

Федеральное агентство по образованию  
Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого  
Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

---

Факультет естественных наук и природных ресурсов  
Кафедра химии и экологии

# **ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

*Курс лекций*

Великий Новгород  
2007

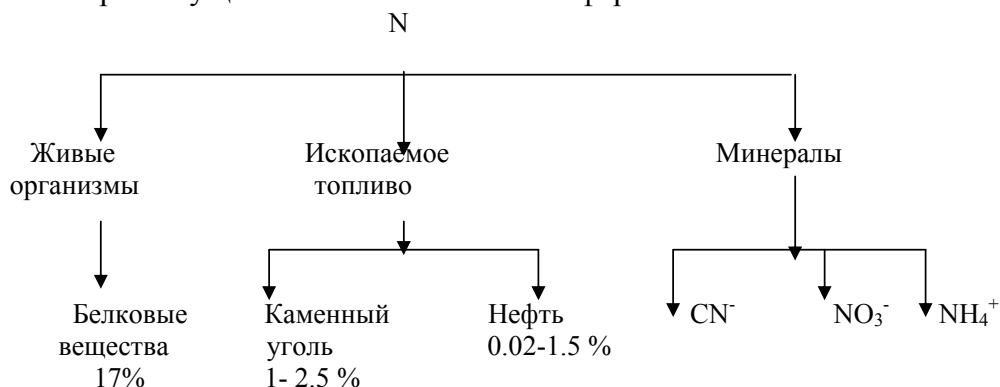
## 1. ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА

Проблема получения соединений азота является жизненно важной для развития человечества. Люди научились пользоваться азотными соединениями с ранних времен. Еще до начала нашей эры первое азотное соединение, известное человечеству, – калий азотнокислый – уже применялось для изготовления зажигательных смесей.

В 778 году арабский ученый Джабир Ибн-Хайян описал способ приготовления крепкой водки – азотной кислоты – путем перегонки калиевой селитры с квасцами. В 1785 году Ломоносов в работе: «Первые основания металлургии описал «Как крепкую водку гнать», «Как оную чистить», «Как оную пробовать» (анализ)».

Важной частью человеческого организма являются белки, в состав которых входит азот. В сутки человек потребляет 70–100г белков, содержащих 13 –16 г азота. Только растения способны синтезировать белковые вещества непосредственно из нитратных или аммонийных соединений и этим обеспечивают человека и животных белками. Запасы природных соединений азота ограничены. Есть залежи натриевой селитры в Чили, калиевой селитры в Индии, немного азота есть в углях (1.0 – 2.5%), нефти (0.02 – 1.5%), торфе. Но основное количество азота ( $4 \cdot 10^{15}$  тонн) содержится в атмосферном воздухе. В результате круговорота азота в природе происходит синтез из элементарного азота и его соединений, которые потребляются растениями и животными и последующее частичное разложение соединений азота снова до азота. Потери фиксированного азота почвой связаны с денитрификацией его соединений, вызываемое особыми бактериями, находящимися в почве. Часть связанного азота вымывается из почвы водой и уносится в моря. Значительное количество азота, усваиваемого сельскохозяйственными растениями, вообще не возвращается в почву. Все это требует непрерывного внесения азота в почву.

Формы существования азота в литосфере



В настоящее время существуют два метода фиксации атмосферного азота – биологический и технический.

*Биологическая фиксация азота* связана с жизнедеятельностью находящихся в почве микроорганизмов – бактерий. Более 150 лет назад установили, что почва, на которой росли бобовые растения (горох, вика, люпин,

бобы), становится плодороднее. Такое действие бобовых растений связано с тем, что на корнях этих растений живут бактерии, усваивающие непосредственно азот из воздуха. Например, люцерна оставляет в почве до 70 кг азота на 1 га. На каждом гектаре почвы, занятой бобовыми растениями, имеющими на корнях клубеньки, связывается от 100 до 300 кг азота в год. Исследователи клубеньков бобовых растений обнаружили, что они содержат микроорганизмы, в состав которых входит большое количество азота. Бактерии, живущие в симбиозе с корнями бобовых растений, питаются соками растений, поглощают азот из воздуха и перерабатывают его в форму, доступную для усвоения растениями.

В начале 20 века были обнаружены свободноживущие бактерии, называемые азотобактериями, которые в процессе своей жизнедеятельности также способны превращать азот из воздуха в форму, усвояемую растениями. Азотобактерии могут давать до 50 кг азота на 1 га почвы. В настоящее время производится препарат нитрагин, способствующий быстрому размножению клубеньковых бактерий.

Связанный азот поступает в почву также с атмосферными осадками в виде азотной и азотистой кислот, образующимися при электрических разрядах. Количество связанного азота, вносимого в почву с осадками, составляет 4 – 15 кг на 1 га почвы в год.

*Технический метод фиксации атмосферного азота* позволяет получить минеральные удобрения с высоким содержанием азота, применение которых оказывает быстрое агрохимическое воздействие на повышение урожайности. Азотные удобрения, получаемые в виде солей, жидкого аммиака, могут сохраняться длительное время без разложения и легко транспортируются. Внесение их в почву позволяет резко поднять урожайность сельскохозяйственных, в особенности, технических культур. Доля азотных удобрений в общем объеме производства минеральных туков составляет 30–40%.

Почти все азотные удобрения являются соединениями аммиака и азотной кислоты. Путем нитрования различных органических веществ (толуола, фенола, ксилола, бензола, целлюлозы и других) получают их нитропроизводные, имеющие разнообразное применение в качестве взрывчатых веществ в военной и горнодобывающей технике, в строительстве дорог, при синтезе красителей. Азот является составной частью органических соединений – аминов, имидов, нитрилов, цианатов и других, применяемых при синтезе различных веществ, в том числе таких полимеров, как полиамиды, полиуретаны, полиакрилонитрил и т. д. Азотная кислота и оксиды азота применяются как окислители в ракетной технике, в производстве серной кислоты. Двоокись азота применяется для стерилизации семян, закись азота – для наркоза больных при операциях. Соли, образованные аминами, широко используются в качестве гербицидов. Карбамид не только удобрение, но и белковая добавка в кормовые рационы жвачных животных.

В начале XX века почти одновременно были разработаны три технических метода синтеза соединений из молекулярного азота: дуговой, цианамидный и аммиачный.

1. В основе *дугового метода* лежит эндотермическая реакция прямого окисления азота кислородом воздуха, протекающая при температуре около 3000°C в пламени вольтовой дуги по реакции (1):



где  $\Delta H = 179.2$  кДж,

с последующим доокислением оксида азота (II) и получением нитрата кальция по реакции (2):



2. *Цианамидный метод* основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция реагировать при температуре около 1000°C с молекулярным азотом с образованием кальцийцианамид по реакции (3):



где  $\Delta H = 300$  кДж.

с последующим превращением кальцийцианамид в аммиак по реакции (4):

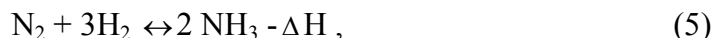


С 1906 г. метод фиксации атмосферного азота через цианамид кальция стал быстро распространяться во многих странах, поскольку он оказался в 304 раза экономичнее дугового метода. Так, если расход энергии на получение 1 т связанного азота дуговым методом составлял 70 тыс.кВт\*ч, то на получение такого же количества связанного азота цианамидным методом расходовалось 15 тыс кВт\*ч энергии.

### 3. Аммиачный метод

Одними из наиболее сложных и важных исследований в области неорганической химии были работы по изучению процесса получения аммиака из азота и водорода и его окисления в оксиды азота и азотную кислоту. Огромное значение в развитии химии азота имели работы Д.И. Менделеева, который еще в 1869г в своих «Основах химии» наметил новые направления в исследованиях соединений азота и пути разработки технически выгодного способа связывания атмосферного азота. Первая промышленная установка синтеза аммиака по методу Габера и Боша была введена в эксплуатацию в 1913г. Могучим средством ускорения химической реакции в этом процессе стал катализ.

В основе метода лежит реакция взаимодействия азота и водорода по реакции (5):



где  $\Delta H = 111.6$  кДж.

Сравнительная энергоёмкость этих методов фиксации азота приведена в таблице (1).

Таблица 1 - Энергоемкость методов фиксации азота

Метод	Затраты энергии на производство 1 т аммиака, кДж
Дуговой	$7 \cdot 10^4$
Цианамидный	$1.2 \cdot 10^4$
Аммиачный	$0.5 \cdot 10^4$

Энергетически наиболее выгоден аммиачный метод фиксации, что и обусловило его широкое промышленное внедрение.

В последнее время дуговой метод, не получивший промышленного применения вследствие низкого выхода оксида азота (II) и весьма высокого потребления электроэнергии, модифицируется в виде *плазмохимического процесса*, осуществляемого в низкотемпературной воздушной плазме по схеме:



Процесс протекает при температуре  $5 \cdot 10^3 - 10^4$  °С, давлении 2 МПа и времени контактирования 0.0001сек, что обеспечивает весьма высокую производительность плазменной установки. Комбинирование установки с магнетогидродинамическим генератором позволяет использовать вторичные энергоресурсы и обеспечить возврат энергии.

В 1909 г. Линде и Брон разработали криогенный метод получения азотоводородной смеси для синтеза аммиака из водяного и коксового газов. В азотной промышленности находят применение также электрохимические методы получения водорода путем разложения воды

Таким образом, вследствие разработки и внедрения промышленных и животных методов фиксации атмосферного азота, биохимический цикл азота, характеризующийся кругооборотом его по схеме:

Растения → животные → поступление в почву продуктов жизнедеятельности и отмирания растений и животных → биохимические процессы разложения → захват растениями усвояемых форм азота превращается в технобиогеохимический цикл, в котором преобладающее значение имеет техносфера.

## 1.1 Свойства азота

Название азота происходит от греческого слова «азос», что значит безжизненный. Латинское название азота (nitrogenium) означает «рождающий селитру». Чистый азот представляет собой бесцветный газ, немного легче воздуха, не имеющий запаха, малорастворимый в воде.

В обычных условиях азот – двухатомный газ. Атомы азота прочно связаны друг с другом ковалентно, посредством трех пар общих электронов. При сильном охлаждении под высоким давлением азот превращается в жидкость, температура кипения жидкости при атмосферном давлении – -195.8°С.. При температуре  $-210^{\circ}\text{C}$  затвердевает, образуя снегообразную массу. Температура критическая –  $-147^{\circ}\text{C}$ , давление критическое – 3.35МПа, Молекулярный вес – 28, молекулярный объем – 22.4 л/моль. В твердом

состоянии азот существует в двух модификациях – кубической и гексогональной. Атмосферный азот состоит из двух изотопов.

При обыкновенной температуре азот – химически инертен. Простейшее соединение азота с водородом – аммиак. Стойкое соединение азота с водородом – гидразин  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ . Известны другие водородные соединения азота: азотистоводородная кислота  $\text{N}_3\text{H}$ , диамид  $\text{NH}=\text{NH}$ , гидроксилами  $\text{NH}_2\text{OH}$  и др. Гидразин используется как реактивное топливо.

Азот является составной частью большого числа органических соединений, куда он входит в виде различных групп. Известны также соединения азота с серой, хлором, фосфором: нитрид серы, сульфамид, хлорамин и др.

При нагревании азот довольно легко соединяется с некоторыми металлами – магнием, титаном, литием, церием, ураном, образуя нитриды по реакции (7).



При очень высокой температуре азот соединяется с кислородом, образуя следующие оксиды –  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , азотную и азотистую кислоты, а при температуре  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  – с водородом, образуя аммиак. Основное количество азота, получаемого ректификацией жидкого воздуха методом глубокого охлаждения, идет на производство синтетического аммиака. Кроме того, в промышленности азот используется в качестве охлаждающего вещества для достижения низких температур.

## 1.2 Производство азота и кислорода методом глубокого охлаждения

Для ряда процессов в азотной промышленности требуются значительные количества чистого азота и технологического кислорода. Их получают методом сжижения воздуха и его ректификацией. Попутно при ректификации могут быть выделены аргон, криптоноксеноновая фракция и неонгелиевая смесь.

В 1877 г. почти одновременно французский физик Л.Кальете и швейцарский физик Р.Пикта разными методами впервые получили капли жидкого воздуха. В большем количестве жидкий воздух получен в 1883г. польскими учеными Ольшевским и Вроблевским. Вскоре после этого были сжижены и остальные газы.

В 1895 г. К.Линде построил первую установку для сжижения воздуха, действие которой было основано на использовании эффекта дросселирования и регенерации теплоты в противоточном теплообменнике. В 1902г. Ж.Клод для сжижения воздуха впервые применил расширительную машину (детандер).

Применение газообразного технологического кислорода (95-97%) в химической и металлургической промышленности, технического кислорода (99.5%) для сварочных работ, жидкого кислорода в авиации и ракетной технике, чистого азота (99.998%) для синтеза аммиака привело к широкому развитию строительства крупных установок для разделения воздуха.

Результаты работ, выполненных в течение последних десятилетий акад. Капицей и коллективом института криогенного машиностроения, дали возможность создать мощные воздуходелительные установки с применением высокоэффективных турбодетандеров, работающих по циклу низкого давления.

Рассмотрим качественный и количественный состав воздуха. Содержание азота – 78.09% (об), кислорода – 20.95%, диоксида углерода – 0.03%, инертных газов – 0.93%. Кроме перечисленных компонентов, воздух может содержать незначительные количества водорода и водяного пара.

Для выделения из воздуха азота и кислорода высокой чистоты применяется метод ректификации жидкого воздуха. Воздух, охлаждая, переводят в жидкое состояние, а затем для получения отдельных компонентов последовательно испаряют при различных температурах. Жидкий воздух при атмосферном давлении кипит при температуре  $-192^{\circ}\text{C}$ .

Температура ожидения газа зависит от давления. Чем меньше давление газа, тем ниже температура его ожидения. Температура, выше которой газ не переходит в жидкое состояние ни при каком, даже очень высоком давлении, называется критической. Давление, при котором происходит ожидение газа при критической температуре, также называется критическим. Каждый газ имеет свои определенные значения критической температуры и давления. Некоторые физические константы воздуха приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Показатели	Величина		
	азот	кислород	воздух
Температура кипения при нормальных условиях, $^{\circ}\text{K}$	77.35	90.19	81.15
Критическая температура, $^{\circ}\text{K}$	126.1	154.4	132.55
Критическое давление, атм	34.6	51.3	38.4

При низких температурах, близких к критическим, и высоких давлениях уравнение состояния газов Клайперона-Менделеева дает большие погрешности. Для определения основных параметров – давления, объема и температуры реальных газов наиболее применимо уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(P + a/v^2)(v - b) = RT$$

В отличие от уравнения Клайперона в это уравнение входит поправка  $a/V^2$ , учитывающая силы взаимного притяжения молекул и член  $b$ , учитывающий несжимаемый объем собственно молекул.

Таблица 3.

	a	b
азот	1.347	38.52
кислород	1.360	31.9
воздух	1.330	36.6
водород	0.425	26.6
аргон	1.350	32.3

Жидкий воздух разделяют на жидкий кислород и газообразный азот многократным испарением жидкости и конденсацией ее паров. Такой процесс называется многократной ректификацией. При испарении жидкого воздуха испаряется преимущественно азот, имеющий более низкую температуру кипения. По мере испарения и удаления паров азота жидкость все более и более обогащается кислородом. Повторяя процесс испарения и конденсации многократно, получают азот и кислород определенной степени чистоты. Процесс ректификации осуществляют в специальных аппаратах, так называемых ректификационных колоннах.

### 1.2.1 Получение низких температур

Для достижения низких температур применяют дросселирование газа и его расширение с отдачей внешней работы.

*Дросселирование газа.* Джоуль и Томсон определили величину изменения температуры реальных газов при их дросселировании. Процесс дросселирования происходит при постоянной энтальпии и является необратимым.

Дифференциальный эффект Джоуля – Томсона наблюдается при бесконечно малом изменении давления, при этом

$$\alpha_i = (\partial T / \partial P)_i = \text{const} \quad (1.2.1.1)$$

Практически за дифференциальный эффект принимают изменение температуры при понижении давления на 0.1 МПа. Для воздуха в первом приближении  $\alpha = 1/4$  К.

Эффект дросселирования при больших разностях давлений называется интегральным. При дросселировании идеального газа изменения температуры не происходит. Точка, в которой эффект Джоуля-Томсона равен нулю, называется точкой инверсии. Существует две точки инверсии – верхняя и нижняя. В точке инверсии  $(dP/dT) = 0$ .

Состояние в точке инверсии определяется уравнением кривой инверсии:

$$T(\partial V / \partial P)_P - V = 0 \quad \text{или} \quad (\partial V / \partial P)_P = V/T \quad (1.2.1.2)$$

Изотермический эффект дросселирования при расширении 1 кг газа от давления  $P_2$  до давления  $P_1$  равен

$$\Delta t_{др} = (i_1 - i_2), \text{ кДж/кг}, \quad (1.2.1.3)$$

где  $i_1$  – энтальпия газа низкого давления при температуре, равной температуре до дросселирования, и давлении, равном давлению после дросселирования;  $i_2$  – энтальпия газа после дросселирования.

*Изоэнтропийное расширение газов.* Процесс расширения газа с отдачей внешней работы протекает адиабатически при постоянной энтропии. Дифференциальный эффект изменения температуры при адиабатическом (изоэнтропийном) расширении

$$A_S = (\partial T / \partial P)_S \quad (1.2.1.4)$$

При таком расширении газа происходит его значительное охлаждение. Расширение газа происходит в поршневых машинах, называемых турбодетандерами. Работа детандера, в котором происходит расширение воздуха, равна разности его энтальпий на входе и выходе из детандера.

$$L = (i_{\text{вх}} - i_{\text{вых}}), \text{ кДж/кг} \quad (1.2.1.5)$$

## 1.2.2 Циклы глубокого охлаждения

Все циклы криогенных установок могут быть разделены на три основные группы:

1. Рефрижераторные циклы, которые служат для охлаждения и термостатирования. В качестве примера рефрижераторных установок можно указать криогенные рефрижераторы для охлаждения и поддержания низкой температуры в исследовательских криостатах, высоковакуумных камерах и т.д.

2. Ожигительные циклы применяются для получения жидких азота, кислорода, водорода, метана, гелия. Следует указать, что понятие «цикл» применимо к замкнутым круговым процессам, когда система возвращается к начальному состоянию. Это в известной мере относится и к газоразделительным циклам.

3. Циклы газоразделительных установок. В процессе разделения газовой смеси необходимо охлаждение смеси до сухого насыщенного состояния и последующая конденсация смеси.

По принципу работы (по способу охлаждения) циклы глубокого охлаждения газов можно разделить на три категории:

1. Циклы с применением эффекта дросселирования. К этой категории относятся циклы с однократным дросселированием, с двумя давлениями воздуха, с циркуляцией воздуха среднего давления и варианты этих циклов с промежуточным аммиачным охлаждением.

2. Циклы с применением адиабатного расширения и отдачей внешней работы.

3. Комбинированные циклы с дросселированием и расширением газа в детандере.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные циклы сжижения воздуха.

На рис.1. показана схема цикла с однократным дросселированием и изображение этого цикла в координатах  $T-S$ . Воздух сжимается в компрессоре высокого давления, охлаждается в холодильнике компрессора (линия 1-2), затем поступает в теплообменник, где охлаждается обратными потоками кислорода и азота (линия 2-3) и поступает в колонну двухкратной ректификации, кислород и азот поступают в теплообменник, охлаждая встречный поток воздуха. Выход кислорода и азота из теплообменника показан на диаграмме  $T-S$  точкой 1'. Цифрами 1-4 обозначены точки процесса, характеризующие состояние воздуха и продуктов разделения.

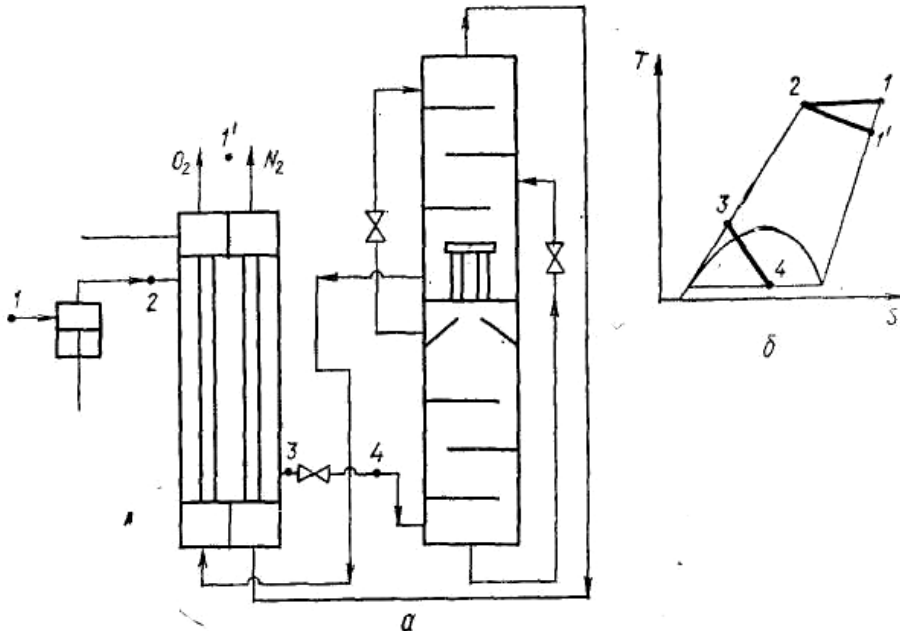


Рис.1. Цикл разделения воздуха с однократным дросселированием (цикл Линда) (а) и его изображение на диаграмме T-S (б)

К - компрессор, Х - холодильник, П - теплообменник, В - дроссельный вентиль, О - отделитель жидкости.

Принципиальная схема установки цикла среднего давления с расширением части воздуха в детандере показана на рис.2.

Цифрами 1-6 обозначены точки процесса, характеризующие состояние воздуха и продуктов разделения - кислорода и азота. Воздух сжимается в компрессоре, охлаждается в холодильнике компрессора (линия 1-2), затем поступает в первый по ходу теплообменник, где охлаждается встречным потоком кислорода и азота до температуры  $T_3$  (линия 2-3). Кислород и азот выходят из теплообменника (точка 1'), а воздух (точка 3) делится на два потока. Один поток поступает в поршневой детандер, где расширяется с отдачей внешней работы до давления нижней колонны 0.6 МПа (линия 3-5'), а оставшая часть воздуха с учетом к.п.д. детандера (линия 3-5) поступает во второй по ходу теплообменник, где охлаждается встречным потоком кислорода и азота (линия 3-4), после чего дросселируется до давления 0.6 МПа и поступает вместе с воздухом из детандера в нижнюю колонну. Получаемый в верхней колонне под давлением 0.13 МПа кислород и азот направляются в теплообменник, где охлаждают встречный поток воздуха, и затем выводятся из установки (точка 1').

Академик Капица создал высокоэффективный активно-реактивный турбодетандер, работающий по принципу низкого давления. На основе этого принципа построены все крупнотоннажные установки для разделения воздуха. На рис. 1.3 показана схема цикла низкого давления и его изображение на диаграмме T-S.

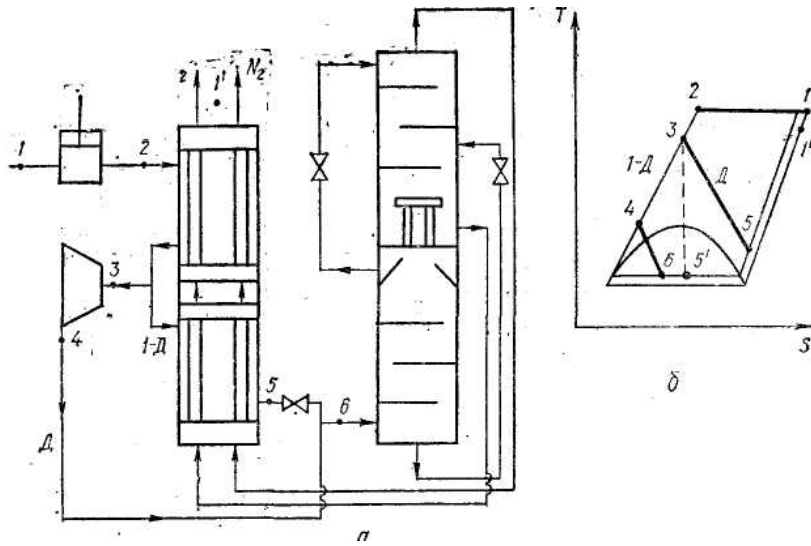


Рис.2. Цикл разделения воздуха среднего давления с расширением части воздуха в поршневом детандере (а) и его изображение на диаграмме T-S (б)

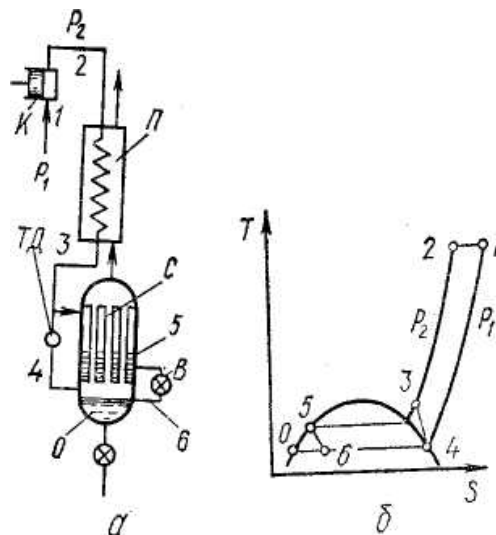


Рис.3. Цикл низкого давления с турбодетандером (цикл Капицы) (а) и его изображение на диаграмме T-S (б)

К - компрессор, П-теплообменник, ТД- турбодетандер, С-конденсатор, О - сборник

При работе по этому циклу воздух сжимается в компрессоре К до давления  $P = 0.6-0.7$  МПа, затем поступает в теплообменник- регенератор П, где охлаждается несконденсировавшимся воздухом (линия 2-3). После теплообменника-регенератора воздух разделяется на два потока. Большая часть воздуха (94%) в количестве (1-М) кг направляется в турбодетандер ТД, в котором расширяется до давления  $P = 0.15$  МПа. Меньшая часть воздуха (М кг) поступает в межтрубное пространство конденсатора С, где охлаждается и

конденсируется. Жидкий воздух из межтрубного пространства через дроссельный вентиль *B* дросселируется с 0.6 до 0.3 МПа и поступает в сборник *O*. Расширенный воздух из турбодетандера направляется в трубы конденсатора *C*, а оттуда в теплообменник-регенератор *П*.

Коэффициент сжижения воздуха

$$\beta = (i_1 - i_2) + (1 - M) h_0 \eta_0 - (q_2 - q_1) / i_1 - i_0 \quad (1.2.2.1)$$

где  $h_0$  – адиабатический теплоперепад;  $\eta_0$  – адиабатический к.п.д. детандера;  $i_1, i_2$  – энтальпия поступающего в установку воздуха, воздуха после сжатия и охлаждения.

Применение в цикле воздуха низкого давления позволяет устанавливать регенераторы, благодаря чему значительно уменьшается недорекуперация и не требуется предварительная осушка воздуха и очистка его от  $CO_2$ .

### 1.2.3 Разделение воздуха

Теоретически минимальная работа для разделения воздуха определяется как сумма работы изотермического сжатия каждого компонента от его парциального давления до давления смешения.

$$L_{\min} = mRT \sum p_n \ln 1/p_n \quad (1.2.3.6)$$

$p_n$  – парциальное давление компонентов  $n$  в смеси, ат;

$mR$  – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 кДж/(кмоль град);

$T$  – температура, °К

Для разделения на кислород и азот, сжиженный воздух подвергается ректификации. В современных агрегатах ректификация жидкого воздуха происходит в колоннах двукратной ректификации. Число тарелок ректификационной колонны зависит от требуемой чистоты продуктов разделения. Используемый для сжижения и разделения воздух должен быть осушен, очищен от пыли, углекислоты и других примесей. Содержание пыли в воздухе должно быть не более 0.02 г/м<sup>3</sup>. Забор воздуха для разделительных установок производится вне территории предприятия, что обеспечивает большую его чистоту. Тщательная очистка от механических примесей необходима, так как они вызывают преждевременный износ компрессоров и регулирующей арматуры разделительных установок.

Для очистки воздуха от пыли служат самоочищающиеся фильтры с передвигающимися фильтрующими сетками, матерчатые и суконные фильтры рукавного типа. Более тонкая очистка воздуха производится в масляных фильтрах, которые представляют собой камеры, состоящие из ряда кассет, заполненных кольцами Рашига. Периодически кассеты вынимают из камеры и промывают керосином, после чего снова погружают в сосуд с маслом и вставляют в камеру.

Содержание влаги в воздухе зависит от атмосферных условий. Необходима тщательная осушка воздуха, так как лед, образовавшийся при

конденсации и последующем замерзании паров воды, забивает оборудование. Осушка воздуха производится следующими способами:

1. Путем адсорбции на силикагеле, содержание воды после него должно быть не более  $0.03 \text{ г/м}^3$  (точка росы  $-52^\circ\text{C}$ ), на цеолитах – влажность снижается до  $0.005 \text{ г/м}^3$  (точка росы  $-64^\circ\text{C}$ ). Регенерация адсорбента производится азотом, нагретым до  $170-180^\circ\text{C}$  при осушке силикагеля и  $245-270^\circ\text{C}$  при осушке цеолитом. Цеолиты применяются и для очистки воздуха от углекислоты, аргона.

2. Вымораживанием. В крупных разделительных установках вода вымораживается из воздуха в регенераторах. Воздух в регенераторах охлаждают до минусовой температуры. При температуре до  $0^\circ\text{C}$  на холодной поверхности насадки регенератора влага воздуха конденсируется в виде воды, при температуре до  $-30^\circ\text{C}$  конденсируется переохлажденная вода. Для удаления осевшей влаги в регенератор в обратном направлении пропускают теплый сухой азот или кислород.

Газообразный диоксид углерода при глубоком охлаждении воздуха переходит в твердое состояние и оседает в теплообменниках, на тарелках ректификационной колонны, испарителях и т.д. Это приводит к нарушению технологического режима работы разделительных установок. Поэтому тщательная очистка воздуха от диоксида углерода имеет важное значение для нормальной работы разделительной установки. Очистка воздуха от углекислоты проводится или в скрубберах, орошаемых раствором гидроокиси натрия или в регенераторах, где углекислота вымораживается, отлагаясь на холодной насадке регенератора при прохождении через него воздуха и затем уносится обратным потоком кислорода или азота в период отогрева регенератора. Регенератор снабжен или насадкой в виде дисков из свернутой по спирали гофрированной алюминиевой ленты или в качестве насадки таких регенераторов применяется кусковой базальт или гранит. В регенераторы сверху вниз под давлением  $P=6 \text{ атм}$  подается воздух (прямой поток), а через каждые 3-9 минут – кислород или азот (обратный поток) под давлением  $P=1.1-1.2 \text{ атм}$ . Чтобы предотвратить забивку (замерзание) регенератора, необходимо обеспечить удаление обратным потоком газа, всех примесей, накапливающихся на насадке. Чем больше отношение объема обратного потока газа к объему прямого потока и меньше разница температур между потоками, тем полнее происходит самоочистка регенератора. Большое значение для безопасной работы имеет очистка воздуха от ацетилена. Накопление больших количеств ацетилена может привести к взрыву. Вследствие малого парциального давления ацетилен не выделяется из воздуха в теплообменниках и регенераторах.

