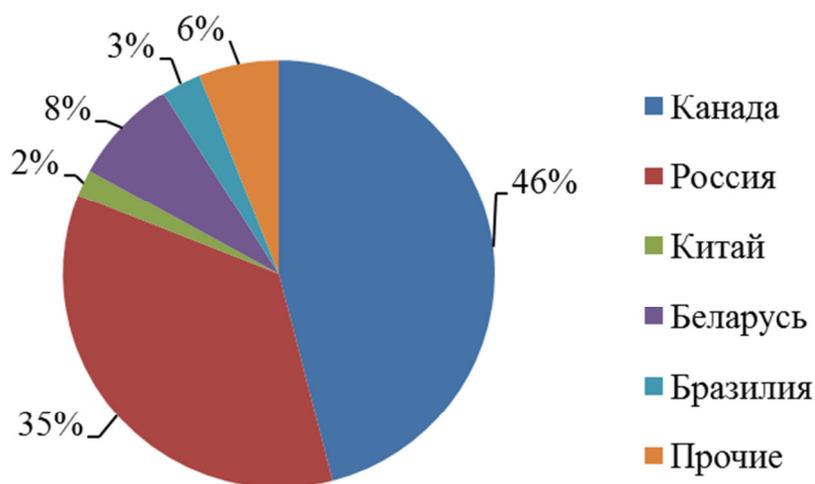


Рис. 1.5. Мировые запасы калийных руд 10 млрд. т. K_2O

К холдингам относятся такие компании, как ПАО «ФосАгро», АО «МХК «ЕвроХим», АО «ОХК «УРАЛХИМ», ПАО «Акрон», АО «СДС-Азот». Самостоятельными игроками на рынке удобрения являются ПАО «Уралкалий», ПАО «КуйбышевАзот», ПАО «Тольяттиазот» и ряд других. Доля компаний на российском рынке в 2017 году приведена на рис. 1.6.

Анализ текущего состояния отечественной промышленности по производству минеральных удобрений позволил выделить сильные и слабые стороны.

К сильным сторонам относятся уникальная сырьевая база и обеспеченность ресурсами, относительно низкая себестоимость производства, собственная транспортная инфраструктура у ключевых игроков.

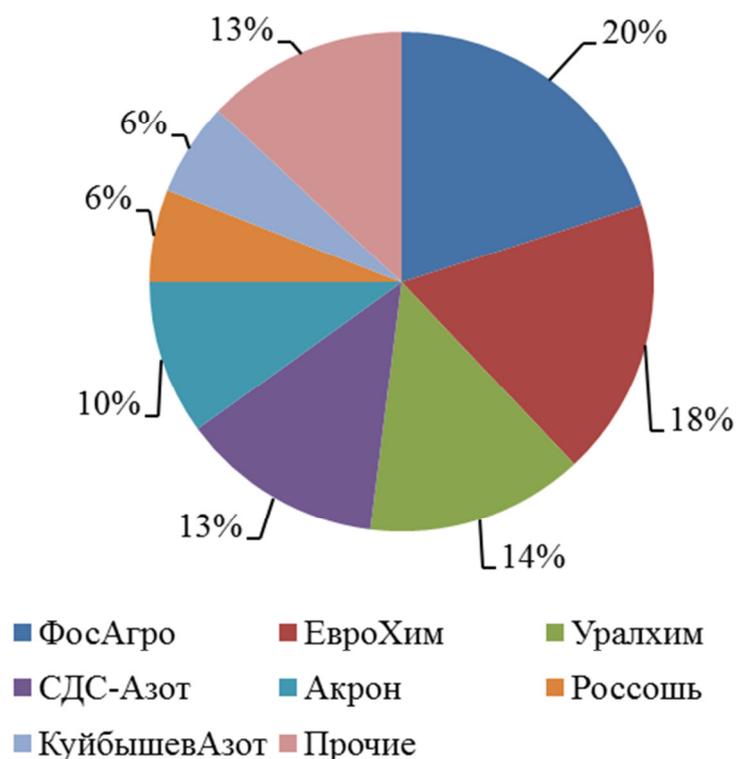


Рис. 1.6 Доля компаний на рынке России

К слабым сторонам относятся устаревшие производственные мощности, зависимость производителей от поставщиков сырья, логистические проблемы, низкий уровень инвестиций в производство.

Современное производство минеральных удобрений представляет собой совокупность различных технологических процессов, объединенных особенностями исходного сырья, полупродуктов и готовой продукции.

2. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

2.1. Виды сырья

Многообразию вырабатываемых минеральных удобрений предусматривает использование различных видов сырья. Одно и то же удобрение на разных заводах производится из разного сырья, что обусловлено особенностями технологических схем и оборудования и продиктовано экономическими составляющими, к которым относятся взаимное расположение источников сырья и производства, их мощности и другие факторы. Например, производство фосфорных удобрений может быть организовано как из апатита, так и из фосфорита, хлорид калия можно получить из сильвинита и карналлита.

Для производства удобрений широко используется природное минеральное сырье. Так, основным источником сырья для производства фосфорных удобрений является апатит, самое богатое месторождение которого расположено на Кольском полуострове. При этом месторождения фосфоритов встречаются достаточно часто во многих регионах. Величайшее в мире Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей находится на Урале. Подобные месторождения составляют основу сырьевой базы минеральных удобрений.

Атмосферный воздух, содержащий 78 об. % азота, является практически неисчерпаемым источником сырья для производства азотных удобрений. Благодаря различным технологическим процессам свободный азот переводят в связанные формы, выступающие в роли азотных удобрений.

Кроме природных компонентов в производстве минеральных удобрений используются полупродукты и продукты различных отраслей промышленности. К такому сырью относят серную, азотную, фосфорную кислоты и аммиак, который перерабатывается в азотные удобрения, а также используется в виде самостоятельного жидкого удобрения.

Очень часто различные виды сырья, используемые в производстве минеральных удобрений, содержат несколько ценных компонентов. Например, природные фосфаты, кроме фосфора, содержат еще и соединения фтора. В процессе кислотного разложения фосфатов большая

часть соединений фтора переходит в газовую фазу, из которой затем выделяют производные фтора.

Современное производство многих удобрений достаточно часто комбинируется с производствами других отраслей промышленности. Так, суперфосфатные заводы потребляют значительные количества серной кислоты. Поэтому для устранения необходимости транспортировки серной кислоты их располагают поблизости от сернокислотных заводов. Переработка синтетического аммиака в азотную кислоту и азотные удобрения осуществляется в рамках единого азототукового завода. При этом необходимость комбинирования производств обусловливается наиболее целесообразными и дешевыми способами сырьевого обеспечения.

2.2. Переработка водорастворимого сырья

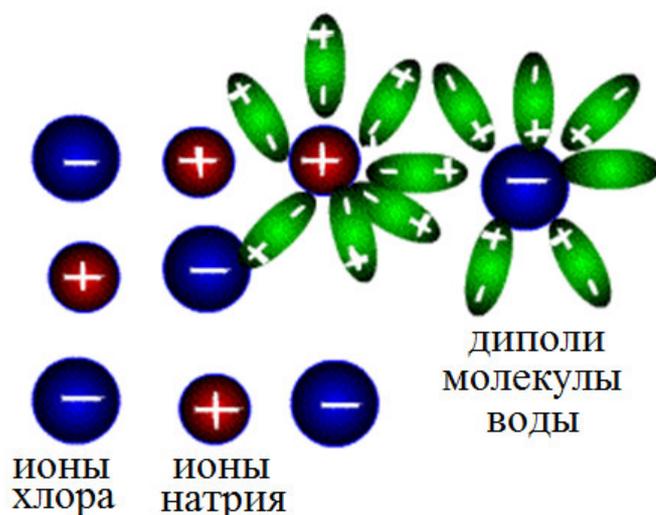
2.2.1 Процессы растворения

Под *растворением твердого тела в жидкости* понимают разрушение кристаллической решетки под действием растворителя, при этом образуется *раствор* – гомогенная система, которая состоит из растворителя и перешедших в него ионов и молекул. Ионная кристаллическая решетка свойственна неорганическим веществам, молекулярная – органическим.

Всякий процесс растворения твердого тела в жидкости нужно рассматривать как химический, так как он сопровождается образованием соединений между молекулами растворителя и растворенными частицами. В общем виде такой процесс называют *сольватацией*, а если в качестве растворителя выступает вода, то *гидратацией*. Процесс гидратации при растворении хлорида натрия представлен на рис. 2.1.

Для удобства введем следующие разграничения. Если после растворения возможна обратная кристаллизация растворенного вещества, то такое растворение будем называть *физическим*. Если же при растворении происходит такое взаимодействие растворяемого вещества и растворителя, что обратное выделение вещества невозможно, то такое растворение будем называть *химическим*.

Рис. 2.1 Гидратация хлорида натрия в процессе растворения



Для всех случаев растворения характерно перемещение жидкой фазы относительно твердой поверхности растворяемого вещества. В отсутствие внешних причин движения фаз, протекает естественная конвекция, которая возникает из-за разности плотностей отдельных макрообъемов жидкости. Причинами естественной конвекции могут быть неравномерность нагрева (*тепловая конвекция*) и неравномерность концентрации растворенного вещества (*концентрационная конвекция*). Данные причины вызывают и неравенство сил поверхностного натяжения на отдельных участках межфазной поверхности, при этом возникает *термокапиллярная* и *концентрационно-капиллярная* конвекция.

Независимо от характера движения жидкой фазы, на границе раздела фаз всегда будет существовать пограничный диффузионный слой. Через этот слой растворяющееся вещество переходит в массу раствора за счет молекулярной и конвективной диффузии, а растворитель проникает к растворяющейся твердой поверхности. Для химического растворения активный растворитель через пограничный слой перемещается к твердой поверхности, а в обратном направлении переходит продукт реакции. Таким образом, скорость растворения твердого тела в жидкости будет подчиняться, главным образом, законам диффузионной кинетики. Но бывают случаи, когда скорость растворения определяется скоростью гетерогенной химической реакции, протекающей на поверхности раздела фаз, то есть процесс растворения подчиняется законам химической кинетики. В общем случае, для одной и той же системы «твердое тело – жидкость» режим растворения может быть кинетическим, диффузионным или смешанным. Переход от одного режима к другому определяет-

ся изменением температуры, концентрацией растворителя и скоростью перемешивания. Так, переходу процесса в диффузионный режим способствует увеличение температуры или активности растворителя.

Растворение вещества будет продолжаться до установления равенства химических потенциалов ионов в растворе и на поверхности кристалла. В результате образуется насыщенный раствор, а мерой растворимости вещества будет являться его концентрация. В насыщенном растворе устанавливается динамическое равновесие между жидкой и твердой фазами. В ряде случаев наблюдается образование пересыщенных растворов. Такие растворы неустойчивы, поскольку не находятся в термодинамическом равновесии с твердой фазой.

Для *физического растворения* скорость процесса можно выразить уравнением (2.1):

$$\frac{dM}{d\tau} = k \cdot F \cdot (C_H - C), \quad (2.1)$$

где M – масса растворяющегося вещества;

τ – время растворения;

k – коэффициент массопередачи;

F – площадь поверхности растворения;

C_H – концентрация насыщения;

C – концентрация вещества в растворе.

Движущая сила растворения – степень недонасыщенности раствора ($C_H - C$). По мере увеличения концентрации растворяющегося вещества в жидкости скорость растворения будет уменьшаться по логарифмическому закону. С максимальной скоростью растворение протекает в чистом растворителе при получении слабых растворов. Для производственных условий обычно нужно получать концентрированные растворы, которые требуют меньших объемов аппаратов и меньших энергозатрат на транспортировку, нагрев или охлаждение.

Для большинства случаев эффективным средством ускорения растворения является повышение температуры. Если процесс растворения подчиняется законам диффузионной кинетики, то температурный коэффициент скорости растворения будет практически совпадать с температурным коэффициентом диффузии – повышение температуры на 10

градусов приведет к увеличению скорости растворения в 1,5 – 2 раза. Повышение температуры снижает вязкость раствора и, как следствие, уменьшает толщину диффузионного слоя и его сопротивление массопередаче. Кроме этого, для большинства веществ с повышением температуры увеличивается значение концентрации насыщения. В результате увеличивается движущая сила растворения и скорость процесса в целом. Для веществ с *обратной растворимостью*, когда с повышением температуры растворимость уменьшается, нагревание замедляет или полностью останавливает растворение.

Поскольку растворение относится к гетерогенным процессам, интенсивность его определяется площадью контакта фаз. Так, для мелких кристаллов величина удельной площади поверхности больше, и растворение идет быстрее. Еще одной причиной быстрого растворения мелких кристаллов является то, что в них относительная доля массы, находящаяся в вершинах пространственных углов, значительно больше, чем у крупных. Химический же потенциал у вершин и ребер больше, чем у развитых граней, поэтому на их растворение тратится меньше энергии, а растворимость выше. Наиболее развитые грани растворяются с наименьшей скоростью. При контакте концентрированного раствора с полидисперсными кристаллами мелкая фракция продолжит растворяться, когда раствор уже будет пересыщен в отношении крупных кристаллов, на поверхности которых протекает кристаллизация вещества.

На различной растворимости и скорости растворения отдельных элементов кристалла (разных его граней) построено объяснение изменения формы кристалла в процессе растворения – искривление ребер и граней. Значительную роль в этом играют и примеси, неравномерно распределенные в кристалле и приводящие к отщеплению мелких частиц от кристалла.

Различным кинетическим закономерностям подчиняются и разные случаи *химического растворения*. Если реакция протекает только на поверхности твердого тела, и в раствор переходят образовавшиеся здесь продукты реакции, то скорость растворения будет пропорциональна концентрации активного растворителя в массе раствора, проникающего к реакционной поверхности (уравнение 2.2):

$$\frac{dM}{d\tau} = K \cdot F \cdot C . \quad (2.2)$$

Если же реакция между раствором и растворяющимся веществом протекает не только на межфазной поверхности, но и в растворе, то кинетическое уравнение примет вид (2.3):

$$\frac{dM}{d\tau} = F \cdot (K_1 + K_2 \cdot C) , \quad (2.3)$$

где K , K_1 , K_2 – коэффициенты, которые зависят от температуры, а также других условий растворения;

C – концентрация активного растворителя в массе раствора.

К частным случаям химического растворения относится кислотное разложение минералов. В этом случае скорость растворения будет определяться концентрацией кислоты, она пропорциональна активности ионов водорода. Если в результате кислотного разложения минерала образуется соль, придающая раствору буферные свойства, скорость растворения резко снижается. Причина этого явления заключается в следующем. Снижение активности буферного раствора в процессе растворения снижается не столько вследствие расхода кислоты на разложение минерала, сколько из-за увеличения отношения концентрации образующейся соли к концентрации кислоты. Это подавляет диссоциацию кислоты, то есть снижает активность ионов водорода. Вследствие этого раствор, еще имеющий кислоту, окажется непригодным для растворения минерала, пока из него не будет удалена некоторая часть соли.

Коэффициенты скорости растворения в кинетическом уравнении зависят от коэффициентов диффузии молекул и ионов в растворе, от энергии кристаллической решетки, других химических и физических свойств системы. Существенным фактором, который определяет коэффициенты скорости растворения, является эффективная толщина пограничного диффузионного слоя у межфазной поверхности. Эффективная толщина будет зависеть от условий гидродинамики и, как следствие, от способа растворения и используемого оборудования. Чем ниже вязкость растворителя и выше скорость относительного перемещения жидкой фазы, тем тоньше будет диффузионный слой. Это приведет к снижению

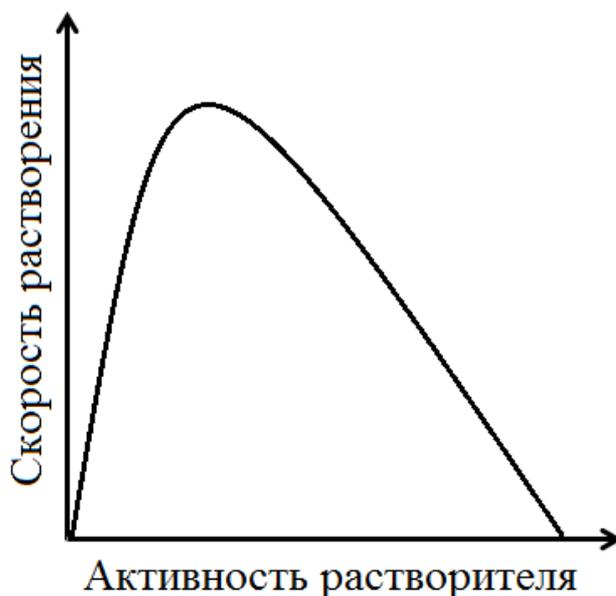
диффузионного сопротивления и увеличению коэффициентов скорости растворения.

На интенсивность растворения влияет не абсолютная скорость движения фаз, а их относительная скорость – скорость обтекания твердой частицы жидкостью. Например, в аппарате с мешалкой скорость растворения не пропорциональна частоте вращения мешалки. При интенсивном перемешивании мелкие частицы движутся со скоростью увлекающего их потока жидкости, в результате скорость их растворения может быть меньше, чем при неинтенсивном перемешивании.

Увеличение скорости обтекания можно достичь за счет создания поля колебаний внутри обрабатываемой двухфазной системы. Использование низкочастотных и высокочастотных колебаний существенно ускоряет растворение твердых фаз, в некоторых случаях до 10 раз.

Если в результате химического растворения образуется газовая фаза, то отрывающиеся от твердой поверхности пузырьки газа способствуют конвекции в диффузионном слое и контакту активного компонента раствора с участками поверхности, не покрытыми инертными составляющими раствора, и растворение ускоряется. Но при интенсивном выделении газа существенная часть твердой поверхности экранируется, уменьшая площадь контакта фаз и затрудняя доступ активного растворителя к твердой поверхности. В результате скорость растворения уменьшается. Поэтому при увеличении активности растворителя скорость растворения проходит через максимум (рис. 2.2).

Рис. 2.2 Зависимость скорости растворения от активности растворителя



Очень часто при химическом растворении твердой фазы образуется новая твердая фаза. Эта фаза является результатом кристаллизации из раствора при его пересыщении продуктами растворения или веществами, которые образуются при их взаимодействии с компонентами жидкой фазы. Кристаллизация новой фазы может протекать как в массе раствора, так и на поверхности зерен растворяющейся фазы. В последнем случае поверхность зерен экранируется коркой продуктов реакции, что затрудняет доступ активного растворителя к реакционной поверхности, и общая скорость растворения снижается. В этом случае важно выбрать такие условия растворения, при которых продукты реакции не осаждаются на растворяющихся зернах, или покрывающая их корка имеет рыхлую и пористую структуру, проницаемую для растворителя.

Частным случаем растворения является *выщелачивание* – экстракция жидким растворителем одного твердого компонента из многокомпонентной твердой системы. Если в обрабатываемой системе содержится несколько растворимых компонентов, и в раствор нужно извлечь только один из них, то выщелачивание проводят раствором, насыщенным всеми компонентами, кроме извлекаемого. Процессы выщелачивания протекают значительно медленнее, чем растворение тех же веществ. В этом случае процесс лимитируется скоростью внутренней диффузии и мало зависит от гидродинамических условий.

На скорость выщелачивания влияют структурные особенности обрабатываемого материала: степень пористости, размер пор, массовое соотношение растворимой и нерастворимой фаз. Выщелачивание будет протекать быстрее, чем больше доля растворимой фазы и крупнее поры. От структуры твердого материала будет зависеть и степень извлечения растворяемого компонента. Часть этого компонента может быть заключена в закрытых порах, растворитель в них проникнуть не может, и компонент не извлекается. Поэтому для увеличения степени выщелачивания твердый материал дополнительно измельчают.

В процессе выщелачивания растворимый компонент может играть роль цементирующей фазы. По мере его выщелачивания происходит разрушение пористых зерен и их превращение в шлам – нерастворимый высокодисперсный остаток.

Процессы выщелачивания обычно проводят в противоточном режиме, когда у выхода из аппарата шлам встречается со свежим растворителем или разбавленным раствором. Этот прием снижает потери ценного компонента с жидкой фазой шлама. В случае прямоточного выщелачивания и периодическом ведении процесса вводят дополнительную промывку шлама.

2.2.2 Процессы кристаллизации из водных растворов

Кристаллизация из водных растворов занимает важное место в технологических процессах производства минеральных удобрений, поскольку служит средством выделения из растворов целевых продуктов, а также загрязняющих примесей. Кристаллизация веществ происходит только из *пересыщенных* растворов. Насыщенные растворы и выделяющаяся из них твердая фаза находятся в динамическом равновесии, причем общая масса твердой фазы остается неизменной. Насыщенный раствор, который остается после выделения твердой фазы, называется *маточным раствором*.

Пересыщение раствора характеризуется:

– абсолютным значением – разностью концентраций пересыщенного и насыщенного растворов (2.4)

$$\Pi = C_{\Pi} - C_{\text{Н}} ; \quad (2.4)$$

– относительным пересыщением (2.5)

$$\Pi = \frac{C_{\Pi} - C_{\text{Н}}}{C_{\text{Н}}} ; \quad (2.5)$$

– степенью пересыщения (2.6)

$$\Pi = \frac{C_{\Pi}}{C_{\text{Н}}} . \quad (2.6)$$

Способы кристаллизации отличаются друг от друга приемами достижения пересыщения. Если растворимость вещества значительно возрастает с повышением температуры (рис. 2.3), то его кристаллизацию проводят охлаждением насыщенных растворов. Такой вид кристаллизации называется *политермической* или *изогидрической*, поскольку со-

держание воды в системе не изменяется. В данном случае пересыщение зависит от *переохлаждения* раствора – разности температур пересыщенного и насыщенного растворов. Для веществ с *обратной растворимостью* кристаллизацию проводят при нагревании раствора.