В настоящее время для получения чистого азота и технологического кислорода применяются воздухоразделительные установки различного типа. В РФ применяются установки низкого давления типов БР-6 или БР-9. Характеристика установок для получения азота и кислорода приведена в таблице

Типы установок	Производительность, м <sup>3</sup> /ч		Количество перерабатываемого воздуха, м <sup>3</sup> /ч		
	Высокого давления	Низкого давления	99.998% N <sub>2</sub>	92.98% O <sub>2</sub>	99.5% O <sub>2</sub>
КТ-3600	1030	19000	3600		
БР-5		30000	4700	300	
БР-6		43000	15000	7800	160
БР-9		84000	16000	12500	3500
БР-2		160000	23800	11000	

На большинстве предприятий азотной промышленности в основном применяются агрегаты БР-6, работающие по принципу низкого давления (цикл Капицы).

Принципиальная технологическая схема агрегата показана на рис.4

Воздух из турбокомпрессора под давлением  $P=6$  атм поступает в азотные и кислородные регенераторы 1 и 2. Количество перерабатываемого в агрегате воздуха 48500 м<sup>3</sup>/ч. Большая его часть (69%) направляется в один из азотных регенераторов, остальное – в один из кислородных регенераторов. По трубкам теплообменника, встроенным в азотный регенератор, проходит чистый азот. Теплообменники, размещенные в кислородных регенераторах, состоят из двух секций: в трубках одной секции движется чистый азот, в трубках другой – технический кислород. Межтрубное пространство регенераторов заполнено базальтовой насадкой. В регенераторах воздух охлаждается до 100<sup>0</sup>К, из него вымораживается вода и углекислота, осаждаемые на насадке регенератора. Воздух охлаждается за счет теплообмена с каменной насадкой и с азотом, нагревающимся в трубках змеевиков.

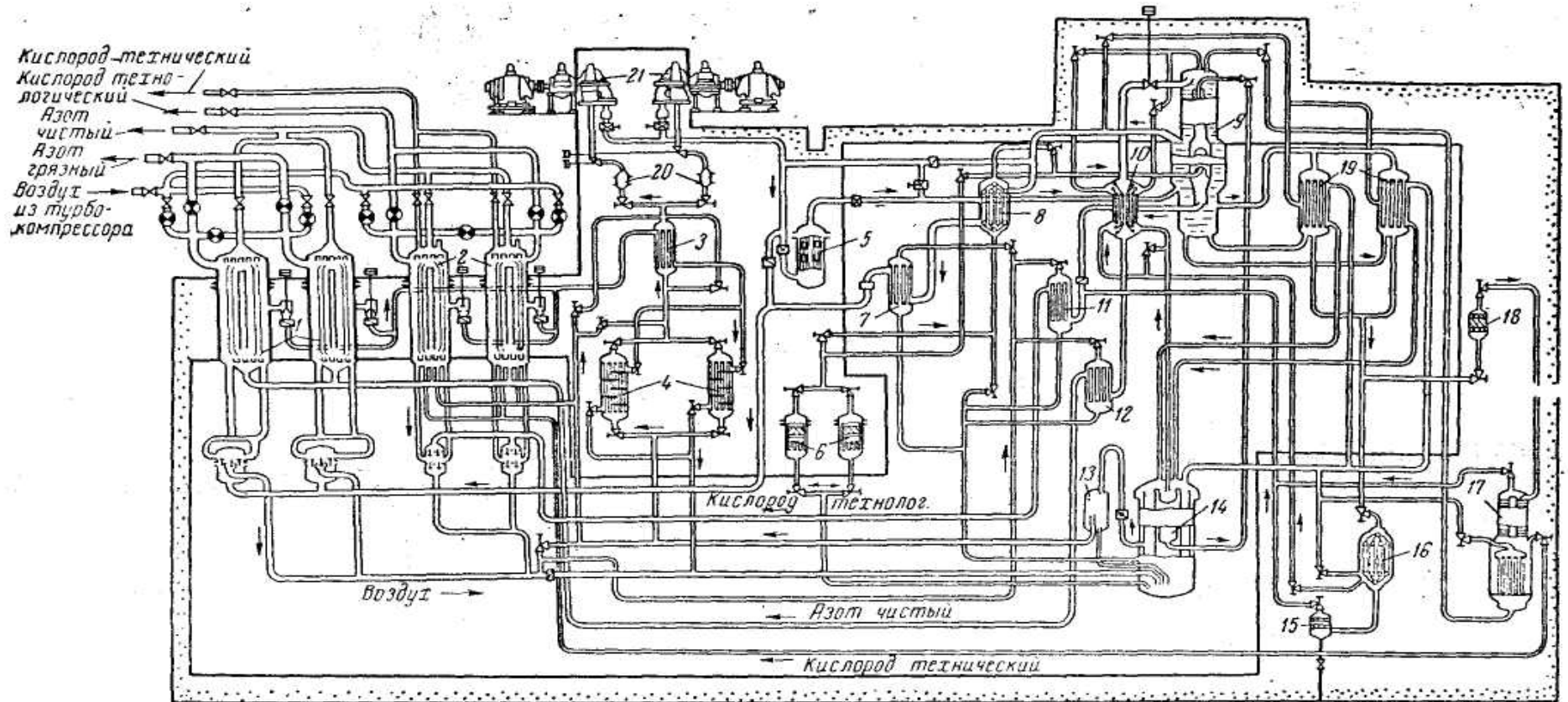


Рис. 4. Схема агрегата разделения воздуха типа БР-6:

1—азотные регенераторы; 2 — кислородные регенераторы; 3 — предвымораживатель; 4— вымораживатель; 5—адсорбер ацетилена; 6 — фильтры-адсорберы; 7—подогреватель азота; 8—переохладитель кубовой жидкости; 9—верхняя ректификационная колонна; 10 — переохладитель чистой азотной флегмы; 11 — подогреватель технологического кислорода; 12 — подогреватель чистого азота; 13 — отделитель жидкости; 14 — нижняя ректификационная колонна; 15—

отделитель ацетилена; 16— выносной конденсатор; 17 — колонна технического кислорода; 18—адсорбер ацетилена; 19 — основные конденсаторы; 20 — фильтры; 21 — турбодетандеры.

Переключение азотных и кислородных регенераторов производится каждые 9 минут, полный цикл работы регенераторов составляет 18 минут. Чтобы обеспечить незамерзаемость регенератора, т.е., чтобы обратный поток удалял с насадки твердые отложения (лед и уголекислоту), часть воздуха (10.6%) – так называемый петлевой поток – отбирается из середины азотных и кислородных регенераторов при температуре 180<sup>0</sup>К. Петлевой поток далее поступает в предвымораживатель 3, где охлаждается до 152<sup>0</sup>К, нагревая поток воздуха, идущего в турбодетандер 21. Затем петлевой воздух поступает в трубы одного из вымораживателей 4. Здесь при охлаждении воздуха до 111<sup>0</sup>К из него выделяется уголекислота. Переключение вымораживателей производится через 20-30ч их работы. По выходе из вымораживателя петлевой поток соединяется с потоком воздуха, выходящего из регенераторов, и поступает в куб нижней колонны 14. В этой колонне большая часть воздуха подвергается предварительному разделению, в результате чего получается чистая азотная флегма, содержащая 99.998% азота, грязная азотная флегма, содержащая 95% азота, и кубовая жидкость, в которой содержится 40% кислорода. Примерно 27% воздуха проходит три нижние тарелки ректификационной колонны 14, очищаясь от твердых частиц двуокиси углерода, унесенных из регенераторов, и направляется частично в вымораживатель 4 и в предвымораживатель 3, затем смешивается с остальной частью воздуха, идущей непосредственно к турбодетандеру, и при 125<sup>0</sup>К, поступает в турбодетандер 21. Здесь воздух расширяется с 6 до 1.5 атм, при этом его температура снижается до 91<sup>0</sup>К. Далее воздух проходит адсорбер ацетилена 5 и поступает на 14 тарелку верхней ректификационной колонны 9.

Отбираемая из нижней колонны кубовая жидкость очищается от твердых частиц уголекислоты и ацетилена в одном из фильтров – адсорберов 6, после чего переохлаждается потоком грязного азота в переохладителе 8 и дросселируется на 17 тарелку верхней колонны 9. С 14-ой тарелки нижней колонны 14 отбирается грязная флегма, содержащая до 5% кислорода, которая дросселируется на 30 тарелку верхней колонны 9. Пары чистого азота из верхней части колонны 9 поступают в межтрубное пространство двух прямоточных основных конденсаторов 19. Здесь происходит конденсация паров и испарение кислорода, кипящего в трубках конденсатора. Отсюда жидкий азот поступает в сборник при нижней колонне. Часть азота из сборника подается на орошение этой колонны, часть поступает в переохладитель 10, затем дросселируется на верхнюю тарелку ректификационной колонны 9. Из нижней колонны 14 часть газообразного азота поступает в выносной конденсатор 16 и в конденсатор колонны 17. Сконденсировавшийся в аппарате 16 азот проходит переохладитель 10 и дросселируется в верхнюю колонну 9, жидкий азот из конденсатора колонны 17 также дросселируется в верхнюю колонну.

В результате ректификации в верхней колонне 9 получается чистый азот, содержащий до 0.002% кислорода, грязный азот, содержащий до 5% кислорода и технологический 95% кислород. Чистый азот (15000м<sup>3</sup>/ч),

выходящий из верхней ректификационной колонны, проходит переохладитель 10 и подогреватель 12, а затем при  $95^{\circ}\text{K}$  поступает в змеевики, встроенные в азотные и кислородные регенераторы 1 и 2, где нагревается до  $302^{\circ}\text{K}$ . По змеевикам всех регенераторов непрерывно проходит чистый азот, независимо от переключения потоков, движущихся по насадке регенераторов.

Грязный азот с 30 тарелки верхней колонны 9 последовательно поступает в переохладитель 8 кубовой жидкости и в подогреватель азота 7, а затем в один из азотных регенераторов 1, где охлаждает его насадку и уносит с собой углекислоту и влагу. По выходе из регенератора грязный азот отводится в атмосферу.

Жидкий кислород из нижней части колонны 9 поступает в два основных конденсатора 19, где кипит внутри трубок. Часть испарившегося жидкого кислорода возвращается в сборник верхней колонны, оставшаяся часть жидкого кислорода ( $0.102 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ) из конденсаторов 19 поступает в выносной конденсатор 16, где почти полностью испаряется.

Далее пары кислорода проходят отделитель ацетилена 15 и смешиваются с потоком газообразного кислорода из сборника колонны 9 и из верхней части колонны 17. Общий поток кислорода ( $7300 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) подогревается до  $97.6\text{K}$  в аппарате 11 и затем направляется в один из кислородных регенераторов 1.

В регенераторе поток технологического кислорода нагревается до  $305.6 \text{ K}$  и одновременно очищает насадку регенератора от влаги и двуокиси углерода, выделяющихся из потока воздуха. Из регенератора кислород поступает в газгольдер.

Для получения технического кислорода из потока жидкого кислорода, направляемого в выносной конденсатор 18, отбирается часть жидкости ( $600 \text{ м}^3/\text{ч}$ ), которая дополнительно очищается от ацетилена в адсорбере 18 и поступает в верхнюю часть колонны 17, где происходит обогащение кислорода до концентрации  $99.5\%$ .

Технический кислород ( $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ ), отбираемый из нижней части колонны 17, поступает в змеевики кислородной секции, встроенные в кислородные регенераторы 1, нагревается и отводится в газгольдер.

Стоимость продуктов разделения воздуха зависит от схемы производства и производительности установки. Основными элементами себестоимости продукции являются стоимость электроэнергии ( $60\text{-}70\%$ ) и амортизационные отчисления ( $18\text{-}12\%$ ).

Основными регулируемыми параметрами в блоках разделения воздуха являются значения температуры в средней части насадок азотных регенераторов, составы газовых потоков и уровни жидкостей в нижней и верхней ректификационных колоннах и конденсаторах.

<b>Технические характеристики установки</b>	
Количество перерабатываемого воздуха	48500м <sup>3</sup> /ч
Давление	6 атм
Количество получаемого технологического кислорода	8850 м <sup>3</sup> /ч
концентрация кислорода	95%
давление	500 мм рт.ст.
Количество получаемого технического кислорода	150м <sup>3</sup> /ч
концентрация кислорода	99.5%
давление	165 атм
Количество получаемого чистого азота	16000м <sup>3</sup> /ч
содержание кислорода в нем	н/б 0.002%
давление	500 мм рт.ст.
Концентрация отбросного азота	96.5%
Расход электроэнергии	0.425 кВтч/м <sup>3</sup>
технологического кислорода	0.668кВтч/м <sup>3</sup>
технического кислорода	0.072кВтч/м <sup>3</sup>
чистого азота	

### **1.3. Конверсионные способы получения азото-водородной смеси**

В связи с развитием производства аммиака на базе фиксации атмосферного азота разработаны высокопроизводительные способы получения водорода. Экономичность промышленного способа определяется применением доступного и дешевого сырья, возможностью его переработки с высоким выходом продукта требуемого качества и без образования отходов. Для промышленного способа производства водорода в качестве сырья применяют воду в виде пара и твердое, жидкое и газообразное топливо.

К химическим способам получения водорода, нашедшим применение в промышленности, относятся: паровой способ конверсии окиси углерода, содержащейся в газах окислительной переработки углеводородов, в генераторных газах и др. и способ конверсии метана и других углеводородов с помощью газообразных окислителей.

Из химических методов производства водорода наибольшее распространение вплоть до середины 50-х годов имел метод конверсии оксида углерода водяным паром. В качестве исходного сырья служили генераторные (водяной, воздушный, смешанный) газы. Сущность процесса сводится к осуществлению гетерогенно-каталитической реакции



при повышенных температурах в присутствии катализатора. Этот процесс называется конверсией оксида углерода водяным паром.

Начиная с середины 50-х годов, благодаря развитию добычи природного газа, все заводы стали переводить на производство водорода или азотоводородной смеси по методу конверсии метана с помощью газообразных окислителей (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). В

н.в. водород получают преимущественно этим способом. Сущность процесса заключается в неполном каталитическом окислении метана сначала в оксид углерода (2) и водород (первая высокотемпературная конверсия) и каталитической конверсии оксида углерода (2) в водород (вторая низкотемпературная стадия).

### 1.3.1. Газификация твердых топлив с целью получения технологических газов.

В первый период развития производства аммиака наиболее распространенным стал *конверсионный способ* получения водорода из генераторных газов. Генераторные газы получают газификацией твердых топлив (кокса, антрацита, углей, торфа, мазута, нефти).

При газификации топлива в зависимости от типа применяемого окислителя получают воздушный, водяной, паро-воздушный, парокислородный генераторные газы.

При образовании *воздушного генераторного газа* в раскаленном слое топлива протекают реакции:

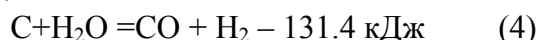


Последней реакцией определяется равновесный состав воздушного генераторного газа.

С повышением температуры и увеличением содержания кислорода в дутье равновесное содержание CO в газе возрастает. Газификацией каменноугольного кокса получают газ следующего состава :

CO- 33.5%, N<sub>2</sub> –64.3%, CO<sub>2</sub> –0.6%, H<sub>2</sub> – 1%, CH<sub>4</sub> – 0.3% ,H<sub>2</sub>S –0.3%.

*Водяной генераторный газ* образуется при взаимодействии раскаленного слоя топлива с водяным паром.



Поскольку эта реакция экзотермична, температура слоя топлива в генераторе будет понижаться. Для восполнения потерь теплоты необходимо прекращать подачу водяного пара и подавать в генератор воздушное дутье. При этом топливо сгорает до CO<sub>2</sub> с выделением теплоты и слой топлива разогревается. Следовательно, процесс получения водяного газа – периодический, состоящий из двух фаз:

- 1) подача водяного пара в раскаленный слой топлива (фаза газования);
- 2) подача воздушного дутья (фаза горячего дутья).

При расчете равновесного состава водяного газа следует учитывать, что наряду с основной реакцией происходит взаимодействие оксида углерода (2) с водяным паром и водородом. В результате этих реакций в конечном газе могут содержаться оксид углерода (4) и метан.

Реальный состав водяного газа зависит от температуры, времени соприкосновения реагентов и свойств применяемого топлива. В качестве примера ниже приведен практический состав водяного газа, получаемого при газификации кокса.

Состав водяного газа:

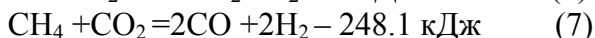
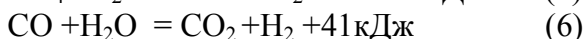
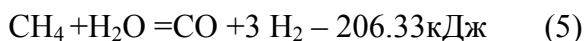
CO –38%, H<sub>2</sub> –50%, N<sub>2</sub> –5%, CH<sub>4</sub> –0.5%, CO<sub>2</sub> –6.0, H<sub>2</sub>S –0.3%.

Главный недостаток процесса – применение дорогостоящего сырья – кокса или антрацита и периодичность работы генератора.

### 1.3.2. Конверсия метана

#### 1.3.2.1. Конверсия метана водяным паром

Водород и оксид углерода получают из углеводородных газов путем их неполного окисления водяным паром, кислородом, диоксидом углерода по следующим реакциям:

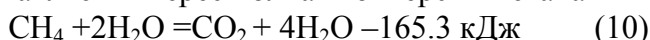


Реакции окисления гомологов метана протекают аналогично

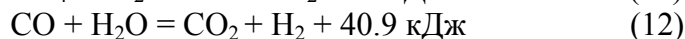
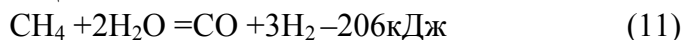


Выбор окислителей и их возможного сочетания определяется как целевым назначением процесса конверсии, так и технико-экономическими соображениями.

Для достижения максимальных выходов водорода при конверсии метана водяным паром представляет интерес полная конверсия метана



Можно рассматривать как суммарный процесс протекающих двух последовательных реакций



с непосредственным получением в первой стадии водорода и углекислого газа. Однако такой процесс термодинамически невыгоден, т.к. при пониженных температурах конверсии в продуктах реакции останется значительное количество метана, а при повышенных температурах газ будет содержать большое количество оксида углерода. Поэтому на практике процесс проводят в две отдельные стадии. Сначала при высоких температурах конвертируют метан до водорода и оксида углерода, затем полученный оксид углерода при более низких температурах превращают в диоксид углерода и водород. Применение избытка водяного пара по сравнению со стехиометрией позволяет не только увеличить степень конверсии метана, но и предотвратить выделение элементарного углерода. Выделяющийся на катализаторе углерод в этом случае конвертируется водяным паром или диоксидом углерода в оксид углерода и водород.

Исходя из экономических соображений, конверсию метана проводят при повышенном давлении ( $P=15-30$  атм). Это позволяет достичь любой степени превращения метана при несколько более высоких температурах, чем при атмосферном давлении.

Зависимость равновесного содержания метана от давления и температуры процесса конверсии:

	Температура, необходимая для достижения концентрации метана в равновесной смеси		
Ратм	2	0.5	0.2
1	700	-	800
10	870	950	1000
20	950	1030	1100
40	1020	1130	1200

В практических условиях конверсию метана проводят при значительном избытке водяного пара, достигающем 2.0-2.5-кратного количества сверх стехиометрического

#### 1.3.2.2. Конверсия метана диоксидом углерода.

Метан можно подвергать конверсии диоксидом углерода по реакции (7). Получаемая при этом газовая смесь содержит в 2 раза больше СО и в 1.5 раза меньше водорода, чем продукты конверсии метана водяным паром. При переработке конвертированного газа в синтетические спирты углекислотная конверсия метана практически может оказаться более приемлемой, чем паровая конверсия.

#### 1.3.2.3. Конверсия метана кислородом.

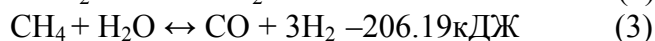
Неполное окисление метана с образованием СО и Н<sub>2</sub> возможно с помощью кислорода по реакции (8). Существенным отличием процесса кислородной конверсии метана является его экзотермичность, что позволяет вести конверсию автотермично, без подвода тепла извне. Практически обычно применяют 10-25% избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим количеством кислорода. Выбор температурного режима процесса обуславливается термической и механической стойкостью катализатора. В последнее время получил промышленное применение процесс высокотемпературной конверсии метана кислородом в гомогенной среде при T=1300-1500<sup>0</sup>С. Этот процесс не требует применения катализатора и может проводиться как при атмосферном, так и при повышенном давлении.

#### 1.3.2.4. Конверсия метана смесью окислителей.

В последние годы освоены промышленные установки для получения водорода и окиси углерода из углеводородных газов с применением смеси окислителей – кислорода с водяным паром или кислорода с водяным паром и диоксидом углерода. В промышленных условиях конверсия метана смесью окислителей проводится в шахтных конверторах в одну ступень и осуществляется при атмосферном или повышенном давлении.

#### 1.3.2.5. Кинетика процесса конверсии метана.

Конверсия метана – гетерогенный процесс (происходит на катализаторе). Считают, что механизм гетерогенно-каталитического процесса конверсии метана водяным паром заключается в прохождении следующих реакций:



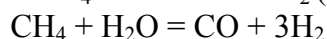
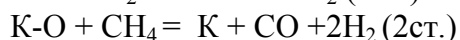
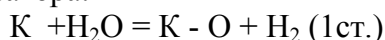
Скорость окисления метана водяным паром на никелевом катализаторе в интервале температур 400-700<sup>0</sup>С описывается уравнением Лейбуша:

$$-d P_{\text{CH}_4} / d\tau = k * P_{\text{CH}_4} * P_{\text{H}_2\text{O}} / 10 P_{\text{H}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.3.2.1)$$

под давлением P=6атм и катализаторе ГИАП-3

$$\text{или} \quad -d P_{\text{CH}_4} / d\tau = k * P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2} \quad (1.3.2.2)$$

Как следует из последнего уравнения, скорость конверсии метана водяным паром (избытком) пропорциональна парциальному давлению метана и обратно пропорциональна парциальному давлению водорода. Следовательно, процесс конверсии метана контролируется его второй стадией – реакцией взаимодействия метана с поверхностью катализатора.



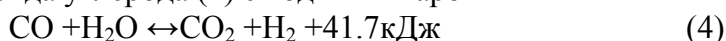
K - активный участок поверхности катализатора.

Данные реакции – это механизм попеременного окисления – восстановления поверхности катализатора.

Количество и состав промежуточных продуктов, образующихся при окислении метана кислородом, в значительной степени зависит от давления и температуры.

Выбор окислителей и их возможные сочетания определяются как целевым назначением процесса конверсии, так и технико-экономическими соображениями.

При термодинамическом исследовании реакции конверсии метана с водяным паром следует учитывать одновременно протекающую реакцию взаимодействия образующегося оксида углерода (2) с водяным паром



Расчет равновесного состава газа проводят по этим двум реакциям (3 и 4).

Для процессов окисления метана разработаны различные катализаторы. Лучшими считаются никелевые и кобальтовые на соответствующих носителях. Важным фактором, влияющим на качество никелевого катализатора, является выбор носителя, обеспечивающий получение катализатора с достаточной механической прочностью, высокоразвитой поверхностью. Наилучший носитель – оксид алюминия. Лучшие промоторы никелевого катализатора, нанесенного на оксид алюминия – оксид магния, оксид тория, оксид хрома. В связи с тем, что в реакции конверсии метана активной частью катализатора является элементарный никель, свежезагруженные никелевые катализаторы до начала работы на них должны быть восстановлены. Оксидные никелевые катализаторы легко восстанавливаются водородом при температуре 400<sup>0</sup>С или смесью метана и воды в соотношении 1:2 при температуре 600-800<sup>0</sup>С. Никелевые катализаторы весьма чувствительны к действию соединений серы. Сероводород или сераорганические соединения, содержащиеся в исходном газе, реагируют с катализатором, образуя NiS. Отравление катализатора сернистыми соединениями в значительной степени обратимо. При температуре более 700<sup>0</sup>С активность катализатора после перехода на работу с очищенным газом

восстанавливается. Во избежание отравления общее содержание серы в природном газе не должно превышать 2-3 мг/м<sup>3</sup>

Никелевые катализаторы конверсии углеводородов должны обладать высокой активностью, стабильностью, механической и термической прочностью. Срок службы катализаторов трубчатой конверсии метана при правильной эксплуатации достигает более трех лет. Никелевые катализаторы конверсии метана выпускаются в виде таблеток или экструдированных колец.

На конечный состав газа, получаемого при осуществлении каталитической конверсии в трубчатом реакторе, влияет несколько различных, но связанных между собой процессов. Первый из них – собственно процесс конверсии т. е суммарный процесс конкурирующих химических реакций (1)-(3), которые протекают непосредственно на поверхности катализатора со скоростью, соответствующей температуре слоя. Скорость этого процесса характеризуется изменением концентрации исходных веществ в единицу времени, резко возрастает с повышением температуры.

Второй процесс – подвод реагентов к поверхности катализатора. Скорость этого процесса характеризуется линейной, объемной или эффективной скоростью.

Третий процесс – подвод тепла через обогреваемую стенку трубчатого реактора к реагирующей газовой смеси и катализатору. Скорость этого процесса характеризуется тепловым потоком при определенном перепаде температур между слоем катализатора и стенкой реактора. Лимитирующей стадией суммарного процесса конверсии, состоящего из трех указанных процессов, будет самый медленный из них, т.е. протекающий с наименьшей скоростью.

### 1.3 2.6. Технологические схемы и аппараты процессов конверсии углеводородов.

В н.в. в промышленности получили применение следующие схемы производства технологического газа для синтеза аммиака:

1 Двухступенчатая каталитическая конверсия углеводородов и двухступенчатая конверсия оксида углерода под давлением с последующей очисткой конвертированного газа от диоксида углерода горячим поташом или моноэтаноламином (МЭА) и удалением остаточных оксидов углерода каталитическим гидрированием.

2 Одноступенчатая каталитическая конверсия углеводородов, двухступенчатая конверсия оксида углерода с последующей очисткой от CO<sub>2</sub> МЭА или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и очисткой от CO и CO<sub>2</sub> медноаммиачным раствором или отмывкой жидким азотом.

3 Высокотемпературная кислородная конверсия метана при 1200-1400°C без применения катализатора, двухступенчатая конверсия CO с последующей очисткой конвертированного газа от CO<sub>2</sub> поташом или МЭА и доочисткой щелочью и медноаммиачной очисткой от CO или отмывкой жидким азотом.

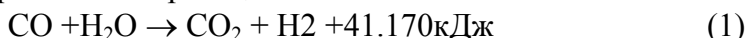
Наиболее целесообразна первая схема производства технологического газа, по которой процесс осуществляется без применения дорогостоящего кислорода.

На стадии конверсии метана применяются трубчатые печи и шахтные реакторы. Трубчатые печи представляют собой сложные инженерные сооружения. Основной конструктивной особенностью их является большое число одинаковых трубчатых реакторов – реакционных труб, образующих трубные экраны, трубные экраны

заполнены катализатором и объединены коллектором парогазовой смеси на входе и конвертированного газа на выходе. Каждая реакционная труба представляет собой самостоятельный реактор, в котором в присутствии катализатора происходит взаимодействие углеводородов с водяным паром за счет тепла, подводимого через стенку трубы. Рабочая температура стенки трубы равна 930<sup>0</sup>С. Из реакционных труб частично конвертированный газ собирается в секционные коллекторы, из которых поднимается по секционным газоотводящим трубам в общий газообразный коллектор, откуда он поступает в шахтный реактор. Шахтный реактор предназначен для проведения практически полной конверсии метана, оставшегося в газе после трубчатой печи, и введения в состав получаемого технологического газа необходимого количества азота. Реактор представляет собой вертикально расположенную металлическую обечайку. Верхняя, конусная часть аппарата, служит основанием приваренного к нему корпуса смесительной камеры. Нижняя обечайка заканчивается коническим днищем. Внутри реактор футерован жаропрочным бетоном. Ввод воздуха в реактор и дробление его на отдельные струи производится с помощью специального распределителя.

### 1.3.3. Конверсия оксида углерода

В результате конверсии метана различными окислителями получают газовую смесь, состоящую в основном из оксида углерода (2) и водорода. При конверсии метана кислородом воздуха в конвертированном газе содержится азот. Далее проводят конверсию оксида углерода. Процесс конверсии оксида углерода с водяным паром протекает по реакции:



Этот процесс настолько широко используется в промышленности, что стал одним из наиболее важных методов получения водорода. Выходу водорода способствует понижение температур. Давление не оказывает влияния ни термодинамическое равновесие, однако положительно сказывается на кинетических факторах и производительности системы.

Эта реакция является обратимой экзотермической и протекает только в присутствии катализаторов. В соответствии со значением константы равновесия она может проходить при температурах, начиная с комнатной и вплоть до самых высоких. Однако скорость реакции чрезвычайно мала и для ее проведения необходимо присутствие катализатора, который должен быть высокоактивным и обеспечивать протекание реакции с достаточной скоростью. Константа равновесия этой реакции

$$K_p = C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} / C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.3.3.1)$$

Значения константы равновесия при температурах от 140<sup>0</sup>С до 600<sup>0</sup>С изменяется от 1054 до 264.

Зная величину  $K_p$ , легко рассчитать для любого заданного состава исходного газа равновесную степень превращения СО или равновесное содержание СО в конвертированном газе.

При проведении процесса в промышленности наиболее выгодно достичь более высокую степень превращения СО, а, следовательно, получить больше водорода и меньше остаточного количества СО в конвертированном газе. В соответствии с

условиями термодинамического равновесия повысить степень конверсии можно в результате промежуточного удаления диоксида углерода из газа двумя путями: увеличением содержания в нем водяного пара или проведением процесса при возможно низкой температуре.

Процесс конверсии оксида углерода с промежуточным удалением диоксида углерода применяется в технологических схемах производства водорода в тех случаях, когда требуется получить водород с минимальным количеством примесей метана. Второй путь экономически невыгоден.

Концентрация водяного пара в газе обычно определяется количеством, дозируемым на конверсию метана и оставшимся после ее протекания. Соотношение пар: газ в газе перед конверсией СО в крупных агрегатах производства аммиака составляет 0.4 – 0.5.

Анализ данных зависимости равновесной степени превращения СО от температуры и соотношения объемов пар:газ в исходной парогазовой смеси показывает, что увеличение соотношения пар:газ выше 2:1 нецелесообразно, поскольку в этом случае равновесная степень превращения оксида углерода (2) повышается незначительно.

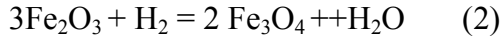
В связи с этим единственно возможным путем повышения степени превращения СО является снижение температуры реакции, что возможно только при наличии высокоактивных катализаторов. При пониженных температурах расход водяного пара можно уменьшить, что менее резко сказывается на степени превращения, которая в этом случае может быть довольно высокой.

Таковыми катализаторами являются низкотемпературные медьсодержащие контакты. Однако следует указать, что нижний предел температуры ограничен условиями конденсации водяного пара. В случае проведения процесса под давлением 20-30 атм эта температура составляет 180-200<sup>0</sup>С. При снижении температуры ниже точки росы происходит конденсация влаги на катализаторе, что нежелательно. Как видно из уравнения реакции (1) она сопровождается значительным выделением тепла, которое целесообразно использовать, например, для получения пара. Вышесказанное обусловило проведение процесса конверсии СО в две стадии с промежуточным отводом тепла. В первой стадии на оксидном железохромовом катализаторе поддерживают высокую температуру, обеспечивая этим высокую интенсивность процесса, не опасаясь неполного превращения СО обусловленного состоянием равновесия. Во второй низкотемпературной ступени – следует поддерживать низкую температуру. Температура первой ступени – 480-530<sup>0</sup>С, температура второй ступени – 400-450<sup>0</sup>С. Применение ступенчатой конверсии позволит заметно повысить превращение СО или снизить расход водяного пара. Экономическая целесообразность проведения процесса конверсии при повышенном давлении – увеличение скорости реакции, уменьшение размеров аппаратов.

#### 1.3.3.1. Катализаторы конверсии СО.

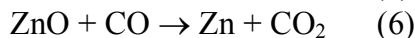
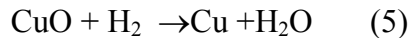
В качестве основы для приготовления катализатора применяются оксиды железа, к ним добавляются промоторы – оксиды алюминия, хрома, свинца. В н.в. применяемый среднетемпературный железохромовый катализатор получают смешением оксидов железа и хрома. Катализатор прочный, имеет длительный срок эксплуатации, надежен в работе. Свежеприготовленный катализатор содержит оксид

железа, для перевода его в активное состояние проводят его восстановление при повышенной температуре рабочим газом, состоящим из смеси оксида и диоксида углерода и водорода.



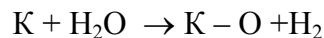
Яды для катализатора:  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{COS}$ , галогены.

Низкотемпературные катализаторы конверсии  $\text{CO}$  состоят из оксида меди или цинка или алюминия. Активная фаза образуется при восстановлении водородом или оксидом углерода оксида меди до металлической меди



Вследствие выделения большого количества тепла и чувствительности медных катализаторов к перегревам, восстановление их необходимо тщательно контролировать. Для этого восстанавливающий газ ( $\text{H}_2$ ) разбавляют инертным газом ( $\text{N}_2$ ). Низкотемпературные катализаторы конверсии  $\text{CO}$  постепенно теряют свою активность. Причины дезактивации: термическое спекание и отравление галогенами. Если отравление соединениями серы можно устранить, применяя поглощающие вещества, то галогены удалить трудно. Термостабильность – одно из основных свойств катализатора. На нее влияет метод приготовления катализатора.

Существует следующий механизм, согласно которому катализатор может ускорять окислительно-восстановительную реакцию: происходит попеременное окисление- восстановление поверхностного мономолекулярного слоя катализатора



$\text{K}$  - активный участок (центр) поверхности катализатора.

Кинетика конверсии  $\text{CO}$  водяным паром на средне и низкотемпературном катализаторах описывается следующим уравнением

$$W = k * (P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2\text{O}} - K * P_{\text{H}_2} * P_{\text{CO}_2}) / A * P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}_2} \quad (1.3.3.2)$$

где  $W$  – скорость реакции;  $k$  - константа скорости прямой реакции;

$K$  – константа равновесия;  $A$  - коэффициент, зависящий от температуры.

Технологическая схема конверсии  $\text{CO}$  состоит из конверторов 1 и 2 ступени. В конверторе 1 ступени процесс проходит на железохромовом катализаторе при температуре  $320\text{-}380^\circ\text{C}$ , по мере прохождения температура увеличивается до  $440\text{-}450^\circ\text{C}$ . Из конвертора газ поступает в котел-утилизатор, где его тепло используется для получения пара. При этом парогазовая смесь охлаждается до температуры  $210\text{-}250^\circ\text{C}$  и поступает в конвертор 2 ступени. На низкотемпературном катализаторе при температуре  $210\text{-}250^\circ\text{C}$  происходит конверсия  $\text{CO}$  до остаточного содержания  $0.3\text{-}0.55\%$

### 1.3.3.2. Аппаратура, применяемая на стадии конверсии $\text{CO}$ .

Известны следующие конверторы оксида углерода: шахтные, полочные и с радиальным ходом газа.

*Полочные реакторы.* В аппаратах этого типа катализатор располагают слоями на полках, размещенных в цилиндрическом корпусе. Полочные реакторы весьма

чувствительны к качеству загружаемого катализатора, т.к. поставляемый катализатор обычно содержит пыль и разрушенные гранулы. Это увеличивает гидравлическое сопротивление катализатора, пыль, накапливаясь в слоях катализатора, усиливает неравномерность распределения парогазового потока и таким образом ухудшает технические показатели работы катализатора (срок службы, степень конверсии и др.). Серьезной проблемой полочных реакторов является обеспечение равномерного распределения парогазового потока по сечению аппарата.

*Радиальные реакторы.* В радиальных реакторах катализатор располагается в корзинах, образованных коаксиально расположенными центральной трубой и наружной обечайкой, рабочие поверхности которых перфорированы и покрыты сеткой со стороны катализатора. Между корпусом реактора и наружной обечайкой катализаторной корзины образуется кольцевой канал, по которому отводятся продукты реакции или вводится сырье. Эффективность работы радиального реактора зависит от распределения потока сырья на высоте слоя катализатора. Одним из достоинств радиального реактора является малое гидравлическое сопротивление, что позволяет использовать мелкозернистые катализаторы и достичь высоких объемных скоростей.

*Горизонтальные реакторы.* Являются компромиссным решением между полочным и радиальным реакторами. Они занимают промежуточное место по гидравлическому сопротивлению и степени полезного использования объема реактора. Преимуществом горизонтального реактора является возможность использования коротких слоев катализатора, для которых требования к прочности гранул менее жестки.

### **1.3.4.Очистка природных и технологических газов.**

Природный, попутный газы и газы нефтепереработки, используемые в качестве углеводородного сырья для получения водорода и синтез-газа, содержат в своем составе тяжелые углеводороды, инертные и вредные примеси, которые могут зауглероживать и отравлять катализатор, снижать степень переработки, загрязнять окружающую среду и вызывать коррозию оборудования. В технологических газах, кроме отравляющих и загрязняющих примесей, всегда находятся продукты, образующиеся по основным реакциям (оксиды углерода и водяные пары). Поэтому для обеспечения эффективной работы катализаторов и технологического оборудования вредные примеси удаляют или переводят в инертные газы и выделяют оксид углерода (4) для производства карбамида и карбонатных солей. Общий технологический подход к процессам очистки можно разделить на три метода:

1. Абсорбционный метод – основан на различной растворимости газов в жидкостях и в большинстве случаев сопровождается химической реакцией газа с хемосорбционным раствором, поскольку физическая абсорбция газов в жидкостях близка к процессам абсорбции с образованием слабых химических связей. Условия проведения абсорбционной очистки обычно характеризуются повышенным давлением и пониженными температурами. Технология абсорбционного метода представляет собой замкнутый цикл с непрерывно циркулирующим жидким абсорбентом, который поглощает примеси в абсорбере и выделяет их в

регенераторе, восстанавливая свою поглотительную способность. Стадия регенерации раствора осуществляется при снижении давления и повышении температуры.

2. Адсорбционный метод основан на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями – адсорбентами. Поглотительная способность твердого вещества зависит от химического состояния поверхности сорбента, его пористости, свойств поглощаемой примеси, температуры, давления. В зависимости от полноты химического взаимодействия и условий проведения процесса в адсорбционном методе может наиболее ярко проявляться физическая адсорбция с последующей капиллярной конденсацией или хемосорбция. Физическая адсорбция наблюдается при обычной или низкой температуре, хемосорбция – при повышенной. Использование твердых адсорбентов наиболее эффективно при небольших концентрациях примесей в газах. В промышленности широко распространен периодический процесс адсорбции, когда газ продувают через покоящийся слой гранулированного адсорбента, а затем, после потери адсорбционной способности, поглотитель заменяют или регенерируют. Регенерацию без выгрузки из реакционного аппарата осуществляют только в случае использования поглотителей, физически адсорбирующих примеси, которые при обработке горячим инертным газом или паром можно отдуть.

3. Каталитический метод очистки основан на переработке вредных примесей в инертные вещества или соединения, хорошо поглощаемые на последующих стадиях абсорбционной или адсорбционной очистки. Для этого удаляемое вещество должно химически провзаимодействовать на поверхности катализатора с компонентами, содержащимися в очищаемом газе, или со специально добавляемыми в смесь веществами. Состав твердого вещества катализатора в процессе очистки не изменяется и все протекающие на его поверхности реакции, подчиняются общим закономерностям гетерогенно-каталитических процессов. Так же как и адсорбционные способы очистки, каталитический метод высокоэффективен при переработке небольших концентраций удаляемого компонента, содержание которого после очистки снижается на несколько порядков. Практическую оценку активности катализаторов очистки осуществляют по количеству перерабатываемых примесей единицей объема катализатора или по максимально допустимой объемной скорости, при которой обеспечивается требуемая степень превращения. Каталитическое обезвреживание примесей в промышленных условиях проводят при повышенных температурах и давлениях.

Кроме основных технологических методов очистки газов от примесей, применяют и физические способы разделения газов – это криогенная техника, различные виды магнитной и термической диффузии, а также полупроницаемые перегородки и разделительные мембраны.

Степень очистки газов обуславливается технологическими требованиями и в каждом конкретном случае квалифицируется на грубую, среднюю и тонкую. Для достижения высоких степеней очистки почти всегда используют две и более ступени очистки, которые могут отличаться способом ведения процесса. Эффективность и экономическая целесообразность способа определяется также технологическими

особенностями, требованиями к качеству синтез-газа при максимальной выработке целевого продукта.

#### 1.3.4.1. Очистка природных газов от соединений серы.

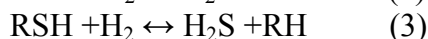
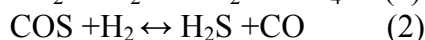
Углеводородные газы различных месторождений, кроме сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , могут содержать сероуглерод  $\text{CS}_2$ , серооксид углерода  $\text{COS}$ , тиофен  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  и меркаптаны  $\text{RSH}$ . Общее количество сернистых примесей колеблется от 0 до  $1000 \text{ мг/нм}^3$  (в пересчете на серу). При отсутствии или незначительном содержании соединений серы природные газы одорируют, т.е. вводят в них при транспортировке пахнущие примеси. Обычно одорантом служит смесь 95% этилмеркаптана  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  и 5% дисульфида  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ , суммарное содержание которых не превышает  $16 \text{ мг/нм}^3$ .

При каталитической переработке природного газа возникает необходимость тонкой очистки его от соединений серы. Допустимое содержание серы в газе, направляемом на каталитическую конверсию углеводородов, составляет  $2\text{-}3 \text{ мг/нм}^3$ . Еще более жесткие требования предъявляются к конвертированному газу, поступающему на низкотемпературный катализатор конверсии оксида углерода (2). Содержание серы в таком газе допускается не более  $0.1 \text{ мг/нм}^3$ .

Очистка природных газов от сероводорода, меркаптанов и сероуглерода не представляет больших трудностей, так при повышенных температурах ( $520\text{-}690^\circ\text{C}$ ) эти примеси хорошо адсорбируются на твердых поглотителях, полученных на основе оксида углерода. Выделение сераорганических соединений осуществляется труднее и для тонкой очистки процесс следует проводить в несколько стадий.

Известно множество различных методов очистки газов от органической серы. К ним относятся: хемосорбция оксидом цинка с предварительным гидрированием на кобальт-молибденовом катализаторах; адсорбция на синтетических цеолитах; абсорбция жидкими поглотителями. Очистку по первому методу ведут при повышенной температуре, по второму и третьему – при температуре окружающей среды.

Присутствующие в очищаемом газообразном углеводороде примеси органической серы в виде  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  или меркаптанов могут поглощаться активированным углем или оксидом цинка с высокоразвитой удельной поверхностью. Однако при этом можно получить очищенный газ с содержанием серы  $0.5 \text{ мг/нм}^3$ . Поэтому сернистые соединения, находящиеся в природном газе в виде меркаптанов, сульфидов, тиофенов и т.п., перед хемосорбционным поглощением необходимо подвергать каталитическому гидрированию по реакциям:

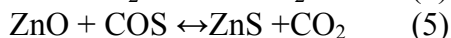
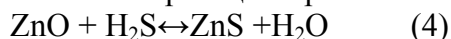


Каталитические реакции гидрирования сернистых примесей проводят с целью образования сероводорода и органических соединений, которые не содержат серы и могут в дальнейшей переработке использоваться как углеводородное сырье. Термодинамический анализ основных реакций гидрирования показывает, что они протекают на 100% в широком интервале температур. Наиболее затруднено образование сероводорода при гидрировании тиофенов.

Процесс гидрирования сераорганических примесей осуществляется при добавлении в природный газ водорода или азото-водородной смеси в количестве  $3\text{-}$

10%. Наиболее эффективными являются кобальт-молибденовые и никель-молибденовые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия.

Второй стадией очистки природных газов является адсорбция примесей неорганических сернистых соединений, в первую очередь сероводорода на твердых поглотителях. Процесс хемосорбции сернистых примесей протекает на сорбентах, содержащих оксид цинка, где основные реакции протекают по следующей схеме:



Взаимодействие сернистых соединений с оксидом цинка практически необратимо, а поэтому существует возможность полной очистки газа от этих примесей. Образующийся сульфид цинка, как и оксид, в восстановительной среде стабилен, при температуре до 1070 К термическая диссоциация и восстановление их не наблюдается.

#### 1.3.4.2. Очистка технологических газов от кислородсодержащих соединений.

Технологические газы после рифринга природного газа и паровой конверсии оксида углерода (2) используется для синтеза аммиака и спиртов. Кислородсодержащие соединения являются ядами для катализаторов синтеза аммиака и метанола. Кислородсодержащие примеси ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ ) в синтез-газе отравляюще действуют на катализатор синтеза аммиака, снижая его производительность. Допустимое содержание различных кислородсодержащих примесей в азотоводородной смеси, направляемой на синтез аммиака, не должно превышать 0.002%, хотя количество отдельных компонентов может колебаться. Технологический газ перед очисткой содержит в своем составе 15-30%  $\text{CO}_2$  и 0.3 – 4.0%  $\text{CO}$ , кислород после паровой конверсии оксида углерода (2) полностью отсутствует, а водяной пар конденсируется при охлаждении.

Поэтому следующей стадией технологического процесса является очистка газа от  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Для очистки газа от этих соединений применяются как физические, так и химические методы. Физические методы очистки от диоксида углерода основаны на повышенной растворимости его в жидкостях или на конденсации  $\text{CO}_2$  при умеренном охлаждении.  $\text{CO}$  удаляется физическим способом при глубоком охлаждении газа и при промывке его жидким азотом. Большинство химических методов основано на абсорбции этих примесей растворами химических реагентов, а в случае тонкой очистки – на каталитическом восстановлении их  $\text{H}_2$  до  $\text{CH}_4$ . Почти все способы удаления  $\text{CO}_2$  дают возможность получить  $\text{CO}_2$  в качестве побочного продукта, используемого в производстве карбамида.

Абсорбционная очистка предусматривает удаление из газа основного количества  $\text{CO}_2$ . В связи с тем, что в последующей стадии метанирования на гидрирование одного объема  $\text{CO}_2$  тратится четыре объема водорода и образуется метан, который выдувается на стадии синтеза, желательнее добиться возможно низкой остаточной концентрации  $\text{CO}_2$  в газе.

#### *Абсорбционные методы очистки.*

Абсорбционные методы очистки являются циклическими процессами. На стадии абсорбции  $\text{CO}_2$  поглощается растворителем и газ направляется на дальнейшую переработку. Насыщенный  $\text{CO}_2$  раствор подается на регенерацию,

которая осуществляется либо сбросом давления, либо нагревом раствора, либо и тем и другим одновременно.

Оценка промышленных способов очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  показывает, что если энергоматериальные затраты по 2-х-ступенчатой МЭА очистке принять за 100%, то затраты по очистке активной  $\text{K}_2\text{CO}_3$  составляют 138%.

Эффективность процесса абсорбции  $\text{CO}_2$  горячим раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  зависит от температуры, парциального давления  $\text{CO}_2$  и водяного пара над раствором, концентрации активирующей добавки и щелочности раствора

*Классификация промышленных способов очистки конвертированного газа*

Очистка от $\text{CO}_2$			Очистка от $\text{CO}$		
Способ	Получаемые продукты после очистки	Очищаемый газ	Способ	Получаемые продукты после очистки	Очищаемый газ
Поглощение растворами аминспиртов	$\text{CO}_2$	<u>Абсорбционные методы</u> Конвертированный газ под давлением 0.16-2.96 МПа с содержанием $\text{CO}_2$ до 30% (об)	Поглощение медноаммиачными растворами	$\text{CO}$ с примесями других газов	Синтез-газ под давлением 11.85 – 31.59 МПа с содержанием $\text{CO}$ до 6% (об)
Поглощение карбонатными растворами	$\text{CO}_2$	То же	Промывка жидким азотом.	$\text{CO}, \text{N}_2$	Синтез –газ под давлением 1.48-1.97 МПа с содержанием $\text{CO}$ до 6% (об)
Поглощение растворами щелочей	$\text{NaHCO}_3$ $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	Синтез-газ под давлением 0.16 – 2.9 МПа с содержанием $\text{CO}_2$ н/б 0.3%.			
Промывка органическими растворителями	$\text{CO}_2$	Конвертированный газ под давлением 1.97-3.95 МПа при $T=253 - 233\text{K}$ с содержанием $\text{CO}_2$ до 30%(об)			
	$\text{CO}_2$	Конвертированный			

Промывка водой		газ под давлением 1.48 –3.16 МПа с любым содержанием CO <sub>2</sub>			
Восстановление водородом (метанирование)	CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	<u>Каталитические методы</u> Синтез-газ под давлением 2.76 – 31.59 МПа с содержанием CO <sub>2</sub> н/б 0.6% (об)	Восстановление водородом (метанирование)	CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Синтез-газ под давлением 2.76 –31.59 МПа с содержанием CO н/б 0.5% (об)

В современной технологии переработки природного газа очистка от оксида углерода (4) с использованием аминоспиртов занимает первое место в общем числе промышленных способов. Применяемые растворы содержат этанольные аминсоединения – моноэтаноламин (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>О)NH<sub>2</sub> (МЭА), диэтаноламин (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>О)<sub>2</sub>NH (ДЭА) и триэтаноламин (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>О)<sub>3</sub>N (ТЭА). МЭА обладает большей основностью и поэтому применяется для очистки газа от кислых примесей. ДЭА в меньшей степени, чем МЭА, поглощает СО<sub>2</sub>, однако его используют при очистке горячими щелочными растворами, так как парциальное давление ДЭА над растворами на порядок ниже. Благодаря этому технологические потери адсорбента также значительно снижаются. В технологии извлечения оксида углерода (4) из конвертированного газа применяют 12-20% растворы МЭА. Отработанные растворы аминоспиртов подвергают регенерации при повышении температуры до кипения раствора. Наибольший эффект регенерации достигается при давлении 0.138-0.246 МПа, когда теплота десорбции выше теплоты испарения растворителя. При этом происходит полная регенерация раствора при меньших затратах теплоты.

Эффективность процесса абсорбции СО<sub>2</sub> карбонатными растворами зависит от температуры, парциального давления оксида углерода (4) и водяного пара над раствором, состава и концентрации активирующих добавок, а также от основности раствора. Повышение температуры абсорбции, хотя и приводит к уменьшению поглотительной способности раствора, однако увеличивает растворимость карбонатных солей в воде и скорость абсорбции. В промышленности существуют различные модификации этого процесса, основными отличиями которых являются различные активаторы, температура и концентрация растворов. Наибольшее применение получил метод очистки горячим раствором поташа при давлении 2.56 – 2.96 МПа и концентрации К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> 25-30% (мас). В качестве активатора добавляют н/м 2% ДЭА, антикоррозионного ингибитора – 0.5% (мас) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Температуру в процессе абсорбции повышают до 360-380К, температуру регенерации в кубовой части поддерживают не ниже 390К.

После очистки газа растворами МЭА или поташа конвертированный газ содержит в своем составе 0.03-0.05% оксида углерода (4), что требует проведения более тонкой очистки газов. Кроме того, при абсорбционной очистке от СО<sub>2</sub> почти

не удаляется оксид углерода (2), содержание которого в технологических газах может составлять 0.3-4% (об). Для выделения CO из газов применяют медноаммиачные растворы. В современных технологических схемах получения синтез-газа медно-аммиачная очистка конвертированного газа от CO не предусмотрена, поскольку применяется низкотемпературная паровая конверсия CO, после которой содержание CO снижается до 0.3 –0.6% (об). В результате суммарное количество кислородсодержащих соединений не превышает 1.5%(об) и их переработка осуществляется каталитическим методом.

*Каталитическая очистка N/H смеси от оксидов углерода.*

Процесс каталитической очистки – гидрирование оксида и диоксида углерода - основан на реакции:



Обе реакции обратимы, однако при протекании в сторону образования конечных продуктов реакции являются экзотермическими, поэтому в соответствии с термодинамикой протекают в определенных пределах температур. В интервале температур до 673К реакции можно считать практически необратимыми и протекающими с полной переработкой оксидов углерода. При этом теоретически возможное выделение теплоты после гидрирования 1% (об) CO +CO<sub>2</sub> способно повысить температуру в зоне реакции на 70-80К.

Из уравнения равновесия реакции можно определить равновесное парциальное давление CO в газе

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CH}_4} * P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{p1} * P_{\text{H}_2}^3$$

где  $P_{\text{CH}_4}, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}}$  - парциальные давления метана, паров воды, водорода, оксида углерода;  $K_{p1}$  – константа равновесия реакции.

Равновесная концентрация CO резко увеличивается при повышении концентрации CO в исходной газовой смеси и уменьшается с повышением давления. На кинетику протекания процесса наибольшее влияние, кроме температуры и давления, оказывают катализаторы.

*Катализаторы гидрирования.*

Наибольшее распространение в промышленной очистке получили никелевые катализаторы на термостойкой основе (оксиды алюминия, магния, кремния). Активное состояние катализаторов гидрирования достигается после активирования в восстановительной среде. Эксплуатационная способность катализирующей системы этого типа состоит в том, что после восстановления катализатор должен работать при температуре 523-673К, давлении до 29.6МПа и объемной скорости 6000-20000ч<sup>-1</sup>.

Исследования механизма гидрирования оксидов углерода привели к заключению, что промежуточные соединения на поверхности катализатора могут выполнять роль фенольного комплекса формальдегида. На ход процесса оказывают влияние диффузионные факторы, так как вся переработка оксидов углерода протекает на границе равновесных превращений.

Эти катализаторы применяются в виде таблеток, они не требуют регенерации, срок их службы от 1года до нескольких лет.

После каталитической очистки синтез-газ отвечает всем технологическим требованиям и может быть использован для синтеза аммиака.

### 1.3.5. Свойства аммиака

При обычной температуре аммиак бесцветный газ с удушливым резким запахом и едким вкусом, раздражающе действующим на слизистые оболочки.

Основные физико-химические константы аммиака:

Температура °С: кипения - 33.35, плавления - 77.75, критическая-132.4.

Критическое давление - 111.5 атм; Мольный объем -22.081, л.

Плотность -0.771 г/см<sup>3</sup>; Теплота испарения жидкого аммиака при -50°С - 1415 кДЖ/кг.

Аммиак хорошо растворим в воде. При комнатной температуре и атмосферном давлении в 1л воды растворяется 750 л газообразного аммиака. Несколько хуже его растворимость в органических растворителях. Для многих азотсодержащих веществ аммиак является хорошим растворителем. При обычной температуре аммиак устойчив. Диссоциация его на азот и водород в газовой фазе становится заметной при 1200°С и выше. В присутствии катализатора аммиак начнет диссоциировать при 300°С.

Аммиак весьма реакционно-способное вещество, вступающее в реакции присоединения, замещения, окисления. Наиболее характерны реакции присоединения, в частности при действии его на многие соли легко образуются кристаллические аммиакаты состава

$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ,  $\text{SiSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  и т.п., по характеру образования и устойчивости похожие на кристаллогидраты.

При растворении аммиака в воде образуется аммиачная вода



Ввиду того, что концентрация  $\text{OH}^-$  - ионов невелика аммиачная вода является одним из важнейших химических реактивов, разбавленные растворы которого (нашатырный спирт) применяются в медицине и домашнем хозяйстве.

Аммиак применяется при производстве азотной кислоты, карбамида, аммиачной селитры, нитроаммофоски. Жидкий аммиак служит рабочим веществом холодильной машины, т.к. при испарении его от окружающей среды отнимается много тепла. Жидкий аммиак - хороший растворитель для большого числа органических соединений, а также многих неорганических веществ.

Синтетический аммиак, производимый в промышленности должен соответствовать ГОСТу - 6221-90е, при отгрузке на экспорт - ГОСТу-6221-90е марка «Ак».

Наименование показателей		Норма для	марок
		Ак	В
Массовая доля аммиака %	99.90	99.60	99.60
Массовая доля азота.%, н/м		82.00	82.00
Массовая доля воды, (остаток после испарения).%		20-0.40	20-0.40
Массовая доля воды (методом Фишера),%, н/б	0.10		
Массовая концентрация мг/дм <sup>3</sup> , н/б	2.0	2.0	8.0
Массовая концентрация железа, мг/дм <sup>3</sup> , н/б	1.00	1.0	2.0
Массовая доля общего хлора Мг/кг, н/б		0.500	
Массовая доля оксида углерода, мг/кг, н/б		30	

### 1.3.6. Синтез аммиака

Реакция синтеза аммиака



протекает с выделением тепла и уменьшением объема.

Согласно принципу Ле-Шателье, равновесие реакции синтеза аммиака смещается вправо с понижением температуры и повышением давления. Константа равновесия определяется уравнением:

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \quad (1.3.6.1)$$

$P_{\text{N}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{NH}_3}$  - парциальное давление  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

Равновесное содержание аммиака при его синтезе из стехиометрического соотношения азота и водорода в смеси  $3\text{H}_2 + \text{N}_2$  может быть вычислено по этому уравнению. Парциальное давление компонентов реакции в зависимости от концентрации газов  $C_{\text{N}_2}$ ,  $C_{\text{H}_2}$ ,  $C_{\text{NH}_3}$  (в %) и общее давление  $P$  газ. см. ( $P$  в ат.) может быть выражено следующим образом:

$$P_{\text{N}_2} = C_{\text{N}_2} \cdot P / 100, \quad P_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2} \cdot P / 100, \quad P_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3} \cdot P / 100,$$

тогда

$$K_p = \frac{C_{\text{NH}_3}^2 \cdot P^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3 \cdot P^4}, \quad C_{\text{H}_2} + C_{\text{N}_2} + C_{\text{NH}_3} = 100\%,$$

тогда

$$C_{\text{N}_2} = (100 - C_{\text{NH}_3}) / 4, \quad C_{\text{H}_2} = 3/4 \cdot (100 - C_{\text{NH}_3}), \quad C_{\text{H}_2} : C_{\text{N}_2} = 3$$

Синтез аммиака из газообразных азота и водорода протекает с измеримой скоростью только при участии твердых катализаторов.

Темкин М.И. и Пыжов В.М., изучавшие кинетику процесса на техническом железном катализаторе, активированном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , установили, что скорость синтеза аммиака определяется уравнением:

$$d_{\text{NH}_3} / d\tau = \kappa_1 \cdot (P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1.5}) / P_{\text{NH}_3} \quad (1.3.6.2.)$$

$P$  - парциальное давление;  $k_1$  – константа скорости прямой реакции.

Из уравнения следует, что максимальная скорость реакции синтеза аммиака в начальной стадии процесса соответствует соотношению реагентов  $P_{H_2} : P_{N_2} = 1.5$ , а не стехиометрическому составу газа, согласно реакции синтеза аммиака. Это означает, что скорость суммарного процесса катализа определяется стадией связывания азота с железом, или активированной адсорбции азота.

Температура, необходимая для проведения синтеза аммиака, достигается путем предварительного подогрева азотоводородной смеси и за счет выделения реакционной теплоты. Расчеты показывают, что при образовании 1% аммиака температура газа повышается на  $16^{\circ}C$  вследствие выделения тепла реакции. Например, при образовании 12%  $NH_3$  повышение температуры составит  $16 * 12 = 192K$ .

Удельная производительность колонны синтеза в кг аммиака в час на  $1m^3$  катализатора определяется по формуле

$$q = 0.771 * w * a_1 * \delta \quad (1.3.6.3.)$$

$W$ -объемная скорость в расчете на газ, поступающий в колонну синтеза,  $ч^{-1}$ ;

$a_1$ -доля аммиака, образованного в колонне синтеза

$$a_1 = A_1 - A_2 / 100 + A_2$$

$A_1$ - содержание аммиака на выходе из колонны синтеза %;

$A_2$  – содержание аммиака на входе в колонну синтеза %;

$\delta$  - уменьшение объема газовой смеси в результате протекания реакции

$$\delta = 100 + A_2 / 100 + A_1$$

Повышение удельной производительности катализатора с увеличением объемной скорости объясняется тем, что содержание аммиака в газовой смеси на выходе из колонны уменьшается при этом в значительно меньшей степени, чем возрастает объемная скорость. Каждому значению давления соответствует определенная оптимальная объемная скорость газа, превышение которой приводит к увеличению эксплуатационных расходов в производстве аммиака. В промышленности синтез аммиака под давлением 29.43 МПа ведут при объемных скоростях  $15000 - 30000 ч^{-1}$ , под давлением 44.12–49.03 МПа – при объемных скоростях  $50000 - 6000 ч^{-1}$ .