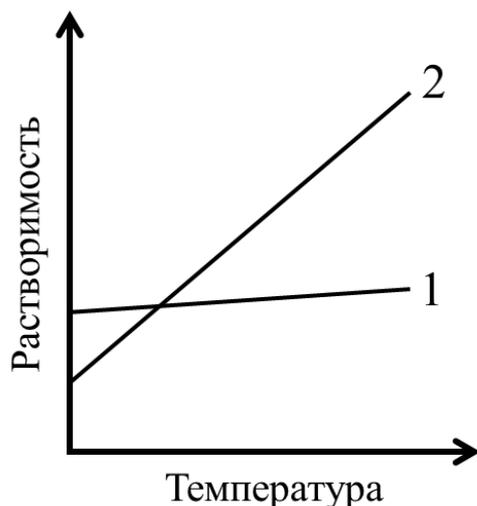


Рис. 2.3 Зависимость растворимости солей от температуры:
1 – NaCl; 2 – KNO₃

Кристаллизацию веществ, растворимость которых незначительно изменяется при повышении температуры (рис. 2.3), проводят испарением воды при постоянной температуре. Этот вид кристаллизации называется *изотермической*. Удаление воды можно производить интенсивным способом в результате кипения раствора или медленным поверхностным испарением.

Кристаллизацию можно вызвать введением в концентрированный раствор веществ, снижающих растворимость кристаллизуемой соли. Такой вид кристаллизации называется *высаливанием*. В качестве высаливателей выступают вещества, содержащие одноименный ион с кристаллизуемой солью, или связывающие воду. Примеры высаливания: кристаллизация хлорида натрия из насыщенного раствора добавкой хлорида магния, кристаллизация сульфата натрия из водных растворов добавкой спирта.

Достаточно распространенным методом кристаллизации является *химическое осаждение* из растворов при помощи реагентов – новая твердая фаза образуется в результате пересыщения ею раствора.

В результате кристаллизации происходит переход вещества из пересыщенного раствора в твердую фазу, которая обладает меньшей энергией. Избыток же энергии переходит в теплоту, которая уменьшает пе-

ресыщение и замедляет кристаллизацию. Процесс образования кристаллов включает две последовательных стадии: возникновение в пересыщенном растворе центров кристаллизации – зародышей будущих кристаллов и рост кристаллов на базе этих зародышей.

Для пересыщенных растворов может наблюдаться *метастабильность* состояния, такие растворы достаточно устойчивы. Их кристаллизация начинается только после индукционного периода, продолжительность которого может достигать десятков и сотен часов. Также существуют пересыщенные растворы, которые самопроизвольно вообще не кристаллизуются. В других случаях соль кристаллизуется сразу при возникновении пересыщения. С ростом пересыщения индукционный период сокращается и при некоторой степени пересыщения метастабильный раствор превращается в *лабильный*, который неустойчив, и из него идет самопроизвольная кристаллизация. Концентрационную границу между метастабильным и лабильным состоянием определить достаточно сложно, поскольку она зависит от многих факторов, таких как температура, состав раствора и других.

Тепловое движение молекул и ионов приводит к флуктуациям, в результате которых в пересыщенном растворе постоянно возникают и распадаются субмикроскопические образования из частиц растворенного вещества. Такие субмикрочастицы находятся в кинетическом равновесии с жидкой фазой, их среднестатистическое количество и размеры увеличиваются при возрастании пересыщения. По достижении субмикрочастицами некоторых критических значений, они становятся устойчивыми и начинают играть роль зародышей. При этом скорость появления зародышей будет тем больше, чем больше степень пересыщения.

Образование новой твердой фазы связано с возникновением границы раздела фаз, которая обладает избытком энергии Гиббса. Избыточная энергия слабо пересыщенного раствора недостаточна для образования устойчивых зародышей. Это приводит к возникновению зародышей на уже существующих поверхностях – стенках аппарата, присутствующих в растворе пылинках и других.

Начальная стадия кристаллизации может быть значительно ускорена искусственным введением в раствор зародышей в виде затравки.

Для получения сравнительно крупных кристаллов количество затравочных кристаллов не должно быть слишком большим.

Рост кристалла идет за счет диффузии образующих кристаллическую решетку ионов, молекул или их ассоциатов из раствора к поверхности растущего кристалла. Адсорбируясь на поверхности, частицы сохраняют часть своей энергии, за счет которой могут перемещаться по поверхности. При столкновении друг с другом они превращаются в двумерные зародыши, которые затем создают новый слой на грани кристалла.

В промышленности к продуктам, образующимся при массовой кристаллизации, предъявляется ряд требований, которые относятся к размерам, форме и чистоте кристаллов. *Крупнокристаллические* продукты легче фильтруются, промываются, удерживают меньше влаги и, следовательно, легче высушиваются. Скорость растворения *мелких* кристаллов выше, чем крупных, они более чисты.

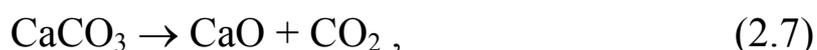
Размер кристаллов, образующихся при кристаллизации, определяется соотношением скоростей появления зародышей и роста кристаллов. Если скорость образования зародышей достаточно велика, то образуется много мелких кристаллов. При малой скорости образования зародышей пересыщение снимается за счет роста малого количества первоначально образовавшихся зародышей, которые превращаются в крупные кристаллы.

В производственных условиях стадии образования зародышей и роста кристаллов совмещаются, в результате чего кристаллические продукты состоят из частиц разного размера и формы. Для получения крупных кристаллов нужно поддерживать малые пересыщения. Например, в процессе политермической кристаллизации раствор следует охлаждать медленно, а при изотермической кристаллизации медленно выпаривать воду.

2.3 Процессы обжига

Обжиг материалов проводится в разных условиях в зависимости от тех или иных химических превращений, протекающих в шихте. Различают несколько видов обжига.

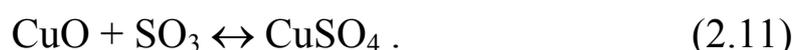
Кальцинационный обжиг – удаление из веществ летучих компонентов (диоксид углерода, конституционная вода и других). Примерами кальцинационного обжига являются обжиг известняка (2.7) и превращение ортофосфата кальция в полимерный метафосфат (2.8):



Окислительный обжиг – повышение степени окисления элементов, например, превращение FeO в высшие оксиды:

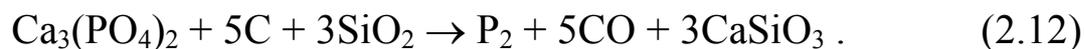


К процессам окислительного обжига относится *сульфатизирующий обжиг*, цель которого заключается в переводе нерастворимых сульфидов в растворимые сульфаты, например:



Для перевода нерастворимых сульфидов в растворимые соли используют и *хлорирующий обжиг*. В качестве наиболее дешевого хлорирующего агента используется хлорид натрия. Процесс проводится следующим образом: смесь руды и хлорида натрия нагревают в токе воздуха при температуре около 600 °С. Образующийся при этом диоксид серы в присутствии паров воды реагирует с хлоридом натрия с образованием хлора и хлороводорода. Эти газы затем взаимодействуют с сульфидами и оксидами металлов с образованием хлоридов. В качестве хлорирующих агентов, кроме хлорида натрия, могут быть использованы хлор и другие его соединения.

Восстановительный обжиг – понижение степени окисления элемента, например, восстановление элементарного фосфора из фосфатов:



Очень часто обжиг используется для спекания сырья с различными добавками с образованием как растворимых, так и нерастворимых соединений. Например, спеканием природных фосфатов с содой и кремнеземом получают *термофосфаты* – удобрения, содержащие фосфор в лимоннорастворимой форме:



Процессы обжига относятся к гетерогенным процессам. Реакции в них могут протекать как между твердыми фазами непосредственно, так и между твердой фазой и жидкостью или газом, образующимися при плавлении отдельных компонентов шихты или их термической диссоциации.

Скорость основного процесса, являющегося целью обжига твердых материалов, зависит не только от скоростей химических взаимодействий, но и скоростей физических процессов, протекающих при обжиге – возгонки, плавления, диссоциации, диффузии частиц через фазовые границы компонентов шихты. Основным фактором, влияющим на скорость этих процессов, являются температурные условия обжига.

Рассмотрим основные способы интенсификации процессов обжига.

1. *Повышение температуры обжига.* Этот прием является наиболее эффективным путем интенсификации процессов обжига. В этом случае ускоряются как химические, так и диффузионные процессы. В некоторых случаях температура обжига может быть повышена до весьма высоких значений. Ограничивающими факторами здесь могут быть устройство и конструкционные материалы печи, свойства обжигаемой шихты, способ обогрева и вид применяемого топлива и другие.

2. *Измельчение компонентов шихты.* Также приводит к значительному ускорению процесса, поскольку скорость обжига прямо пропорциональна площади поверхности частиц. Но и здесь есть свои ограничения. Так, чем меньше размер частиц шихты, тем выше вероятность их спекания. Увеличиваются и потери сырья в виде пыли, а также гид-

равлическое сопротивление печей. Таким образом, на выбор степени измельчения материалов влияют многие факторы – свойства обжигаемых веществ, температура обжига, конструкция печей, условия перемешивания и перемещения шихты в печи и другие.

3. *Создание условий, когда хотя бы один из реагентов может находиться в жидком или газообразном состоянии.* В этом случае скорость обжига резко возрастает, поскольку участие жидкостей и газов значительно увеличивает реакционную поверхность, скорость диффузии и позволяет вести процесс при более низких температурах, чем с твердыми реагентами. Для перевода одного или нескольких компонентов шихты в жидкое состояние используют специальные добавки – *плавни* – вещества, которые образуют легкоплавкие смеси с компонентами шихты.

4. *Повышение концентрации реагирующих компонентов.* Чем выше концентрация основных компонентов в материале шихты, тем выше скорость обжига. Но в некоторых случаях шихту специально разбавляют инертными компонентами, чтобы препятствовать сильному спеканию материалов.

5. *Перемешивание шихты.* Ускорение обжига достигается за счет обновления поверхности реагирующих частиц, освобождения их от слоя продуктов взаимодействия. Перемешивание шихты может быть обеспечено использованием вращающихся печей, печей кипящего слоя и других.

6. *Влажность шихты.* Водяной пар, выделяющийся при нагревании влажной шихты, может оказывать влияние не только на скорость, но и на характер химических процессов. Кроме этого, на обжиг влажной шихты затрачивается больше топлива, поскольку часть теплоты будет израсходовано на испарение влаги.

7. *Улучшение условий теплопередачи.* Если шихта обладает низкой теплопроводностью, то нагрев ее до температуры реакции будет тем быстрее, чем меньшая масса приходится на единицу площади теплопередающей поверхности. Поэтому на обжиг небольших порций материала в печи периодического действия затрачивается меньше времени, чем при одновременной загрузке больших количеств шихты. Этой же при-

чиной объясняется необходимость пропускания через печь непрерывного действия материала меньшим потоком, но с большей скоростью.

Процессы обжига характеризуются большим потреблением энергии, особенно для эндотермических процессов. Источником энергоресурсов для процессов обжига могут служить различные виды твердого, жидкого и газообразного топлива, а также электроэнергия.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные виды сырья, используемые для производства минеральных удобрений.

2. Какие процессы протекают при растворении твердых веществ в жидкости? Рассмотрите их на примере растворения хлорида натрия в воде.

3. Рассмотрите кинетику физического растворения. Какие факторы влияют на скорость физического растворения?

4. Рассмотрите кинетику химического растворения. Какие факторы влияют на скорость химического растворения?

5. Что такое выщелачивание и в чем его отличие от растворения?

6. Что такое пересыщение? Какими показателями оно характеризуется?

7. Рассмотрите основные способы кристаллизации. В каких случаях используется каждый из них?

8. В чем сущность процесса высаливания? В каких случаях он используется?

9. Рассмотрите кинетику процесса кристаллизации. Какие факторы влияют на размер кристаллов?

10. Рассмотрите основные виды обжига. Приведите дополнительные примеры процессов обжига каждого вида.

11. Рассмотрите основные способы интенсификации процессов обжига. В чем их особенности?

12. Перечислите энергоресурсы, используемые в процессах обжига.

3. КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

В процессе кислотного разложения природных фосфатов образуются фосфорная кислота и соответствующие соли кальция. Если образующиеся соли кальция хорошо растворимы в воде (нитраты или хлориды), то последующая переработка растворов в удобрения должна сопровождаться выделением части кальция. Это необходимо для предотвращения химических превращений, связанных с образованием неусвояемых форм фосфорных соединений.

При сернокислотном разложении выделяется малорастворимый сульфат кальция. Если его отделить от раствора, то можно получить фосфорную кислоту, а при переработке продуктов разложения без отделения сульфата кальция получают фосфорное удобрение – простой суперфосфат.

3.1. Разложение фосфатов серной кислотой

3.1.1 Получение фосфорной кислоты

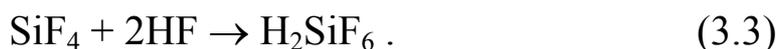
Процесс разложения природных фосфатов серной кислотой носит название *экстракции*, а образующаяся фосфорная кислота называется *экстракционной*. Химизм этого процесса можно представить уравнением (3.1):



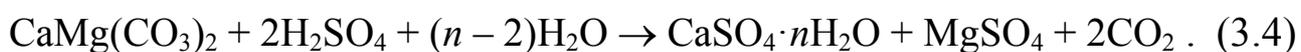
Одновременно протекают и реакции разложения сопутствующих минералов сырья. Так, кремнезем взаимодействует с выделяющимся фтороводородом по реакции (3.2):



Часть тетрафторида кремния выделяется в газовую фазу, а часть превращается в кремнефтористоводородную кислоту (3.3):



Карбонатные породы взаимодействуют с серной кислотой по реакции (3.4):



Выделяющийся диоксид углерода вызывает сильное вспенивание реакционной массы, вследствие чего приходится уменьшать степень заполнения аппаратов, то есть снижать их производительность.

В основе выбора технологических параметров сернокислотного разложения фосфатов лежат свойства системы «CaSO₄ – H₃PO₄ – H₂O». В этой системе сульфат кальция может существовать в трех формах: *ангидрит* (безводная соль), *полугидрат* (CaSO₄·0,5H₂O) и *дигидрат* (гипс, CaSO₄·2H₂O). Рассмотрим изотермы растворимости сульфата кальция при температуре 80 °С (рис. 3.1).

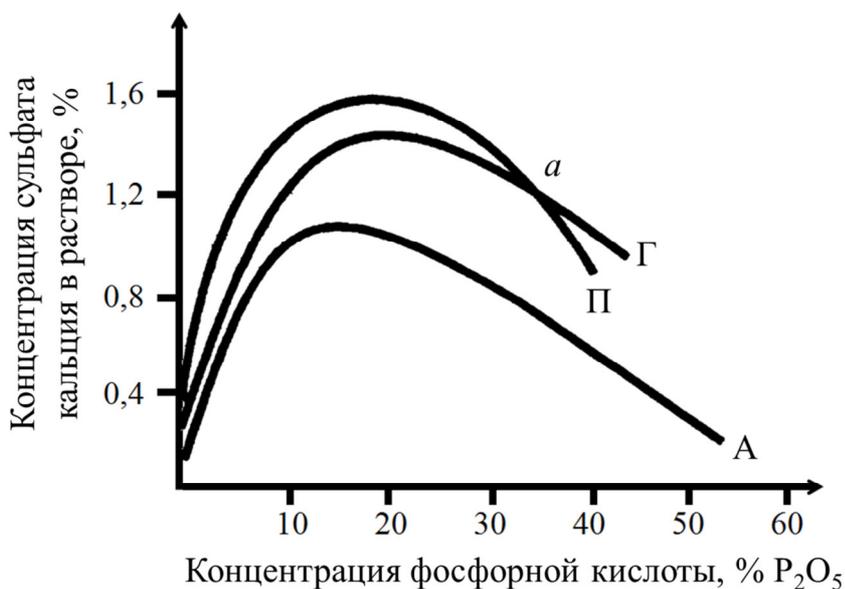
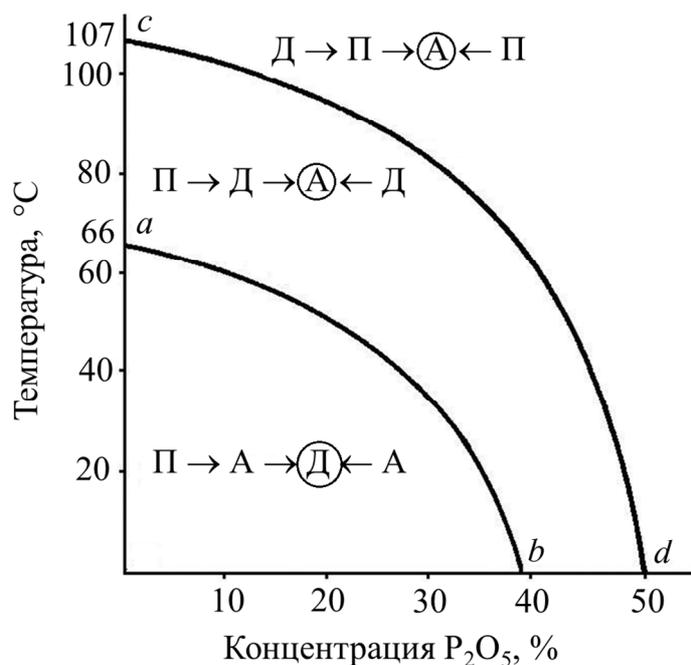


Рис. 3.1 Изотермы растворимости сульфата кальция:
 А – ангидрит;
 П – полугидрат;
 Г – гипс

Из рисунка следует, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость всех трех форм сначала увеличивается, достигая максимума при концентрации 16 – 22 % P₂O₅, а затем начинает снижаться. При температуре 80 °С минимальной растворимостью обладает ангидрит, который в этих условиях и будет равновесной твердой фазой. Метастабильный гипс при концентрациях менее 33 % P₂O₅ (точка *a*) превращается непосредственно в ангидрит. В более концентрированных растворах гипс сначала переходит в менее растворимый полугидрат, последний затем дегидратируется в ангидрит. Эта трансформация протекает за счет постепенного растворения менее стабильной фазы с одновременной кристаллизацией более стабильной.

На рис. 3.2 представлена политермическая диаграмма, которая характеризует направление и последовательность фазовых превращений сульфата кальция в системе «CaSO₄ – H₃PO₄ – H₂O».

Рис. 3.2 Схема превращений кристаллогидратов CaSO_4 в растворах фосфорной кислоты: А – ангидрит; П – полугидрат; Д – дигидрат



Ниже кривой *ab* стабильной фазой является дигидрат, выше этой кривой – ангидрит. В области над кривой *cd* полугидрат, являющийся первой кристаллизующейся фазой системы, переходит в ангидрит. Это превращение в растворах, содержащих более 33 % P_2O_5 , при температуре 80 °С происходит достаточно медленно, в то время как переход дигидрата в полугидрат в этих условиях происходит значительно быстрее. Между кривыми *ab* и *cd* стабильной формой также является ангидрит, но в этом случае полугидрат переходит в ангидрит не непосредственно, а через стадию обводнения до дигидрата.

Таким образом, при выборе условий сернокислотного разложения фосфатов нужно руководствоваться особенностями выделения и последующих взаимных превращений форм сульфата кальция.

3.1.2 Получение простого суперфосфата

При получении *простого суперфосфата* разложение природных фосфатов серной кислотой проходит в две стадии. На первой стадии разлагается около 70 % фосфата серной кислотой по реакции (3.5):



После того как израсходуется вся серная кислота начинается вторая стадия – разложение оставшихся 30 % фосфата образовавшейся фосфорной кислотой по реакции (3.6):



Количество серной кислоты, подаваемой на разложение фосфата, называют *нормой*. На ее величину существенное влияние оказывает состав природного фосфата. Для переработки апатитового концентрата стехиометрическую норму серной кислоты определяют исходя из соотношения $7\text{H}_2\text{SO}_4 : 3\text{P}_2\text{O}_5$. В количественном выражении это составляет: 1,61 весовая часть серной кислоты на 1 весовую часть P_2O_5 . Практическую норму серной кислоты рассчитывают с учетом реакций взаимодействия с серной кислотой примесных минералов, она может достигать до 1,85 весовых частей.

Сильное влияние на структуру и физические свойства получаемого суперфосфата оказывают температура и концентрация серной кислоты, вводимой в процесс. При увеличении концентрации разбавленных растворов и снижении концентрации крепких растворов происходит повышение их активности, и скорость процесса, и степень разложения фосфата возрастают. Но при некоторых значениях концентрации начинает возрастать пересыщение системы сульфатом кальция, что приводит к снижению скорости и степени разложения. Так что полная зависимость степени разложения фосфата от концентрации серной кислоты представлена кривой, имеющей два максимума и один минимум между ними (рис. 3.3).