При выборе объемной скорости учитывают не только необходимость полного использования катализатора, но и влияние изменения этой скорости на производительность других аппаратов агрегата синтеза аммиака, а также на расход энергии для транспортирования газа, нагревания и охлаждения газовых смесей. С увеличением объемной скорости возрастает объем газа, проходящего через аппаратуру синтеза, и повышается расход энергии и воды.

Расход энергии на циркуляцию азотоводородной смеси через аппаратуру агрегата синтеза аммиака пропорционален объемной скорости, следовательно, он возрастает с увеличением объемной скорости газа. Расход энергии на сжатие свежей азотоводородной смеси незначительно возрастает с повышением давления.

На процесс синтеза значительное влияние оказывает применяемое при этом давление. Однако общее давление газовой смеси еще не характеризует эффективного давления процесса синтеза, т.е. фактического давления

азотоводородной смеси. Значение эффективного давления зависит от содержания инертных примесей в газе

$$P_{\text{эф.}} = P(1 - i)^2, \quad (1.3.6.4)$$

где  $P$  – общее давление синтеза, МПа;  $i$  – содержание инертных примесей в газе, об.доли.

По расчетным данным с увеличением концентрации инертных примесей в циркуляционном газе до 10% производительность  $1 \text{ м}^3$  катализатора при 30 МПа снижается в 1.43 раза, а при 50 МПа – в 1.3 раза.

Инертные примеси частично растворяются в конденсирующемся аммиаке. Однако снижение их концентрации вследствие растворимости недостаточно для того, чтобы инертные газы не накапливались в циркулирующей азотоводородной смеси. Поэтому часть циркуляционного газа необходимо удалять из цикла путем продувки (продувочные газы). При установившемся процессе количество инертных примесей, удаляемых из цикла, равно их количеству, поступающему в цикл со свежим газом. Объем азотоводородной смеси, которая должна быть выведена из цикла на 1 т получаемого аммиака, с учетом растворимости инертных газов в жидком аммиаке определяется по уравнению

$$V_{\text{пр}} = i_{\text{св}} V_{\text{св}} - i_{\text{р}} / i_{\text{ц}}, \quad (1.3.6.5.)$$

где  $V_{\text{пр}}$  – объем продувочных газов,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;  $i_{\text{св}}$  – концентрация инертных примесей в свежей азотоводородной смеси, доли единицы;  $V_{\text{св}}$  – объем свежей азотоводородной смеси, необходимой для производства 1 т аммиака,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;  $i_{\text{р}}$  – объем инертных газов, растворенных в аммиаке,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;  $i_{\text{ц}}$  – концентрация инертных примесей в циркуляционном газе, доли единицы.

Тепловой эффект реакции синтеза аммиака зависит от давления и температуры.

При разбавлении азотоводородной смеси инертными газами равновесная концентрация аммиака уменьшается в большей степени, чем соответствовало снижению парциальных давлений.

С учетом количества продувочных газов и газов, растворяющихся в жидком аммиаке, расход свежей азотоводородной смеси на выработку 1 т аммиака достигает  $2800\text{--}2900 \text{ м}^3$  (теоретически необходимое количество смеси составляет  $2633 \text{ м}^3$ ).

Механизм реакции синтеза аммиака можно представить следующим образом: адсорбированные молекулы азота реагируют с атомами железа, образуя нитриды  $\text{FeN}$ . Молекулы водорода, взаимодействуя на поверхности катализатора с нитридами железа, образуют ряд промежуточных комплексных соединений  $\text{Fe}_x\text{NH}$ ,  $\text{Fe}_x\text{NH}_2$ , вплоть до  $\text{Fe}_x\text{NH}_3$ . Комплекс  $\text{Fe}_x\text{NH}_3$  является нейтральным, и его разложение приводит к образованию аммиака  $\text{NH}_3$ , молекулы которого десорбируются с поверхности катализатора в газовый объем.

#### *Катализаторы синтеза аммиака*

Каталитическую активность в процессе синтеза аммиака проявляют многие элементы таблицы Менделеева. Сравнительно высокой активностью обладают металлы 6, 7 и 8 групп. Максимум активности в 4, 5 и 6 периодах приходится на железо, рубидий, рений и осмий. В промышленности нашли применение железные плавные катализаторы. В качестве промоторов железных катализаторов применяют оксиды амфотерного и кислотного характера (оксиды алюминия, титана, кремния) и оксиды щелочноземельных металлов (калия, натрия, кальция магния).

Количество и соотношение добавляемых промоторов оказывает решающее значение в получении промышленных катализаторов высокой активности и устойчивости. Кроме промотирующих соединений в катализаторе содержится незначительное количество примесей (серы, фосфора, меди), снижающих его активность, поэтому сырье для приготовления катализатора должно быть, возможно, более чистым. Процесс приготовления катализатора состоит из двух стадий:

1. Получение катализатора в окисленной форме сплавлением магнетита с промотирующими добавками.

2. Восстановление катализатора водородом или азотоводородной смесью.

В последнее время находят применение катализаторы синтеза аммиака, восстановленные вне колонны. Восстановленный катализатор обладает пирофорными свойствами.

### **1.3.5. Технологические схемы и аппараты производства синтез – газа.**

С середины 60-х годов начали внедряться установки нового типа – большой единичной мощности по энерготехнологической схеме с использованием центробежных компрессоров. Наиболее крупные агрегаты достигали мощности 600т/сутки. В 70-х годах появились агрегаты мощностью 1800-2700 т/сутки.

Наиболее экономичным сырьем для производства аммиака являются углеводороды, в значительной степени природный газ.

В зависимости от применяемого давления азотоводородной смеси известны следующие системы синтеза аммиака:

1. Системы, работающие при низких давлениях (9-19МПа).
2. Системы, работающие при средних давлениях (27-31 МПа).
3. Системы, работающие при высоких давлениях (44-98 МПа).

Установки синтеза аммиака, работающие при низких давлениях, аппаратурно громоздки, требуют дополнительных затрат электроэнергии на процесс конденсации аммиака из аммиачно-азотоводородной смеси, поэтому не нашли широкого применения.

Установки синтеза аммиака, работающие при высоких давлениях, также не получили широкого распространения, поскольку требуют сложного конструктивного оформления применяемой аппаратуры.

Наибольшее распространение, как в России, так и за рубежом получили установки, работающие при средних давлениях.

В н.в. для производства синтетического аммиака в промышленности применяют следующие агрегаты:

1. Высокопроизводительные установки мощностью 1360 и 600 т/сутки с использованием сероочистки природного газа, двухступенчатой каталитической конверсии углеводородов, двухступенчатой конверсии оксида углерода (2), очистки конвертированного газа от оксида углерода (4) МЭА раствором или горячим раствором поташа, удалением остаточных оксидов углерода каталитическим гидрированием, компрессией и синтезом аммиака.

2. Малопроизводительные установки мощностью 150 и 300 т/сутки с использованием парокислородовоздушной конверсии природного газа при низком давлении и парокислородной конверсии природного газа под давлением 2 МПа.

Наиболее широко распространена в промышленности технологическая схема производства аммиака, по которой процесс осуществляется без применения дорогостоящего кислорода. Современное аммиачное производство рассматривается как энерготехнологический комплекс. В технологических схемах для производства 1 т аммиака необходимо расходовать 35.6-37.7 кДж энергии, к.п.д. установки составляет 50%. Аммиачные установки производительностью 1360т/сутки используют тепловые отходы, эквивалентные паровым установкам мощностью 300-400т/ч, и имеют в своем составе несколько паровых турбин мощностью от 5 до 40МВт. Технологическая схема таких агрегатов характеризуется глубокой рекуперацией теплоты экзотермических стадий процесса. Низкопотенциальная теплота конвертированной парогазовой смеси, отпарного газа разгонки конденсата используется для получения низких температур на различных уровнях, а также для подогрева питательной воды котлов. Высокопотенциальная теплота технологического газа, дымовых газов трубчатой печи используется для получения пара ( $P=10.2\text{МПа}$ ), необходимого для паровой турбины турбокомпрессора, сжимающего азотоводородную смесь до давления 32 МПа. Пар, отбираемый из противодавленческой турбины турбокомпрессора азотоводородной смеси, используется для технологических целей, для паровых турбин, компрессоров природного газа и воздуха, дымососов и ряда центробежных насосов.

Новые схемы производства аммиака включают пять каталитических стадий, в которых применяются 8 различных катализаторов. В связи с этим показатели работы агрегатов во многом обусловлены свойствами и качеством применяемых катализаторов

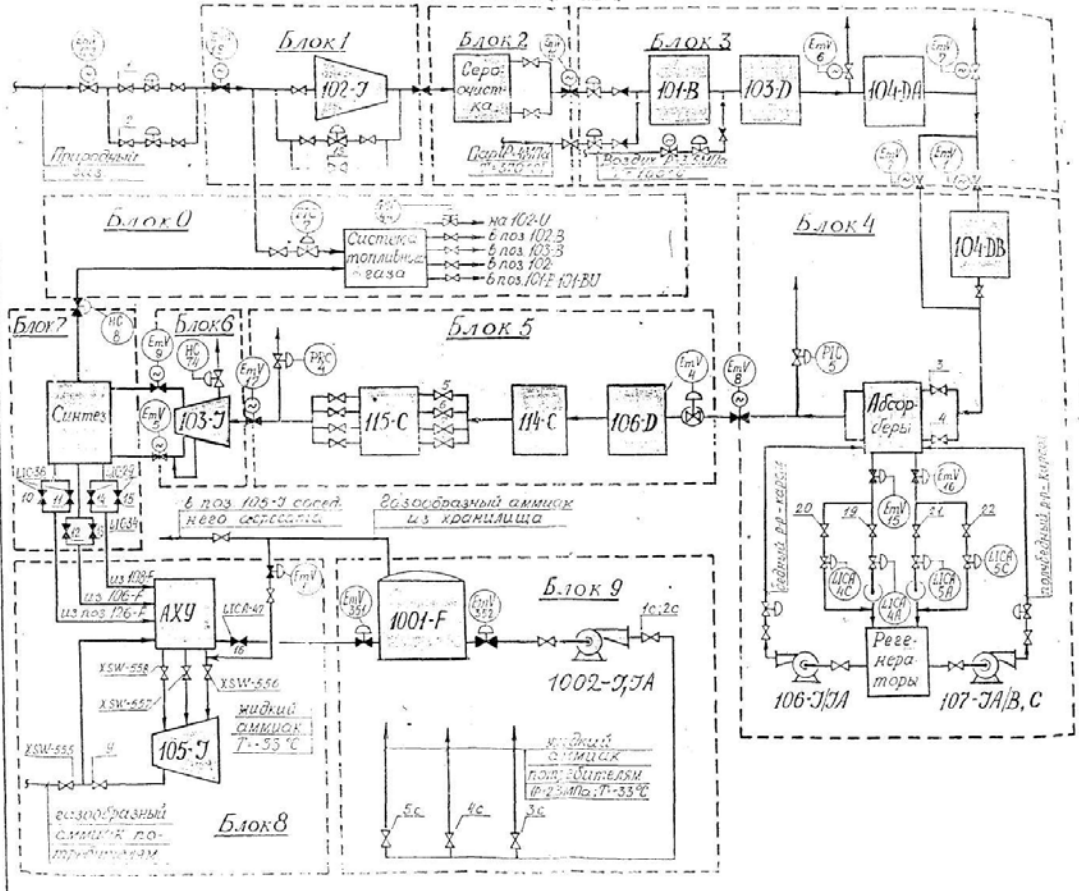
### **1.3.7. Технологическая схема производства аммиака производительностью 1360 т/сутки**

Технологическая схема крупнотоннажного производства аммиака, работающая на ОАО «Акрон», включает следующие стадии процесса:

- компримирование и сероочистку природного газа,
- паровую конверсию метана (первичный реформинг),
- паровоздушную конверсию метана (вторичный реформинг),
- конверсию оксида углерода,
- очистку конвертированного газа от диоксида углерода,
- тонкую очистку газа от СО и СО<sub>2</sub>(метанирование),
- синтез аммиака,
- процесс гомогенного восстановления оксидов азота в дымовых газах,
- аммиачно-холодильную установку,
- систему производства и потребления пара,
- установку получения деминерализованной воды.

Блок-схема установки приведена на рисунке.

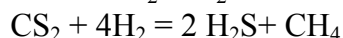
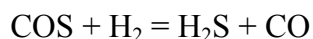
БЛОК-СХЕМА агрегата аммиака



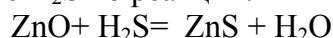
### 1.3.7.1. Компримирование и сероочистка природного газа

Природный газ на установку подается с газораспределительной станции с  $P=2.0-2.7$  МПа ( $20 - 27$  кгс/см<sup>2</sup>). Основная часть природного газа, используемого в качестве сырья, поступает в сепаратор, установленный на всасе компрессора природного газа. Остальная часть природного газа поступает в систему топливного газа. Для сжатия природного газа используют двухступенчатый компрессор. Каждая ступень выполнена в виде отдельного корпуса. Между ступенями установлены сепараторы для удаления влаги и холодильники для снижения температуры. После 2 ступени газ имеет температуру н/б  $155^{\circ}\text{C}$  и давление н/б  $44$  МПа ( $44$  кгс/см<sup>2</sup>).

Для обеспечения нормальной работы системы сероочистки объемная доля водорода, необходимого для гидрирования серосодержащих соединений, в природном газе должна быть от 3.0 до 11%. Для этой цели азотоводородная смесь подается с нагнетания 2 ступени компрессора синтез-газа в линию природного газа от компрессора природного газа. С нагнетания 2 ступени компрессора природного газа газ, смешиваясь с азотоводородной смесью, направляется в подогреватель, где нагревается до  $T=370-400^{\circ}\text{C}$  за счет сжигания топливного газа. Огневой подогреватель имеет 4 горелки и 2 зоны обогрева: верхнюю-конвекционную и нижнюю-радиантную. После подогревателя газ поступает в реактор гидросероочистки, который заполнен алюмокобальтмолибденовым катализатором. На нем при  $T=370-400^{\circ}\text{C}$  протекают реакции гидрирования сероорганических соединений до сероводорода.



Далее природный газ поступает в реакторы сероочистки, работающие последовательно. Каждый реактор заполнен оксидноцинковым поглотителем. В аппаратах происходит связывание  $\text{H}_2\text{S}$  по реакции:

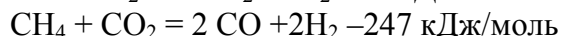
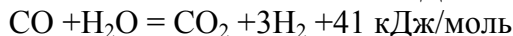


Массовая концентрация сероводорода после сероочистки должна быть н/б  $0.5$  мг/м<sup>3</sup>.

### 1.3.7.2. Паровая конверсия $\text{CH}_4$ (первичный реформинг)

После реактора сероочистки природный газ поступает на смешение с водяным паром. Для проведения процесса конверсии в поток газа поступает пар среднего давления из цехового коллектора. Соотношение пар: углерод = (3.5 - 4.0:1.0). При снижении соотношения до 2.5:1.0 агрегат аварийно останавливается, чтобы исключить возможность выделения на поверхности катализатора свободного углерода, который забивает поры катализатора, резко снижает его активность, что может привести к перегреву и разрушению реакционных труб печи первичного реформинга. Парогазовая смесь с  $T=350-371^{\circ}\text{C}$  поступает в змеевики, расположенные в конвекционной зоне печи первичного реформинга, где подогревается до  $T=450-524^{\circ}\text{C}$  за счет тепла дымовых газов. Подогретая парогазовая смесь разделяется на 12 потоков и подается в реакционные трубы, заполненные никелевым катализатором. Всего установлено 504 трубы. Между рядами реакционных труб расположены потолочные горелки инжекционного типа. За счет

сжигания топливного газа в потолочных горелках осуществляется подвод тепла, необходимого для протекания эндотермической реакции паровой конверсии метана.

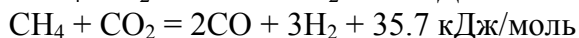
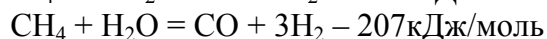
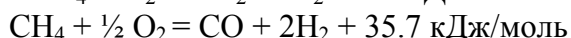
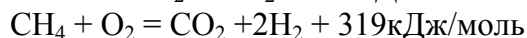
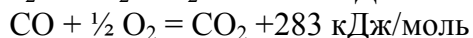
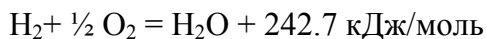


Парогазовая смесь движется по реакционным трубам сверху вниз. Температура газа на выходе из труб поддерживается н/б 830<sup>0</sup>С. Объемная доля остаточного метана после первичного реформинга н/б 11%. После реакционных труб газ с Т н/б 830<sup>0</sup>С собирается в сборных коллекторах, расположенных в нижней части радиантной зоны печи. Далее по подъемным стоякам газ поднимается в верхнюю часть печи в передаточный коллектор. Печь первичного реформинга сконструирована таким образом, чтобы достигнуть максимальной утилизации тепла дымовых газов, выходящих из радиантной зоны печи с Т=1000-1060<sup>0</sup>С.

### 1.3.7.3. Паровоздушная конверсия метана (вторичный реформинг)

На данной стадии проводится конверсия остаточного метана кислородом воздуха и паром. С технологическим воздухом вводится азот в объеме, необходимом для обеспечения соотношения Н<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=3:1 в синтез- газе. Воздух забирается из атмосферы, очищается от пыли в фильтре и подается на всас компрессора технического воздуха. Компрессор – двухкорпусной четырехступенчатый. Охлаждение воздуха после сжатия производится в воздушных холодильниках. Отделение воды происходит в межступенчатых сепараторах. Со всаса 4 ступени воздух подается на установку осушки и далее в коллектор воздуха КИПиА.

С нагнетания 4 ступени компрессора воздух может подаваться в реактор гидросераочистки, в метанатор, высоко –и- низкотемпературные конверторы СО для окисления катализатора. В линию воздуха подводится пар среднего давления. Паровоздушная смесь подогревается в змеевиках конвекционной зоны печи до Т н/б 482<sup>0</sup>С и поступает в смеситель реактора вторичного реформинга. Реактор вторичного реформинга представляет собой конвертор шахтного типа, футерованный огнеупорным бетоном, снабженный водяной рубашкой. Сверху загружен слой термостойкого алюмохромового катализатора, внизу – слой никелевого катализатора. В реакторе вторичного реформинга протекают реакции паровоздушной конверсии метана



Объемная доля метана в конвертированном газе после вторичного реформинга снижается до 0.5%. Из реактора вторичного реформинга газ с Т н/б 1010<sup>0</sup>С поступает в 2 параллельно работающих вертикальных котла – утилизатора. Газ проходит по межтрубному пространству, вода поступает сверху вниз по внутренним трубам, поднимается по внешним трубам и в виде пароводяной смеси выходит из боковых штуцеров. Аппараты футерованы огнеупорным бетоном и снабжены водяными

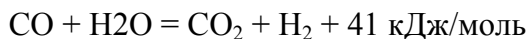
рубашками. Температура конвертированного газа после котла-утилизатора составляет н/б 482<sup>0</sup>С.

Для подогрева различных технологических сред за счет тепла дымовых газов в конвекционной зоне печи установлены змеевики подогрева парогазовой смеси, паровоздушной смеси, воды питания котлов, топливного газа, перегрева насыщенного пара высокого давления. Для регулирования температуры пара высокого давления в змеевиках пароперегревателя между ними установлены 24 горелки

#### 1.3.7.4. Конверсия оксида углерода.

Конвертируемый газ после вторичного реформинга содержит СО–10-13% объемных. Конверсия СО осуществляется в 2 стадии: высокотемпературная и низкотемпературная. Температура газа на входе в высокотемпературный конвертор СО –350-390<sup>0</sup>С.

Высокотемпературный конвертор загружен железохромовым катализатором. Газ проходит через слой катализатора сверху вниз. При этом протекает экзотермическая реакция



Температура газа на выходе из слоя катализатора н/б 450<sup>0</sup>С. Объемная доля СО после конвертора не должна превышать 4%. Затем газ проходит котел-утилизатор, где охлаждается до 360<sup>0</sup>С. Дальнейшее снижение температуры происходит в теплообменнике технологическим газом, поступающим в метанатор, в холодильнике, где за счет снижения температуры газа происходит образование водяного пара. После холодильника газ направляется в низкотемпературный конвертор СО, загруженный цинкхроммедным или цинкмедным катализатором. При работе на свежем катализаторе температура на входе поддерживается в пределах 190-210<sup>0</sup>С, а по мере снижения активности катализатора постепенно поднимается до 250<sup>0</sup>С. При температуре 190-250<sup>0</sup>С на данном катализаторе протекает конверсия остаточного СО. Проведение реакции при низкой температуре позволяет получить на выходе из низкотемпературного конвертора газ с объемной долей СО н/б 0.65%. В низкотемпературном конверторе возможно протекание реакции с образованием небольшого количества метанола, формальдегида и муравьиной кислоты.

Восстановление низкотемпературного катализатора проводят азотом с постепенным дозированием водорода. Газ после низкотемпературной конверсии СО направляется в систему очистки от СО<sub>2</sub>.

Конвертированный газ после НТК имеет следующий состав: Н<sub>2</sub>- 58-64%, N<sub>2</sub> – 19-22%, СН<sub>4</sub> –н/б 0.5, СО- н/б 0.65%,СО<sub>2</sub>- 19%.

#### 1.3.7.5. Очистка конвертированного газа от диоксида углерода.

Конвертированный газ после низкотемпературной конверсии СО поступает в кипятильник флегмы, в котором за счет снижения температуры газа до 140-165<sup>0</sup>С происходит испарение флегмы. После кипятильника газ поступает в подогреватель питательной воды, где его температура снижается до 140-155<sup>0</sup>С, далее в сепараторе из него отделяется сконденсировавшаяся влага. После сепаратора газ поступает в кипятильники регенераторов, где его температура снижается до 131<sup>0</sup>С, затем в подогревателе деминерализованной воды происходит дальнейшее снижение температуры газа до 82<sup>0</sup>С. После отделения воды в сепараторе газ поступает в

нижнюю часть двух параллельно установленных абсорберов. Очистка газа от  $\text{CO}_2$  осуществляется горячим раствором «Карсол» (поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Массовая доля компонентов в растворе «Карсол»: поташ, химический абсорбент, содержит 22-28%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; диэтаноламин, активатор абсорбции, н/б 2.2 % ДЭА; пятиокись ванадия, ингибитор коррозии, н/м 0.4%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Для предотвращения вспенивания в него вводится антипенная присадка «Лапрол». Очистка газа от  $\text{CO}_2$  осуществляется по реакции



Процесс абсорбции проходит под давлением  $P=2.7\text{МПа}$  в параллельно работающих абсорберах. Объемная доля остаточного  $\text{CO}_2$  не должна превышать 0.2% в пересчете на сухой газ. В каждом из аппаратов абсорбция осуществляется в две стадии. Конвертированный газ последовательно проходит снизу вверх сначала на нижнюю часть абсорбера, а потом верхнюю. Нижние части абсорберов орошаются частично регенерированным (полубедным) раствором «Карсол». При этом объемная доля  $\text{CO}_2$  в газе снижается от 14-19% до н/б 1.7%. Верхняя часть абсорбера орошается глубоко регенерированным (бедным) раствором «Карсол». Объемная доля остаточного  $\text{CO}_2$  не должна превышать 0.2%. Абсорберы представляют из себя двухкорпусные вертикальные аппараты, заполненные насадкой – полипропиленовые седла «инталокс» и кольца «Паля», регулярная насадка из нержавеющей стали. Верхние полки верхних секций оборудованы распределительными устройствами на выходе газа. Насыщенный раствор из нижних кубов абсорбера за счет перепада давления в абсорберах и регенераторах выводится на регенерацию. Регенерация насыщенного раствора протекает при снижении давления и подводе тепла в регенераторы по реакции

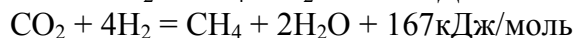
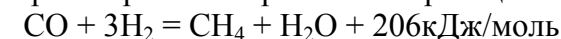


Регенераторы представляют собой двухкорпусные вертикальные аппараты, загруженные по полкам аналогично, как и в абсорберах насадкой. Не менее 80% насыщенного раствора регенерируется проходя верхние секции регенераторов до снижения массовой доли  $\text{CO}_2$  до  $24 \text{ м}^3 \text{ CO}_2/\text{м}^3$  раствора – (45% степень конверсии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в  $\text{KHCO}_3$ ). Этот поток называется «полубедным» раствором. После верхней секций регенераторов потоки «полубедного» раствора направляются в испарители, где раствор охлаждается до  $90-95^\circ\text{C}$  за счет испарения воды. Не менее 20% от общего объема насыщенного раствора подвергается более глубокой регенерации в нижних частях регенераторов. Тепло, необходимое для регенерации, подводится путем циркуляции раствора по тракту. После нижней части регенераторов «бедный» раствор имеет температуру н/б  $119^\circ\text{C}$ , содержит массовую долю  $\text{CO}_2$  н/б  $14.2 \text{ м}^3 \text{ CO}_2/\text{м}^3$  раствора (21% степень конверсии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в  $\text{KHCO}_3$ ). Этот поток самотеком поступает в теплообменник, где охлаждается до  $94^\circ\text{C}$ , воздушный холодильник, в котором охлаждается до  $60-80^\circ\text{C}$  и далее на орошение верхней секции абсорберов. Часть раствора отводится на фильтрацию от механических примесей в угольных и механических фильтрах. Выходящие из верхней части регенераторов  $\text{CO}_2$  и водяные пары охлаждаются до  $40-80^\circ\text{C}$  в воздушных холодильниках, затем в сепараторе углекислоты отделяется жидкость. Далее  $\text{CO}_2$  охлаждается и поступает на другие производства. Очищенный от  $\text{CO}_2$  газ после абсорберов поступает в сепаратор, в котором происходит отделение из потока газа раствора «Карсол» и воды.

Конвертированный газ имеет следующий состав:  $\text{H}_2$ -н/м 74%,  $\text{N}_2$ - н/м 24%,  $\text{CH}_4$  – н/б 0.3%,  $\text{CO}$  -н/б 0.6%,  $\text{CO}_2$  –н/б 0.2% ( в пересчете на сухой газ).

#### 1.3.7.6.Тонкая очистка газа от оксида и диоксида углерода.

$\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  являются ядами для катализатора синтеза аммиака. Дальнейшая очистка от них производится путем восстановления их до метана водородом на никелевом катализаторе в реакторе метанирования по реакции



Теоретическое повышение температуры газа за счет теплового эффекта реакций составляет  $73^\circ\text{C}$  на мольный процент  $\text{CO}$  и  $59.4^\circ\text{C}$  на мольный процент  $\text{CO}_2$ . Подогрев газа перед метанированием осуществляется в две стадии:

1) в теплообменнике за счет тепла синтез-газа после 1 ступени компримирования до  $70\text{-}120^\circ\text{C}$ ;

2) в теплообменнике газом перед низкотемпературной конверсией  $\text{CO}$  до  $270\text{-}316^\circ\text{C}$ .

В метанатор загружен никелевый катализатор. Газ проходит через слой катализатора сверху вниз. Температура газа не должна при этом повышаться более  $375^\circ\text{C}$ , объемная доля  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  после метанатора должна быть н/б 0.0015%. При повышении объемной доли  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в газе на входе в метанатор возможно резкое увеличение температуры катализатора. После метанатора газ проходит теплообменник, где охлаждается до  $T$  н/б  $143^\circ\text{C}$ , подогревая воду питания котлов, затем воздушный холодильник, где охлаждается до  $55^\circ\text{C}$ . Для связывания остаточного  $\text{CO}_2$  в газ производится впрыск жидкого аммиака.

Синтез-газ должен иметь следующий состав:  $\text{H}_2$  – н/м 74%,  $\text{N}_2$  –н/б 24.6%,  $\text{CH}_4$  – н/б 1.4%, ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ )-н/б 0.0015%.

#### 1.3.7.7.Компримирование синтез-газа

Очищенный синтез-газ сжимается в трехкорпусном центробежном компрессоре, имеющем 4 ступени для сжатия свежего газа и циркуляционную ступень для дожатия циркуляционного газа. Свежий синтез-газ проходит поочередно 4 ступени, между которыми имеются холодильники для охлаждения газа, сепараторы для отделения воды из газа. В 4-й ступени газ сжимается до  $P=53.5$  МПа. Температура газа при этом должна повышаться н/б чем до  $162^\circ\text{C}$ . Далее газ охлаждается до  $T=35\text{-}40^\circ\text{C}$  в воздушном холодильнике. Циркуляционный газ из системы синтеза в циркуляционной ступени компрессора сжимается до  $336$  кгс/см<sup>2</sup> и имеет температуру н/б  $37.7^\circ\text{C}$ . Циркуляционный газ смешивается с потоком свежего газа, выходящего из холодильника и направляется на установку синтеза аммиака.

#### 1.3.7.8.Синтез аммиака.

В смеси свежего и циркуляционного газа на выходе из компрессора синтез - газа объемная доля аммиака должна быть н/б 5.0%. С целью снижения объемной доли аммиака газ охлаждается в аммиачном холодильнике до  $T=0 - -10^\circ\text{C}$  и поступает во вторичный сепаратор, в котором происходит выделение аммиака из газа. Синтез-газ с объемной долей аммиака н/б 2.9% из сепаратора направляется в трубное пространство теплообменника, где нагревается до  $T=26\text{-}31^\circ\text{C}$  газом после колонны синтеза, поступающем из холодильника. После теплообменника газ разделяется на два потока, которые направляются на основную и дополнительную колонны синтеза

аммиака. Поток на основную колонну проходит теплообменник, где его температура увеличивается до  $T = 130-150^{\circ}\text{C}$  за счет снижения температуры встречного потока. С этой температурой газ поступает в колонну синтеза по основному ходу и через холодные байпасы. Основной поток газа поступает в нижнюю часть колонны синтеза и по кольцевому зазору между корпусом колонны синтеза и стенкой катализаторной коробки поступает в верхнюю часть, где расположен теплообменник. Проходя по межтрубному пространству теплообменника газ нагревается газом, выходящим из колонны синтеза и поступает на катализатор. Катализатор (промотированное железо) располагается на четырех полках катализаторной коробки, здесь протекает реакция синтеза аммиака. Такое распределение катализатора на полках производится с целью поддержания температурного режима в слое катализатора. Для снижения температуры газа на входе в каждую полку предусмотрен подвод газа по холодному байпасу. Состояние катализатора и насадки колонны синтеза определяется по перепаду давления в колонне синтеза, н/б 1.2 МПа. После четвертой полки газ с температурой н/б  $538^{\circ}\text{C}$  и объемной долей аммиака н/м 15.3% поднимается вверх по центральной трубе и входит в трубное пространство теплообменника, где отдает тепло газу, идущему в колонну синтеза, охлаждаясь при этом до  $T = 333^{\circ}\text{C}$ . Затем газ поступает в трубное пространство подогревателя питательной воды котлов, где охлаждается до  $T = 170^{\circ}\text{C}$ . Затем газ последовательно охлаждается в теплообменнике до  $T = 57^{\circ}\text{C}$ , в воздушном холодильнике до  $T = 40^{\circ}\text{C}$ , в теплообменнике до  $T = 160^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре происходит отделение жидкого аммиака от газа в сепараторе, после чего газ с объемной долей аммиака н/б 6.6 % направляется на всас циркуляционной ступени компрессора синтез-газа. Часть газа выводится в виде постоянной продувки через аммиачный холодильник и сепаратор продувочных газов.