Положение максимумов будет определяться видом сырья, соотношением твердой и жидкой фаз, температурой и другими факторами.



Рис. 3.3 Зависимость степени разложения фосфата от концентрации серной кислоты

На скорость разложения природных фосфатов влияют и условия кристаллизации твердых фаз. По мере кристаллизации сульфата кальция происходит образование микрокристаллов, удерживающих значи-

тельное количество жидкости, и, не смотря на это, реакционная масса затвердевает. Затвердевание проходит очень быстро до полного использования серной кислоты и до образования монокальцийфосфата во второй стадии.

Сернокислотное разложение фосфатов относится к гетерогенным процессам. Основным фактор, который определяет скорость взаимодействия фосфата с кислотой – скорость диффузии ионов кальция на поверхности зерен фосфата. Скорость диффузии станет тем выше, чем больше концентрация ионов кальция в пограничном слое на поверхности зерна. А поскольку эта концентрация будет зависеть от растворимости кристаллогидратов сульфата кальция, то и скорость разложения станет увеличиваться в условиях, способствующих повышению их растворимости.

Кристаллизацию сульфата кальция следует вести при максимальной растворимости, когда степень пересыщения минимальна. В этом случае образуется рыхлый слой крупных кристаллов, которые не экранируют зерна фосфата и не снижают скорость разложения.

В производственных условиях температура разложения поддерживается около 120 °С за счет тепла реакции и подогрева серной кислоты, а концентрация подаваемой серной кислоты составляет 68,5 – 69,5 %.

3.2. Разложение фосфатов фосфорной кислотой

Разложение природных фосфатов фосфорной кислотой лежит в основе производства *двойного суперфосфата*. Процесс описывается следующим химическим уравнением (3.7):



Кроме основной реакции протекают и побочные реакции взаимодействия фосфорной кислоты с компонентами сырья – карбонатами, силикатами и другими минералами. Процесс получения двойного суперфосфата состоит из двух стадий. На первой стадии в непрерывном режиме смешивают фосфат и фосфорную кислоту. Взаимодействие протекает в подвижной суспензии, ее жидкая фаза содержит фосфорную кислоту и растворимые продукты реакции. В начале стадии разло-

жение идет очень быстро, но по мере нейтрализации фосфорной кислоты начинает замедляться.

Вторая стадия процесса сопровождается кристаллизацией монокальцийфосфата, в результате чего изменяются составы твердой и жидкой фаз гетерогенной системы. В состав твердой фазы в зависимости от условий разложения могут входить безводный монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, моногидрат монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, безводный дикальцийфосфат CaHPO_4 .

Под действием фосфорной кислоты кальций фторапатита начинает переходить в жидкую фазу за счет нейтрализации ионов водорода кислоты. По мере разложения в жидкой фазе создается пересыщение, и кристаллизующиеся соли начинают экранировать зерна фосфата, снижая общую скорость процесса. Кроме пассивации поверхности зерен на скорость разложения влияют скорости диффузии ионов кальция и водорода, активность ионов водорода, вязкость жидкой фазы и другие факторы.

Достижению высокой степени разложения фосфатов на первой стадии способствует определенная концентрация фосфорной кислоты, которая должна составлять 30 – 40 % P_2O_5 . На второй стадии максимальная скорость разложения достигается при концентрации около 45 % P_2O_5 . Именно с учетом этих требований выбирают технологический режим производства двойного суперфосфата.

3.3. Разложение фосфатов азотной кислотой

Полное разложение фосфатов азотной кислотой описывается реакцией (3.8):



При меньших количествах азотной кислоты разложение может идти по реакциям (3.9) и (3.10):



Содержащиеся в сырье другие минералы также будут реагировать с азотной кислотой, поэтому образующийся азотнокислотный раствор представляет собой достаточно сложную систему.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на скорость разложения.

1. *Норма азотной кислоты* оказывает значительное влияние на коэффициент извлечения P_2O_5 из фосфатов (рис. 3.4). При снижении нормы азотной кислоты ниже стехиометрии разложение фосфатов будет проходить до тех пор, пока не израсходуется вся азотная кислота, после этого разложение фосфатов станет невозможным.

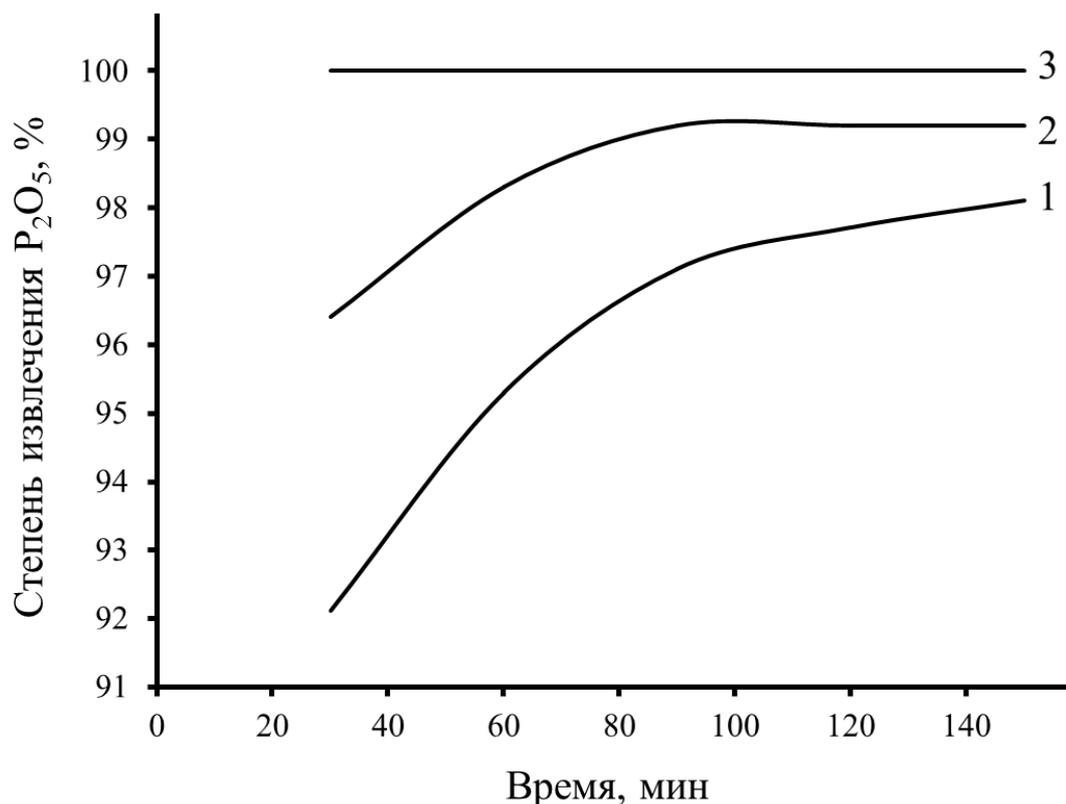


Рис. 3.4 Зависимость степени извлечения фосфата от времени взаимодействия при различных нормах азотной кислоты (56 % HNO_3 , 50 °С):
1 – 100 %; 2 – 110 %; 3 – 130 %

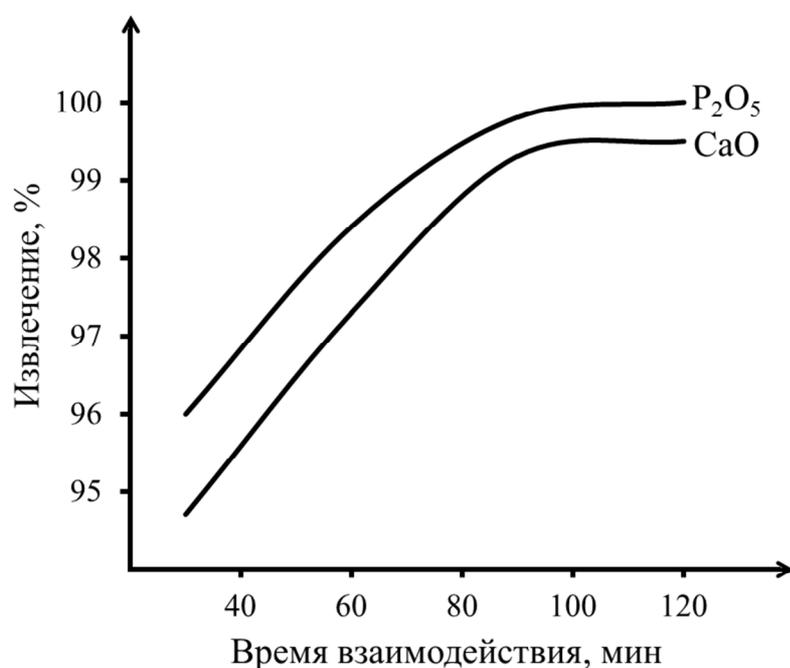
2. *Концентрация азотной кислоты* мало влияет на степень извлечения P_2O_5 (стехиометрическая норма, температура 50 °С) (табл. 3.1).

3. *Время взаимодействия реагентов*: с его увеличением степень извлечения компонентов в раствор увеличивается независимо от нормы и концентрации азотной кислоты (рис. 3.5). Из рис. 3.5 видно, что оптимальная продолжительность процесса составляет 90 минут.

Таблица 3.1

Влияние концентрации азотной кислоты на степень разложения

Время, мин	30	60	90	120	150
Степень извлечения P ₂ O ₅ , %:					
47 % HNO ₃	91,5	92,6	96,3	98,2	98,5
56 % HNO ₃	92,1	95,3	97,1	97,7	98,1
60 % HNO ₃	92,2	92,9	93,5	96,9	97,0
70 % HNO ₃	90,9	92,7	93,7	98,6	98,6

Рис. 3.5 Зависимость степени извлечения CaO и P₂O₅ от времени процесса

Для расчета времени разложения можно воспользоваться кинетическим уравнением (3.11):

$$\tau = \frac{\alpha}{k \cdot \left(\frac{C}{0,1694 \cdot C + 10 + b} \right)^{2/3} \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot (10 + b - 9,715 \cdot \alpha)}, \quad (3.11)$$

где k – константа скорости реакции, мин⁻¹;

C – концентрация исходной азотной кислоты, моль/дм³;

α – степень разложения апатита;

τ – время разложения, мин;

b – избыток азотной кислоты сверх стехиометрической нормы.

Значения константы скорости азотнокислотного разложения апатитового концентрата приведены в табл. 3.2.

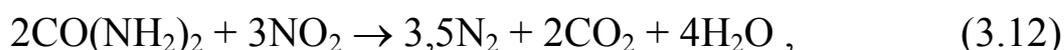
Таблица 3.2

Значения константы скорости разложения апатитового концентрата

Температура, °С	30	40	50	60
Константа скорости, мин ⁻¹	0,042	0,076	0,098	0,280

4. *Температура процесса.* На практике разложение проводится при температуре 45 – 50 °С. При температуре ниже 45 °С существенно снижается скорость разложения. Увеличение температуры более 60 °С нецелесообразно с точки зрения потерь азотной кислоты и усиления коррозии оборудования. Необходимая температура разложения обеспечивается экзоэффектом химических реакций и регулированием температуры азотной кислоты, подаваемой в процесс, которая должна составлять 30 – 40 °С.

Процесс азотнокислотного разложения фосфатов сопровождается выделением газов, содержащих оксиды азота, которые образуются при восстановлении азотной кислоты. Для уменьшения выделения оксидов азота к природному фосфату перед разложением добавляют карбамид в количестве 4 – 5 кг на 1000 кг фосфата, при этом протекают следующие реакции (3.12, 3.13):



Это позволяет уменьшить выделение оксидов азота более чем в 2 раза (рис. 3.6).

Необходимое количество карбамида можно рассчитать по формуле (3.14):

$$G = 12,1 \cdot b \cdot c + 1,21 \cdot W_0 + 10 \cdot a \cdot (1 + b) , \quad (3.14)$$

где b – расход азотной кислоты на разложение 1 т фосфата;

c – содержание растворенных оксидов азота в исходной кислоте, %;

W_0 – выход оксидов азота в газовую фазу под действием восстановителей в фосфате на 1 т апатита, кг;

a – заданный избыток карбамида в азотнокислотной вытяжке, %.

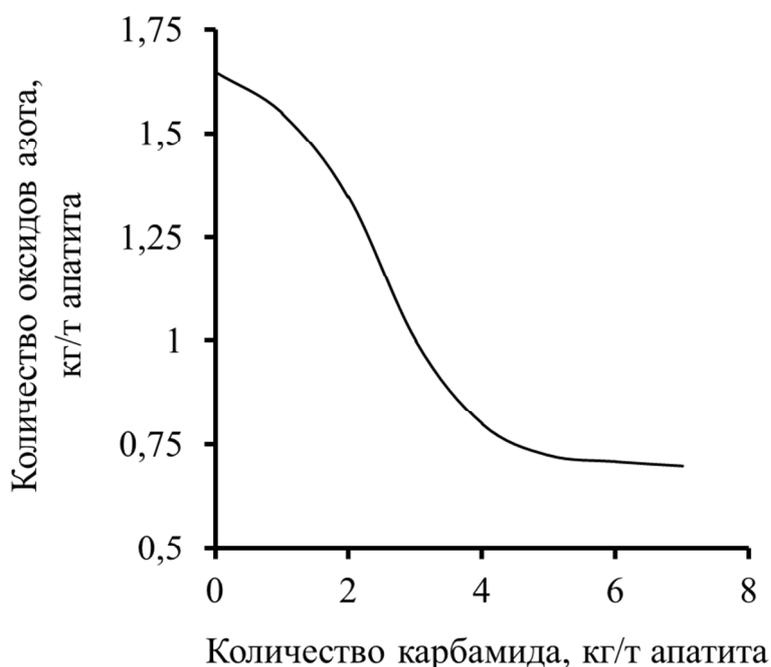


Рис. 3.6 Влияние добавки карбамида на образование оксидов азота при азотнокислотном разложении апатита

Недостатком способа является низкая эффективность отстаивания азотнокислотной вытяжки от твердой фазы и, как следствие, увеличение содержания твердой фазы в осветленном растворе примерно в 5 раз.

Снижению выделения оксидов азота в газовую фазу способствует и добавка окислителей, таких как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 и других. Наибольший интерес в качестве окислителя представляет природный диоксид марганца – минерал пиролюзит.

Очень часто в промышленных условиях сочетают два описанных метода. Сначала стехиометрическим количеством карбамида удаляют растворенные в кислоте оксиды азота, а затем для окисления восстанавливаемых веществ добавляют пиролюзит.

Контрольные вопросы

1. Опишите химизм процесса сернокислотного разложения фосфатов при получении фосфорной кислоты. В чем проявляются особенности кристаллизации сульфата кальция?

2. Опишите химизм процесса сернокислотного разложения фосфатов при получении простого суперфосфата.

3. Что такое норма серной кислоты и как она рассчитывается при получении простого суперфосфата?

4. Как влияет концентрация серной кислоты на степень разложения природных фосфатов при получении простого суперфосфата?

5. Какими особенностями характеризуется процесс разложения фосфатов фосфорной кислотой?

6. Рассмотрите химизм азотнокислотного разложения фосфатов. Как влияет норма и концентрация азотной кислоты на извлечение P_2O_5 ?

7. Как влияет температура и продолжительность процесса на разложение фосфатов азотной кислотой?

4. ПРОЦЕССЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТ АММИАКОМ

4.1. Нейтрализация азотной кислоты

Производство нитрата аммония основано на реакции нейтрализации азотной кислотой газообразным аммиаком (4.1):



Нейтрализация азотной кислоты аммиаком является необратимым гетерогенным экзотермическим процессом хемосорбции. Реакция протекает в диффузионной области, лимитирующая стадия – диффузия аммиака из газовой фазы к поверхности жидкости. Количество тепла, которое выделяется при нейтрализации, может быть рассчитано по формуле (4.2):

$$Q = Q_1 - (Q_2 + Q_3) , \quad (4.2)$$

где Q_1 – тепловой эффект нейтрализации 100 %-ной азотной кислоты при образовании твердого нитрата аммония;

Q_2 – тепло разбавления азотной кислоты;

Q_3 – тепло растворения нитрата аммония.

Из формулы (4.2) следует, что тепловой эффект процесса зависит от концентрации азотной кислоты. Графически эта зависимость представлена на рис. 4.1.



Рис. 4.1 Зависимость теплового эффекта от концентрации азотной кислоты: 1 – тепловой эффект нейтрализации с учетом тепла разбавления кислоты; 2 – тепло растворения нитрата аммония

Чтобы определить суммарный тепловой эффект, необходимо из значения теплового эффекта, определенного по кривой 1, вычесть теп-

лоту растворения нитрата аммония, определенную по кривой 2. Теплота нейтрализации зависит от концентрации исходной азотной кислоты, для ее определения можно воспользоваться рис. 4.2.

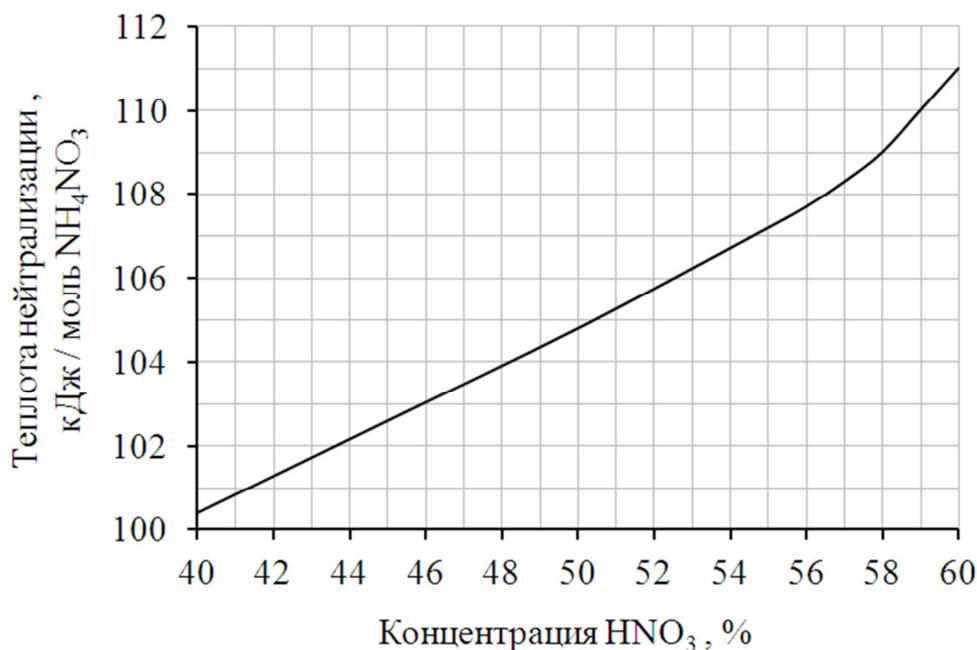


Рис. 4.2 Тепловой эффект нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком

Термодинамический анализ реакции (4.1) показал, что реакция термодинамически возможна (рис. 4.3) и необратима (рис. 4.4).

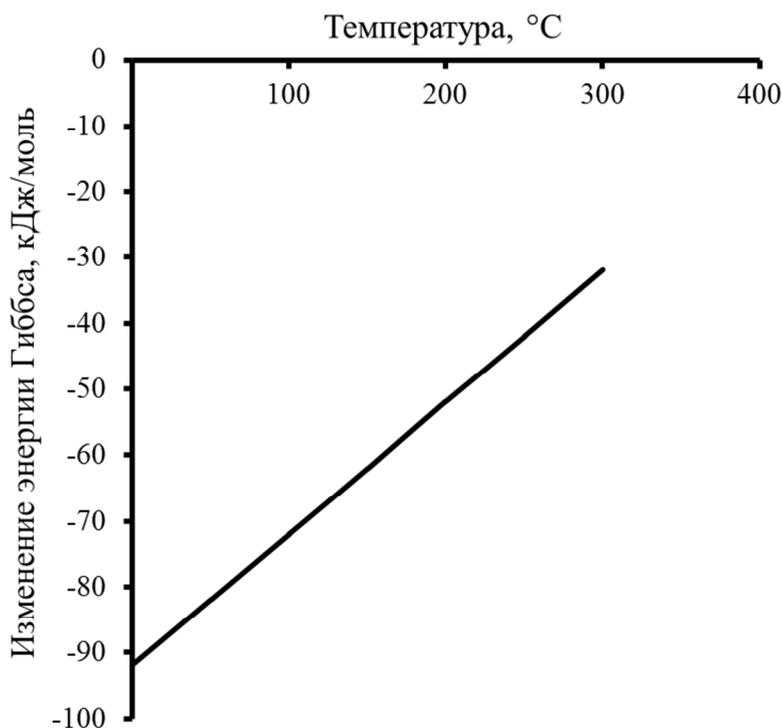


Рис. 4.3 Зависимость изменения энергии Гиббса реакции нейтрализации азотной кислоты аммиаком от температуры

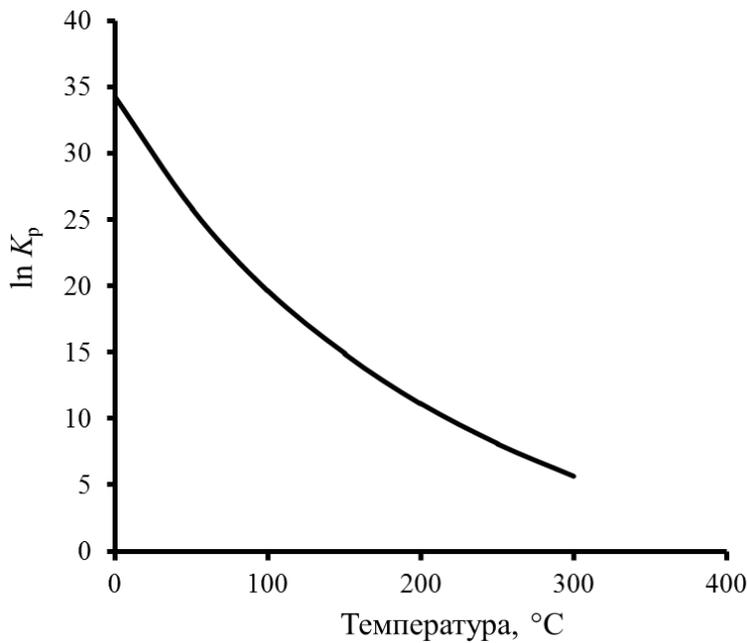


Рис. 4.3 Зависимость константы равновесия реакции нейтрализации азотной кислоты аммиаком от температуры

В результате нейтрализации получается раствор нитрата аммония, концентрация которого зависит от температуры и концентрации азотной кислоты (рис. 4.5).

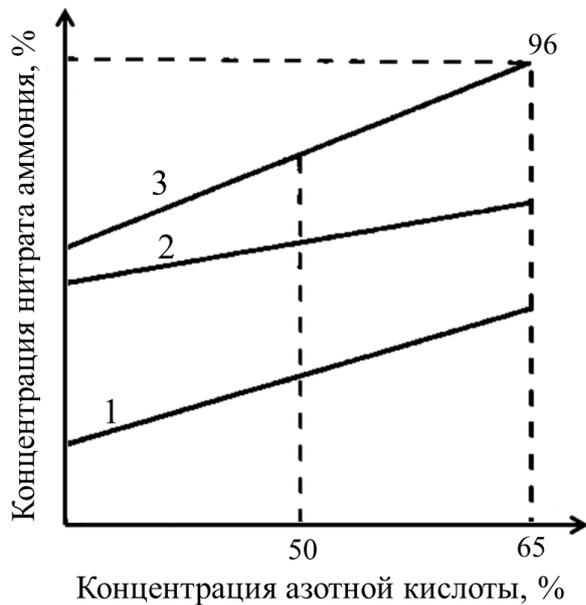
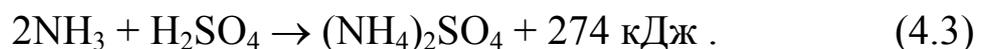


Рис. 4.5 Влияние условий нейтрализации на концентрацию раствора нитрата аммония: 1 – процесс с полным отводом тепла без использования теплоты нейтрализации; 2 – процесс с частичным использованием тепла нейтрализации при температуре 50 °C; 3 – процесс с частичным использованием тепла нейтрализации при температуре 70 °C

4.2. Нейтрализация серной кислоты

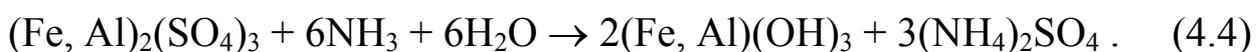
Процесс нейтрализации серной кислоты газообразным аммиаком по реакции (4.3) сопровождается значительным выделением тепла:



Это тепло, а также тепло, подводимое извне, расходуется на испарение значительных количеств воды из системы. В результате этого в

системе создается пересыщение, и начинается кристаллизация. В производстве сульфата аммония нужно обеспечить кристаллизацию только средней соли, не допуская кристаллизации кислых солей. Кислые соли ухудшают качество продукта и усиливают его коррозионную активность.

На процесс кристаллизации сульфата аммония большое влияние оказывают примеси, которые могут присутствовать в серной кислоте, особенно сульфаты алюминия и железа. В результате нейтрализации образуются коллоидные системы из гидроксидов алюминия и железа по реакции (4.4):



Эти системы обволакивают растущие кристаллы и замедляют их рост. Чтобы этого избежать, кислоту нейтрализуют не полностью.

С использованием данных [10, стр. 390] построим диаграмму растворимости системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.4).

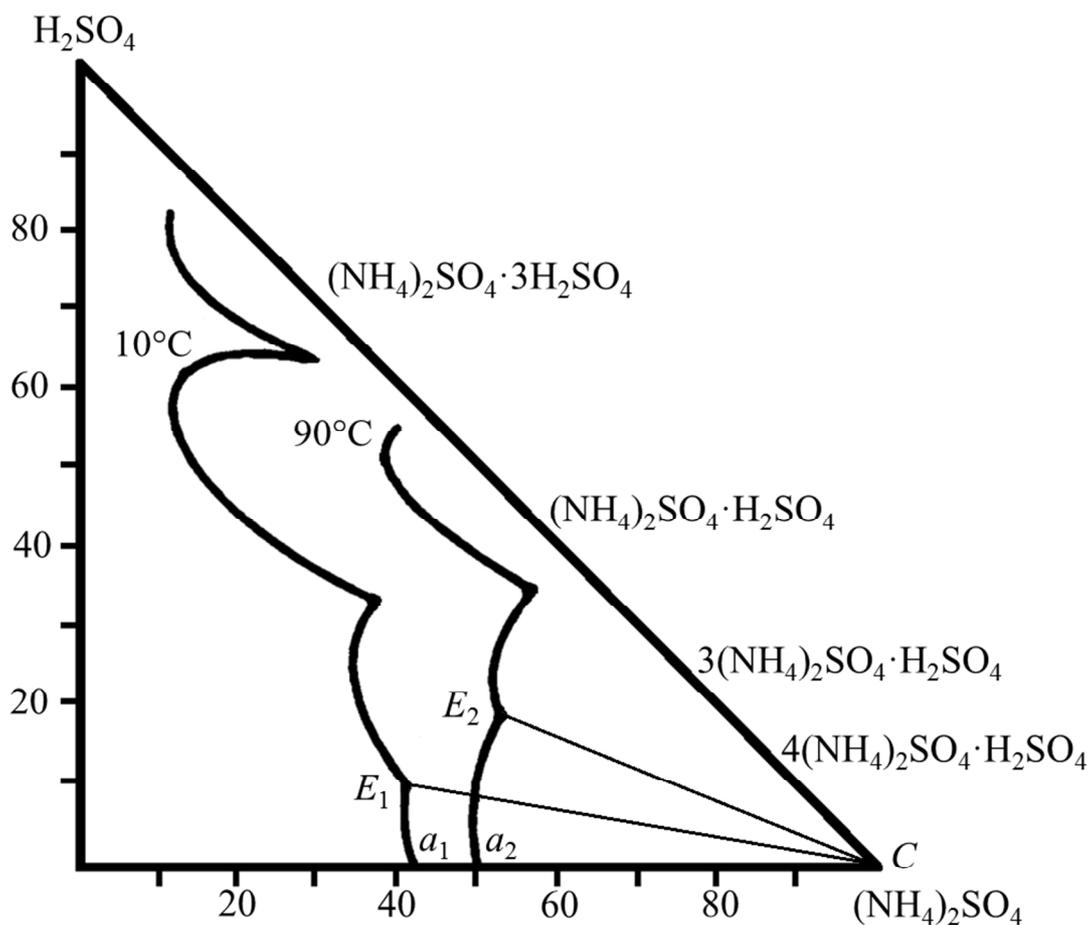


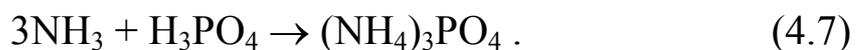
Рис. 4.4 Изотермы растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

В системе в твердой фазе могут присутствовать различные кислые соли. Область кристаллизации сульфата аммония находится в области составов систем с малым содержанием серной кислоты – a_1E_1C при температуре 10 °С и a_2E_2C при температуре 90 °С. Чтобы избежать выделения кислых солей концентрация серной кислоты в жидкой фазе системы должна быть меньше, чем в точках E (меньше 11,08 % при 10 °С или 19,77 % при 90 °С).

В процессе нейтрализации система имеет высокую температуру, которая затем снижается при отделении кристаллов, что нужно учитывать при выборе состава системы. На практике кислотность раствора поддерживается на уровне 4 – 12 % H_2SO_4 путем распределения ее в значительном количестве циркулирующего раствора.

4.3. Нейтрализация фосфорной кислоты

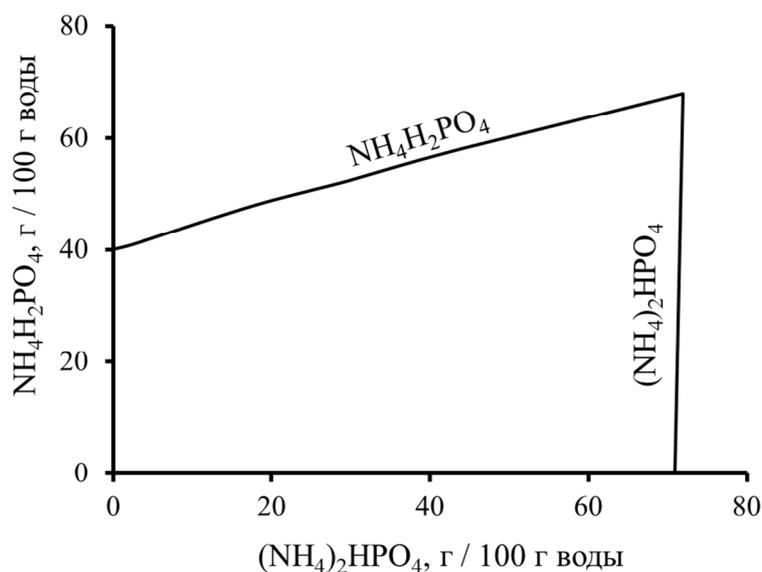
Процесс нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком лежит в основе получения ценного комплексного удобрения – *аммофоса*, представляющего собой смесь моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата, причем содержание последнего в смеси составляет около 10 %. В зависимости от количества аммиака, затраченного на нейтрализацию, в реакции могут образоваться три соли – моноаммонийфосфат (МАФ) (4.5), диаммонийфосфат (ДАФ) (4.6) и триаммонийфосфат (ТАФ) (4.6):



Из этих солей наиболее устойчив моноаммонийфосфат. Диаммонийфосфат при температуре 70 °С начинает терять аммиак, переходя в моноаммонийфосфат. Триаммонийфосфат еще неустойчивей и разлагается при 30 °С, поэтому как самостоятельный продукт не производится.

С использованием данных [10, стр. 328] построим диаграмму растворимости солей в системе МАФ – ДАФ – вода при температуре 25 °С (рис. 4.5). Анализ диаграммы показывает, что при повышении концентрации МАФ растворимость ДАФ практически не изменяется. При повышении концентрации ДАФ растворимость МАФ увеличивается и достигает максимума при мольном соотношении $NH_3 : H_3PO_4 \sim 1.5$.

Рис. 4.5 Растворимость солей в системе МАФ – ДАФ – вода при температуре 25 °С



Рассмотрим диаграмму растворимости в системе $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.6).

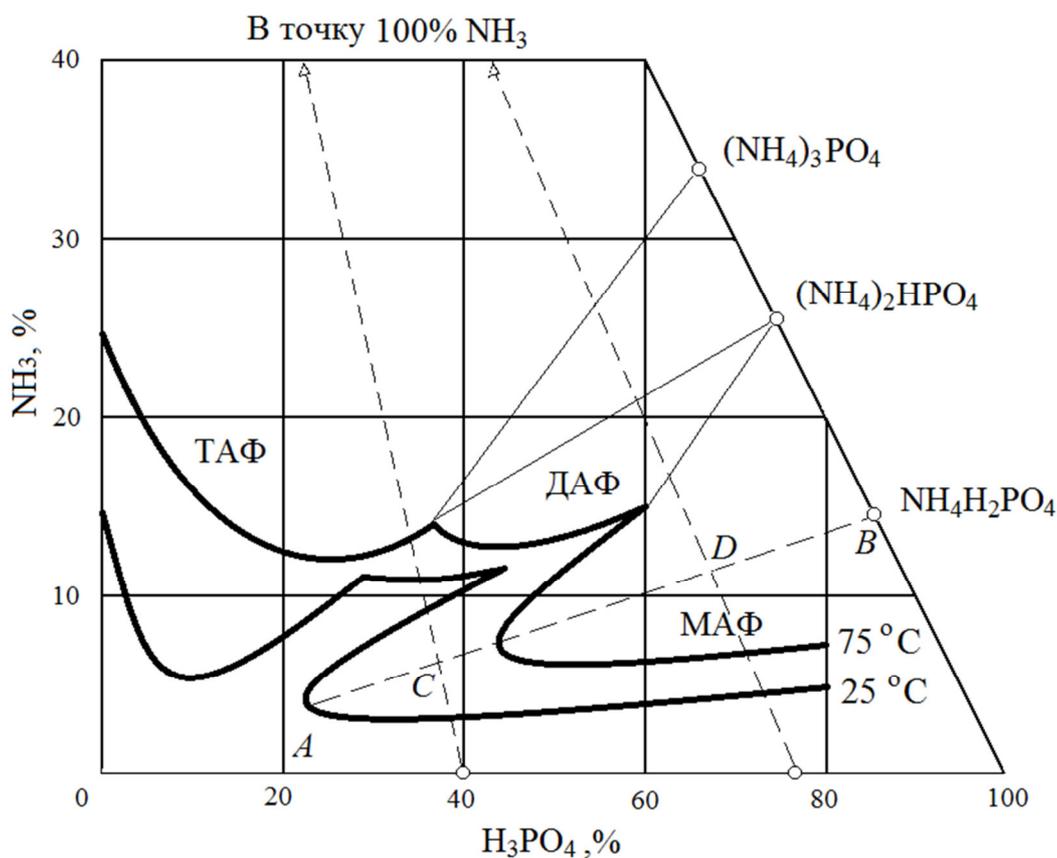


Рис. 4.6 Растворимость в системе $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Наибольшее выделение МАФ в твердую фазу достигается, когда процесс осуществляется по лучу AB . Если для нейтрализации используется экстракционная фосфорная кислота, содержащая 40 % H_3PO_4 , то выход кристаллов мал даже при температуре 25 °С (система находится

в т. С). Если же для нейтрализации взять концентрированную 75 %-ную кислоту, то состав системы переместится в точку *D*. В этом случае количество твердой фазы будет велико даже при 75 °С, чему способствует также испарение части воды за счет экзоэффекта реакции.

Концентрированная фосфорная кислота является более дорогим сырьем, поэтому в производстве аммофоса используется более дешевая экстракционная кислота, загрязненная примесями. В процессе нейтрализации эти примеси выделяются в нерастворимом виде и затрудняют дальнейшую переработку растворов. Поэтому перед нейтрализацией такая кислота проходит очистку.

При нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком образуются кислые суспензии, в состав которых входят кристаллы фосфатов аммония, свободная фосфорная кислота, вода и примеси. Количество компонентов суспензии и ее состав непрерывно меняются по мере поглощения аммиака и повышения температуры. От молярного соотношения аммиака и фосфорной кислоты зависит равновесное давление NH_3 над жидкой фазой, значение рН, плотность и вязкость суспензии

Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику процессу нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком.
2. От каких факторов зависит тепловой эффект процесса нейтрализации?
3. Как влияет концентрация азотной кислоты и температура процесса на концентрацию получающегося раствора нитрата аммония?
4. Проведите анализ диаграммы системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. В чем особенности кристаллизации сульфата аммония?
5. В чем особенности нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком?
6. Рассмотрите диаграмму растворимости в системе $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Как влияет концентрация кислоты на кристаллизацию моноаммонийфосфата?

5. СОЛЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

5.1. Статический анализ разделения сильвинита

Галургический метод разделения сильвинита основан на различной растворимости хлоридов калия и натрия в зависимости от температуры – при повышении температуры растворимость хлорида натрия меняется незначительно, а растворимость хлорида калия резко увеличивается. При совместном присутствии обеих солей растворимость NaCl с повышением температуры снижается, а растворимость KCl существенно возрастает.

Проведем статический анализ диаграммы трехкомпонентной системы KCl – NaCl – H₂O, для чего построим ее с использованием данных табл. 5.1 (рис. 5.1).

Таблица 5.1

Растворимость в системе KCl – NaCl – H₂O

Температура, °С	Концентрация, %		Твердая фаза	Температура, °С	Концентрация, %		Твердая фаза
	NaCl	KCl			NaCl	KCl	
25	26,5	0	NaCl	100	28,2	0	NaCl
	23,8	5	NaCl		25,4	5	NaCl
	21,0	10	NaCl		22,7	10	NaCl
	20,4	11,2	NaCl+KCl		20,1	15	NaCl
	20	11,3	KCl		17,6	20	NaCl
	15	14,5	KCl		16,8	21,7	NaCl+KCl
	10	18,2	KCl		15	23,0	KCl
	5	22,1	KCl		10	27,1	KCl
	0	26,4	KCl		5	31,4	KCl
	-	-	-		0	35,9	KCl

На рис. 5.1 представлены изотермы растворимости солей при температурах 25 °С и 100 °С в прямоугольном треугольнике состава. Углы треугольника отвечают 100 %-ным компонентам – KCl (т. K), NaCl (т. N) и H₂O (т. O), стороны – двухкомпонентным системам. Каждая точка внутри треугольника характеризует трехкомпонентную систему. Кривые $K_1E_{100}N_1$ и $K_2E_{25}N_2$ соответствуют изотермическим сечениям растворимости при температурах 100 °С и 25 °С соответственно.

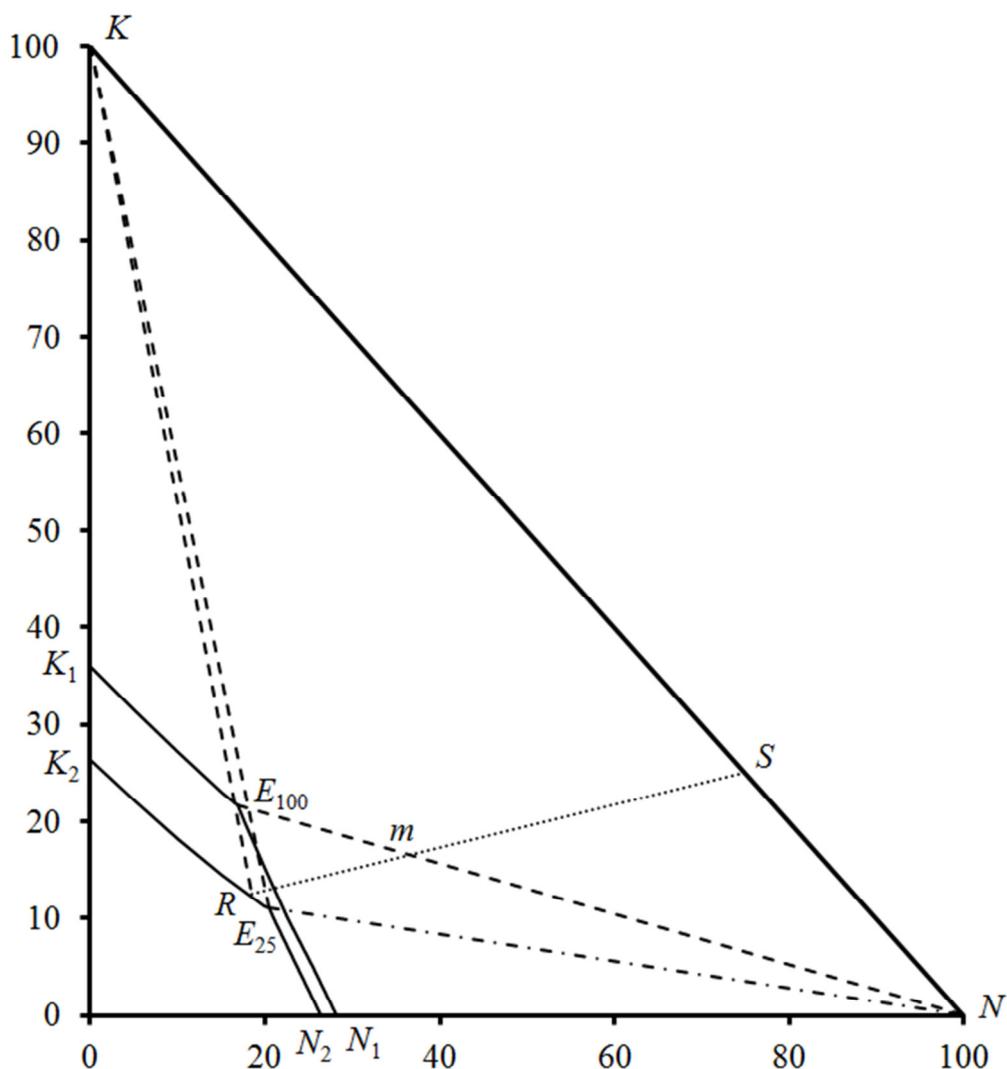


Рис. 5.1 Изотермы растворимости системы «KCl – NaCl – H₂O»

Каждая точка внутри поля $K_1E_{100}K$ и $K_2E_{25}K$ отвечает системе из твердого хлорида калия и насыщенного этой солью раствора при температурах 25 °С и 100 °С. Иными словами, области $K_1E_{100}K$ и $K_2E_{25}K$ представляют собой поля кристаллизации хлорида калия при 100 °С и 25 °С. Фигуративные точки внутри областей $N_1E_{100}N$ и $N_2E_{25}N$ отвечают системам из твердого хлорида натрия и раствора, насыщенного этой солью при температурах 100 °С и 25 °С.