#### 1.3.7.9. Аммиачно-холодильная установка (АХУ).

Жидкий аммиак из сепараторов высокого давления поступает в сборник жидкого аммиака, работающий под давлением  $P = 40 \text{ кгс/см}^2$ . При снижении давления происходит выделение из жидкого аммиака растворенных в нем при высоком давлении газов (так называемых танковых газов). Танковые газы после охлаждения выдаются для утилизации в трубопровод природного газа.

Жидкий аммиак перед подачей в изотермическое хранилище подвергается ступенчатому снижению давления в расширительных сосудах до 0.01- 0.02 кгс/см<sup>2</sup>. АХУ имеет двойное назначение:

1 Ступенчатое снижение давления аммиака в расширителях, позволяющее провести выделение инертных газов.

2 Существующая система трех ступеней аммиачного охлаждения обеспечивает процесс холодом, необходимым для конденсирования аммиака в системе синтеза, выделения аммиака из продувочных газов и межступенчатое охлаждение синтез-газа.

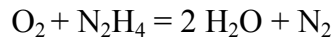
Температура этой системы охлаждения от  $10-13^{\circ}\text{C}$  до  $-32 - -34^{\circ}\text{C}$ .

Жидкий аммиак из расширительных сосудов поступает на всас аммиачного компрессора. Аммиачный компрессор – двухкорпусной, трехступенчатый с приводом от паровой турбины. С нагнетания третьей ступени аммиак может выдаваться потребителю. Продувочные и танковые газы выдаются на установку

разделения остаточных газов. Изотермическое хранилище выполнено из двух цилиндрических обечаек (типа емкость в емкости). Пространство между обечайками заполнено теплоизоляционным материалом – перлитом, сюда же подается осушенный азот. Температура жидкого аммиака в хранилище – 34<sup>0</sup>С, давление над слоем жидкости 0.02-0.07 кгс/см<sup>2</sup>. Жидкий аммиак из хранилища выдается потребителю или закачивается в цистерны – внешнему потребителю.

#### 1.3.7.10.Производство и потребление пара.

В производстве аммиака имеется установка получения деминерализованной воды, где на ионообменных фильтрах происходит доочистка воды, поступающей из цеха химводоподготовки до полного обессоливания. Деминерализованная вода из емкости проходит ряд теплообменников, нагревается, поступает в деаэратор, где из нее выделяются растворенные газы (O<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) и поступает в нижнюю часть деаэратора, куда подается раствор гидразина для химического связывания оставшегося в воде кислорода



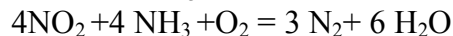
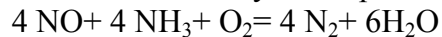
и подается раствор аммиака 1% для поддержания рН и связывания свободной углекислоты. Для предотвращения отложений накипи за счет остаточной жесткости питательной воды в паросборник впрыскивается 5% раствор тринатрийфосфата, который переводит соли жесткости в труднорастворимую шламовую форму. Шлам удаляется при продувке котлов.

Питательная вода нагревается в подогревателях за счет тепла конвертированного газа и поступает в паросборник, далее в котлы- утилизаторы, где за счет тепла конвертированного газа, а во вспомогательном котле за счет сжигания топливного газа, происходит процесс парообразования при P=100кгс/см<sup>2</sup>. Потребителем пара высокого давления является турбина, предназначенная для привода компрессора синтез-газа. Пар среднего давления направляется на технологические нужды и на привод других турбин.

#### 1.3.7.11.Гомогенное восстановление окислов азота в дымовых газах.

В горелках печи первичного реформинга сжигается топливный газ.

Возможна подача для сжигания природного газа продувочных и танковых газов отделения синтеза аммиака. В результате сгорания образуются дымовые газы. Для снижения содержания в них оксидов азота в подовых каналах радиантной зоны печи первичного реформинга смонтирована установка гомогенного восстановления оксидов азота до азота газообразным аммиаком. Расход аммиака регулируется в зависимости от концентрации оксидов азота в дымовых газах. Процесс гомогенного восстановления протекает при T=980<sup>0</sup>С по следующей реакции:



#### 1.3.7.12.Охрана окружающей среды.

*Выбросы в атмосферу:*

1 Дымовые газы после печи первичного реформинга, 91м<sup>3</sup>/с, содержат оксидов азота н/б 112мг/м<sup>3</sup>, оксидов углерода н/б 38 мг/м<sup>3</sup>, аммиака н/б 80 мг/м<sup>3</sup>.

2 Дымовые газы после подогревателя природного газа, 26м<sup>3</sup>/с, содержат оксидов азота н/б 112мг/м<sup>3</sup>, оксидов углерода н/б 38 мг/м<sup>3</sup>, аммиака н/б 160 мг/м<sup>3</sup>

3 Продукты сжигания газов, сбрасываемых на факельную установку в период остановок производства, 191 м<sup>3</sup>/с.

*Сточные воды:*

Отпарной конденсат: 1950 м<sup>3</sup>/сутки, содержит аммиака н/б 20 мг/м<sup>3</sup>, метанола н/б 50 мг/м<sup>3</sup>.

Сточные воды с отделения деминерализации воды.

*Технико-экономические показатели систем синтеза аммиака (на 1т) в зависимости от способа получения азотаводородной смеси.*

Способы получения	Мощность агрегата тыс. тн NH <sub>3</sub> сутки	Расход энергии КВт*ч	Количество пара	Расход воды,	Расход топлива
Паровая конверсия ПГ в печах	300	184		439	1.34
То же	200	866	-0.6	285	1.46
Высокотемпературная конверсия ПГ	100	1300	-0.57	300	1.36
Кислородная конверсия ПГ под атм. давлением	110	1400	+1.65	296	1.73
Разделение коксового газа	210	1552		295	356

Существенное влияние на удельные капитальные вложения оказывают не только технические особенности выбранной схемы, но и мощность системы, производительность агрегатов.

Технико-экономические расчеты подтвердили преимущества крупных агрегатов синтеза.

#### 1.4. Технология производства азотной кислоты

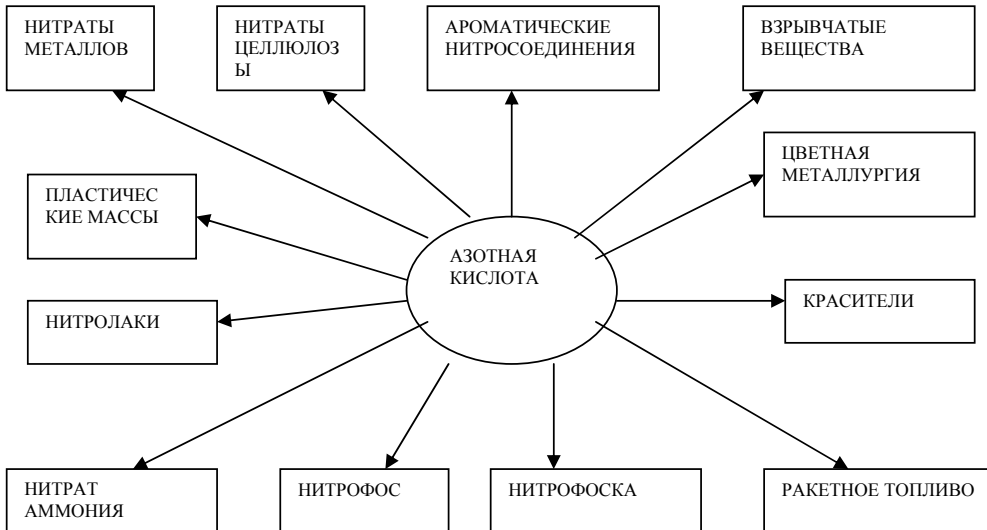
Азотная кислота – важнейший продукт химической промышленности. Ее применяют для получения азотных удобрений, технических нитратов, взрывчатых веществ, красителей и многих других продуктов. Промышленность выпускает разбавленную (слабую) и концентрированную (сильную) азотную кислоту и сравнительно небольшие количества реактивной и особо чистой.

Концентрированная азотная кислота и меланж (смесь азотной и серной кислот) выпускаются как товарный продукт. Разбавленная азотная кислота имеет концентрацию азотной кислоты н/м 45-47.55% в зависимости от сорта, содержание NO<sub>x</sub> н/б 0.15-0.20% и прокаленный остаток н/б 0.5-0.1%. Концентрированная азотная кислота выпускается трех сортов:

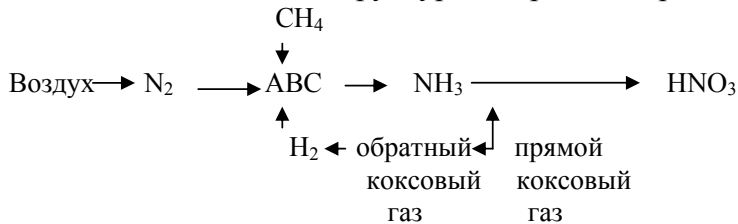
- концентрация азотной кислоты н/м 97; 98%; 98.5%;
- содержание серной кислоты н/б 0.05; 0.08; 0.12%;

- содержание  $\text{NO}_x$  в пересчете на  $\text{N}_2\text{O}_4$  – 0.3 – 0.4%;
- прокаленный остаток 0.015 – 0.02 – 0.04%.

Области применения азотной кислоты весьма разнообразны. Большая ее часть расходуется на производство азотных и комплексных минеральных удобрений и разнообразных нитратов, на производство взрывчатых веществ и ракетного топлива, производство красителей, в органическом синтезе и цветной металлургии.

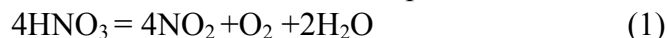


В н.в. в промышленных масштабах азотная кислота производится исключительно из аммиака. Поэтому структура сырья азотнокислотного производства совпадает со структурой сырья для производства аммиака.



#### 1.4.1. Свойства азотной кислоты

Безводная азотная кислота – малоустойчивое соединение, она разлагается на оксиды азота, которые, растворяясь в кислоте, придают ей желтоватую окраску. При обычной температуре она представляет собой бесцветную жидкость с резким удушливым запахом. Техническая кислота имеет желтоватый цвет, обусловленный присутствием в ней небольших количеств  $\text{NO}_x$ . Концентрированная азотная кислота при нагревании и при действии восстановителей разлагается на  $\text{NO}_x$ .



В твердом состоянии азотная кислота существует только при температуре – 41°C.  $\text{HNO}_3$  образует с  $\text{H}_2\text{O}$  гидраты, имеющие температуру кристаллизации 235K (77.8%  $\text{HNO}_3$ ) и 255K (70.5%  $\text{HNO}_3$ ). Водные растворы  $\text{HNO}_3$  имеют три

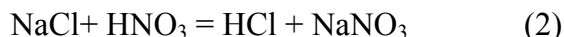
эвтектические смеси: при 206.7К (89.95% HNO<sub>3</sub>), при 231К (70.5% HNO<sub>3</sub>), при 230К (32.7% HNO<sub>3</sub>). Температура кипения водных растворов азотной кислоты повышается с увеличением содержания HNO<sub>3</sub> в растворе и достигает максимума при 394К (азеотропная смесь, содержащая 68.4% HNO<sub>3</sub>), затем снова понижается.

Азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами. С ароматическими соединениями она образует нитросоединения, со спиртами – эфиры. Все металлы, кроме платины, родия, золота, растворяются в азотной кислоте. Концентрированная азотная кислота разрушает многие органические вещества: бумагу, древесину, ткани. Она энергично взаимодействует с неметаллами: сера окисляется в серную кислоту. Смесь 1 части концентрированной азотной кислоты с 3.6 частями концентрированной соляной кислоты называется «царской водкой», которая является сильным окислителем, в ней растворяются даже платина и золото.

### 1.4.2. Сырье для производства азотной кислоты.

Основное сырье: газообразный аммиак, воздух, вода. Важнейшим условием для достижения высокой степени превращения аммиака в оксиды азота является достаточная чистота аммиачно-воздушной смеси. Основным источником ее загрязнения примесями является воздух. Он забирается непосредственно у контактных аппаратов. Воздух не должен содержать более 0.007 мг/м<sup>3</sup> механических и химических примесей, большинство которых необратимо отравляют катализаторы окисления аммиака в оксиды азота.

Для абсорбции NO<sub>x</sub> используется чистый конденсат водяного пара или химически очищенная вода, которые должны содержать н/б 5 мг/л Cl<sup>-</sup>, так как NaCl вступает во взаимодействие с HNO<sub>3</sub>



Под действием хлора происходит сильная коррозия оборудования.

### 1.4.3. Физико-химические основы процесса.

Процесс производства азотной кислоты контактным окислением аммиака состоит из двух основных стадий:

1) конверсия (окисление) аммиака в оксид азота кислородом воздуха в присутствии катализатора;

2) окисление NO в высшие оксиды азота и абсорбция их водой с образованием разбавленной азотной кислоты.

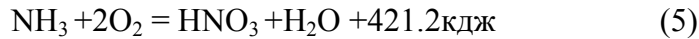
Первая стадия – окисление аммиака в оксид азота (2) – описывается реакцией:



вторая стадия – окисление оксида азота (2) в высшие оксиды и переработка их в азотную кислоту – представлена следующим уравнением:

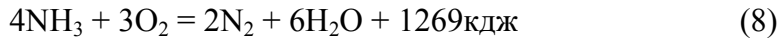
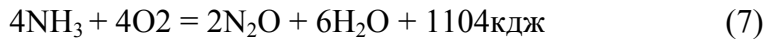
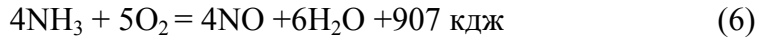


Суммарная реакция без учета побочных реакций, протекающих с образованием элементарного азота, может быть представлена уравнением:



#### 1.4.3.1. Контактное окисление аммиака.

Исследования показали, что при окислении аммиака в зависимости от катализатора и условий протекания процесса, можно получить NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>. Возможны следующие реакции:



Установлено, что по мере образования оксида азота из аммиака он способен окислять аммиак по реакции

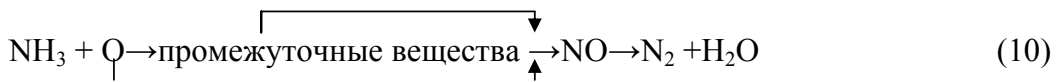


Все эти реакции согласно термодинамическим расчетам могут идти до конца. Таким образом, состав конечных продуктов при окислении аммиака будет определяться избирательной способностью катализатора.

Из ряда потенциальных термодинамически возможных реакций в первую очередь протекает та, для которой требуется наименьшая энергия активации. Окисление аммиака воздухом без катализатора приводит к образованию только элементарного азота; с участием катализатора можно получить кроме азота оксид азота (2) или (1) или же оба оксида. Так, при окислении аммиака на марганцевом катализаторе при температурах до 523К образуются только элементарный азот и оксид азота (1). При 523К до 70% окисляемого аммиака превращается в N<sub>2</sub>O, а 30% – в элементарный азот. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию NO и уменьшению количества N<sub>2</sub>O и элементарного азота.

Наилучшим катализатором этого процесса является платина и ее сплавы. Выход NO при контактном окислении NH<sub>3</sub> на платине в области температур 700 – 850<sup>0</sup>С может достигать 97–98% при атмосферном давлении и 96–97% при температуре 880-930<sup>0</sup>С под P=8атм. Платина – дорогой катализатор, но зато она в течение длительного времени сохраняет высокую активность, достаточно устойчива, обладает механической прочностью, легко регенерируется, расход ее на единицу продукции незначителен.

Следует отметить, что приведенные выше реакции окисления аммиака являются суммарными и не отражают происходящих при этом элементарных каталитических процессов. При окислении аммиака на платине образуются промежуточные вещества



По данным различных исследователей такими промежуточными соединениями могут быть: имидогруппа NH, диимид N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, атомарный азот N, амидогруппа NH<sub>2</sub>, нитроксил HNO, гидросиламин NH<sub>2</sub>OH.

В соответствии с адсорбционно-химической теорией катализа механизм каталитического окисления аммиака можно представить следующим образом.

Кислород и аммиак диффундируют из газовой смеси к поверхности катализатора. При стехиометрическом соотношении  $O_2:NH_3=5:4$  скорость процесса контролируется диффузией кислорода к поверхности катализатора, в данном случае – платине. Вследствие недостатка кислорода окисление аммиака на открытой поверхности платины происходит без образования кислородных соединений азота до элементарного азота. При избытке кислорода в газе (сверх стехиометрического количества) контролирующей стадией процесса является скорость переноса аммиака к поверхности платины, покрытой кислородом. При 393-573К кислород прочно связывается с поверхностью платины, образуя несколько молекулярных слоев.

Ввиду наличия на поверхности платины атомов со свободными валентностями, в первую очередь происходит активированная адсорбция кислорода, определяемая электронной связью. Вследствие химического взаимодействия кислорода с поверхностью платины ослабляется связь между атомами  $O_2$  и образуется переходный комплекс адсорбции (катализатор – кислород). В последующей стадии активированной адсорбции аммиака образуется новый комплекс (катализатор – кислород – аммиак).

Гетерогенно-каталитическое окисление аммиака кислородом – типичная окислительно-восстановительная реакция. В процессе образования активированных комплексов лимитирующих стадий обычно развивается или возникает связь катализатора с кислородом, вследствие чего каталитическая активность веществ существенно зависит от прочности этой связи.

Вновь образовавшиеся устойчивые химические соединения ( $NO$  и  $H_2O$ ) обладают меньшей адсорбционной способностью по отношению к платине, чем кислород и аммиак, в связи с чем их молекулы десорбируются с поверхности катализатора. В результате большого химического сродства водорода к кислороду молекула аммиака распределяется между атомами водорода на поверхности катализатора с последующим образованием молекул воды. Освободившиеся связи распределяются между ближайшими новыми молекулами кислорода.

Как правило, при избытке кислорода на поверхности катализатора происходит образование молекул  $NO$ , при недостатке кислорода образуются молекулы азота.

Все этапы превращения аммиака в оксид азота (2), в том числе и промежуточные стадии, протекают на поверхности катализатора.

В производстве платина применяется в виде сеток. Такая форма платинового катализатора дает возможность использовать простой тип контактных аппаратов. Благодаря сетчатой форме катализатора при диаметре нитей 0.045 – 0.075 – 0.09 мм создается большая поверхность катализатора. Площадь сетки, не занятая проволокой, составляет примерно 50-60% ее общей площади. В процессе эксплуатации платиновые сетки сильно разрыхляются, их гладкие нити становятся губчатыми, толщина нитей увеличивается, благодаря чему создается сильно развитая поверхность сеток и каталитическая активность платины повышается. С течением времени происходит разрыхление сеток, и наблюдаются потери платины.

В контактных аппаратах, работающих под давлением 0.45МПа, устанавливают 6 сеток, под давлением 0.8МПа – 14-16 сеток. В оптимальных условиях степень

контактирования на одной сетке может достигать 86-90%, на двух сетках – 95-97%, на трех сетках – 97-98%.

При использовании каталитических сеток из сплава платины с родием (до 10% родия) выход оксида азота увеличивается на 2.5-3.0% по сравнению с выходом NO на чистой платине, кроме того уменьшаются потери катализатора. В России применяют катализатор, состоящий из 93% платины, 3% родия и 4% палладия.

У нас в стране разработан комбинированный двухступенчатый катализатор, применяемый на заводах, работающих под атмосферным давлением. Он состоит из сетки тройного сплава (первая ступень) и слоя неплатинового катализатора толщиной 50-60мм (вторая ступень). Применяя железо-хромовый катализатор во второй ступени окисления аммиака можно достигнуть 96% превращения аммиака в оксид азота (2) при нагрузке катализатора 550кг/сут аммиака на 1 м<sup>2</sup> активной поверхности. При применении комбинированного двухступенчатого катализатора, работающего под давлением, количество платиновых сеток составляет 1/3 их общего количества, а слой неплатинового катализатора рассчитывают исходя из того, что одну платиновую сетку заменяет слой толщиной 20-25см.

На современных заводах сетки в контактных аппаратах располагают горизонтально. Для уменьшения вибрации и расслоения контактных сеток газовый поток в контактных аппаратах направляют сверху вниз. Слой неплатинового катализатора располагают под платиновыми сетками.

Реакция окисления аммиака на платине начинается при 420К; при дальнейшем повышении температуры увеличивается выход NO и одновременно ускоряется реакция. В интервале температур 1150-1200К выход NO достигает уже 96-98%. С переходом на режим повышенных температур схема производства азотной кислоты усложняется, но при этом увеличивается скорость окисления аммиака. Так, время контактирования, соответствующее высокому выходу оксида азота (2) при 1200К, составляет  $1.1 \cdot 10^{-4}$ с.

Необходимый температурный режим обеспечивается за счет тепла реакции окисления аммиака. Теоретическое повышение температуры газа на 1% окисленного аммиака в смеси составляет около 70К. Применяя аммиачно-воздушную смесь, содержащую 10% NH<sub>3</sub>, можно вести процесс при температуре 980К за счет выделения тепла реакции. Для достижения более высокой температуры следует предварительно подогревать воздух или аммиачно-воздушную смесь, либо увеличивать содержание аммиака в газовой смеси.

Для окисления аммиака применяется воздух. Поэтому содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси ограничивается концентрацией кислорода в воздухе. Расход кислорода на проведение собственно окисления аммиака в оксид азота (2) определяется реакций



По этой реакции на 1 моль аммиака требуется 1.25 моль кислорода, а максимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет

$$[(21/1.25) : (100 + 21/1.25)] \cdot 100 = 14.4\% \text{ об.}$$

Однако при мольном соотношении O<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> = 1.25 степень превращения аммиака в NO незначительная. Для увеличения выхода NO требуется избыток кислорода, что

естественно вызывает необходимость уменьшения содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси.

Как следует из рис.1 (9.1),

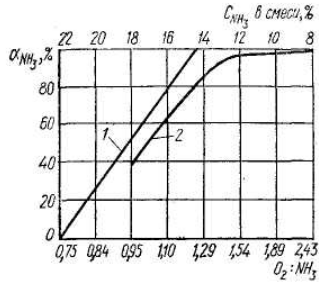


Рис. IX.1. Зависимость степени окисления аммиака  $\alpha_{NH_3}$  в оксид азота (II) от соотношения  $O_2:NH_3$  в аммиачно-воздушной смеси: 1 — теоретическая; 2 — практическая.

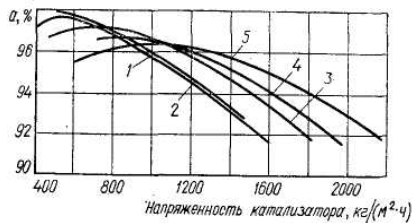


Рис. IX.2. Зависимость степени контактирования  $a$  от напряженности катализатора и концентрации аммиака в газовой смеси при 1170 К. Значения  $C_{NH_3}, \%$ : 1 — 11,6; 2 — 12,4; 3 — 13,5; 4 — 15,0 %; 5 — 17,2.

резкое снижение степени контактирования происходит при соотношении  $O_2 : NH_3 < 1.7$ , т.е. при содержании 11.5% аммиака в аммиачно-воздушной смеси. При соотношении  $O_2 : NH_3 > 2$  степень контактирования  $NH_3$  повышается незначительно. Избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим количеством должен составлять не менее 30%. Соотношение должно быть  $O_2 : NH_3 = 1.7 - 2.0$ .

Исходя из степени контактирования аммиака, можно заключить что при соотношении  $O_2 : NH_3 > 1.7$  (теоретически 1.25) скорость процесса окисления аммиака лимитируется скоростью диффузии аммиака к поверхности катализатора. При соотношении  $O_2 : NH_3 < 1.35$  лимитирующей стадией становится диффузия кислорода к поверхности катализатора.

Количество кислорода, необходимое во второй стадии процесса – окисление NO и поглощение  $NO_2$  водой, определяется реакцией:



из которой следует, что мольное отношение  $O_2 : NH_3$  должно быть н/м 0.75. Поэтому в поглотительные колонны к нитрозным газам дополнительно добавляют воздух, чтобы для ускорения реакции поддерживать здесь определенный избыток кислорода.

Суммарная реакции, определяющая потребность в кислороде для получения азотной кислоты, имеет вид



По этой реакции мольное соотношение  $O_2 : NH_3 = 2$ , содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет  $(21/2):(100 + 21/2) * 100 = 9.5\%$  (об)

Отсюда следует, что если содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси превышает 9.5%, необходимо вводить в поглотительные колонны добавочный воздух.

Степень превращения аммиака в NO зависит от: активности катализатора, соотношения  $O_2 : NH_3$  в смеси, температуры контактирования, скорости газового потока или времени пребывания смеси в зоне катализатора (время контактирования). Наиболее удобной единицей измерения скорости реакции является количество аммиака, окисленного на единицу поверхности в единицу времени. Время контактирования определяется по уравнению:

$$\tau = V_{св} / W, \quad (1.4.3.1)$$

$V_{св}$ —свободный объем катализатора;  $W$ —объемная скорость,  $m^3 \cdot сек^{-1}$ .

На рис.2 (9.2) представлена зависимость выхода NO (при окислении аммиака на трех платинородиевых сетках при 1170К и потсоянном отношении  $O_2 : NH_3=2$ ) от количества окисленного аммиака на единицу поверхности катализатора.

При температуре 1150-1170 оптимальное время контактирования на таком катализаторе составляет  $0.8 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-4} с$ .

Повышение температуры, благоприятно сказывающееся на увеличении скорости окисления аммиака, вместе с тем приводит к росту потерь платины. При этом, если в области пониженных температур активность катализатора повышается по мере его разрушения, то при высоких температурах разрушение катализатора значительно опережает рост его активности. На рис. 3 (9.4) приведена зависимость средних потерь платины контактных сеток (диаметр нитей 0.075 мм) от температуры контактирования.

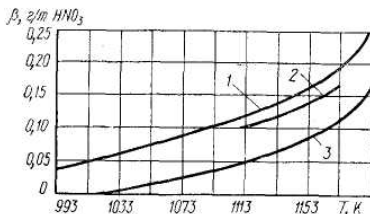


Рис. IX.4. Зависимость потерь платины  $\rho$  от температуры контактирования: 1 — платиновые сетки; 2 — платинородие-вые сетки (2 % Rh); 3 — платинородие-вые сетки (10 % Rh).

Особенно резко возрастают потери платины при температуре контактного процесса свыше 1190К. Потери платины во времени характеризуются аналогичными кривыми. К концу пробега катализатора потери сетки в 2-3 раза больше, чем в начальный период.

В современных системах получения азотной кислоты под давлением потери платиновых сеток составляют 0.2-0.3 г/т  $HNO_3$ .

Основные пути уменьшения потерь платины: фильтрация конденсата азотной кислоты, понижение температуры окисления аммиака, устранение вибрации контактных сеток, направление газового потока в контактном аппарате сверху вниз, увеличение размеров контактных аппаратов.

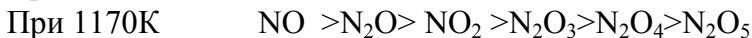
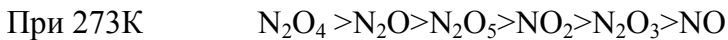
Считают, что максимальная длительность работы платиnorodиевых сеток должна определяться количеством окисленного на них аммиака. Так, при 1100-1120К срок службы трехслойной сетки составляет 1600 кг HNO<sub>3</sub> на 1 г сеток.

Для сохранения высокой активности катализатора существенное значение имеет чистота применяемых аммиака и воздуха. Платиновый катализатор чрезвычайно чувствителен ко всем загрязнениям, обычно находящимся в воздухе и аммиаке. Аммиак содержит примеси железа, масла и др. примеси, накапливающиеся в аммиаке при прохождении его через аппараты и трубопроводы на пути к контактному узлу. Воздух может содержать пыль (оксиды железа, фосфора, песок), газы (ацетилен, хлор, оксид углерода, сероводород), выделяющиеся в соседних цехах. Для очистки воздуха от пыли и примесей применяют фильтрацию воздуха и аммиака через сукно, а в системах, работающих под давлением, – через асбестовое полотно или картон в сочетании с тканью. Для очистки газов применяют также пористые керамические трубки. Все коммуникации от начала системы до входа в контактный узел на заводах стремятся изготовить из нержавеющей стали во избежание запыления газа оксидами железа. Однако, несмотря на все принимаемые меры, катализатор с течением времени постепенно отравляется и выход оксида азота (2) снижается. Платиновые сетки подвергают регенерации 10 – 15% раствором соляной кислотой, затем сетки промывают дистиллированной водой и прокаливают в токе водородного пламени. После регенерации активность сеток повышается и почти достигает исходной величины.

#### 1.4.3.2. Окисление оксида азота (2).

Нитрозные газы, полученные путем контактного окисления, содержат, в основном, NO, из которого в дальнейшем образуются высшие оксиды азота.

По устойчивости в ряду термодинамической устойчивости оксиды азота располагаются в такой последовательности:



Последовательное образование высших оксидов азота из NO протекает по реакциям:



С понижением температуры равновесие этих реакций смещается вправо. При низких температурах и времени, достаточном для устойчивого равновесия, а также избытке кислорода можно ожидать превращения всех оксидов в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При недостатке кислорода или неустановившемся равновесии в нитрозных газах могут одновременно содержаться перечисленные выше оксиды азота.

Азотный ангидрид N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не образуется при окислении N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> кислородом даже при повышенном давлении. Только при окислении газообразного N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> озоном



наряду с N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образуется N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – соединение пероксидного типа.

Низший оксид азота (1) N<sub>2</sub>O кислородом воздуха далее не окисляется.