Эвтонические точки E_{100} и E_{25} характеризуют растворы, насыщенные одновременно хлоридом калия и хлоридом натрия при температурах 100 °С и 25 °С соответственно.

Фигуративные точки внутри треугольников $NE_{100}K$ и $NE_{25}K$ отвечают трехфазным системам, состоящим из насыщенного раствора солей KCl и $NaCl$ и двух твердых солей при $100\text{ }^{\circ}C$ и $25\text{ }^{\circ}C$.

Обработка сильвинита горячим маточным раствором дает раствор, насыщенный хлоридом калия и хлоридом натрия, на диаграмме растворимости этому раствору отвечает точка E_{100} .

Если этот раствор охладить от $100\text{ }^{\circ}C$ до $25\text{ }^{\circ}C$, то при температуре $25\text{ }^{\circ}C$ точка E_{100} попадет в поле кристаллизации хлорида калия ($KE_{25}K_2$), то есть при охлаждении насыщенного раствора (т. E_{100}) образуются твердый хлорид калия и насыщенный раствор (т. R), образующийся пересечением соединительной линии KE_{100} и изотермы растворимости при температуре $25\text{ }^{\circ}C$. Количественное соотношение образовавшихся фаз определяют по правилу рычага (5.1):

$$\frac{\text{Количество кристаллов } KCl \text{ (т. } K)}{\text{Количество маточного раствора (т. } R)} = \frac{E_{100}R}{KE_{100}}. \quad (5.1)$$

Маточный раствор (т. R) после отделения кристаллов хлорида калия возвращается на выщелачивание сильвинита, состав которого характеризуется точкой S . При взаимодействии маточного раствора (т. R) и сильвинита (т. S) образуются системы, которые характеризуются фигуративными точками на линии SR . Точка m , образовавшаяся на пересечении линий RS и $E_{100}N$, характеризует оптимальное соотношение маточного раствора и сильвинита на входе в растворитель (5.2):

$$\frac{\text{Количество маточного раствора (т. } R)}{\text{Количество сильвинита (т. } S)} = \frac{mS}{Rm}. \quad (5.2)$$

Для определения природы и состава фаз, образовавшихся при выщелачивании, проведем соединительную линию $E_{100}mN$, которая показывает, что из растворителя выходят насыщенный раствор (т. E_{100}) и твердая фаза (т. N), представляющая собой чистый хлорид натрия (5.3):

$$\frac{\text{Количество насыщенного раствора (т. } E_{100})}{\text{Количество кристаллов } NaCl \text{ (т. } N)} = \frac{mN}{E_{100}m}. \quad (5.3)$$

С технологической точки зрения это соответствует полному разделению сильвинита на чистые компоненты, так как в отвал перейдет

100 %-ный хлорид натрия (т. N), а из насыщенного раствора (т. E_{100}) при его охлаждении до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделяются кристаллы чистого хлорида калия.

На практике добиться полного разделения сильвинита невозможно, поэтому рассмотрим отклонения от оптимальности. Первый случай, когда маточного раствора подается меньше, чем необходимо, например, точка m_1 (рис. 5.2).

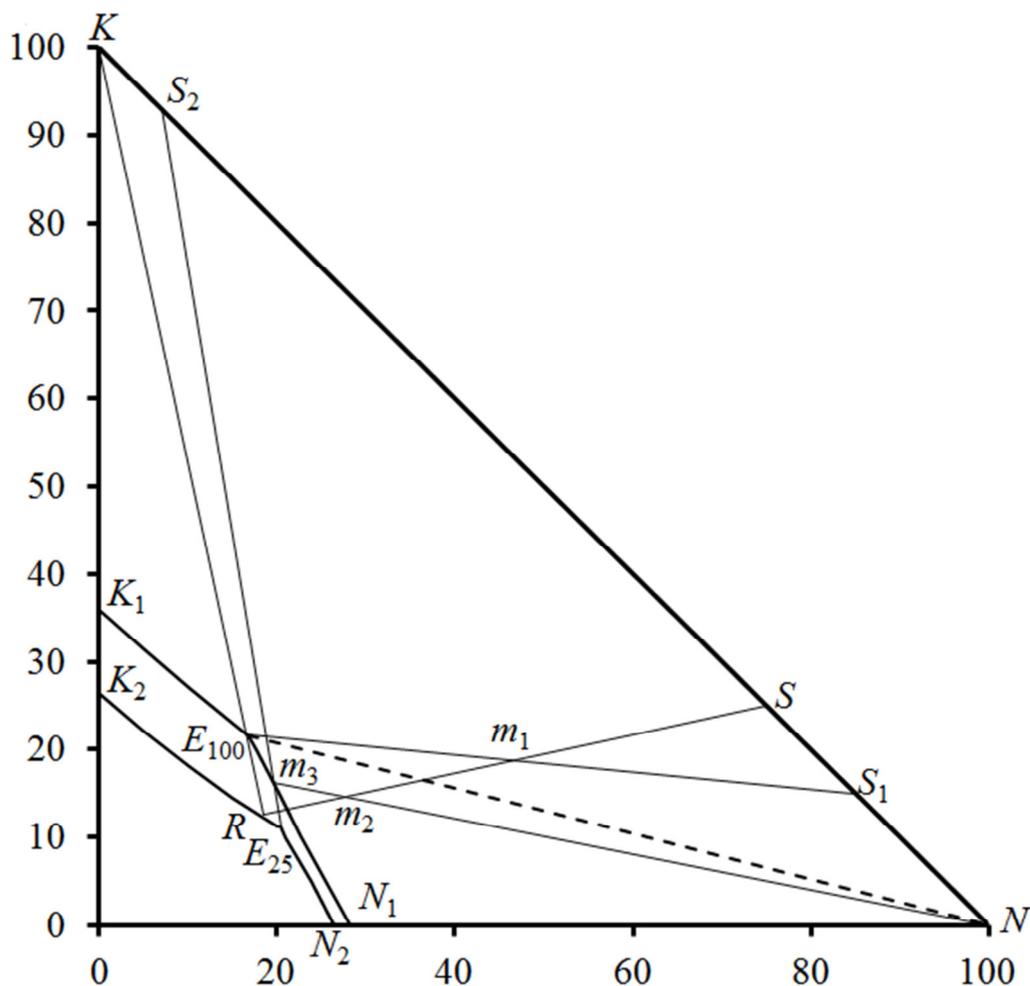


Рис. 5.2 Моделирование процессов растворения при избытке и недостатке жидкой фазы и последующей кристаллизации охлаждением

В этом случае количество фаз определяется соотношением (5.4):

$$\frac{\text{Количество насыщенного раствора (т. } R)}{\text{Количество сильвинита (т. } S)} = \frac{m_1 S}{R m_1} \quad (5.4)$$

При температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ фигуративная точка m_1 попадает в поле совместной кристаллизации солей $KE_{100}N$. По правилам соединительной прямой и рычага определим, что на выходе из растворителя система

включает насыщенный раствор (т. E_{100}) и твердую фазу (т. S_1). Положение точки S_1 определяется с помощью соединительной прямой $E_{100}m_1S_1$ (5.5):

$$\frac{\text{Количество насыщенного раствора (т. } E_{100}\text{)}}{\text{Количество твердой фазы (т. } S_1\text{)}} = \frac{m_1 S_1}{m_1 E_{100}} . \quad (5.5)$$

При охлаждении насыщенного раствора (т. E_{100}), как показано выше, выделяются кристаллы хлорида калия, а твердая фаза (т. S_1) будет представлять уже не чистый хлорид натрия, а с примесью хлорида калия. Таким образом, если маточного раствора берется меньше, чем это необходимо по оптимальному соотношению, полного разделения сильвинита достичь не удастся, и часть хлорида калия будет потеряна с отвалом.

Второй случай, когда маточного раствора в растворитель подается больше, чем это отвечает оптимальному соотношению. В этом случае состав системы будет отвечать, например, точке m_2 . В результате выщелачивания данная система будет состоять из насыщенного раствора (т. m_3) и твердой фазы (т. N) (5.6):

$$\frac{\text{Количество насыщенного раствора (т. } m_3\text{)}}{\text{Количество твердой фазы (т. } N\text{)}} = \frac{m_2 N}{m_2 m_3} . \quad (5.6)$$

При охлаждении насыщенного раствора до температуры 25 °С точка m_3 попадет в поле совместной кристаллизации солей. Кристаллы хлоридов калия и натрия находятся в равновесии с эвтоническим раствором (т. E_{25}), и для определения состава и количества образующихся фаз нужно провести соединительную прямую через точки E_{25} и m_3 . Эта прямая пересекает гипотенузу KN в точке S_2 , система будет состоять из насыщенного раствора (т. E_{25}) и твердой фазы (т. S_2) (5.7):

$$\frac{\text{Количество твердой фазы (т. } S_1\text{)}}{\text{Количество маточного раствора (т. } E_{25}\text{)}} = \frac{m_3 E_{25}}{S_2 m_3} . \quad (5.7)$$

Состав твердой фазы будет определяться соотношением (5.8):

$$\frac{\text{Количество кристаллов KCl}}{\text{Количество кристаллов NaCl}} = \frac{NS_2}{S_2 K} . \quad (5.8)$$

В данном случае кристаллизуется хлорид калия, загрязненный хлоридом натрия.

Таким образом, условиям наиболее полного разделения сильвинита и получения продукта высокого качества будет отвечать количественное отношение сильвинита и маточного раствора, которое определяется положением точки m .

Поскольку количество выделяющихся кристаллов хлорида калия пропорционально длине отрезка RE_{100} , то необходимо подобрать такие условия растворения и кристаллизации, при которых длина этого отрезка будет максимальной. Изотермы растворимости при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ будут располагаться на диаграмме над линией $K_1E_{100}N_1$, а при температурах ниже $25\text{ }^\circ\text{C}$ – под линией $K_2E_{25}N_2$. Поэтому длина отрезка, характеризующего выход хлорида калия, будет увеличиваться при повышении температуры растворения и снижении температуры кристаллизации.

В промышленных условиях кристаллизация хлорида калия в вакуум-кристаллизаторе протекает не только охлаждением, но и самоиспарением части воды. Рассмотрим графическое моделирование процесса кристаллизации с испарением части воды (рис. 5.3).

Сделаем предположение, что одновременно с охлаждением раствора (т. E_{100}) испаряется такое количество воды, что состав начального раствора изменяется по лучу испарения $0E_{100}$ до фигуративной точки a . В этом случае количество испарившейся воды станет пропорционально длине отрезка $E_{100}a$. При температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ точка a попала в область совместной кристаллизации солей. По правилу соединительной прямой определим, что система состоит из насыщенного раствора (т. E_{25}) и твердой фазы, состав которой отвечает точке S' .

Таким образом, в данных условиях получается хлорид калия, загрязненный хлоридом натрия. Чтобы получить чистый хлорид калия нужно, чтобы количество испарившейся воды было меньше длины отрезка $E_{100}a'$. Для этого в вакуум-кристаллизатор возвращают часть конденсата.

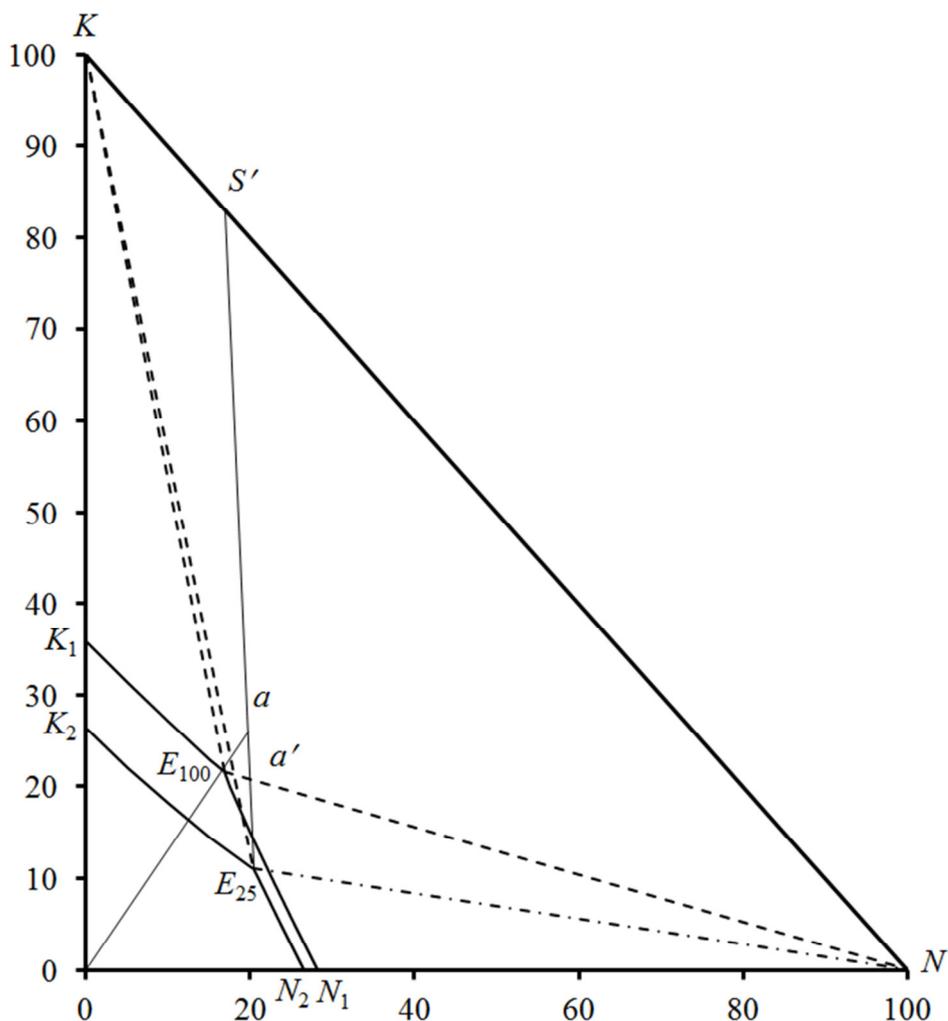
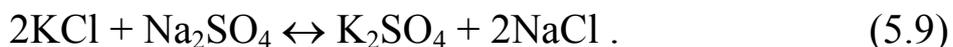


Рис. 5.3 Моделирование процесса кристаллизации хлорида калия испарением части воды

5.2. Статический анализ получения сульфата калия

Проведем статический анализ процесса конверсии хлорида калия сульфатом натрия по обменной реакции (5.9):



Процесс включает две стадии: образование двойной соли (глазерит) и его конверсия в сульфат калия. Диаграмма рассматриваемой солевой системы, построенная по данным [11, стр. 898], представлена на рис. 5.4. Из диаграммы видно, что образование двойной соли происходит в результате взаимодействия сульфата натрия (мирабилит), хлорида калия и раствора, состав которого отвечает точке *A*. Этот раствор образуется на второй стадии процесса – переработке глазерита в сульфат ка-

лия. Состав смеси мирабилита, хлорида калия и раствора *A* характеризуется положением точки *O*.

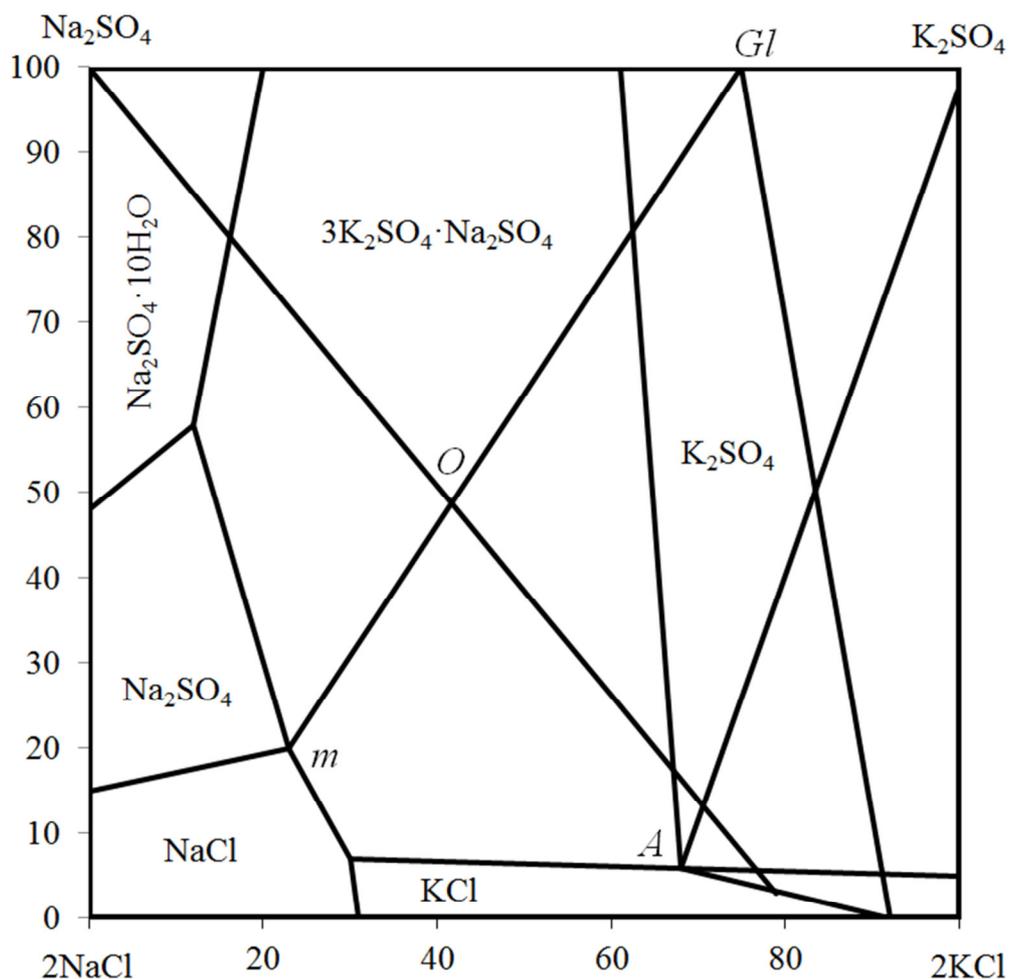


Рис. 5.4 Диаграмма солевой системы $KCl - Na_2SO_4 - H_2O$ при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$

Эта точка лежит в поле глазерита на луче, который соединяет полюс глазерита *Gl* и точку *m*. В этой точке раствор насыщен тремя фазами – тенардитом, галитом, глазеритом. При таком положении точки *O* может быть обеспечен максимальный выход глазерита.

Образовавшийся на первой стадии глазерит затем обрабатывают хлоридом калия с получением сульфата калия и раствора состава т. *A*, который возвращается на первую стадию процесса. Исследованиями установлено, что конечным продуктом конверсии мирабилита может быть смесь сульфата калия с глазеритом. Чтобы этого избежать необходимо упаривать избыточное количество воды на первой стадии конверсии.

Максимальный выход сульфата калия обеспечивается проведением процесса при температуре 25 °С. Продолжительность первой стадии процесса составляет 1 ч, второй стадии – 30 мин.

Глазерит по своей природе представляет твердый раствор, обогащенный сульфатом натрия. Его индекс по калию составляет 64 – 66, в то время как теоретический индекс равен 75. Для увеличения индекса по калию может быть использован следующий метод: глазерит с пониженным содержанием калия обрабатывается раствором, состав которого отвечает точке *A*. Из маточного раствора, полученного на стадии обогащения глазерита, затем выделяют дополнительные количества двойной соли.

Глазеритовый раствор (т. *m*) выводят из процесса конверсии. В этом случае извлечение калия в готовый продукт не превышает 75 %. Для увеличения выхода калия предложены различные способы утилизации глазеритового раствора:

- 1) выпаривание с выделением хлорида натрия;
- 2) выпаривание с выделением смеси хлорида и сульфата натрия;
- 3) выпаривание глазеритового раствора в смеси с раствором *A* с последующим выделением из системы смеси солей калия.

5.3. Статический анализ получения нитрата калия

Одним из наиболее распространенных способов получения нитрата калия является обменное разложение солей по реакции (5.10):



Рассмотрим квадратную диаграмму растворимости солей в системе $\text{KCl} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.5), построенную с использованием данных [11, стр. 748].

При температуре 25 °С область кристаллизации нитрата калия занимает большую часть площади квадрата, чем при 100 °С. Если приготовить раствор эквимолекулярной смеси хлорида калия и нитрата натрия, то фигуративная точка *a* солевой массы такого раствора, которая лежит на пересечении диагоналей квадрата, при температуре 25 °С окажется в поле кристаллизации KNO_3 .

Если из этого раствора испарить воду при 25 °С по достижению насыщения начнется кристаллизация KNO_3 и состав солевой массы раствора будет изменяться по линии $aE_2^{(25\text{ °C})}$. В точке $E_2^{(25\text{ °C})}$ кристаллизацию нужно остановить, поскольку в ней раствор окажется насыщенным как NaCl , так и KCl .

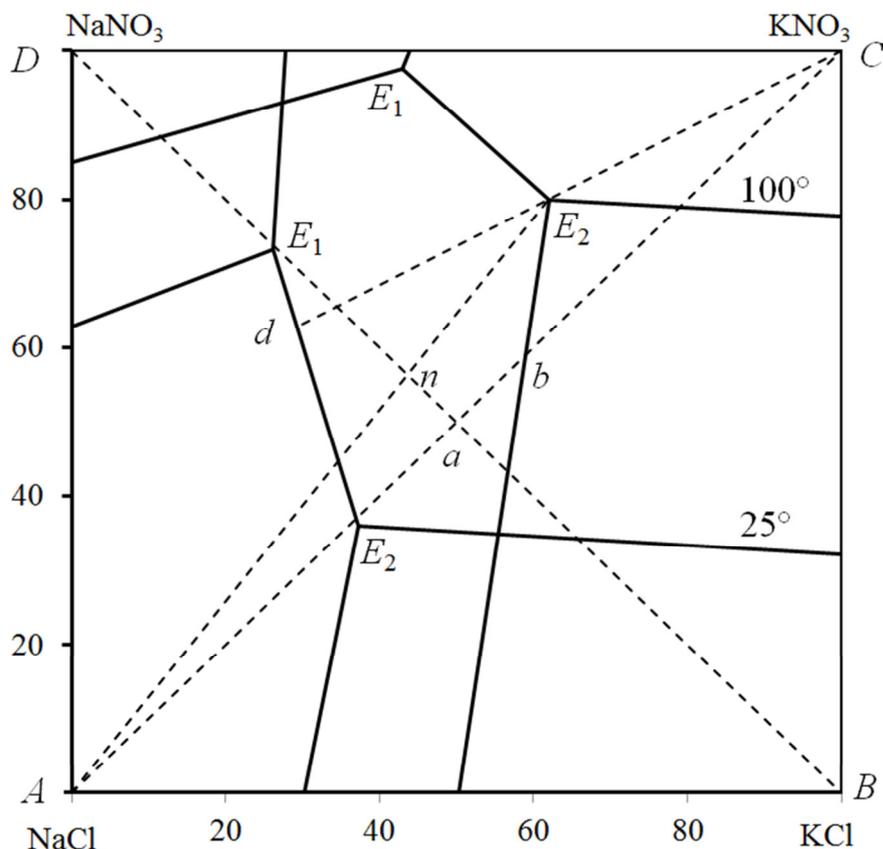


Рис. 5.5 Изотерма растворимости в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 100 и 25 °С

Однако данный путь получения KNO_3 будет нерационален по следующим причинам:

- при температуре 25 °С испарение идет очень медленно;
- мало количество нитрата калия, которое кристаллизуется на участке $aE_2^{(25\text{ °C})}$ луча кристаллизации $cE_2^{(25\text{ °C})}$. Следовательно, и выход продукта по отношению к затратам исходных материалов будет мал.

Более рациональным является ведение выпарки при высоких температурах. В этом случае точка a при температуре 100 °С будет находиться в поле кристаллизации хлорида натрия. Если выпаривать воду при 100 °С, то по достижении насыщения начнется кристаллизация NaCl , а состав солевой массы раствора будет изменяться по линии ab .

Если к этому моменту отделить выпавшие кристаллы NaCl и затем охладить раствор до 25 °С, то точка *b* попадет в поле кристаллизации KNO₃. Нитрат калия при охлаждении начнет выделяться в осадок, причем состав солевой массы раствора будет меняться по линии $bE_2^{(25\text{ °C})}$. В этом случае выход нитрата калия значительно больше, чем в первом случае, так как $bE_2^{(25\text{ °C})} > aE_2^{(25\text{ °C})}$.

Для увеличения количества отделяемого хлорида натрия и еще большего повышения выхода нитрата калия следует ввести в исходный раствор некоторый избыток NaNO₃ против стехиометрического соотношения. Наибольший выход можно получить, если к концу кристаллизации NaCl раствор будет насыщен тремя солями: NaCl, KCl и KNO₃, то есть его солевая масса будет изображаться точкой $E_2^{(100\text{ °C})}$. Тогда, после отделения выпавшего при выпарке хлорида натрия, кристаллизация KNO₃ при охлаждении раствора пойдет по наиболее длинному пути $dE_2^{(100\text{ °C})}$, обеспечивая наибольший выход продукта. Очевидно, что это достигается в том случае, когда солевой состав исходного раствора характеризуется точкой *n*.

При получении KNO₃ из раствора NaNO₃ и твердого KCl в промышленности выпарку раствора с одновременной кристаллизацией из него хлорида натрия проводят не при 100 °С, а при температуре кипения, повышающейся постепенно по мере испарения воды до 120 °С. По достижении указанной температуры кристаллы хлорида натрия отделяют и из раствора охлаждением кристаллизуют нитрат калия.

При получении KNO₃ из твердых солей нет необходимости готовить разбавленный раствор, а затем его выпаривать. Можно взять количество воды, которое будет соответствовать насыщению системы в точке $E_2^{(100\text{ °C})}$, и смешать его при 100 °С с количествами NaNO₃ и KCl, соответствующими точке *n*. В этом случае хлорид натрия сразу выделится в осадок, после отделения которого солевая масса оставшегося раствора будет соответствовать точке $E_2^{(100\text{ °C})}$.

5.4. Статический анализ разделения карналлита

Карналлит представляет собой минерал солевой природы, содержащий хлориды калия и магния и имеющий состав $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Переработка природного карналлита для получения хлорида калия проводится исключительно галургическим методом, что связано с большей растворимостью хлорида магния по сравнению с хлоридом калия. Рассмотрим диаграмму растворимости солей в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, построенную по данным [12, стр. 238] (рис. 5.6). В данной системе характерно образование бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (т. *B*) и карналлита (т. *K*).

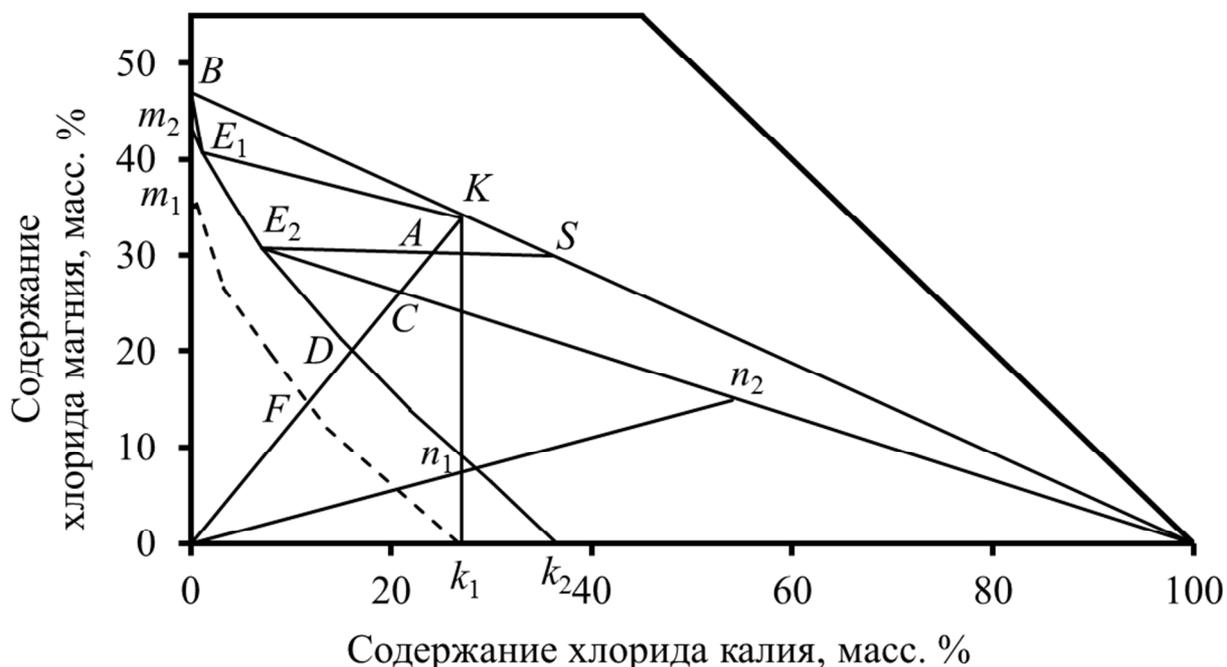


Рис. 5.6 Изотермы растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

На диаграмме обозначены: линия m_1k_1 – линия насыщенных растворов при 25 °С; линия m_2k_2 – линия насыщенных растворов при 105 °С; линия E_1E_2 – линия растворов, насыщенных карналлитом; E_2k_2 – линия растворов, насыщенных хлоридом калия. Точки E_1 и E_2 отвечают эвтоническим растворам: в т. E_1 раствор насыщен карналлитом и бишофитом, в т. E_2 раствор насыщен карналлитом и хлоридом калия. Карналлит растворяется инконгруэнтно – луч испарения OK и кривая насыщенных растворов E_1E_2 не пересекаются.

Способы получения хлорида калия из карналлита подразделяются на две группы: способы полного растворения и способы неполного растворения.

В основе методов *неполного растворения* лежит разложение карналлита ограниченным количеством воды, при этом в раствор переходит преимущественно хлорид магния, а хлорид калия остается в твердой фазе. Рассмотрим этот процесс при температуре 105 °С, называемый *неполным горячим растворением*, с использованием диаграммы (рис. 5.6).

Если к карналлиту (т. *K*) добавить небольшое количество воды (соотношение, отвечающее т. *A*), то состав системы переместится по лучу растворения из т. *K* в т. *A*. Эта точка попадает в область совместной кристаллизации хлорида калия и карналлита. Это значит, что хлорид калия начнет выделяться в твердую фазу уже от первых порций воды и система в т. *A* будет состоять из твердой фазы (т. *S*) и раствора (т. E_2):

$$\frac{\text{Количество раствора т. } E_2}{\text{Количество твердой фазы т. } S} = \frac{AS}{E_2A} . \quad (5.11)$$

Если добавить еще воды до соотношения, определяемого т. *C*, то это приведет к образованию системы, которая будет состоять из твердого хлорида калия и раствора, отвечающего т. E_2 :

$$\frac{\text{Количество раствора т. } E_2}{\text{Количество твердой фазы KCl}} = \frac{KCl - C}{E_2C} . \quad (5.12)$$

Таким образом, положение т. *C* соответствует оптимальному количеству воды. Больше количество воды вызовет снижение количества хлорида калия в твердой фазе, а при достижении т. *D* образуется насыщенный раствор хлорида калия. При меньшем количестве воды в твердой фазе будет смесь хлорида калия с карналлитом.

Если же процесс проводить при температуре 25 °С (*неполное холодное разложение*), то выход хлорида калия будет больше, но в этом случае скорость осаждения шлама уменьшается. Поэтому данный способ имеет ограниченное применение.

В основе метода *полного растворения* лежит полное растворение руды с последующей изотермической кристаллизацией. Процесс целесообразно проводить при повышенных температурах, поэтому рассмотрим его при температуре 105 °С.

В результате полного растворения карналлита водой образуется система, отвечающая т. F . Необходимое количество воды для получения раствора т. F определим из соотношения (5.13):

$$\frac{\text{Количество карналлита}}{\text{Количество воды}} = \frac{0F}{FK} . \quad (5.13)$$

Полученный раствор отделяют от нерастворимых примесей и направляют на изотермическую кристаллизацию. В результате испарения воды фигуративные точки системы перемещаются по лучу кристаллизации OK . Максимальный выход хлорида калия будет достигнут в т. C , а количество испарившейся воды составит (5.14):

$$\frac{\text{Количество ненасыщенного раствора}}{\text{Количество испарившейся воды}} = \frac{0B}{FB} . \quad (5.14)$$

Чтобы увеличить выход хлорида калия в твердую фазу, растворение нужно проводить не водой, а насыщенным раствором хлорида калия. В этом случае процесс растворения будет характеризоваться отрезком Kk_1 .

Например, соотношение карналлита и раствора т. k_1 характеризуется т. n_1 . На выходе из растворителя получаем ненасыщенный при температуре $105\text{ }^\circ\text{C}$ раствор, отвечающий т. n_1 . Отделив нерастворимые примеси, раствор направляют на изотермическую кристаллизацию по лучу On_2 . При достижении системой т. n_2 выделяется наибольшее количество кристаллов хлорида калия наилучшего качества.

Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику диаграмме трехкомпонентной системы $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Какие области на ней можно выделить?
2. Как с помощью диаграммы определить оптимальные условия разделения хлоридов калия и натрия?
3. Рассмотрите случаи отклонения режимов выщелачивания от оптимальности.
4. Проведите моделирование процесса кристаллизации хлорида калия при испарении растворителя.
5. Дайте характеристику диаграмме солевой системы $\text{KCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

6. С помощью диаграммы опишите процессы образования глазерита и его конверсии в сульфат калия.
7. Каким способом можно увеличить индекс по калию глазерита?
8. Какие существуют способы переработки глазеритового раствора?
9. Дайте характеристику диаграмме растворимости солевой системы $\text{KCl} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Как изменяется поле кристаллизации хлорида натрия при нагревании раствора?
10. Как влияет избыток нитрата натрия на кристаллизацию хлорида натрия?
11. В чем заключается особенность галургического разделения карналлита? Какие методы для этого используются?
12. Дайте характеристику диаграмме растворимости солевой системы $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. С использованием диаграммы проведите моделирование процессов полного и неполного растворения карналлита.

6. ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СИЛЬВИНИТА

Флотация является довольно распространенным способом обогащения и разделения минералов. В основе флотации лежат различия в смачиваемости компонентов разделяемого материала в жидкой фазе. Рассмотрим основные закономерности флотации применительно к производству калийных удобрений.

Согласно второму закону термодинамики, элементарный акт флотации возможен, если свободная энергия системы до закрепления частицы на пузырьке воздуха больше свободной энергии системы после закрепления. До закрепления частицы выражение поверхностной энергии имеет вид (6.1):

$$G_1 = \sigma_{\Gamma-Ж} \cdot S_{\Gamma-Ж} + \sigma_{ТВ-Ж} \cdot S_{ТВ-Ж} , \quad (6.1)$$

где G_1 – поверхностная энергия;

σ – межфазное натяжение;

S – межфазная поверхность.

Запас свободной энергии системы после закрепления частицы на пузырьке воздуха, отнесённый к площади прилипания 1 см^2 , составит (6.2):

$$G_2 = (S_{\Gamma-Ж} - 1) \cdot \sigma_{\Gamma-Ж} + (S_{ТВ-Ж} - 1) \cdot \sigma_{ТВ-Ж} + 1 \cdot \sigma_{ТВ-Г} . \quad (6.2)$$

Изменение поверхностной энергии при элементарном акте флотации составит (6.3):

$$\Delta G = G_1 - G_2 = \sigma_{\Gamma-Ж} + \sigma_{ТВ-Ж} - \sigma_{ТВ-Г} . \quad (6.3)$$

Используя правило Неймана, запишем выражение (6.4):

$$\sigma_{\Gamma-ТВ} = \sigma_{ТВ-Ж} + \sigma_{\Gamma-Ж} \cdot \cos \theta , \quad (6.4)$$

где θ – краевой угол смачивания.

Объединив формулы (6.3) и (6.4) получим выражение для показателя флотируемости (6.5):

$$\Delta G = \sigma_{\Gamma-Ж} - \sigma_{\Gamma-Ж} \cdot \cos \theta = \sigma_{\Gamma-Ж} \cdot (1 - \cos \theta) . \quad (6.5)$$

Для осуществления пенной флотации необходимо турбулентное движение суспензии, так как при ламинарном движении частицы оседают на дно флотомшины. При турбулентном движении суспензии возникают центробежные силы. Под влиянием центробежных сил пузырьки воздуха, плотность которых меньше плотности жидкой фазы суспензии, движутся от периферии вихря к его центру и одновременно всплывают. Частицы хлорида калия, плотность которых выше плотности жидкой фазы суспензии, движутся от центра вихря к его периферии и одновременно тонут. Принято грань частицы, контактирующую с пузырьком воздуха называть *верхней гранью*, а противоположную – *нижней гранью*. При флотации на частицу действуют силы, отрывающие частицу от пузырька и препятствующие ее отрыву (рис. 6.1).

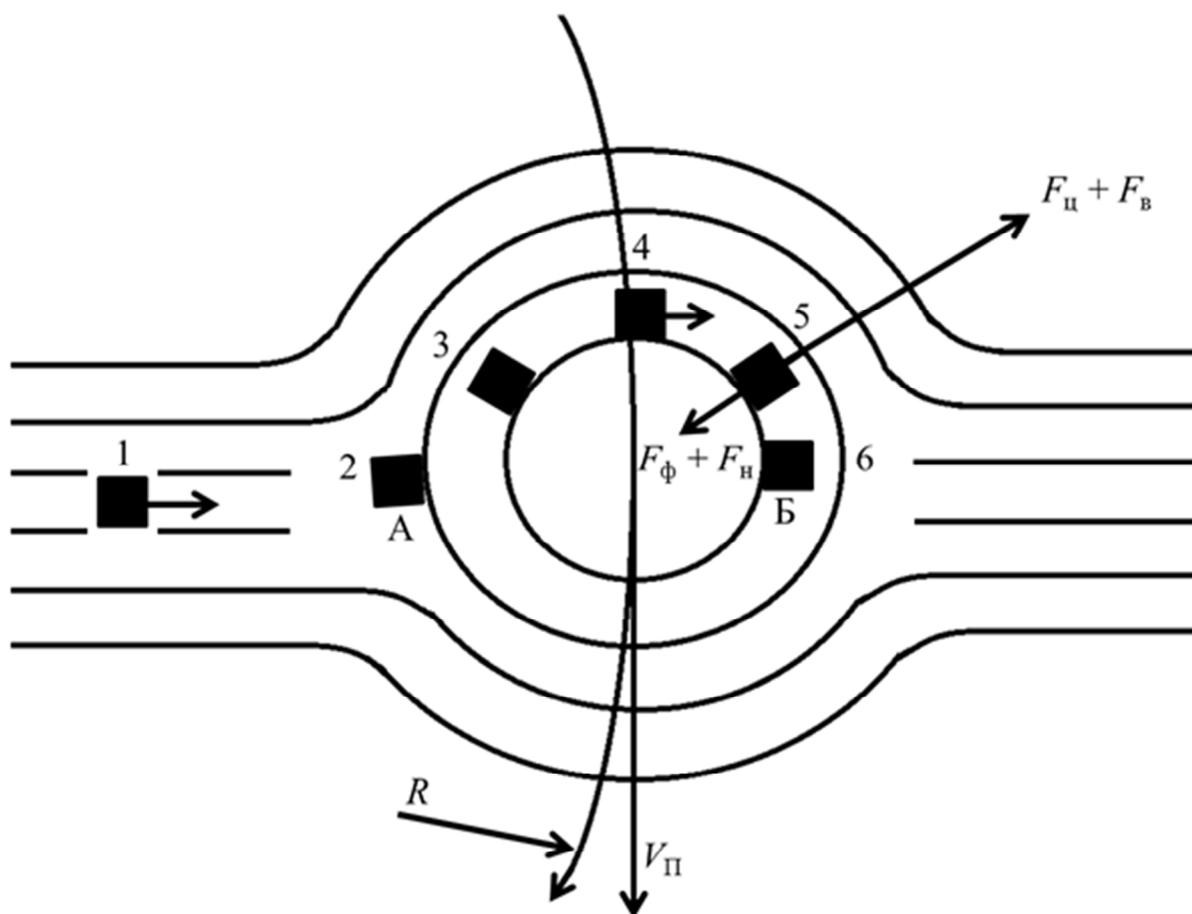


Рис. 6.1 Схема закрепления частицы на пузырьке

Силы, отрывающие частицу от пузырька:

– центробежная сила (6.6)

$$F_{ц} = m \cdot i = V \cdot \rho_{ТВ} \cdot i , \quad (6.6)$$

где i – ускорение относительного перемещения частицы по пузырьку, принимается из расчета $30g - 50g$;

g – ускорение свободного падения;

– сила давления воздуха на верхнюю грань частицы (6.7)

$$F_B = P_B \cdot f, \quad (6.7)$$

где P_B – удельное давление воздуха внутри пузырька;

f – площадь контакта «газ – твердое тело», равная площади сечения частицы.

Удельное давление воздуха внутри пузырька складывается из трех составляющих: гидростатическое давление суспензии, дополнительное давление суспензии на пузырьки, вызванное движением пузырька в суспензии и капиллярное давление внутри пузырька.

Силы, препятствующие отрыву частицы:

– *флотационная сила* – вертикальная проекция сил поверхностного натяжения на границе раздела «газ – жидкость», приложенная к частице по всему периметру смачивания (6.8)

$$F_\phi = \Pi \cdot \sigma_{г-ж} \cdot \sin \theta, \quad (6.8)$$

где Π – периметр смачивания;

– сила давления суспензии на нижнюю грань частицы (6.9)

$$F_H = P_H \cdot f_q, \quad (6.9)$$

где P_H – удельное давление суспензии на нижнюю грань частицы;

f_q – площадь сечения частицы.