Зависимость константы равновесия реакции



от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \lg p_{\text{NO}}^2 / p_{\text{NO}_2}^2 = (-5729/T) + 1.751 \lg T - 0.0005T + 2.893 \quad (1.4.3.2)$$

При понижении температуры и повышении давления газа равновесие реакции смещается вправо. При температурах ниже 473К и давлении 0.1МПа реакция окисления NO может протекать почти на 100%, так что в этих условиях ее можно рассматривать как необратимо протекающую в сторону образования NO<sub>2</sub>. При температурах выше 970К происходит почти полная диссоциация NO<sub>2</sub> на NO и кислород.

Особенностью реакции окисления NO является увеличение ее скорости с понижением температуры.

Кроме окисления оксида азота (2) в газовой фазе, возможно его окисление и в жидкой фазе, как, например, в процессе разложения азотистой кислоты, когда выделяющийся NO может окисляться растворенным в жидкости кислородом. При окислении оксида азота (2) нитрозный газ постепенно окрашивается в красно-бурый цвет, присущий оксиду азота (4). По мере образования NO<sub>2</sub> эта окраска усиливается, а при последующем охлаждении газа ослабевает, что обусловлено полимеризацией NO<sub>2</sub>, происходящей при понижении температуры газа.

Охлажденный до 294.5К при атмосферном давлении N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, конденсируется в жидкость красновато-бурого цвета; при 283К – образуются бесцветные кристаллы.

В зависимости от концентрации NO<sub>2</sub>, давления и температуры газа соотношение концентраций NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в газе изменяется.

В растворе азотной кислоты N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> диссоциирует с образованием нитрат- и нитрозоний-ионов:



При пониженных температурах в растворе образуется довольно стойкое соединение HNO<sub>3</sub> \* N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Равновесие реакции



изменяется в зависимости от температуры.

В смеси NO и NO<sub>2</sub> наряду с N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуется и N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции



равновесие которой смещается вправо с понижением температуры и повышением давления.

Оксид азота (3) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 278.5К конденсируется в жидкость, гоубого цвета, которая, однако, быстро разлагается. Устойчивое состояние оксида азота (3) наблюдается при 246К в виде жидкости темно-синего цвета.

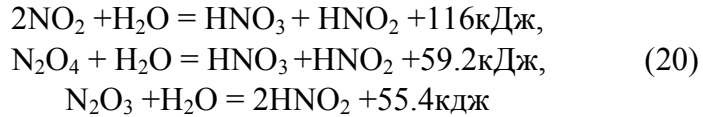
Содержание оксида азота (3) в равновесном состоянии с оксидами азота (2) и (4) очень мало.

По мере окисления NO наряду с образованием NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в газе повышается содержание оксида азота (3). Максимальное количество его образуется при окислении 50% NO. По мере дальнейшего его окисления содержание N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается, приближаясь к нулю. При длительном окислении и низких температурах можно превратить все оксида азота в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 1.4.3.3. Переработка оксидов азота в разбавленную азотную кислоту.

Переработку оксидов азота в разбавленную азотную кислоту проводят путем абсорбции оксидов азота из газовой фазы водой или водным раствором азотной кислоты. Для этого нитрозные газы охлаждаются и направляются в абсорбционные

колонны или поглотительные башни, где происходит окисление NO и поглощение образовавшихся оксидов азота. В зависимости от условий охлаждения и степени окисления в газовой фазе могут находиться оксиды азота различной степени окисления. Все они, за исключением оксида азота (2), реагируют с водой. При этом протекают следующие реакции:

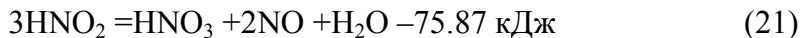


NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуют эквивалентные количества азотной и азотистой кислот. Практически безразлично, что реагирует с водой – NO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, поскольку скорость их взаимного превращения очень велика, а количество образующихся из NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> азотистой и азотной кислот одинаково.

Процесс абсорбции оксидов азота водой связан с растворением в ней NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образованием азотной и азотистой кислот. В газовой фазе в результате взаимодействия паров воды с оксидами азота образуются также незначительные количества азотной и азотистой кислот.

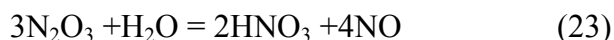
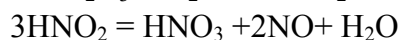
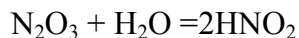
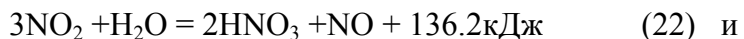
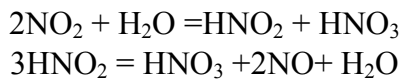
Скорость окисления NO, растворенного в жидкой фазе, при барботажном режиме увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты, нитрозности газа и с увеличением его линейной скорости. Расчеты показывают, что в колоннах ситчатого типа, работающих под давлением, доля гомогенного окисления вторичного оксида азота (2) в газовой фазе составляет 85-90%, доля гетерогенного окисления NO в жидкой фазе равна 10-15%.

Азотистая кислота, образующаяся при абсорбции оксидов азота водой, малоустойчива и разлагается. Она устойчива только в очень разбавленных растворах и при температуре ниже 273К. Суммарная реакция разложения азотистой кислоты связана с образованием оксида азота (2) и азотной кислоты:



При обычных условиях равновесное содержание азотистой кислоты в разбавленной азотной кислоте очень мало. Скорость реакции разложения азотистой кислоты с повышением температуры резко увеличивается, однако и при обычной температуре скорость разложения азотистой кислоты довольно велика.

Суммарная реакция образования азотной кислоты описывается уравнениями:



Главными факторами, определяющими большую скорость образования азотной кислоты из оксида азота (2) является проведение процесса абсорбции под давлением при пониженных температурах с применением богатых по содержанию оксидов

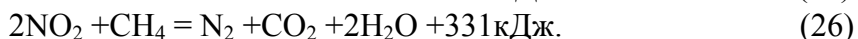
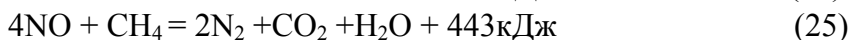
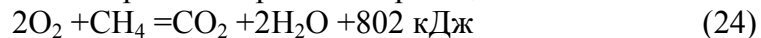
азота нитрозных газов и создание условий для более полного соприкосновения газа с жидкостью.

В промышленности нашли применение установки для получения азотной кислоты, в которых абсорбция оксидов азота проводится при разных давлениях: 0.1; 0.12; 0.17; 0.35; 0.4; 0.5; 0.7; 0.9 МПа. Применение повышенного давления позволяет достичь высокой степени поглощения нитрозных газов и добиться санитарной нормы их содержания в выхлопном газе. Уменьшение размеров абсорбционных колонн позволяет снизить амортизационные отчисления и удельные капитальные затраты. Повышение мощности агрегатов в сочетании с применением более высокого давления при абсорбции оксидов азота дает возможность снизить себестоимость продукции. Путем использования теплоты реакции окисления аммиака можно обеспечить ведение процесса без энергетических затрат на сжатие воздуха или нитрозных газов. Подогрев отходящих нитрозных газов осуществляется за счет теплоты горячих газов, покидающих контактный агрегат, или теплоты, выделяющейся при восстановлении природным газом оксидов азота, находящихся в выхлопных газах системы.

Неполное поглощение оксидов азота водой приводит к загрязнению ими атмосферы. Для санитарной очистки отходящих нитрозных газов применяются различные способы: устанавливаются трубы высотой более 150м, проводят адсорбционную очистку на силикагеле, применяют каталитическое восстановление оксидов азота природным газом на палладиевом катализаторе. Способы уменьшения выбросов в атмосферу оксидов азота с отходящими нитрозными газами следует выбирать применительно к конкретным условиям предприятия.

Решение проблемы ликвидации выбросов вредных оксидов азота в атмосферу связано с большими трудностями. Так, чтобы снизить содержание оксидов азота в отходящих газах азотно-кислотных систем от 0.25 до 0.05%, необходимо удвоить абсорбционный объем колонн.

С целью санитарной очистки отходящих нитрозных газов в последнее время все шире применяется каталитическое восстановление оксидов азота природным или другими горючими газами. При этом протекают реакции:



Метан вступает в реакцию в первую очередь с кислородом и только после полного связывания его с метаном происходит взаимодействие последнего с оксидами азота.

Отходящие газы, содержащие 2-4%  $\text{O}_2$  и остатки ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ), предварительно подогревают горячими нитрозными газами до 670К, затем смешивают с природным газом, чтобы обеспечить в ходе реакций температуру в пределах 973-1070К. В качестве катализаторов применяют палладированный оксид алюминия, платину на носителе и хромоникелевый катализатор. Расход метана на каталитическую очистку выхлопных газов составляет  $120\text{м}^3/\text{т}$ , потери палладия 0.05г/т азотной кислоты.

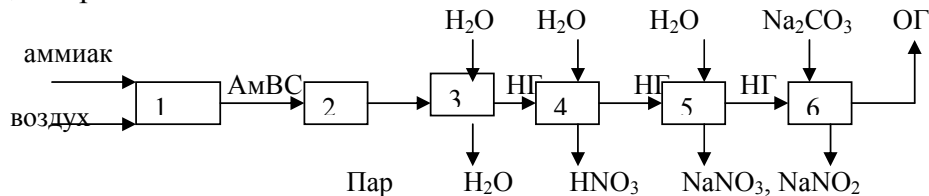
#### 1.4.4. Установки для производства разбавленной азотной кислоты

В конце 50-х-начале 60-х годов на основе успехов советского газотурбиностроения и разработки государственного института азотной промышленности эффективного метода каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота с использованием природного газа появилась реальная возможность создания энергетически экономичного агрегата производства азотной кислоты под единым давлением.

В 1960 г. ГИАП была предложена и обоснована принципиальная схема агрегата производства азотной кислоты под давлением 0.718Мпа (7.3кгс/см<sup>2</sup>) с газотурбинным приводом компрессора и каталитической очисткой хвостовых газов от оксидов азота мощностью 348т/сутки. В этой схеме аппараты химической технологии размещаются между компрессорной группой и газовой турбиной газотурбинной установки (ГТУ). На байпасе между компрессорной группой и турбиной размещена пусковая камера сгорания ГТУ. На пусковых и переменных режимах работы агрегата она является основным или одним из основных источников тепла для ГТУ. Установка каталитической очистки при номинальном режиме выполняет функции основной камеры сгорания турбины (источника тепла).

Головной агрегат, пуск которого по этой схеме был начат в конце 1965г., уже в 1967г. выработал 112 тыс. тн азотной кислоты и был принят в промышленную эксплуатацию с проектной мощностью 120тыс. тн /год (348т/сут).

Независимо от конкретной технологической схемы принципиальная схема производства разбавленной азотной кислоты включает шесть основных операций:



*Принципиальная схема производства разбавленной азотной кислоты*

1-очистка аммиака и воздуха и их смешение; 2- окисление аммиака на катализаторе; 3, 4 – охлаждение нитрозных газов с использованием теплоты процесса окисления; 5- окисление оксида азота(2) и образование азотной кислоты; 6- очистка (нейтрализация) отходящих газов; АмВС - аммиачно-воздушная смесь; НГ – нитрозные газы; ОГ – отходящие газы.

Аммиак и воздух, очищенные от примесей, смешиваются и направляются на стадию окисления аммиака. Разогретая за счет теплоты реакции, газовая смесь (нитрозные газы) охлаждается в котле-утилизаторе с выработкой технологического пара и в холодильнике, где происходит частичное окисление оксида азота (2) до оксида азота (4). Дальнейшее окисление его осуществляется одновременно с образованием азотной кислоты в процессе абсорбции оксида азота (4) водой. Отходящие газы, содержащие остаток оксида азота(4) не вступившего в реакцию, очищают нейтрализацией раствором натрия, после чего выбрасывают в атмосферу.

В приведенной принципиальной схеме производства разбавленной азотной кислоты операции окисления аммиака и переработки нитрозных газов различаются режимами проведения процессов. Для первой стадии оптимальными условиями являются высокая температура и относительно низкое давление, для второй стадии –

низкая температура и высокое давление, что вытекает из физико-химических закономерностей этих процессов.

Поскольку определяющим параметром является давление, все методы производства разбавленной азотной кислоты можно разделить на три основные группы:

1. Производство под атмосферным давлением.
2. Производство под повышенным давлением.
3. Комбинированные методы производства азотной кислоты (окисление аммиака осуществляют под атмосферным, переработку оксидов азота в кислоту – под повышенным давлением).

Характеристика технологических схем производства разбавленной азотной кислоты.

$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	Тип системы	Степень превращения	Особенности процесса
Давление на всех стадиях $P=0.1\text{МПа}$	1	0.90	Большой абсорбционный объем; необходимость улавливания $\text{NO}_2$
Давление на всех стадиях $P > 0.1\text{МПа}$	2	0.98	Высокие потери катализатора
Давление на первой стадии $P=0.1\text{МПа}$   Давление на второй стадии $P > 0.1\text{МПа}$	3	0.96-0.98	Устранены недостатки 1 и 2 типа

Вследствие малой производительности, громоздкости аппаратуры, значительных потерь аммиака, малой степени абсорбции и, как следствие, необходимости в дорогостоящих очистных сооружениях, установки, работающие при атмосферном давлении, потеряли свое значение и не строятся.

В европейских странах широко применяются комбинированные схемы, в США азотная кислота производится, в основном, под повышенным давлением.

Рассмотрим две схемы производства азотной кислоты, применяемой на ОАО «Акрон».

#### 1.4.4.1. Принципиальная схема агрегата УКЛ

Технологическая схема агрегата приведена на рисунке 1 и включает следующие стадии:

- 1) подготовка и компримирование воздуха;
- 2) подготовка газообразного аммиака;
- 3) подготовка аммиачно-воздушной смеси;
- 4) конверсия аммиака;
- 5) абсорбция окислов азота;
- 6) каталитическая очистка хвостовых газов;
- 7) рекуперация энергии давления и тепла очищенных хвостовых газов.

Схема приведена на рисунке 4-1.

Атмосферный воздух проходит двухступенчатую очистку, сухую - на сукольном фильтре (аппарат 1), который располагается перед входом воздуха в компрессор. Очищенный атмосферный воздух поступает в компрессорную группу ГТУ типа ГТТ-3. Повышение давления воздуха до 0.716Мпа выполнено в две



горючего газа. Количественно этот поток автоматически регулируется по заданной температуре газов за камерой 4. Температура газов задается со щита управления в зависимости от активности катализатора очистки хвостовых газов от оксидов азота. Поток воздуха на собственные нужды ГТТ-3 также разветвляется на несколько потоков. Один из них, предназначенный для поддержания дежурного факела в пусковой камере горения  $\delta$  на номинальном режиме, проходит через пусковую камеру сгорания турбины. При переменном режиме это позволяет регулировать расход воздуха в химико-технологических процессах в любых пределах - от нуля до номинального.

Другие потоки воздуха на собственные нужды ГТУ направляются на охлаждение турбины. Количественно они зависят от состояния лабиринтных уплотнений турбины.

Жидкий аммиак с  $P=14\text{кгс/см}^2$  поступает в испаритель жидкого аммиака. Испарение проводится при  $T=30^\circ\text{C}$  и  $P=12\text{кгс/см}^2$ . Теплоноситель – пар с  $P=15\text{кгс/см}^2$ . Газообразный аммиак из испарителя поступает в подогреватель, где подогревается до  $T=110^\circ\text{C}$  и направляется в смеситель на смешение с воздухом.

Смешение аммиака с воздухом происходит в смесителе 16. Соотношение количества аммиака и воздуха, подаваемых в смеситель, регулируется автоматически регулятором соотношения. Из смесителя аммиачно-воздушная смесь поступает в фильтр 15, где происходит окончательная очистка смеси. Смеситель и фильтр совмещены в одном аппарате. Из фильтра 15 аммиачно-воздушная смесь поступает на катализаторные сетки контактного аппарата 13, где при  $T=900^\circ\text{C}$  происходит окисление аммиака с образованием оксида азота (2), паров воды и азота. Образующиеся при окислении аммиака горячие нитрозные газы поступают в котел-утилизатор 14, на котором установлен контактный аппарат. Конструктивно котел выполнен таким образом, чтобы обеспечить максимально возможное окисление нитрозных газов в объеме. В котле-утилизаторе вырабатывается водяной пар с давлением  $P=1.67\text{ МПа}$  и с температурой  $250^\circ\text{C}$ .

Из котла нитрозные газы поступают в окислитель 12, представляющий собой полый сосуд, в котором продолжается реакция окисления оксида азота (2) в тетраоксид с соответствующим повышением температуры нитрозных газов. Расчетная степень окисления нитрозных газов за окислителем – 80%. В верхней части окислителя установлен фильтр для улавливания платиноидов.

Из окислителя 12 нитрозные газы поступают в подогреватели воздуха 5 и хвостовых газов 6. Охлажденные нитрозные газы далее направляются в скоростные холодильники 8, где охлаждаются оборотной водой до  $45-55^\circ\text{C}$ . В холодильниках 8 происходит конденсация водяных паров, окисление  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  и образование кислоты. Из холодильников смесь газа и кислоты направляется в сепаратор 9, где отделяется около 75% от количества образовавшейся кислоты.

Из сепаратора 42-47% кислота поступает в абсорбционную колонну 10 на тарелки с соответствующей концентрацией кислоты. Нитрозные газы, содержащие диспергированную кислоту, также подаются в абсорбционную колонну 10. Полученная здесь азотная кислота самотеком направляется в продувочную колонну 11, где из кислоты выдуваются растворенные оксиды азота.

Отбеленная кислота из продувочной колонны 11 далее подается на склад азотной кислоты.

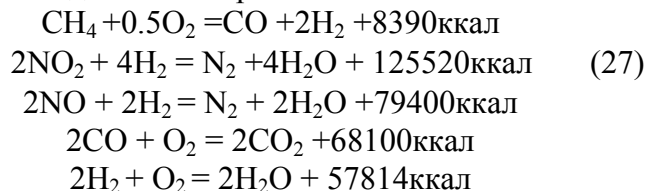
Нитрозные газы после продувочной колонны 11 возвращаются в абсорбционную колонну 10. Выходящие из абсорбционной колонны газы содержат непоглощенные оксиды азота. Они направляются в сепаратор для улавливания капель кислоты, далее подогреваются в подогревателе 6 и поступают в камеру подготовки газов 4, где нагреваются до 400-550<sup>0</sup>С топочными газами, полученными при сжигании природного газа. Температура газа задается по активности катализатора в реакторе каталитической очистки 3. Режим сжигания – восстановительный, поэтому в газах за камерой 4 содержится большое количество водорода, оксида углерода и радикалов, способствующих интенсификации процесса на катализаторе в реакторе 3.

В трубопровод до или после камеры сгорания 4 вводится газ-восстановитель для каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота в реакторе 3. Нагретые до 705-730<sup>0</sup>С хвостовые газы, смешиваясь с относительно холодным потоком продуктов сгорания топлива и воздуха из пусковой камеры *д*, охлаждаются до 700<sup>0</sup>С и направляются на расширение в газовую турбину *в*. Нижний предел температуры – 705<sup>0</sup>С – определен из условий безопасной эксплуатации пусковой камеры сгорания *д*, верхний предел-730<sup>0</sup>С – по условиям безопасной эксплуатации реактора 3 и длительности пробега катализатора. Отработанные в турбине газы, под давлением 0.104 МПа и при температуре около 400<sup>0</sup>С поступают в котел-утилизатор 17, где вырабатывается пар с теми же параметрами, что и в котле-утилизаторе тепла нитрозных газов 14. Дальнейшее охлаждение хвостовых газов до 120-130<sup>0</sup>С происходит в экономайзерах 18 и 19, конструктивно совмещенных с котлом 17.

Агрегат компактен, все аппараты транспортабельны. Энергетический цикл агрегата автономен и при отключении химического производства остается в работе до отключения его со щита управления. Управление агрегата в рабочем режиме автоматизировано.

#### *Каталитическая очистка хвостовых газов*

Хвостовые газы с температурой 145<sup>0</sup>С поступают в высокотемпературный теплообменник контактного аппарата, затем в камеру сгорания реактора, где подогреваются до 380 – 550<sup>0</sup>С путем смешения с горячими топочными газами, получаемыми в камере при сжигании природного газа с воздухом. Перед камерой сгорания хвостовые газы смешиваются с природным газом в соотношении  $CH_4 : O_2 = 0.52 - 0.55$  и с температурой 380 – 550<sup>0</sup>С направляются в реактор каталитической очистки. В реакторе происходит сгорание водородсодержащего компонента и восстановление оксидов азота до элементарного азота.



Содержание в хвостовых газах оксидов азота ( $NO + NO_2$ ) 0.005%, CO – 0.13%.

Температура газа на выходе из реактора достигает  $700^{\circ}\text{C}$  и эти газы направляются в газовую турбину. Отработанные в турбине газы направляются в котел-утилизатор, где вырабатывается пар давлением  $15 \text{ кгс/см}^2$  и с  $T=230^{\circ}\text{C}$

#### *Технико-экономические показатели*

Фактическая себестоимость и энергоемкость азотной кислоты самые низкие по сравнению с другими агрегатами. Фактические технико-экономические показатели агрегата:

Выработка кислоты в пересчете на  $100\% \text{ HNO}_3$  –  $397 \text{ т/сут}$ .

Расходные коэффициенты на  $1 \text{ т}$  азотной кислоты:

Аммиак,  $\text{кг}$  - $290$

Природный газ,  $\text{м}^3$  - $108$

Электроэнергия,  $\text{МДж}$  –  $150$ .

Степень конверсии аммиака – $95\%$ ;

Степень абсорбции оксидов азота – $99\%$ ;

Концентрация продукционной кислоты –  $58.8\%$ ;

#### 1.4.4.2. Принципиальная схема агрегата АК-72

Технологическая схема агрегата включает следующие стадии:

- фильтрацию воздуха от пыли, сжатие его до  $0.412 \text{ МПа}$ ;
- испарение жидкого аммиака под давлением  $0.588 \text{ МПа}$ ;
- смешение газообразного аммиака с воздухом;
- фильтрацию аммиачно-воздушной смеси;
- окисление (конверсия) аммиака кислородом воздуха;
- охлаждение нитрозных газов с одновременной промывкой их от нитрит-нитратов аммония и получение конденсата азотной кислоты концентрацией  $40$  – $45\% \text{ HNO}_3$ ;
- сжатие нитрозных газов до  $1.079 \text{ МПа}$ ;
- охлаждение сжатых нитрозных газов;
- абсорбцию оксидов азота с образованием  $60\% \text{ HNO}_3$ ;
- подогрев выхлопных газов до  $480$  – $500^{\circ}\text{C}$ ;
- каталитическую очистку их от оксидов азота с одновременным подогревом их до  $750$ - $770^{\circ}\text{C}$ ;
- расширение выхлопных газов в газовой турбине от  $0.932$  –  $981$  до  $0.103 \text{ МПа}$  и охлаждение расширенных выхлопных газов в подогревателе до  $200^{\circ}\text{C}$ .

Технологическая схема агрегата изображена на рисунке 5-1.

Атмосферный воздух после очистки от механических примесей на фильтрах грубой и тонкой очистки в аппарате 1 засасывается осевым воздушным компрессором 2. Сжатый воздух разделяется на два потока, из которых основной поток направляется в аппараты окисления аммиака 10, а второй поток ( $10$  –  $14\%$  от общего расхода воздуха на технологию) проходит последовательно подогреватель газообразного аммиака 6, продувочную колонну 25 и смешивается с нитрозными газами на линии всасывания нитрозного нагнетателя 20.

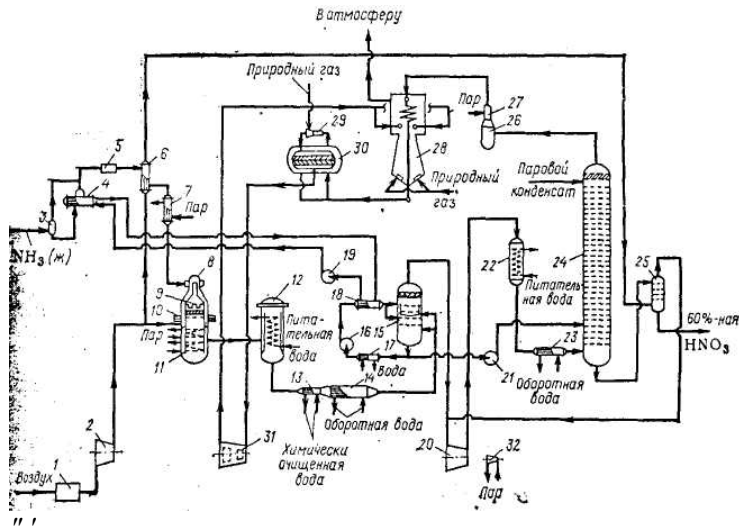


Рис. 5-1. Технологическая схема агрегата АК-72:

"—фильтр воздуха; 2 — воздушный компрессор; 3 — ресивер жидкого аммиака; 4 — ис-Эцаритель аммиака; 5 — фильтр газообразного аммиака; 6, 7, 13, 22, 27, 28 — подогреватели; в, 29 — смесители; 9 — фильтр аммиачно-воздушной смеси; 10 — контактный аппарат; 11 — котел-утилизатор; 12 — экономайзер; 14, 23 — холодильники-конденсаторы; 15 — разовый промыватель; 16, 19, 21 — насосы; 17, 16 — теплообменники; 20 — нитрозный нагнетатель; 24 — абсорбционная колонна; 25 — продувочная колонна; 26 — ловушка; 30 — & реактор каталитической очистки; 31 — газовая турбина; 32 — паровая турбина.

Жидкий аммиак поступает в ресивер 3, а затем в испаритель 4, где испаряется за счет тепла циркулирующей воды. Влажный газообразный аммиак очищается в фильтре 5 от механических примесей (катализаторной пыли) и паров масла, нагревается в подогревателе 6 сжатым воздухом (а в холодное время года - дополнительно в теплообменнике 7 паром). Горячий газообразный аммиак смешивается с воздухом в смесителе 8, встроенном в верхнюю часть контактного аппарата 10. Аммиачно-воздушная смесь подвергается дополнительной тонкой очистке в фильтре 9, также встроенном в контактный аппарат.

Окисление (конверсия) аммиака осуществляется на катализаторных сетках из платино-родиево-палладиевого сплава.

Горячие нитрозные газы охлаждаются последовательно в котле-утилизаторе 11, расположенном под катализаторными сетками, в экономайзере 12, подогревателе химически очищенной воды 13, холодильнике-конденсаторе 14 и промывателе 15. В промывателе 15 наряду с процессами охлаждения нитрозного газа и конденсации паров с образованием азотной кислоты осуществляется промывка нитрозных газов от аммиака, который не прореагировал на катализаторных сетках, и нитрит-нитратов аммония, образующихся из аммиака и оксидов азота в тракте до промывателя (особенно во время пуска).

Промыватель 15 орошается азотной кислотой, циркуляция которой осуществляется с помощью насоса 16 через холодильник 17, охлаждаемый оборотной водой, и в холодильник 18, охлаждаемый циркулирующей через испарители жидкого аммиака 4 захлажденной водой. Из промывателя 15 40 – 45% азотная кислота насосом 21 подается в абсорбционную колонну 24.

Охлажденный нитрозный газ поступает в нагнетатель 20, сжимается до 1.070 МПа, далее последовательно охлаждается в подогревателе питательной воды 22 и в холодильнике-конденсаторе 23 и поступает в абсорбционную колонну 24.

Абсорбционная колонна орошается паровым конденсатом. Продукционная 60% азотная кислота поступает в продувочную колонну 25, где при давлении 0.392МПа из нее отдувают растворенные оксиды азота воздухом, и далее самотеком направляется в хранилище склада.

Выхлопные газы из абсорбционной колонны направляются в ловушку 26 со встроенным теплообменником 27, в котором они подогреваются для испарения увлекаемых мелких брызг, а затем – в подогреватель 28. Противоточный подогрев сжатых выхлопных газов осуществляется последовательно расширенными выхлопными газами из газовой турбины и дымовыми газами, образующимися при сгорании природного газа в горелках радиационной части подогревателя 28. Нагретые выхлопные газы проходят рубашку реактора каталитической очистки 30 и смешиваются с природным газом в смесителе 29. Смесь поступает в реактор каталитической очистки 30, где на двухступенчатом катализаторе при избытке природного газа происходит восстановление оксидов азота до азота с одновременным подогревом выхлопных газов до 700 – 750<sup>0</sup>С. Горячие выхлопные газы направляются на рекуперационную газовую турбину 31. Энергия расширения горячих выхлопных газов практически полностью соответствует затратам механической энергии на сжатие воздуха и нитрозных газов; некоторый недостаток механической энергии восполняется работой паровой турбины 32. Расширенные выхлопные газы из турбины поступают в подогреватель 28, охлаждаются и выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу.

Теперь рассмотрим подробнее некоторые важные стадии производства.

#### *Окисление аммиака.*

На стадии окисления аммиака характерными параметрами процесса являются давление, температура на катализаторных сетках, содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, линейная скорость газа, время контакта. Влияние этих факторов на процесс окисления аммиака мы рассматривали ранее. В агрегате АК-72 значения этих параметров меняются в следующих интервалах: давление – 0.25-0.45МПа, температура – 840-860<sup>0</sup>С, содержание аммиака в смеси с воздухом – 9.6-10.5%, линейная скорость газа – 2.4-2.6м/с. Значительный диапазон значений указанных параметров объясняется тем, что в зависимости от температуры наружного воздуха (времени года) и нагрузки агрегата (70-112% от номинала) меняются как давление сжатого воздуха, так и его температура на входе в контактный аппарат. В соответствии с изменением температуры сжатого воздуха для достижения оптимальной температуры на катализаторных сетках 850<sup>0</sup>С ( степень конверсии-96.5%, содержание влаги в воздухе 1.5% об., температура газообразного аммиака 100<sup>0</sup>С) должно изменяться и содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси.

Параметры процесса окисления аммиака в агрегате АК-72 близки к оптимальным.

При хорошей очистке воздуха и аммиака, современной регенерации сеток достигаемая степень конверсии составляет 97%. При высокой степени загрязненности воздуха химическими примесями, несвоевременной регенерации сеток, низкой температуре на катализаторных сетках степень конверсии снижается до 95% и ниже, что требует остановки на регенерацию катализаторных сеток.

### *Охлаждение нитрозных газов.*

В котле-утилизаторе 11 нитрозный газ охлаждается от 850 до 300<sup>0</sup>С на выходе из испарительного пакета. В объеме за испарительным пакетом до выхода из корпуса котла за счет окисления NO в NO<sub>2</sub> температура нитрозных газов повышается до 340-350<sup>0</sup>С и при дальнейшем окислении в трубопроводе и в окислительном объеме экономайзера 12 – до 380 –400<sup>0</sup>С.