Если плотность твердой фазы сильно превышает плотность жидкой, то из всех сил, действующих на частицу в условиях пенной флотации, решающее значение будут иметь центробежная сила и флотационная сила. Подставив в уравнение равновесия соответствующие величины, получим выражение для определения максимального размера частицы (6.10):

$$d_{\max} = \sqrt{\frac{4 \cdot \sigma_{г-ж} \cdot \sin \theta}{\rho_{ТВ} \cdot i}}. \quad (6.10)$$

Минимальный размер частицы, закрепляющейся на пузырьке, при пенной флотации определяется по методу Дерягина – Духина (6.11):

$$d_{\min} = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot D^{-0,5} \cdot (\rho - \rho^0)^{-0,5}, \quad (6.11)$$

где ρ и ρ^0 – плотности частицы и воды;

D – диаметр пузырька воздуха.

При взаимодействии воды с минералом на границе раздела фаз образуется *двойной электрический слой* (ДЭС). Так как энергия взаимодействия воды с различными ионами минерала неодинакова, ионы одного знака переходят в раствор в большем количестве, чем ионы другого знака и электронейтральность поверхности нарушается. Поверхность минерала, помещенного в воду, принимает отрицательный заряд за счет преимущественного перехода в раствор положительно заряженных ионов (рис. 6.2).

После установления равновесия между раствором и твердой фазой, левее плоскости 1-1, кристаллическая решетка минерала меняться не будет, а справа от плоскости анионов будет больше, чем катионов. Физическая граница минерала будет определяться плоскостью 2-2.

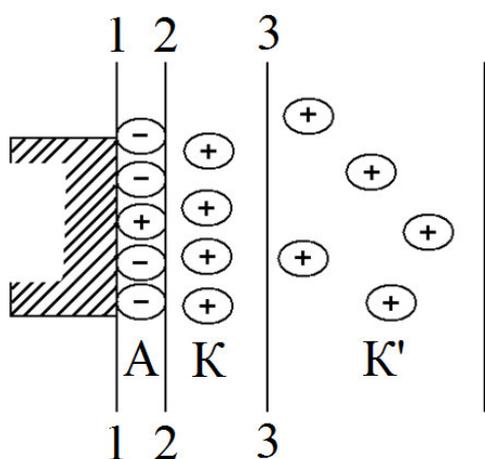


Рис. 6.2 Структура двойного электрического слоя

Анионы кристаллической решетки, которые расположены между плоскостями 1-1 и 2-2, образуют внутреннюю обкладку ДЭС. Внешнюю обкладку ДЭС будут составлять ионы, расположенные около поверхности минерала 2-2. Эти ионы прочно связаны с заряженной поверхностью минерала и находятся в упорядоченном состоянии, перемещаясь вместе с минералом при его движении в жидкости. Эти ионы называют упорядоченной частью внешней обкладки ДЭС или *слоем Штерна*.

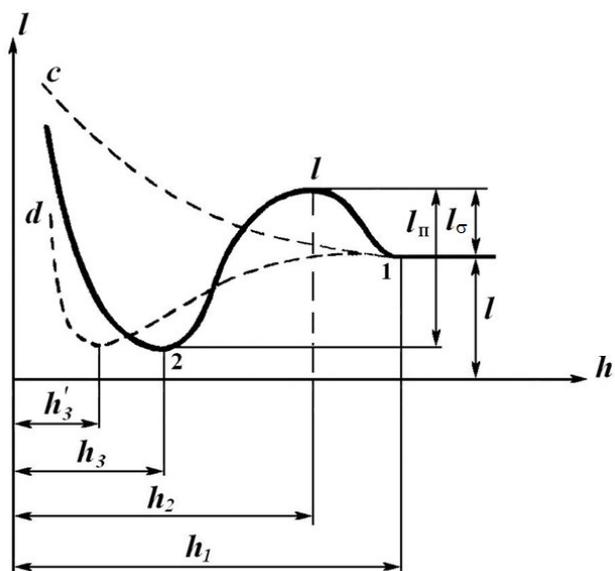
Ионы, расположенные правее плоскости 3-3, связаны с поверхностью минерала слабо, в результате молекулярного движения расположены не упорядоченно, их концентрация по мере удаления от поверхности минерала постепенно снижается. При перемещении минерала в жидкости эти ионы отстают от минерала, их называют диффузионным слоем или слоем Гюи.

Поскольку поверхность частицы приобретает заряд, то в окружающем ее пространстве появляется электрическое поле. Потенциал поля, возникающий на поверхности частицы, называют *термодинамическим*, а потенциал на границе 3-3 – *электрокинетическим*.

Заряженные поверхности минералов и воздушные пузырьки притягивают диполи воды, на границе раздела фаз образуется *гидратный слой*. При сближении газовой и твердой фаз толщина прослой воды остается большой и гидратные слои не соприкасаются. В этом случае удельная поверхностная энергия будет постоянна (рис. 6.3) и равна сумме поверхностных энергий на границах раздела «жидкость – газ» и «жидкость – твердый минерал» (6.12):

$$l = \sigma_{\Gamma-ж} + \sigma_{ж-Г} . \quad (6.12)$$

Рис. 6.3 Строение гидратного слоя



После соприкосновения гидратных слоев и при дальнейшем их сближении свойства прослой воды станут непрерывно изменяться, что приведет к изменению и удельной поверхностной энергии – на участке $h_1 - h_2$ она увеличится. Таким образом, для сближения фаз необходимо преодолеть энергетический барьер l_{σ} .

На участке $h_2 - h_3$ энергия уменьшается, сближение фаз идет самопроизвольно. При толщине прослоя, равной h_3 , система находится в состоянии устойчивого равновесия и поверхностная энергия такой системы минимальна. Слой жидкости между твердой и газовой фазами, который соответствует минимуму поверхностной энергии, называют *остаточным гидратным слоем*.

К частным случаям зависимости $l = f(h)$ относятся кривые c и d . Кривая c характеризует полностью гидрофильную поверхность, когда закрепление частицы на воздушном пузырьке невозможно. Кривая d характеризует полностью гидрофобную поверхность, энергетический барьер отсутствует, толщина остаточного гидратного слоя после закрепления частицы будет составлять h_3' .

Для интенсификации флотации необходимо иметь большую поверхность раздела фаз «газ – жидкость», на которой происходит закрепление минералов. Величина этой поверхности зависит от количества воздуха, проходящего через флотокамеру в единицу времени и от среднего диаметра пузырьков. Необходимый размер пузырьков должен удовлетворять следующим условиям: подъемная сила минерализованного пузырька должна быть больше инерционных сил, и плотность минерализованного пузырька должна быть меньше плотности жидкой фазы суспензии. В противном случае пузырек не будет всплывать. Скорость подъема минерализованных пузырьков должна быть оптимальной. Скорость всплывания пузырьков зависит от размера пузырьков, от гранулометрического состава флотируемого минерала и от типа флотомашин.

При малой скорости подъема пузырьки не успевают всплывать на поверхность суспензии и будут переходить из одной камеры флотомашин в другую и далее уходить в хвосты. Это приведет к низкому извлечению целевого компонента в концентрат. Более высокие скорости подъема минерализованных пузырьков требуют получения более крупных пузырьков, что связано с уменьшением поверхности раздела фаз «газ – жидкость» и, как следствие, снижение вероятности флотации. Минимальный размер пузырьков 0,6 мм.

Минерализованные пузырьки образуют на поверхности пену, которая разрушается с той или иной скоростью. Быстроразрушающиеся

пены называют *хрупкими*, медленно разрушающиеся – *вязкими*. Требования, предъявляемые к устойчивости пены, определяются назначением операции флотации. При основной и контрольной флотации желательно иметь более устойчивые пены, поскольку необходимо получить высокое извлечение. Для перерешетки нужны более хрупкие пены, так как необходимо повысить качество концентрата.

Рассмотрим особенности элементарных актов флотации для растворимых солей. В теории флотации можно выделить четыре стадии взаимодействия минеральных частиц с пузырьками воздуха:

- столкновение частиц с пузырьками воздуха;
- закрепление частиц на пузырьках воздуха при столкновении;
- сохранение образовавшегося комплекса «пузырек – частица»;
- вынос частиц в концентрат.

Вероятность протекания флотации можно определить по формуле (6.13):

$$\Phi_{\text{ф}} = \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \Phi_3 \cdot \Phi_4 , \quad (6.13)$$

где Φ_1 – вероятность столкновения частицы с пузырьком, зависит от типа флотомашин и режима ее работы (от объема и способа диспергирования засасываемого воздуха, от условий перемешивания суспензии);

Φ_2 – вероятность закрепления частицы на пузырьке, зависит от скорости перемешивания суспензии, от размера пузырька и частицы, от массы частицы, от времени контакта при соударении, от свойств и состояния поверхности, для регулирования которой используют флотореагенты (коллекторы);

Φ_3 – вероятность сохранения закрепления частицы, зависит от прочности прилипания, определяемой состоянием поверхности (использование активаторов), от размера и массы флотируемой частицы, от условий всплывания минерализованных пузырьков в суспензии. При турбулентном режиме движения суспензии появляются центробежные силы, которые отрывают частицу от пузырька. Поэтому необходимо погасить турбулентность потоков и обеспечить всплывание минерализованных пузырьков в восходящих ламинарных потоках. При ламинарном режиме движения суспензии равновесие сил, действующих на частицу, смещается в сторону предотвращения отрыва частицы от пузырька;

φ_4 – вероятность удержания частицы в пенном слое, зависит от гидродинамического режима движения суспензии в подпенном слое, от скорости и полноты удаления пены, от количества подаваемого в машину воздуха.

Столкновение частицы с пузырьком. Основным актом процесса флотации является прилипание частиц минерала к пузырькам воздуха. Прилипание одной частицы к пузырьку называется *элементарным актом флотации*. Минерализация воздушных пузырьков в процессе флотации может осуществляться двумя путями: при столкновении частиц и пузырьков в пульпе и при образовании на поверхности частиц пузырьков газа.

Исходя из гипотезы о непосредственном столкновении частиц и пузырьков, число таких столкновений и количество твердых частиц, закрепившихся на пузырьках

Процесс флотации включает следующие стадии:

- диффузия в растворе и селективная адсорбция коллектора на поверхности флотируемого минерала;
- образование воздушного пузырька и адсорбция пенообразователя на его поверхности;
- образование комплекса «пузырек – частица»;
- всплывание минерализованных воздушных пузырьков;
- разрушение флотационной пены и выделение флотоконцентрата.

Определяющей является третья стадия, которая состоит из сближения частицы с пузырьком, *разрыва промежуточного гидратного слоя (лимитирующая стадия)* и закрепления частицы на пузырьке воздуха.

Очень часто различий в поверхностной энергии разделяемых минералов недостаточно для протекания флотации. В этом случае в процесс вводят специальные вещества – *флотореагенты*. В зависимости от места действия флотореагенты делят на два класса:

- флотореагенты, действующие на границе раздела «жидкость – твердый минерал»;
- флотореагенты, действующие на границе раздела «жидкость – газ».

К реагентам первого класса относятся:

– *собиратели* (коллекторы) – вещества, которые способны закрепляться на поверхности отдельных минералов, увеличивая их гидрофобность;

– *подавители* (депрессоры) – реагенты, которые увеличивают гидрофильность тех минералов, извлечение которых в пенный продукт нежелательно;

– *активаторы* (побудители) – вещества, которые способствуют закреплению собирателей на поверхности минерала, их действие противоположно действию депрессоров;

– *регуляторы среды* – реагенты, которые влияют на взаимодействие других флотореагентов с минералами. Их основное назначение заключается в регулировании ионного состава жидкой фазы, а также регулировании процесса диспергирования и коагуляции тонких шламов.

Реагенты второго класса называют *пенообразователями*. Их назначение состоит в облегчении диспергирования воздуха на мелкие пузырьки, препятствовании их слипанию и повышении прочности пены. Основное требование, предъявляемое к пенообразователям, – они не должны взаимодействовать с поверхностью флотируемых минералов.

Контрольные вопросы

1. Выведите уравнение для определения показателя флотируемости.
2. Рассмотрите силовую трактовку процесса флотации.
3. Как рассчитываются максимальный и минимальный размер частиц при пенной флотации?
4. Рассмотрите строение двойного электрического слоя.
5. Рассмотрите строение гидратного слоя. Какие частные случаи здесь возможны?
6. Как определяется вероятность протекания флотации?
7. Назовите лимитирующую стадию пенофлотационного процесса.
8. Что такое флотореагенты и для чего они предназначены?
9. Рассмотрите классификацию флотореагентов по месту действия.

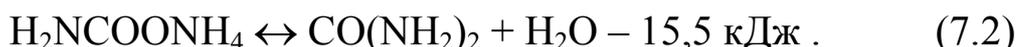
7. ПРОЦЕСС СИНТЕЗА КАРБАМИДА

Синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода сопровождается последовательным протеканием двух обратимых реакций:

– образование карбамата аммония (7.1)



– дегидратация карбамата аммония в карбамид (7.2)



Суммарная реакция синтеза карбамида имеет вид (7.3):



Синтез протекает в гетерогенной системе типа «газ – жидкость». Жидкая фаза содержит воду, расплавленные и растворенные компоненты (аммиак, карбамат аммония, карбонаты аммония, карбамид). Газовая фаза состоит из аммиака, диоксида углерода и паров воды.

Скорости реакций (7.1) и (7.2) отличаются между собой. Реакция (7.1) идет достаточно быстро и не лимитирует процесс синтеза. Реакция (7.2) идет медленнее, от ее скорости зависит выход карбамида. Поскольку обе реакции являются обратимыми, на состояние равновесия будут влиять температура, давление, соотношение аммиака и диоксида углерода, а также содержание в реакционной смеси воды.

Скорость реакции (7.2) увеличивается при повышении температуры и давления. Поскольку эта реакция эндотермична, то повышение температуры будет способствовать смещению равновесия вправо и увеличению степени конверсии карбамата аммония в карбамид. Реакция же (7.1) экзотермична, и повышение температуры приведет к быстрому смещению равновесия влево.

Равновесную степень превращения диоксида углерода в карбамид можно определить с использованием корреляционного уравнения (7.4):

$$X_{\text{равн}} = 34,3 \cdot L - 1,77 \cdot L^2 - 29,3 \cdot W + 0,913 \cdot T - \\ - 0,0748 \cdot L \cdot T - 5,4 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 0,0234 \cdot P - 112,1 , \quad (7.4)$$

где L – мольное соотношение аммиака и диоксида углерода в системе;

W – мольное соотношение диоксида углерода и воды в системе;

T – температура синтеза, °С;

P – давление синтеза, атм.

На рис. 7.1 показана зависимость равновесной степени превращения диоксида углерода в карбамид от температуры для различных давлений синтеза при $L = 3,5$ и $W = 0,5$.

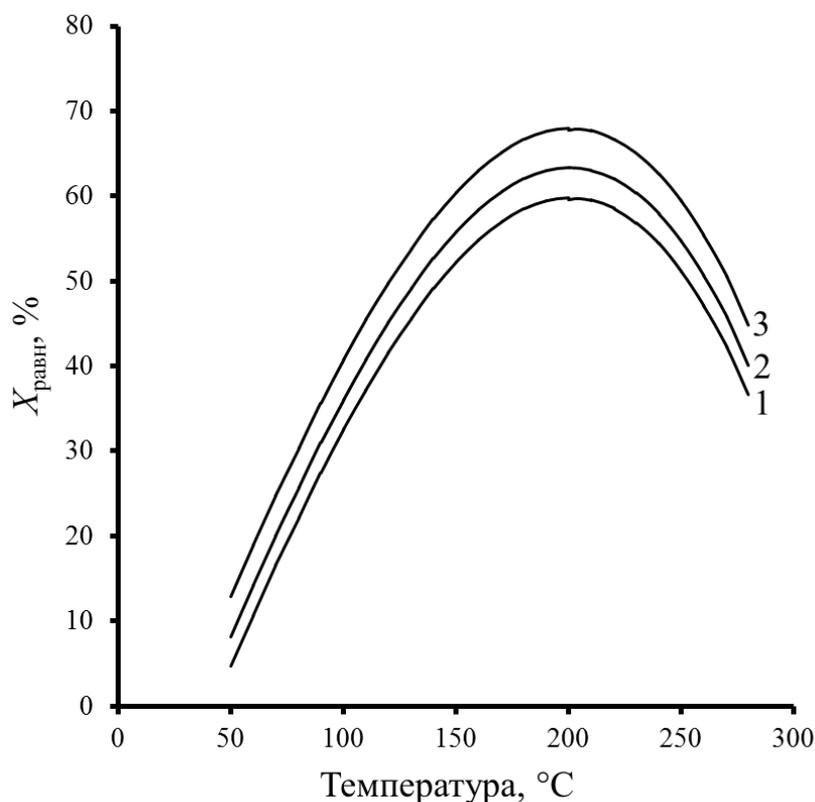


Рис. 7.1 Зависимость равновесной степени превращения диоксида углерода в карбамид от температуры для различных давлений синтеза: 1 – 5 МПа; 2 – 20 МПа; 3 – 40 МПа

Кривые имеют максимум, поскольку при повышении температуры увеличивается не только скорость прямой реакции (7.2), но и скорость обратной реакции (7.1). Максимальная степень превращения CO_2 в карбамид может быть достигнута при температуре около 200 °С. Продолжительность процесса синтеза при этой температуре составляет 60 минут. Чтобы достичь максимальной степени конверсии при более низких температурах продолжительность процесса нужно существенно увеличить (рис. 7.2).

Анализ выражения (7.4) показывает, что равновесная степень превращения диоксида углерода также зависит от мольного соотношения компонентов. Для различных значений L при 20 МПа и $W = 0,5$ эта зависимость представлена на рис. 7.3.

Повышение давления также положительно сказывается на степени конверсии (рис. 7.4).

Рис. 7.2 Зависимость выхода карбамида от времени синтеза при различных температурах:
 1 – 200 °С; 2 – 180 °С;
 3 – 160 °С; 4 – 140 °С

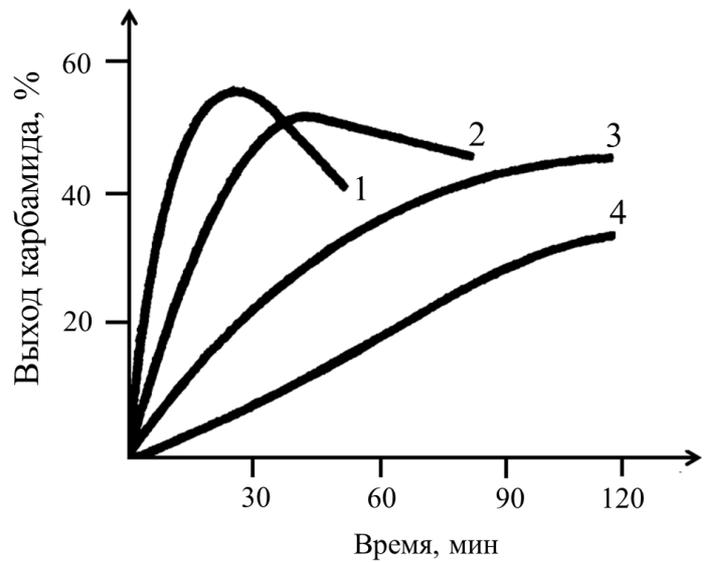


Рис. 7.3 Зависимость равновесной степени превращения диоксида углерода в карбамид от температуры для различных L :
 1 – $L = 1$; 2 – $L = 2$;
 3 – $L = 3$; 4 – $L = 4$; 5 – $L = 5$

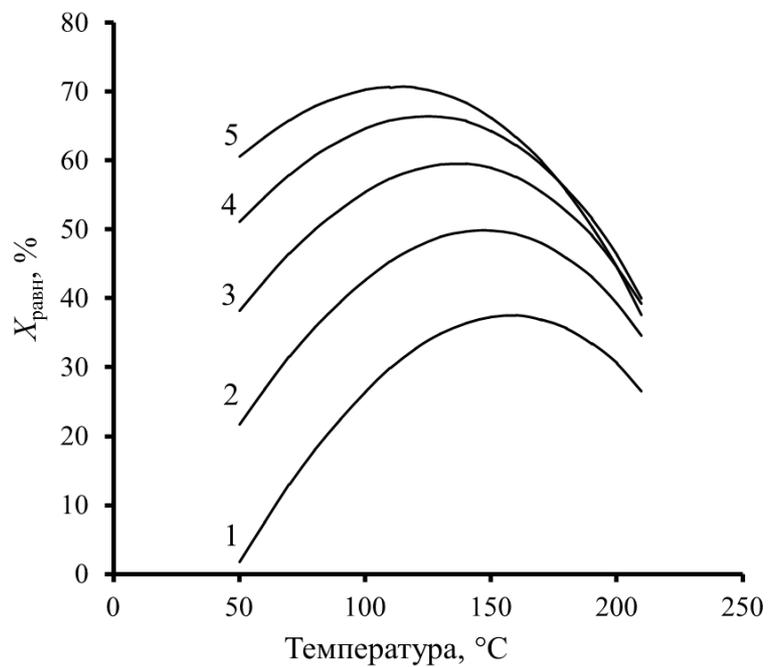
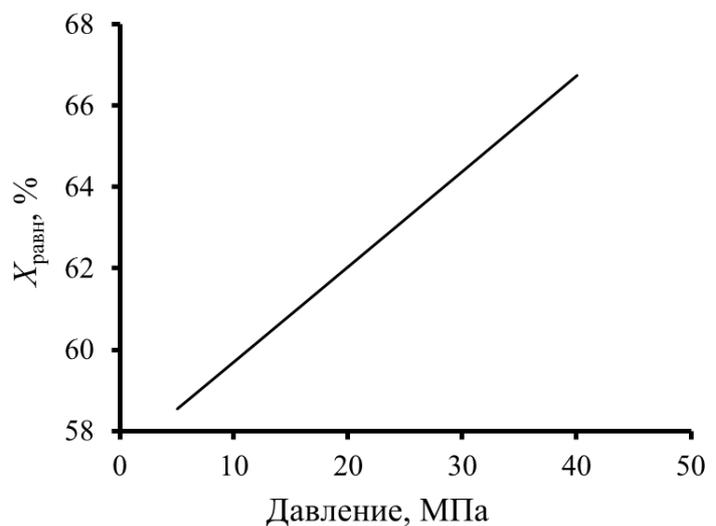


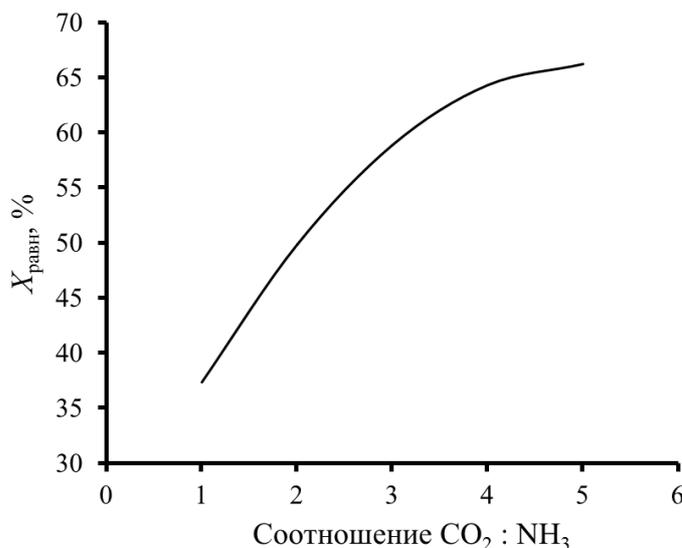
Рис. 7.4 Зависимость равновесной степени превращения диоксида углерода в карбамид от давления при температуре синтеза 200 °С



Скорость образования карбамата аммония увеличивается пропорционально квадрату давления, при давлении 1 МПа реакция протекает практически мгновенно.