В экономайзере нитрозный газ охлаждается до 200<sup>0</sup>С (на выходе из пакета), нагревая питательную воду от 150 до 260<sup>0</sup>С. В подогревателе химически очищенной воды 13 нитрозный газ охлаждается от 230 до 150<sup>0</sup>С, нагревая воду от 30 до 95<sup>0</sup>С.

На входе в холодильник-конденсатор 14 температура нитрозного газа 150<sup>0</sup>С и окисленность его 65%. Холодильник-конденсатор охлаждается оборотной водой, начальная температура которой летом 28<sup>0</sup>С, вода нагревается на 7<sup>0</sup>С. В холодильнике-конденсаторе продолжается охлаждение газа, идет конденсация паров воды и образование 37-45% азотной кислоты. На выходе из данного аппарата нитрозный газ имеет температуру 45-60<sup>0</sup>С. Далее газ направляется в промыватель 15, где образуется 40 –45% азотная кислота. Здесь в нем отводится примерно 419 –503 МДж тепла на 1т HNO<sub>3</sub>. В теплообменнике 18 отводится 335МДж/т, т.е. количество, примерно равное количеству тепла испарения аммиака, расходуемого на производство 1т HNO<sub>3</sub>. Дебаланс тепла компенсируется с помощью парового подогревателя циркулирующей воды, в котором максимальный расход пара необходим при пуске контактных аппаратов.

На выходе из промывателя нитрозный газ имеет температуру 45-50<sup>0</sup>С и окисленность 67-70%, содержание нитрата аммония в виде аэрозолей – 100-300 мг/м<sup>3</sup>, и брызг азотной кислоты - до 0.5 масс.%. Во время пуска контактных аппаратов содержание нитрата аммония в кислоте промывателя достигает 25 г/л, оно быстро снижается, и после выхода на нормальный режим в этой кислоте обнаруживаются лишь следы нитрата аммония.

### *Абсорбция оксидов азота*

Процесс абсорбции оксидов азота осуществляется под давлением 0.735 –1.079 МПа. Гидравлическое сопротивление колонны в диапазоне рабочих нагрузок составляет 58.8–78.5кПа. Нижнее давление соответствует 70% нагрузке агрегата, верхнее – полной нагрузке в зимнее время года. При нижнем значении давления содержание оксидов азота в выхлопных газах на выходе из колонны не превышает 0.07–0.08% об. В холодное время года и при номинальном давлении в колонне концентрация оксидов азота в выхлопных газах снижается и достигает 0.02-0.03%об. Перед подачей в абсорбционную колонну газ подвергается охлаждению и окислению последовательно в подогревателе питательной воды 22 и холодильнике-конденсаторе 23 от 210 до 50<sup>0</sup>С. В нем идет процесс конденсации паров воды с образованием 65% азотной кислоты.

В узле охлаждения и промывки нитрозного газа низкого давления в азотную кислоту перерабатывается 35-37%, в холодильнике-конденсаторе 23 – примерно 2%, а в абсорбционной колонне – 63-61% от общего количества оксидов азота.

Кислота на выходе из абсорбционной колонны содержит 0.5-0.8% масс. растворенных оксидов азота. Отдувка оксидов азота осуществляется в продувочной колонне 25 на четырех провальных тарелках при температуре кислоты 50-70<sup>0</sup>С.

*Каталитическая очистка выхлопных газов от оксидов азота.*

В агрегате АК-72 используется высокотемпературная каталитическая очистка на двухступенчатом катализаторе: в качестве первой ступени – палладированный катализатор АПК-2, содержащий 2 масс.% Pd, в качестве второй ступени – активированный оксид алюминия. Для обеспечения процесса восстановления природный газ подают в реактор в избытке 2-4% по отношению к стехиометрии. Природный газ смешивается с выхлопными газами в смесителе 29; содержание метана в смеси 1.33% об. На свежем катализаторе АПК-2 температура начала реакции 480<sup>0</sup>С, при старении катализатора она растет до 500–530<sup>0</sup>С. Так как подогрев выхлопного газа в подогревателе выше расчетной температуры 500<sup>0</sup>С нежелателен, то во время пуска реактора на воздухе в него подают азотоводородную смесь с таким расчетом, чтобы концентрация водорода не превышала 1% об., а в сумме с метаном -1.9%об. по отношению к воздуху.

В отличие от агрегата азотной кислоты под единым давлением 0.716 МПа, в котором применяется аналогичная каталитическая очистка, в агрегате АК-72 при пуске и наборе оборотов машины ГТТ-12 до розжига контактных аппаратов реактор каталитической очистки выполняет функции камеры сгорания для повышения температуры воздуха перед турбиной до 760<sup>0</sup>С. При работе на воздухе в реактор подается меньше природного газа, так как происходит его полное сгорание в избытке кислорода. Содержание NO<sub>x</sub> в очищенных выхлопных газах после реактора не превышает 0.005%об. Состав выхлопных газов после подогревателя следующий: азот –92%, кислород –1.5-3.0%, CO<sub>2</sub> –1%, H<sub>2</sub>O –5%, вредные примеси: NO<sub>x</sub>– до 0.008%, СО – 0.1%.

Увеличение содержания NO<sub>x</sub> в выхлопных газах после подогревателя происходит за счет добавления в него оксидов азота с нитрозными газами, просачивающимися через лабиринтные уплотнения нитрозного нагнетателя, а также образующихся при сжигании природного газа в горелках подогревателя 28. Выхлопные газы выбрасываются в атмосферу через выхлопную трубу высотой 100-150 м.

*Технико-экономические показатели и особенности схемы агрегата АК-72.*

Агрегат АК-72 рассчитан на получение азотной кислоты концентрацией 60%. В зимнее время можно получить кислоту, концентрация которой достигает 65%. Содержание растворенных оксидов азота в продукционной кислоте не должно превышать 0.05%. Практически достигается почти полная отдувка кислоты от оксидов азота. Содержание прокаленного остатка – н/б 0.004%масс., хлоридов- н/б10 мг/кг в пересчете на хлорид-ион, аммиачной селитры- следы.

Расходы сырья и энергии на производство 1т азотной кислоты (100%) по расчету в агрегате АК-72 приведены ниже:

Аммиак, т.....	0.286
Платиноидный сплав (безвозвратные потери), г.....	0.120
Палладированный катализатор АПК-2 (безвозвратные потери в пересчете на палладий), г.....	0.028
Активированный оксид алюминия (безвозвратные потери), г.....	22.0
Химически очищенная вода, т (обессоленная вода).....	1.54
Конденсат водяного пара, т .....	0.34
Производственная оборотная вода (Δt =7 <sup>0</sup> С), м <sup>3</sup> .....	129

Природный газ (теплотворная способность 37.2 МДж/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup> .....	82
Электроэнергия, кВт*ч .....	14.4
Сопутствующая продукция: пар водяной ,ГДж.....	4.731

Суточная производительность агрегата АК-72 составляет 1150 т 100% азотной кислоты, она определяется производительностью осевого воздушного компрессора. Расчетный расход воздуха на 1т азотной кислоты при степени конверсии аммиака 96%, степени абсорбции 99.3% и содержании кислорода в выхлопных газах после абсорбционной колонны 2.4%об. равен примерно 3880м<sup>3</sup>.

В холодное время года производительность агрегата превышает номинальную. Производительность агрегата может регулироваться в широком диапазоне нагрузок: от 70 до 112% (зимой).

*Технико-экономические показатели производства и расходные коэффициенты.*

показатель	Тип системы		
	комбинированная	Высокого давления	АК-72
Мощность агрегата, тыс.т/год	50	120	360
Число агрегатов	8	3	1
Удельные кап. затраты %	100	79	75
Себестоимость	100	87	80
Производительность труда, %	100	152	195
Расходные коэффициенты (на 1т амиака)			
Аммиак, т	0.293	0.293	0.293
Катализатор платин., г	0.049	0.160	0.100
Электроэнергия, кВт*ч	266	40	14.4
Природный газ, м <sup>3</sup>	-	120	82
Вода, м <sup>3</sup>	150	120	130

*Достоинства и недостатки схем агрегатов АК-72 и УКЛ.*

Схема агрегата АК-72 является более энерготехнологической, так как для привода воздушного и нитрозного компрессоров служит высокотемпературная газовая турбина: паровая турбина с противодавлением небольшой мощности используется для запуска машинного агрегата и регулирования частоты вращения нитрозного нагнетателя.

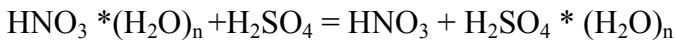
Однако, поскольку в этой схеме источником тепла для поддержания температуры газа перед реактором является процесс окисления аммиака, то любые нарушения (в т.ч. и ложные), приводящие к прекращению подачи аммиака в контактные аппараты, неизбежно вызывают «погасание» реактора и остановку машинного агрегата. Этих недостатков лишена схема УКЛ, поскольку в ней

параллельно технологическим аппаратам установлена постоянно включенная камера сгорания, что позволяет сделать независимой работу машинного агрегата от технологической линии. Преимущества автономной работы машины заключается и в возможности существенно сократить число пусков и остановок ее, сократить время на повторные пуски при кратковременной остановке технологии и сократить затраты энергоресурсов при повторных пусках агрегата. Недостатком схемы АК-72 является и жесткая связь между технологией и работой машинного агрегата.

#### 1.4.5. Концентрирование разбавленной азотной кислоты

Непосредственная дистилляция разбавленных водных растворов азотной кислоты позволяет концентрировать ее практически до содержания 60-65%  $\text{HNO}_3$ . 68.4% раствор  $\text{HNO}_3$  соответствует азеотропному составу и имеет максимальную температуру кипения 394.9К.

Только введением в разбавленную азотную кислоту водоотнимающих средств (концентрированной серной кислоты, нитрата магния и др.) можно повысить давление насыщенных паров  $\text{HNO}_3$  и осуществить отгонку концентрированной азотной кислоты. Температуры кипения растворов серной кислоты значительно выше температур кипения концентрированной азотной кислоты, поэтому при дистилляции в парах будет находиться  $\text{HNO}_3$ , а в кубовом остатке – водный раствор серной кислоты. Вода, ранее связанная с азотной кислотой, образует соединения с серной кислотой:



В процессе концентрирования азотная кислота частично разлагается на оксиды азота, образующие с серной кислотой нитрозилсерную кислоты. Поэтому нитрозилсерную кислоту необходимо денитрировать паром, причем полнее протекает этот процесс при концентрации серной кислоты ниже 70%. Расход серной кислоты определяется в зависимости от концентрации исходной азотной кислоты и расхода пара с учетом нагревания обработанной кислоты до 433К и разбавления ее до концентрации 68-70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты с помощью серной кислоты осуществляется в колоннах барботажного типа. Выделяющиеся в этих аппаратах пары азотной кислоты, конденсируются в холодильнике, охлаждаемом водой, а разбавленная (отработанная) серная кислота после денитрации поступает на упаривание до концентрации 92-93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снова используется для концентрирования разбавленной азотной кислоты. Таким образом, серная кислота циркулирует в замкнутом цикле и расход ее обуславливается только производственными потерями.

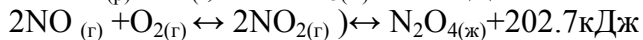
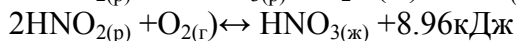
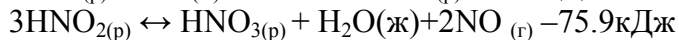
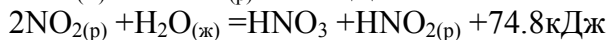
Представляет интерес использование в качестве водоотнимающего средства нитрата магния вместо серной кислоты. Температура кипения растворов нитрата магния примерно соответствует температурам кипения растворов серной кислоты в пределах концентрации 0-70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Соотношение концентрированного раствора нитрата магния и поступающей азотной кислоты должно быть не менее 2.5, чтобы концентрация отработанного раствора нитрата магния была не ниже 55%. Установка концентрирования азотной кислоты состоит из отпарной и

дистилляционной колонн, конденсатора концентрированной азотной кислоты и концентратора раствора нитрата магния.

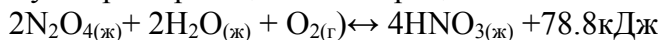
Преимущество этого способа концентрирования азотной кислоты состоит в значительно меньших эксплуатационных расходах (вдвое), меньших капитальных затратах (на 30-40%) и возможности получения азотной кислоты, не содержащей  $H_2SO_4$ . Кроме того, устраняется загрязнение атмосферы серно-кислотным туманом.

Концентрированную азотную кислоту можно получить и методом прямого синтеза. Этот метод основан на применении жидкого  $N_2O_4$  и проведением процесса его взаимодействия с водой и кислородом под высоким давлением и при повышенной температуре.

Механизм получения концентрированной азотной кислоты по методу прямого синтеза можно представить в виде следующих уравнений:



Суммарная реакция этого процесса



Технологический режим процесса синтеза концентрированной азотной кислоты должен обеспечить высокую степень превращения компонентов реакции и ее большую скорость. Для получения жидкого  $N_2O_4$  требуется проведение новых операций, значительно изменяющих обычную схему производства азотной кислоты.

В основном применяется способ синтеза концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом. Этот процесс состоит из следующих стадий:

- 1) охлаждения нитрозных газов и отделения избытка воды;
- 2) окисления  $NO$  до  $NO_2$ ;
- 3) поглощения  $NO_2$  концентрированной азотной кислотой;
- 4) разложения полученного раствора и выделение из него чистого  $N_2O_4$  (здесь же производится и отбелка полученной концентрированной азотной кислоты для удаления оксидов азота);
- 5) конденсации  $N_2O_4$ ;
- 6) переработки смеси  $N_2O_4$  и разбавленной азотной кислоты под давлением при наличии кислорода.

## 2. Минеральные удобрения в народном хозяйстве

Еще в глубокой древности человек стал использовать для своих нужд некоторые широко распространенные природные соли. Затем постепенно стали применять соли, получаемые путем переработки естественных минералов. Методы этой переработки вначале были весьма примитивными и совершенствовались по мере развития культуры. Ассортимент солей, используемых для самых различных целей, непрерывно возрастал и особенно увеличился в период развития промышленности. В н.в. этот ассортимент исчисляется сотнями наименований, и продолжает расти.

Не все неорганические соли имеют одинаковое хозяйственное значение. Некоторые из них применяют в весьма ограниченных количествах, масштабы же мировой добычи и производства других достигают миллионы и даже десятков миллионов тонн в год. Из всех минеральных солей, изготавливаемых искусственными способами, в самых крупных масштабах производят те, которые используют в качестве сельскохозяйственных удобрений. Их называют также туками. *Удобрения* – это вещества, предназначенные для улучшения питания растений и повышения плодородия почвы.

### 2.1. Агротехническое значение минеральных удобрений.

Для возделывания сельскохозяйственных культур используют всего 10% поверхности Земли, и при этом возможности увеличения посевных площадей в мире исчерпаны. Между тем население планеты непрерывно возрастает, и для обеспечения его пищей необходимо значительное повышение урожайности. Одним из важнейших путей для достижения этого является применение минеральных удобрений.

Почти все минеральные удобрения являются солями, получаемыми из природных минералов, а также из азота воздуха. К ним относятся такие продукты, как суперфосфаты, соли калия, сульфат, нитрат и фосфат аммония и др. *Минеральными удобрениями* называют соли и другие неорганические промышленные или ископаемые продукты, содержащие элементы, необходимые для развития растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев. Основную массу удобрений вносят в почву под посевы. Некоторые виды удобрений используют и для некорневого питания растений.

В образовании ткани растения, в его росте и развитии участвует большинство химических элементов (около 60). Основными из них, образующими 90% массы сухого вещества растений, являются углерод, кислород и водород; 8–9% растительной массы составляют: азот, фосфор, магний, сера, кальций, калий и железо. На долю остальных элементов приходится всего 1–2%; к ним относятся такие жизненно важные элементы, как бор, железо, медь, марганец, цинк, молибден, кобальт и др. Основную массу кислорода, углерода и водорода растения получают из воздуха и воды, остальные элементы они извлекают из почвенного раствора.

Особенно важную роль в минеральном питании растений играет азот; он входит в состав белков, являющихся основой растительной и животной жизни. Белки – главная составная часть протоплазмы и ядра клетки. Азот входит и в состав

хлорофилла, с помощью которого растения ассимилируют углерод из находящегося в атмосфере диоксида углерода и солнечную энергию.

Соединения фосфора играют важную роль в дыхании и размножении растений. Они содержатся во многих жизненно важных веществах растительной ткани (ферментах, витаминах и др.). Наибольшее их количество находится в семенах в виде сложных белков – нуклеопротеидов (до 1.6% в пересчете на  $P_2O_5$ ), из которых построены хромосомы – носители наследственности. Усиление питания фосфором увеличивает количество семян, т.е. долю зерновых культур, повышает засухоустойчивость, морозостойкость растений и содержание в них ценных веществ – крахмала в картофеле, сахарозы в сахарной свекле и т.п.

Важное значение в регулировании жизненных процессов, происходящих в растении, имеет калий. Он улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов. Содержание калия ( $K_2O$ ) в сухом веществе растения достигает 4–55, а в золе листьев – 30-60%.

Некоторые элементы, требующиеся в ничтожных количествах, как, например, железо, почти всегда находятся в любой почве. Элементы же, необходимые растениям в большом количестве, в особенности азот, фосфор, калий вносят в виде удобрений. В природе происходит естественный круговорот питательных элементов, в результате которого они возвращаются в почву. Так, азот, находящийся в ткани растения в органической форме, при гниении частично переходит в аммиачную форму, затем с помощью бактерий – в нитратную и нитритную формы, и вновь усваивается растением. Используется также и некоторое количество свободного азота из воздуха, ассимиляция которого происходит в результате деятельности развивающихся на корнях растения клубеньковых бактерий. Атмосферный азот фиксируется также при грозных разрядах – из азота и кислорода воздуха образуются оксиды азота, которые при взаимодействии с влагой превращаются в азотную кислоту. Последняя поступает вместе с дождями в почву, где она с основаниями образует нитраты.

Однако часть элементов питания, израсходованных на развитие растений, в почву не возвращается – она выносится с урожаем. Значительная их часть вымывается из почвы дождевыми водами или в результате взаимодействия с компонентами почвы оказывается в форме, не пригодной для усвоения растениями.

Если уменьшение содержания действующих, т.е. питательных, веществ в почве не будет компенсироваться внесением удобрений, она будет истощаться, что приведет к падению урожайности. Это может произойти, когда в почве содержатся еще весьма большие запасы необходимых для питания растений элементов, т.к. урожай зависит не от общего, валового их запаса, а только от той части, которая находится в усвояемой растениями форме. Эта часть составляет лишь некоторую долю общего запаса и постепенно пополняется за счет последнего, однако пополнение идет значительно медленнее, чем вынос питательных веществ из почвы с урожаем. Поэтому внесение удобрений является одним из важнейших агротехнических мероприятий, обеспечивающих высокие урожаи.

Хорошо растворимые азотные удобрения, особенно нитраты, вымываются из почвы. Некоторая доля азота под действием микроорганизмов восстанавливается из иона  $NO_3^-$  до  $N_2$  и  $N_2O$  и улетучивается в атмосферу (денитрификация). Поэтому

минеральный азот в почве практически не накапливается и его необходимо вносить в больших количествах. Вынос фосфора с урожаем в 2-3 раза меньше, чем азота. Верхний слой почвы содержит 0.02-0.5% фосфора в виде органических и неорганических соединений. Фосфор малоподвижен в почве и может в ней накапливаться, но при этом часть его превращается в формы, плохо усваиваемые растениями. Поэтому приходится вносить значительные количества фосфорных удобрений. Чем выше урожайность, тем больше выносятся из почвы питательных веществ.

Качество удобрений определяют главным образом содержанием в них действующих веществ в усвояемой форме: азотных – содержанием азота N, фосфорных –  $P_2O_5$ , калийных – калия в пересчете на  $K_2O$ .

Количество вносимых удобрений на 1 га посевной площади в сельскохозяйственной практике колеблется в следующих пределах: азотных – от 30 до 300 кг N, фосфорных – от 45 до 200 кг  $P_2O_5$ , калийных – от 40 до 250 кг  $K_2O$ . Использование удобрений не только увеличивает урожай, но и улучшает качество сельскохозяйственных продуктов: увеличивается содержание белка в зерне, крахмала в картофеле, сахара в свекле и винограде, повышается прочность волокон хлопка, льна.

Однако количество вносимых удобрений не должно превышать необходимой нормы – это ухудшает урожай и вредит окружающей среде. Избыток удобрений проникает с почвенными и дождевыми водами в водоемы, которые зарастают в результате эвтрофикации (переудобрения), особенно фосфорными солями. Бурно разрастаясь, водоросли поглощают все питательные вещества и кислород, что приводит к гибели остальных обитателей – рыбы и др.

В РФ при большом разнообразии почвенно-климатических условий и выращиваемых культур требуется не только большое количество удобрений, но и их широкий ассортимент. Поэтому азотные, фосфорные, калийные и др. виды удобрений изготавливают и применяют в виде различных солей и их смесей, в которых питательные элементы находятся в разных формах и количествах.

## 2.2. Классификация удобрений.

Удобрения классифицируют по происхождению, назначению, составу, свойствам и способам получения.

По происхождению удобрения разделяют на минеральные, органические, органоминеральные и бактериальные. Минеральные или искусственные удобрения – специально вырабатываемые на химических предприятиях неорганические вещества, а также ископаемые продукты, главным образом минеральные соли; однако к ним относят и некоторые органические вещества, например карбамид. Органические удобрения содержат питательные элементы, главным образом (но не исключительно) в виде органических соединений, и являются обычно продуктами естественного происхождения (навоз, фекалии, торф, солома и др.). Органоминеральные удобрения – смеси органических и минеральных удобрений. При внесении или минеральных, или органических удобрений растения извлекают корнями из почвенного раствора одни и те же ионы. Бактериальные удобрения

содержат культуры микроорганизмов, способствующих накоплению в почве усвояемых форм питательных элементов.

*По срокам внесения* удобрения разделяют на основные (предпосевные), вносимые до посева; припосевные, вносимые во время посева (например, в рядки); и подкормки, вносимые в период развития растений.

*По видам питательных элементов* удобрения разделяют на азотные, фосфорные (или фосфатные), калийные (или калиевые), магниевые, борные и др. Основными формами азотных удобрений являются: аммиачная (аммиак), аммонийная (соли аммония - фосфаты, сульфаты, хлориды), нитратная (соли азотной кислоты - кальциевая, калиевая, натриевая селитры), аммонийно-нитратная ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) и амидная [карбамид  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , цианамид кальция  $\text{CaCN}_2$  и др.]. Фосфорные удобрения являются солями фосфорных кислот. Калий входит в состав удобрений в форме солей хлорида, сульфата, карбоната, фосфатов, нитрата. Питательные элементы, содержащиеся в растениях и в почва в количествах от нескольких процентов до их сотых долей (на сухое вещество), называют макроэлементами. К ним относятся N, P, K, Ca, Mg, S.

*По агрохимическому значению* удобрения разделяют на прямые, являющиеся источником питательных элементов для растений, и косвенные, служащие для мобилизации находящихся в почве действующих веществ путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств (например, для нейтрализации кислотности почвы известкованием или для мелиорации гипсованием). Прямые минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. Три главных питательных элемента – азот, фосфор, калий – вносят под посевы в наибольших количествах. По их содержанию удобрения разделяют на однокомпонентные или простые, в состав которых входит только один из главных питательных элементов, и многокомпонентные, комплексные, содержащие два или три главных питательных элемента.

Например,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  – однокомпонентные азотные удобрения ( хотя и Na и Mg также используются растениями), а  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – комплексные. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения называют двойными (типа NP или PK, или NK) и тройными (NPK); последние называют также полными. Удобрения, содержащие более 33% действующих веществ, называют, концентрированными, а более 60% - высококонцентрированными.

Кроме того, *по их конституции* комплексные удобрения разделяют на смешанные и сложные. Смешанными называют механические композиции удобрений, состоящие из разнородных частиц, получаемых простым смешением порошковидных или гранулированных однокомпонентных или сложных удобрений. Если же удобрение, содержащее несколько питательных элементов, получено в результате химической реакции в заводской аппаратуре, его называют сложным. Сложные удобрения состоят из однородных частиц, имеющих одинаковый или близкий химический состав; они могут содержать питательные элементы в нескольких формах. Сложные удобрения могут быть и жидкими. Деление удобрений на сложные и смешанные в известной мере условно. Смешанные удобрения при хранении нередко становятся сложными в результате реакций, протекающих между

составляющими смесь компонентами. Иногда называют сложно-смешанными удобрения, получаемые в результате смешения твердых продуктов с жидкими (плавами, растворами) и последующего отверждения смесей, сопровождающегося перекристаллизацией и другими процессами.

Количества действующих веществ и их соотношение в комплексных удобрениях могут быть различными. Удобрения, в которых соотношение питательных элементов соответствует агротехническим требованиям, называют *уравновешенными*. Если содержание одного из питательных элементов в удобрении ниже необходимой нормы, другие питательные элементы не дадут высокого урожая. От избытка же питательных элементов качество сельскохозяйственной продукции ухудшается.

Удобрения, все компоненты которых служат для питания растений, называют *безбалластными*. К ним относятся, например, соли, катион и анион которых содержит питательные элементы, такие, как  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и др. *Многофункциональными* называют минеральные удобрения, содержащие кроме главных питательных элементов, вещества, оказывающие специфическое воздействие на растения и почву, а именно: задерживающие или продолжающие действие удобрений, стимулирующие развитие растений, улучшающие структуру почвы и задерживающие влагу.

*По агрегатному состоянию* удобрения разделяют на твердые, жидкие (например, аммиак, водные растворы и суспензии) и газообразные (например, диоксид углерода, применяют под укрытием). Твердые удобрения бывают порошковидные (с размерами частиц меньше 1 мм), кристаллические (с размерами кристаллов больше 0.5 мм) и гранулированные (с размерами гранул от 1 до 6 мм).

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, требующимися в весьма малых количествах и стимулирующими рост растений, называются *микроудобрениями*, а содержащиеся в них питательные элементы – микроэлементами. Такие удобрения вносят в почву в количествах, измеряемых долями кг или кг на гектар. К ним относятся соли, содержащие бор, медь, цинк, марганец и др. элементы. Микроудобрения играют большую роль в развитии растений. Они входят в состав ферментов, витаминов, белков, гормонов, играют роль регуляторов, протекающих в растениях сложных жизненных процессов. Отсутствие или недостаток их в почве приводит к нарушению обмена веществ и заболеванию растений, к снижению урожайности и ухудшению качества сельскохозяйственных продуктов. Например, внесение в почву всего 0.5 кг бора на 1 га повышает урожай льна на 30%, а от небольших количеств марганца урожай кукурузы увеличивается на 40-80%.

В качестве микроудобрений используют не только чистые соли микроэлементов, но и содержащие их природные минералы или промышленные отходы. Так, в качестве источника микроэлементов могут быть использованы пиритные огарки, содержащие медь; боросодержащие отходы от производства соединений бора; шламы от обогащения марганцевых руд. Распределение малых количеств микроудобрений на большие посевные площади затруднительно. Поэтому микроудобрения добавляют к главным формам удобрений еще в процессе их производства. Когда же для питания растений микроэлементами используют чистые

соли, их обычно вносят не в почву, где значительная доля их теряется, а пропитывают ими семена перед посевом или опрыскивают растения растворами солей (внекорневое питание).

*Важнейшие минеральные удобрения*

Название удобрения	Главные компоненты	Содержание основных действующих веществ
	<u>Азотные</u>	
Аммиак жидкий	$\text{NH}_3$	82.3% N
Аммиак водный	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	16.5 – 20.5% N
Нитрат аммония	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	32-35% N
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19.9- 21% N
Нитрат натрия	$\text{NaNO}_3$	15 –16% N
Нитрат кальция	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13 –15% N
Карбамид (мочевина)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46% N
Карбамидо-формальдегидное	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33-42% N
	<u>Фосфорные</u>	
Суперфосфат простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	14 –21% $\text{P}_2\text{O}_5$
Суперфосфат двойной	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	40 –52% $\text{P}_2\text{O}_5$
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27 –40% $\text{P}_2\text{O}_5$
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	16- 35% $\text{P}_2\text{O}_5$
Обесфторенный фосфат	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	20 –38% $\text{P}_2\text{O}_5$
	<u>Калийные</u>	
Хлорид калия	$\text{KCl}$	50 –62% $\text{K}_2\text{O}$
Смешанные калийные	$\text{KCl} + \text{NaCl}$ или $\text{KCl} + \text{MgSO}_4$	30 –42% $\text{K}_2\text{O}$
Сульфат калия	$\text{K}_2\text{SO}_4$	2% $\text{K}_2\text{O}$
	<u>Комплексные</u>	
Суперфосфат аммонизированный	$\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	1/5 –3% N, 19 –20% $\text{P}_2\text{O}_5$
Аммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	11-14% N, 46-55% $\text{P}_2\text{O}_5$
Диаммофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16 –18% N, 46 –48% $\text{P}_2\text{O}_5$
Нитроаммофос	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	21 -25% N, 20 –25% $\text{P}_2\text{O}_5$
Нитрат калия	$\text{KNO}_3$	13.5% N, 46.5% $\text{K}_2\text{O}$

Аммофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	8 –12% N, 10 –24% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 15 –24% $\text{K}_2\text{O}$
Нитроаммофоска, азофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	По 17 –18.5% N, $\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O}$
Карбоаммофоска	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	По 18 –20% N, $\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O}$
Нитрофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	11-20% N, 8 –16% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10 –21% $\text{K}_2\text{O}$
Магнийаммонийфосфат	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34 –36% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 17 –19% $\text{MgO}$
гидрофосфат аммония	$\text{H}_4\text{PO}_3)_n$	% N. 80%

Усвоение растениями удобрений зависит от их растворимости и от характера почв, в первую очередь, от концентрации ионов водорода в почвенном растворе. Например, некоторые почвы обладают свойствами, позволяющими растением усваивать  $\text{P}_2\text{O}_5$  (хотя и медленно) из практически нерастворимого в воде трикальцийфосфата, особенно из тонкодисперсных его разновидностей – фосфоритной муки, костяной муки. Концентрация ионов водорода в почвенном растворе, необходимая для усвоения  $\text{P}_2\text{O}_5$  из разных видов фосфорных удобрений, различна. Методом оценки усвояемости  $\text{P}_2\text{O}_5$  является определение растворимости фосфатных соединений в искусственных растворах, кислотность которых близка к кислотности почвенных растворов – в аммиачном растворе цитрата аммония (реактив Петермана) и в 2% растворе лимонной кислоты. Для определения усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  применяют также 0.05н. раствор серной кислоты и Н-катиониты. Усвояемость кормовых фосфатов, используемых в животноводстве, определяют по их растворимости в 0.4% растворе соляной кислоты.