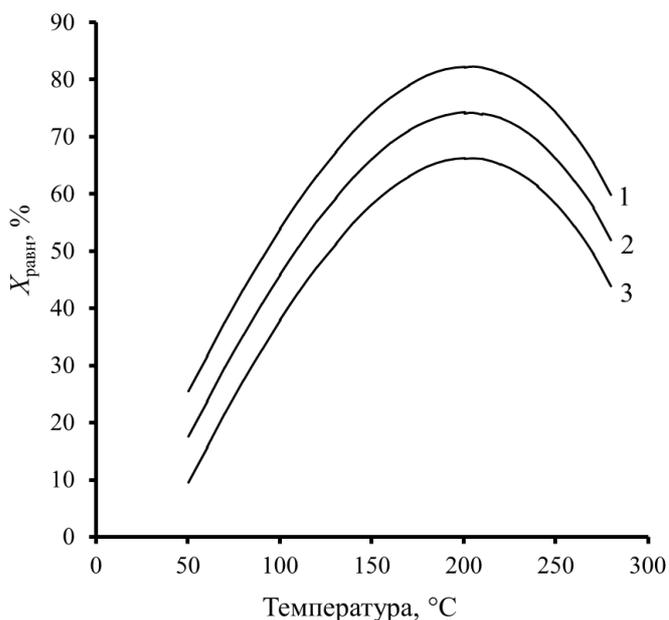
Наибольшее влияние на кинетику синтеза карбамида оказывает количество аммиака в исходной смеси (рис. 7.5). Избыток аммиака вызывает смещение равновесия реакции (7.1), а благодаря своему дегидратирующему действию смещает вправо и равновесие реакции (7.2).

Рис. 7.5 Влияние избытка аммиака на равновесную степень превращения диоксида углерода



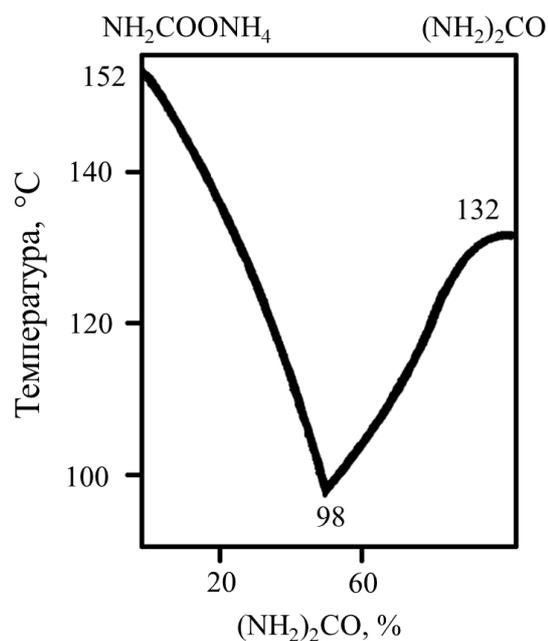
На равновесную степень превращения диоксида углерода оказывает влияние и соотношение диоксида углерода и воды в реакционной смеси W (рис. 7.6). Из рисунка видно, что при увеличении количества воды в системе равновесная степень превращения диоксида углерода снижается.

Рис. 7.6 Зависимость равновесной степени превращения диоксида углерода в карбамид от температуры для различных W :
 1 – $W = 0$; 2 – $W = 0,5$; 3 – $W = 1$



Образование карбамата аммония и его дегидратация в карбамид проходит в жидкой фазе. Поэтому в реакторе необходимо создать условия для ее существования. Этому способствует повышение степени заполнения аппарата и, как следствие, сокращению объема газовой фазы. Еще одним фактором, обеспечивающим существование жидкой фазы, является температура. Эвтектическая точка системы «карбамат аммония – карбамид» равна 98 °С, выше этой температуры система находится в жидком состоянии (рис. 7.7).

Рис. 7.7 Диаграмма плавкости системы «карбамат аммония – карбамид»



Влияние различных факторов на состояние равновесия системы «карбамат аммония – карбамид» представим в виде схемы (рис. 7.8).

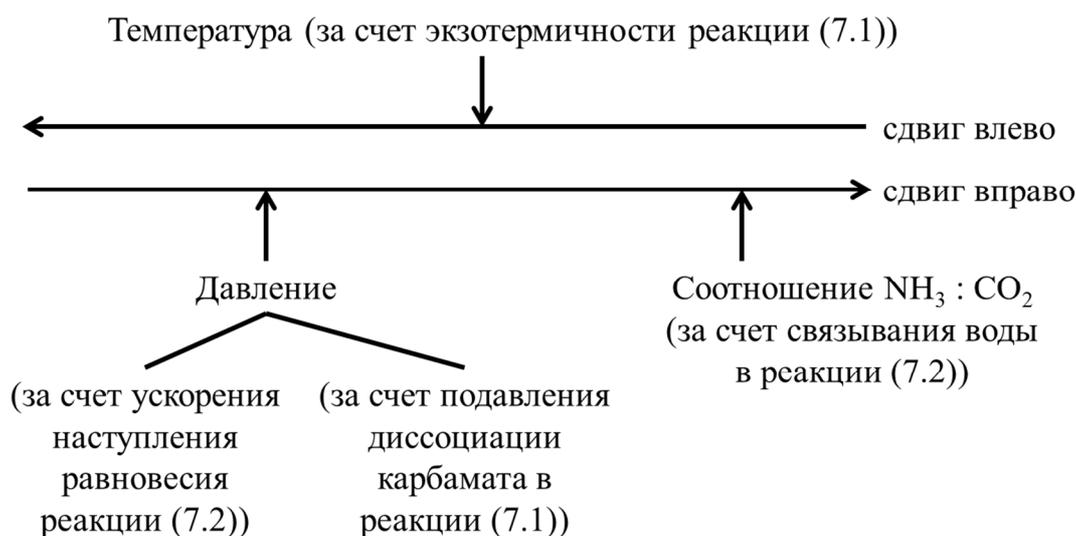


Рис. 7.8 Влияние различных факторов на состояние равновесия системы «карбамат аммония – карбамид»

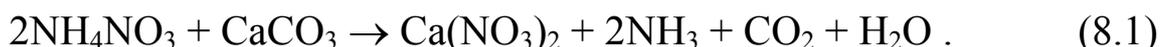
Оптимальный режим синтеза карбамида должен обеспечивать полное и быстрое протекание реакции (7.1) и протекание реакции (7.2) не менее, чем на 75 %. Этим условиям соответствуют следующие показатели: температура 180 – 200 °С, давление 20 МПа, соотношение аммиака и диоксида углерода 4 : 1.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции протекают при синтезе карбамида? Дайте им характеристику.
2. Как влияет температура на степень конверсии карбамата аммония?
3. Как влияет давление на степень конверсии карбамата аммония?
4. Как влияет соотношение аммиака и диоксида углерода на кинетику синтеза карбамида?
5. Приведите оптимальные условия синтеза карбамида.

8. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

В качестве примера подобных процессов рассмотрим получение известково-аммиачной селитры. Суть процесса заключается в смешении тонко измельченного карбонатного материала с плавом нитрата аммония. Поскольку процесс проводится при высоких температурах, то возможно протекание реакции между карбонатом кальция и нитратом аммония (8.1):



Протекание этой реакции приводит к потере части азота с выделяющимся аммиаком, а также к образованию нитрата кальция, повышающего гигроскопичность продукта. Определим влияние различных факторов на вероятность протекания реакции (8.1).

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях составляет 270 кДж/моль, то есть реакция эндотермическая. Термодинамический анализ реакции показывает, что при увеличении температуры энергия Гиббса уменьшается (рис. 8.1), а, следовательно, вероятность протекания реакции возрастает.

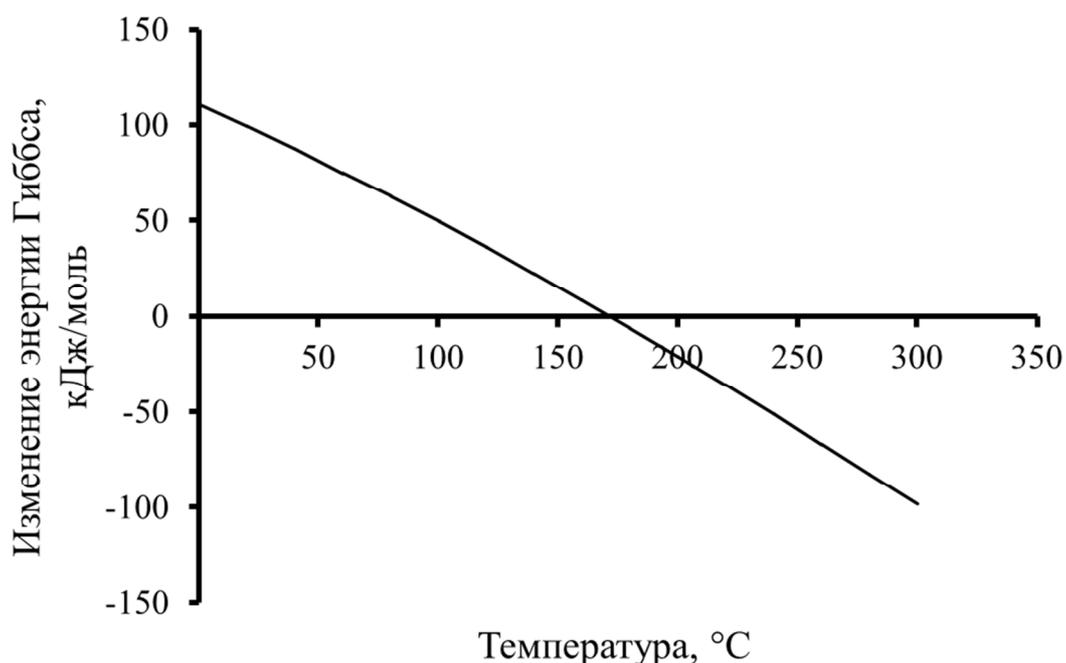


Рис. 8.1 Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции 8.1

Возможность осуществления процесса оценивают по знаку изменения энергии Гиббса ΔG . При температуре выше 220 °С реакция (8.1) будет необратимой, поскольку $\Delta G < -40$ кДж/моль и повышение температуры будет благоприятно для химического процесса в целом. Таким образом, при температурах более 220 °С потери азота будут увеличиваться. В интервале температур 120 – 220 °С реакция (8.1) обратима, поскольку выполняется условие $-40 < \Delta G < 40$ кДж/моль, то есть в этом температурной интервале потерь азота практически не будет. С повышением температуры увеличивается и константа равновесия данной реакции (рис. 8.2).

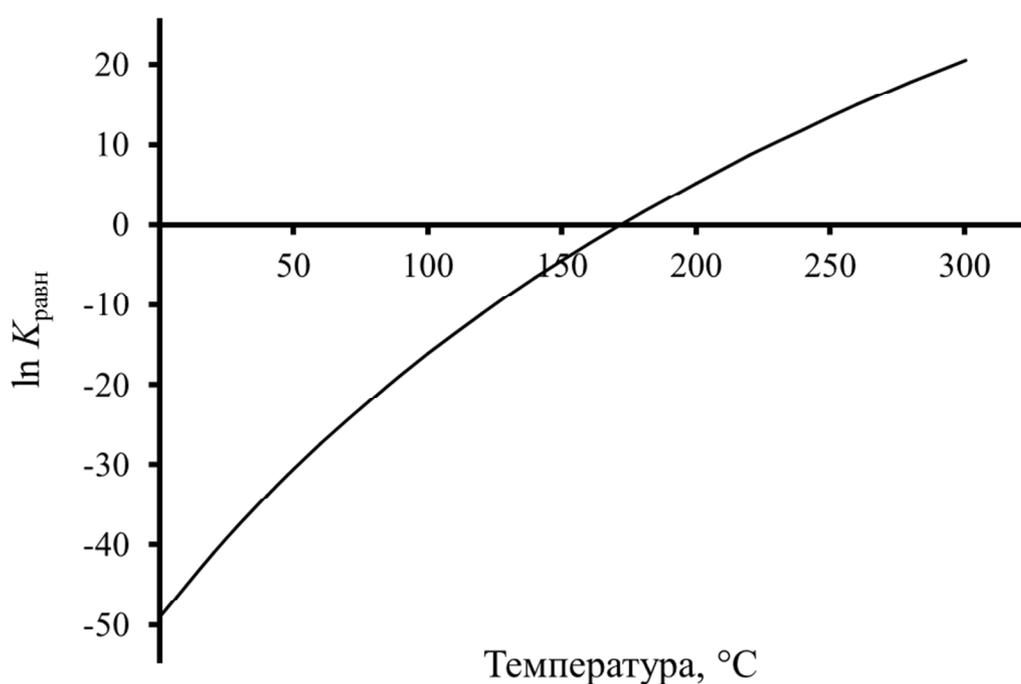


Рис. 8.2 Зависимость константы равновесия от температуры для реакции 8.1

Таким образом, при температуре плава нитрата аммония (около 180 °С) протекание реакции (8.1) термодинамически возможно.

Потери азота за счет протекания реакции (8.1) возрастают с увеличением времени смешения компонентов (рис. 8.3). Также на потери азота влияют состав карбонатной составляющей, соотношение компонентов, грансостав карбоната и другие факторы. Снизить потери азота помогают специальные добавки, содержащие сульфат-ионы. Максимальное снижение потерь азота можно достичь добавкой к плаву 0,1 % смеси $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, потери азота в этом случае составят всего 0,2 %.

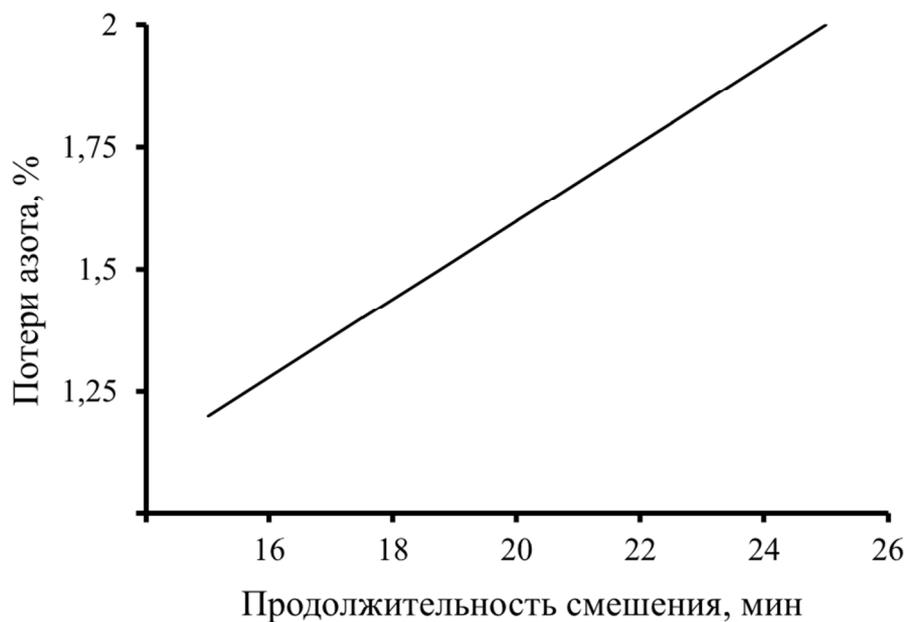


Рис. 8.3 Зависимость потерь азота от продолжительности смешения компонентов

Контрольные вопросы

1. Рассмотрите химизм процесса, протекающего при смешении плава нитрата аммония с карбонатом кальция.
2. Дайте характеристику термодинамике реакции, протекающей при смешении плава нитрата аммония с карбонатом кальция.
3. Какие факторы влияют на потери азота? Как эти потери можно снизить?

9. ТЕМАТИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова А.В. Рынок минеральных удобрений. – Москва: НИУ ВШЭ, 2017. – 59 с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
3. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
4. Рахимова О.В. Технология минеральных удобрений: учеб. пособие. – Пермь: Березниковский филиал Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 134 с.
5. Курмаев Р.Х. Флотационный способ получения хлорида калия из сильвинита: учеб. пособие. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 1993. – 83 с.
6. Козадерова О.А., Нифталиев С.И. Технология минеральных удобрений: учеб. пособие. – Воронеж: ВГУИТ, 2014. – 183 с.
7. Свойства, получение и применение минеральных удобрений: учеб. пособие / Б.А. Дмитриевский [и др.]. – СПб.: Проспект Науки, 2013. – 328 с.
8. Химическая технология неорганических веществ: Кн.1. Учеб. пособие / Под ред. Т.Г. Ахметова. – СПб.: Издательство «Лань», 2017. – 688 с.
9. Москвичев Ю.А., Григоричев А.К., Павлов О.С. Теоретические основы химической технологии. – СПб.: Издательство «Лань», 2018. – 272 с.
10. Справочник по растворимости. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. – Т. III. – Кн. 1 / Отв. Ред. В.В. Кафаров. – Л.: Наука, 1969. – 943 с.
11. Справочник по растворимости. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. – Т. III. – Кн. 2 / Отв. Ред. В.В. Кафаров. – Л.: Наука, 1969. – 1170 с.
12. Справочник по растворимости. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. – Т. III. – Кн. 3 / Отв. Ред. В.В. Кафаров. – Л.: Наука, 1970. – 1221 с.
13. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.

14. Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
15. Основы технологии комплексных удобрений / А.В. Кононов [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
16. Хузиахметов Р.Х. Физико-химические основы переработки нетрадиционного агрорудного сырья на пролонгированные комплексные минеральные удобрения: дисс. ... д. техн. наук. – Казань, 2017. – 366 с.
17. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
18. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
19. Технология калийных удобрений / Под общ. ред. В.В. Печковского. – Минск: Вышэйш. школа, 1968. – 264 с.
20. Технология аммиачной селитры / Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
21. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / А.К. Чернышев [и др.]. – М.: ООО «Галлея-Принт», 2009. – 544 с.
22. Горловский Д.М., Альтшулер Л.Н., Кучерявый В.И. Технология карбамида. – Л.: Химия, 1981. – 320 с.
23. Двойной суперфосфат: технология и применение / М.А. Шапкин [и др.]. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
24. Здановский А.Б. Галургия. – Л.: Химия, 1972. – 528 с.
25. Набиев М.Н., Осичкина Р.Г., Тухтаев С.Т. Сульфат калия с микроэлементами. – Ташкент: Фан, 1988. – 164 с.

Учебное издание

ТИХОНОВ Вячеслав Александрович
КУЛИКОВ Михаил Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
В ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Учебное пособие

Корректор *Н.В. Шляева*

Подписано в печать 14.06.2019
Формат 60 × 90 / 16. Усл. печ. л. 5,0.
Тираж 20 экз. Заказ № 421/2019

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии центра
«Издательство Пермского национального исследовательского
политехнического университета».

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113
Тел. (342) 219 – 80 – 33.