По степени растворимости фосфорные удобрения разделяют на водорастворимые, цитратно-растворимые (т.е. растворимые в цитрате аммония), лимонно-растворимые (растворимые в лимонной кислоте) и трудно- или нерастворимые. Почти все неорганические азотные удобрения растворимы в воде, также как и применяемые в качестве удобрения соединения калия.

По легкости усвоения калия растениями различают три формы его соединений: 1) содержащие водорастворимый калий, 2) обменный калий, т.е. переходящий в почвенный раствор в результате ионообменных процессов, 3) неионнообменный, входящий в состав безводных силикатов, из которых он извлекается растением лишь частично и очень медленно.

Водорастворимые удобрения наиболее легко усваиваются растениями, однако вследствие вымывания из почвы дождевыми водами часть их исчезает непроизводительно. Для создания в почве запаса питательных веществ применяют

удобрения долговременного действия. Длительно сохраняющимися в почве фосфатами являются цитратно-, лимонно- и, особенно, труднорастворимые фосфорнокислые соли. Для создания в почве запасов азота служат естественные и искусственные органические азотсодержащих соединения. К последним относятся, например, окамид (диамид щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{NCOCONH}_2$ ), медленно разлагающийся в почве с образованием  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ ; мочевиноформальдегидные высокомолекулярные композиции – уреаформы, карбамиформы (диметилтримочевина, триметилентетра мочевина и др.) – продукты совместной конденсации мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$ ; они могут служить источником азота в почве в течение длительного времени. Замедленный переход любых водорастворимых веществ в почвенный раствор, может быть, достигнут при покрытии гранул удобрений пленками из высокомолекулярных соединений или при применении гранулированных удобрений, полученных из порошков с добавками этих же соединений или полимеризующихся веществ.

Внесение удобрений не только повышает количество усвояемых растениями питательных веществ в почве, но и влияет на физические, физико-химические и биологические свойства почвы, от которых также зависит ее плодородие. Одним из важных факторов является изменение величины рН почвенного раствора. Внесение в почву веществ, обладающих кислыми или щелочными свойствами, соответствующим образом влияет на реакцию почвенного раствора. Однако вследствие неодинакового использования растениями катионов и анионов растворенных солей изменение величины рН может произойти и при внесении в почву нейтральных солей. Например, при систематическом внесении в почву таких веществ, как  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  почвенный раствор может приобретать кислую реакцию: взамен извлекаемых растением катионов раствор обогащается ионами водорода, что приводит к накоплению в почве свободной кислоты. Использование других удобрений, например,  $\text{NaNO}_3$ , приводит к накоплению в почве ионов  $\text{OH}^-$ . Поэтому только химической характеристики удобрений недостаточно.

Удобрения должны различаться и по физико-биологическим свойствам, обусловленным неодинаковой степенью использования катионов и анионов. По этому признаку удобрения разделяются на физиологически кислые, физиологически щелочные и физиологически нейтральные. Последние не изменяют рН почвенного раствора.

Большое значение имеют физические свойства удобрений. Водорастворимые удобрительные соли не должны быть сильно гигроскопичными и слеживаться при хранении; они должны быть сыпучими, легко рассеиваться на почву, но в то же время сохраняться на ней в течение некоторого времени, не сдуваясь ветром и не слишком быстро вымываясь дождевой водой. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают крупнокристаллические и гранулированные удобрения. Водонерастворимые удобрения усваиваются растениями медленно, поэтому их не гранулируют, а применяют в порошкообразном виде.

### **2.3. Сельскохозяйственные яды и другие препараты.**

Задачей, не менее важной, чем получение высоких урожаев, является их сохранение. Помимо удобрений сельское хозяйство потребляет большое количество

физиологически активных веществ для защиты урожая, для борьбы с животными и растениями, наносящими вред сельскому хозяйству, для регулирования физиологических процессов растительного организма. Вещества, применяемые для уничтожения вредителей и болезней растений, носят общее название *пестицидов* («Пестицид» в дословном переводе означает «убивающий заразу»). Их также называют сельскохозяйственными *ядами или ядохимикатами*.

Ядовитые препараты, применяемые для уничтожения вредящих растениям насекомых, называют *инсектицидами*. Препараты, предназначенные для борьбы с паразитирующими на растениях грибами и вирусными заболеваниями, называют *фунгицидами*, а для борьбы с возбудителями бактериальных болезней растений – *бактерицидами*. Некоторые препараты являются одновременно и инсектицидами и фунгицидами. Независимо от этой классификации под названием инсектофунгициды часто подразумевают вообще все вещества, применяемые для борьбы с вредителями и болезнями растений.

Многие препараты используются в качестве антисептических средств для обеззараживания почв, зерна, хранилищ продукции, а также в качестве консервирующих средств для пищевых продуктов и животного сырья. Фунгициды, используемые для обеззараживания семян, называют *протравителями*. Для уничтожения вредных теплокровных животных применяются препараты, называемые *зооцидами*.

Все шире используются физиологически активные вещества, называемые *стимуляторами или регуляторами роста растений*. В зависимости от условий и дозы стимуляторы роста могут по-разному влиять на растения: в малых дозах они обычно активируют рост растений, а в больших – замедляют или полностью подавляют их развитие. Их используют для повышения урожая, для получения бессеменных плодов, для ускорения их созревания, для торможения развития семян, клубней, почек, цветов (например, с целью изменения сроков созревания, цветения). Применение *дефолиантов*, т.е. веществ, вызывающих опадение листьев, позволяет механизировать уборку урожая хлопка, овощей и др. культур; применение *десикантов*, т.е. высушивающих веществ, облегчает уборку корне-и клубнеплодов.

Особенно широко применяют стимуляторы роста для уничтожения сорняков. Такие препараты называют *гербицидами*. Химическая прополка полей с использованием авиации или наземных машин в сотни раз ускоряет этот трудоемкий процесс.

В качестве пестицидов используются многие химические вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии. Часто растения подвергают опрыскиванию суспензиями или эмульсиями, а также опыливаю тонко размолотыми препаратами – *дустами*, которые представляют собой смеси активно действующих веществ с инертными носителями (наполнителями). Вещества, оказывающие токсическое действие в газо-и парообразном состоянии, называются *фумигантами*. К ним относятся и твердые вещества, выделяющие ядовитые пары.

Раньше в качестве сельскохозяйственных ядов применяли главным образом неорганические вещества. В н.в. находят широкое применение более эффективные и менее вредные для человека и сельскохозяйственных животных органические препараты. В последнее время начинают применять комплексные препараты –

гранулированные продукты, состоящие из удобрения с добавками микроудобрений, инсектофунгицидов, гербицидов и стимуляторов роста.

Минеральные соли применяют и в качестве кормовых средств – для подкормки скота и птицы. Добавки минеральных солей к кормовым рационам ускоряют развитие животных, увеличивают продуктивность скотоводства и птицеводства. Для этой цели используют поваренную соль, карбонат кальция, фосфаты кальция, натрия, аммония, соли железа, меди, цинка и другие, а также карбамид.

В качестве консервантов, т.е. средств, сохраняющих ценные питательные вещества в кормах, используют пиросульфат натрия, бисульфат натрия, фосфаты аммония и др.

Во многих случаях одни и те же соли, являющиеся удобрениями, применяют для разнообразных целей. Например, нитрат аммония – одно из лучших азотных удобрений, но в то же время его широко используют в качестве компонента взрывчатых веществ; карбамид – удобрение, кормовое средство и полупродукт для производства пластмасс и т.д. В соответствии с этим устанавливаются определенные требования к качеству продуктов, узаконенные Государственными стандартами (ГОСТ) или обусловленные техническими условиями (ТУ), согласованными между производителями и потребителями. Согласно ГОСТ или ТУ, удобрения и другие соли выпускаются различных сортов по содержанию основного вещества и примесей, по крупности кристаллов, по влажности и т.п. ГОСТы или ТУ предусматривают также определенные виды тары и методы анализов продукта.

#### **2.4. Сырье для производства минеральных удобрений.**

Разнообразие вырабатываемых химическими предприятиями минеральных удобрений обуславливает необходимость использования самых различных сырьевых материалов. Один и тот же продукт нередко вырабатывается на разных заводах из разного сырья, что связано с применением различных схем технологического процесса и диктуется главным образом экономическими соображениями (близостью источника сырья к производству, запасами тех или иных видов сырья и т.п.) Так, для производства фосфорных удобрений используют апатит и фосфориты, хлористый калий получают из сильвинита и карналлита и т.д.

В производстве удобрений широко используют природное минеральное сырье. На Кольском полуострове имеется самое богатое в мире Хибинское месторождение апатита, которое является основным источником сырья для производства фосфорных удобрений. Месторождения фосфоритов имеются во многих районах РФ. На Северном Урале находится величайшее в мире Верхнекамское (Соликамское) месторождение солей калия и магния. На базе этих месторождений возникли химические предприятия. Эти и другие месторождения природных минералов являются мощной сырьевой базой промышленности удобрений.

Неисчерпаемым сырьевым источником для производства азотных удобрений служит атмосфера – воздух, содержащий 78% (об) свободного азота. Атмосферный азот превращают в связанный азот, т.е. в азотные соединения, различными путями, и практически, это почти единственный источник азота для промышленного

производства, так как природные минералы, содержащие азот, например, соли азотной кислоты, встречаются сравнительно редко.

Помимо природного сырья для производства минеральных удобрений используют полупродукты и продукты химической и других отраслей промышленности. К таким видам сырья относятся, прежде всего, минеральные кислоты: серная, азотная, фосфорная, соляная, угольная – и щелочи, главным образом, аммиак, который перерабатывают в разные азотные удобрения, но частично и непосредственно используют в качестве жидкого удобрения.

Как ископаемые минералы, так и различные промышленные полупродукты и отходы, используемые в качестве сырья для производства удобрений, содержат часто несколько ценных элементов. Так, природные фосфаты, которые служат сырьем для производства фосфорных удобрений, содержат и некоторые количества связанного фтора. При выработке суперфосфата значительная часть фтора в виде его соединений переходит в газы, которые используются для получения фтористых солей.

Производства многих удобрений комбинируются с другими химическими производствами, а иногда и с производствами других отраслей промышленности. Так, заводы суперфосфата, потребляющие значительные количества серной кислоты, строятся рядом с сернокислотными заводами – это устраняет необходимость перевозки серной кислоты. Цехи, перерабатывающие синтетический аммиак и азотную кислоту в азотные удобрения, объединяются с цехами синтеза аммиака и азотной кислоты в пределах единого азотнотукового завода. Во всех случаях необходимость комбинирования производств возникает из условий наиболее целесообразного и дешевого способа обеспечения их сырьем.

### 3. Азотные удобрения

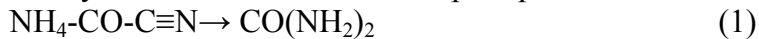
Азотные удобрения подразделяются на аммиачные, содержащие азот в форме катиона  $\text{NH}_4^+$ , аммиачно-нитратные, содержащие  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  и амидные, содержащие азот в форме  $\text{NH}_2$ . В качестве минеральных азотных удобрений используют сульфат и нитрат аммония, фосфаты аммония, нитраты кальция и натрия, цианамид кальция, карбамид, а также получаемые на основе этих солей, смешанные и сложные удобрения. Используют также жидкие азотные удобрения – жидкий аммиак и аммиачную воду, аммиакаты, водные растворы различных солей.

Сырьем для получения аммиачных форм азотных удобрений служит аммиак, нитратных – азотная кислота, амидных – аммиак или свободный азот

#### 3.1. Производство карбамида

##### 3.1.1. Свойства карбамида

Карбамид, или мочеви́на, является полным амидом карбаминовой кислоты. Как химическое соединение карбамид был открыт в 1773г. И Руэллем. Синтез карбамида из цианата аммония осуществил в 1828 г Ф. Велер по реакции:



В чистом виде карбамид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, не имеющее запаха, кристаллы которого имеют форму длинных игл или ромбических призм. Выпускаемый промышленностью продукт может быть слабо окрашен в желтоватый или розоватый цвет, что объясняется присутствием примесей, в частности солей железа.

Чистый карбамид содержит 46.6% азота.

Физико-химические свойства карбамида:

Молекулярный вес.....	60.06
Плотность при 200С, г/см <sup>3</sup> .....	1.335
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> .....	0.63-0.71
Удельная теплоемкость при 20 <sup>0</sup> С, кал/(г*град).....	0.321
Температура плавления, 0 <sup>0</sup> С	
при 1 атм.....	132.6
при 300 атм.....	...150.0
Теплота образования из простых веществ, ккал/моль.....	79.634
Теплота плавления, ккал/моль.....	3.6
Теплота растворения в воде, кал/г.....	57.8

Карбамид хорошо растворим в воде:

температура, 0 <sup>0</sup> С.....	0	20	40	60	80	100	120
растворимость, %.....	40.0	51.14	62.3	71.1	79.4	87.89	95

Раствор, содержащий 32% карбамида при 261К образует эвтектику.

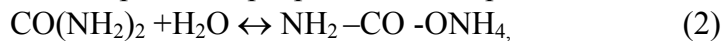
Карбамид хорошо растворяется в воде, спирте, и аммиаке. С повышением температуры растворимость карбамида в воде увеличивается. Насыщенный водный раствор при 20<sup>0</sup>С содержит 51.83%, а при 60<sup>0</sup>С – 71.88%, при 120<sup>0</sup>С – 95%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Выше 120<sup>0</sup>С в водном растворе карбамид разлагается на аммиака и диоксид углерода.

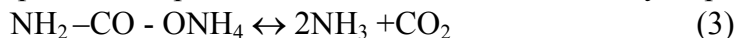
Карбамид обладает свойствами слабого основания, константа его диссоциации  $K = 1.5 \cdot 10^{-14}$ . С кислотами он образует соли, причем в солеобразовании принимает участие только одна аминогруппа.

Растворимость карбамида в жидком аммиаке очень велика. Так, при 100<sup>0</sup>С концентрация  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в смеси карбамида и жидкого аммиака достигает 88%. При температуре ниже 46<sup>0</sup>С карбамид образует с жидким аммиаком комплексное соединение  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$  (22.1% N). При более низких температурах в жидком аммиаке растворяется  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ , при более высоких –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

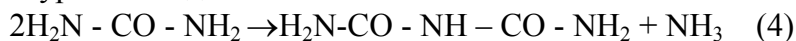
При нагревании водных растворов карбамида выше 80<sup>0</sup>С происходит его интенсивный гидролиз и карбамид превращается в карбамат аммония



который в свою очередь далее разлагается на аммиак и диоксид углерода



При более низких температурах гидролиз карбамида протекает с незначительной скоростью. В случае нагревания водных растворов карбамида, одновременно с гидролизом происходит термическое разложение карбамида с образованием биурета и выделением аммиака



В ходе разложения может образовываться также циануровая кислота  $(\text{HOCN})_3$ . В присутствии избытка аммиака разложение карбамида приостанавливается. Добавка нитрата аммония приводит к стабилизации карбамида.

При нагревании выше температуры плавления сухой карбамид разлагается с образованием аммиака, биурета, циануровой кислоты и др. В результате нагревания карбамида выше температуры его плавления (405.7К) в замкнутом сосуде под давлением образуется меламина  $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ . При длительном нагревании водных растворов карбамида протекают реакции изомеризации, гидролиза, дезаминирования и образуются различные соединения.

С кислотами карбамид образует солеобразные комплексные соединения, например, нитрат карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ , малорастворимый в воде, при нагревании разлагающийся со взрывом; фосфат карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , хорошо растворяющийся в воде, но при этом полностью диссоциирующий и др. С солями карбамид образует комплексные соединения. Большой интерес представляют, в частности, те из них, в которых оба компонента являются удобрениями, например,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . При взаимодействии карбамида с монокальцийфосфатом образуются фосфат карбамида и дикальцийфосфат



Он используется в производстве сложных удобрений.

С формальдегидом карбамид взаимодействует, давая разнообразные высокомолекулярные соединения. Путем поликонденсации карбамида с формальдегидом в кислой среде получают специфические азотные удобрения, медленно отдающие азот. Они относятся к концентрированным азотным удобрениям, т.к. содержат до 40% азота.

Карбамид, содержащий до 46.5% азота, является концентрированным безбалластным удобрением. Азот карбамида легко усваивается растениями. Как удобрение карбамид имеет преимущества перед нитратом аммония – он не взрывоопасен, менее гигроскопичен и не так сильно слеживается

В почве карбамид под действием влаги сначала превращается в карбонат аммония, оказывающий нейтрализующее действие на кислую почву. Но далее ион аммония нитрифицируется, что приводит к подкислению почвы. Поэтому карбамид следует отнести к удобрениям с небольшой физиологической кислотностью.

Вредной примесью в карбамиде является биурет. Если его содержание больше 0.25%, то при внекорневой подкормке растений раствором карбамида возможен ожог листьев.

В н.в. выпускается два сорта карбамида: кристаллический и гранулированный.

Кристаллический карбамид, в основном, предназначен для технических нужд, гранулированный используется главным образом как удобрение и азотсодержащая добавка к кормам жвачных животных.

Показатели качества:

Показатели	Технический карбамид		Карбамид для сельского хозяйства
	Марка А	Марка Б	
Внешний вид	Белые кристаллы	Белые, желтоватые или розоватые кристаллы	Белые слабоокрашенные гранулы
Содержание азота в пересчете на сухой продукт, %, н/м	46.3	46.3	46.0
Содержание примесей, %, н/б:			
Биурет	0.2	0.8	1.0
Свободный аммиак	0.005	0.015	не определяется
Сульфаты в пересчете на SO <sub>4</sub>	0.003	0.02	то же
Нерастворимые в воде вещества	0.02	0.02	то же
Железо, в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не определяется	0.005	то же
Влажность, в %, н/б	0.2	1.0	0.3

Технический карбамид может выпускаться также в виде таблеток.

Для сельского хозяйства выпускаются две фракции карбамида. Первая фракция должна содержать н/м 90% гранул размером от 0.2 до 1.0 мм, вторая фракция – н/м 90% гранул размером от 1.0 до 2.5 мм включительно. Гранулы карбамида для снижения его слеживаемости покрываются различными кондиционирующими добавками: маслами, диспергаторами и т.п.

Важным показателем качества карбамида является *гигроскопическая точка*. Ее выражают через парциальное давление водяного пара над насыщенным раствором соли или через относительную влажность воздуха, при которой насыщаемый раствор не теряет влаги и не поглощает ее. Так, при  $T = 10^{\circ}\text{C}$  гигроскопическая точка, выраженная через давление пара мм рт. ст., равна 7.48, через относительную влажность воздуха – 81.8%, при  $20^{\circ}\text{C}$  – 14.05 и 80%, при  $30^{\circ}\text{C}$  – 23.9 и 72.5% соответственно. Таким образом, если карбамид хранится при  $T=10^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $>81.8\%$ , то он будет поглощать влагу, если же относительная влажность воздуха будет  $< 81.8\%$ , то продукт будет подсушиваться. Для полной оценки гигроскопичности важна скорость поглощения или отдачи влаги при хранении. Она зависит от относительной влажности воздуха и удельной поверхности соприкосновения продукта с воздухом. Например,

время контакта	количество воды в образце, % от его первоначального веса
0 час	0
1 час	4.23
24	31.7
48	39.73
72	77.7
192	176.06

Эти данные приведены при  $T=16^{\circ}\text{C}$  и 100% относительной влажности.

Как видим, если кристаллический карбамид хранить в таких условиях, то он превратится в раствор менее чем за сутки. Для кристаллического карбамида скорость поглощения влаги в 13 раз выше, чем для гранулированного. Так же при хранении в таких условиях гранул карбамида с первоначальной влажностью 0.16% вес, его прочность за 12 часов уменьшается в 4 раза.

Важный показатель – *слеживаемость*. Она зависит от гигроскопичности соли, формы и размера частиц, давления на продукт, растворимости соли и т.д. Карбамид сильно слеживается при длительном хранении и упаковке в горячем и влажном (свыше 0.5-1% влаги) состоянии. Уменьшения слеживаемости карбмида можно достичь снижением влаги в готовом продукте до 0.2-0.3%. Охлаждение кристаллического карбамида перед упаковкой также снижает его слеживаемость.

В промышленности карбамид применяют для приготовления лаков, искусственных смол, пластических масс, клеев, фармацевтических препаратов. Большие количества карбамида используют в производстве карбаминоформальдегидных полимеров, из него получают меламина, применяемый для производства меламиноформальдегидных смол.

### 3.1. 2. Сырье

#### 3.2.

Сырьем для промышленного производства карбамида являются жидкий аммиак и диоксид углерода.

*Аммиак NH<sub>3</sub>*. В обычных условиях он представляет собой бесцветный газ с резким удушающим запахом; жидкий аммиак - бесцветная жидкость.

Под давлением аммиак сравнительно легко сжижается. Так, при 10 атм аммиак начинает конденсироваться уже при 25<sup>0</sup>С, при 18атм – конденсация начинается при температуре около 45<sup>0</sup>С. Под атмосферным давлением аммиак сжижается при охлаждении его до –33.5<sup>0</sup>С.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде, образуя аммиачную воду различной концентрации. Эти растворы обладают щелочными свойствами.

Основные физико-химические свойства приведены ниже:

Критические константы

давление, атм .....111.5  
температура, <sup>0</sup>С.....132.4

Плотность

газообразного (при 0<sup>0</sup>С и 760 мм рт ст), г/л.....0.77  
жидкого ( при –33<sup>0</sup>С и 760 мм рт ст), г/см<sup>3</sup> .....0.6814

Температура, <sup>0</sup>С

замерзания.....-77.7  
кипения.....-33.35  
самовоспламенения.....650

Теплоемкость газа (приведенного к идеальному состоянию), кал/(г\*град)

при 0<sup>0</sup>С.....0.491  
при 25<sup>0</sup>С.....0.500  
при 100<sup>0</sup>С.....0.527

Средняя теплоемкость жидкого аммиака

(при 15 –30<sup>0</sup>С), кал/г\*град.....1.116

Теплота образования из простых веществ, ккал/моль

газообразного.....10.94  
жидкого.....15.84

Жидкий аммиак синтетический выпускается двух сортов и должен удовлетворять следующим требованиям:

содержание	1-й сорт	2-й сорт
Аммиак, %, не менее	99.9	99.6
Влага, %, не более	0.1	0.4
Масло, мг/л, не более	10.0	35.0
Железо, мг/л, не более	2.0	Не руется

*Диоксид углерода CO<sub>2</sub>*

При обычных условиях диоксид углерода – бесцветный газ с кисловатым вкусом. Под давлением 35.5 ат и температуре 0<sup>0</sup>С диоксид углерода конденсируется

в бесцветную жидкость, не смешивающуюся с водой, но растворимую в спирте, маслах и эфире.

Жидкая двуокись углерода при сильном охлаждении превращается в белую снегообразную массу (так называемый сухой лед), которая при нагревании испаряется, не плавясь.

Газообразная двуокись углерода в обычных условиях сравнительно мало растворима в воде: 1 объем воды растворяет около 1 объема  $\text{CO}_2$ . Двуокись углерода обладает кислотными свойствами, которые проявляются при взаимодействии ее со щелочами (при этом образуются соли).

В производстве карбамида применяется двуокись углерода, являющаяся отходом процесса очистки азото-водородной смеси, направляемой на синтез аммиака.

Некоторые физико-химические свойства диоксида углерода:

Критические константы

давление, атм.....72.9

температура,  $^{\circ}\text{C}$ .....31.0

Плотность

газообразной, г/л.....1.997

жидкой, кг/л.....0.9248

Температура,  $^{\circ}\text{C}$

кипения.....-78.48(возг.)

плавления.....-56.2

Теплоемкость газа

молекулярная, кал/(моль\*град).....8.874

удельная ( при  $50^{\circ}\text{C}$  и 1 атм), кал/(г\*град)...0.2

Качество диоксида углерода, используемого для синтеза карбамида, должно удовлетворять следующим требованиям:

Содержание  $\text{CO}_2$ , %, не менее.....99

Инертные примеси ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ), %, н/б... 1

в том числе водород, %, н/б..... ..0.01

Соединения серы,  $\text{мг}/\text{м}^3$ , н/б..... 1

Влажность,  $\text{г}/\text{м}^3$ ..... 12 –25

Такие жесткие требования по содержанию сернистых соединений в углекислом газе обусловлены тем, что присутствие этих примесей вызывает коррозию аппаратуры и ухудшение качества карбамида.

### 3.1.3.Физико-химические основы синтеза карбамида

Все используемые в н.в. промышленные способы получения карбамида основаны на реакциях, проведенных русским химиком А.И. Базаровым в 1868г.

Вначале из оксида углерода (4) и аммиака образуется карбамат аммония



Затем происходит его дегидратация



Как следует из этих уравнений, синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода протекает в две стадии: вначале с выделением большого количества тепла образуется карбамат аммония, который затем дегидрируется, превращаясь в карбамид. Эти процессы, возможно, проводить в одинаковых условиях, в одном и том же аппарате.

Отсюда ясно, что процесс производства карбамида должен состоять из следующих стадий:

- 1) синтез карбамида из аммиака и двуокиси углерода;
- 2) выделение компонентов, не превращенных в карбамид, из его водного раствора и возврат их в цикл или использование в других производствах;
- 3) получение товарного карбамида из его водного раствора.

Как указывалось, обе стадии процесса превращения аммиака и двуокиси углерода в карбамид возможно и целесообразно проводить при одних и тех же условиях. Наиболее выгодные условия этого процесса определяются глубиной и степенью протекания обеих приведенных реакций, а также физическим состоянием реакционной массы.

Степень превращения  $\text{CO}_2$  в карбамид зависит от  $T$ ,  $P$ , соотношения компонентов реакции, продолжительности процесса и некоторых других факторов. При одновременном протекании обеих стадий синтеза карбамида теплота образования карбамата аммония компенсирует эндотермический эффект реакции его дегидратации и обеспечивает необходимый разогрев смеси до оптимальной температуры. Аммиак и диоксид углерода практически нацело и с большой скоростью превращаются в карбамат аммония. Реакция же дегидратации карбамата аммония, определяющая выход карбамида, обратима. В соответствии с принципом Ле-Шателье повышение температуры благоприятствует протеканию реакции дегидратации карбамата аммония, однако при этом, возможно, его разложение. При комнатной температуре карбамат аммония представляет собой твердое вещество белого цвета с запахом аммиака. Температура плавления карбамата аммония  $152^\circ\text{C}$ , соответствующее ей давление насыщения паров составляет 83.3 атм. Превращение карбамата в карбамид происходит в жидкой фазе. В соответствии с этим процесс синтеза необходимо вести при высокой температуре и соответствующим ей высоким давлением

На диаграмме состояния 3-х фазной системы  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{CO}_2 + \text{NH}_3)$  показана область температур и давлений, при которых карбамид находится в жидкой фазе. В этой области может реально протекать реакция образования карбамида. Минимальные условия реакции соответствует температуре плавления карбамата аммония  $152^\circ\text{C}$  и  $P = 8.33\text{МПа}$ . С повышением давления расширяется область температур, при которых существует жидкая фаза.

Константы равновесия синтеза карбамида (реакции 6, 7) определяются из уравнений

$$K_1 = (f_{\text{NH}_3})^2 * f_{\text{CO}_2} / \alpha_{\text{к}}; \quad K_2 = \alpha_{\text{м}} \alpha_{\text{в}} / \alpha_{\text{к}}; \quad \alpha_{\text{к}}; \quad K_3 = (f_{\text{NH}_3}) / \alpha_{\text{NH}_3}$$

где  $f_{\text{NH}_3}$ ,  $f_{\text{CO}_2}$  – летучесть аммиака и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе;  $\alpha_{\text{к}}$ ,  $\alpha_{\text{м}}$ ,  $\alpha_{\text{в}}$ ,  $\alpha_{\text{NH}_3}$  – активность карбамата, мочевины, воды и аммиака в жидкой фазе.

Таким образом, минимальная температура синтеза  $160 - 170^\circ\text{C}$ . При более низких температурах степень и скорость превращения карбамата аммония в

карбамид весьма малы. Так, при 155<sup>0</sup>С и стехиометрическом соотношении аммиака и СО<sub>2</sub> для достижения степени их превращения 45% необходимо пребывание аммиака и СО<sub>2</sub> в реакционной зоне в течение часа. При 200<sup>0</sup>С и стехиометрическом соотношении степень их превращения на 55% достигается за 10 мин. Дальнейшему повышению температуры препятствует отсутствие материалов, достаточно устойчивых к коррозии при повышенных температурах. Но повышение температуры более 240<sup>0</sup>С невозможно, т.к. в этих условиях увеличивается скорость реакции термического распада карбамида, сопровождающееся образованием биурета, циануровой кислоты и других веществ, загрязняющих продукт. Практически процесс синтеза ведут при температуре 185–189<sup>0</sup>С.

Давление, при котором проводят синтез карбамида, определяется исходя из следующих соображений. Карбамид образуется из карбамата аммония преимущественно в жидкой фазе, но карбамат аммония представляет собой весьма нестойкое вещество, при нагревании легко разлагающееся на аммиак и двуокись углерода. Под атмосферным давлением карбамат аммония полностью разлагается уже при 57–59<sup>0</sup>С. Однако с повышением давления температура разложения карбамата аммония повышается; каждой величине давления соответствует определенная температура его разложения. Таким образом, для проведения синтеза карбамида при указанных выше температурах необходимо в реакционном аппарате поддерживать давление, препятствующее разложению карбамата аммония. Практически при Т=185<sup>0</sup>С необходимо давление порядка 180–200 атм.

Большое значение для эффективности процесса синтеза карбамида имеет соотношение исходных реагентов. При стехиометрическом соотношении аммиака и двуокиси углерода равновесная степень их превращения (т.е. предельно достижимая при очень длительном времени пребывания реагентов в реакционной зоне) не превышает 45–55%. Если же вести процесс при 80–100%-ном избытке аммиака, то равновесная степень превращения может достигать 70–75%. Причина этого заключается в том, что избыточный аммиак, растворяясь в плаве, частично связывает воду, выделяющуюся при дегидратации карбамата аммония, благодаря чему равновесие этой реакции сдвигается в сторону более полного превращения карбамата аммония в карбамид. Синтез карбамида при избытке аммиака имеет еще одно существенное достоинство. Т.к. процесс протекает со значительным выделением тепла, чтобы вести его непрерывно при стехиометрическом соотношении исходных реагентов, необходим постоянный отвод тепла из реакционной зоны, в противном случае температура реакции образования карбамата аммония может превысить температуру его разложения. Однако отвод тепла из аппарата высокого давления, заполненного агрессивной средой, является весьма трудной задачей и сильно усложняет ведение процесса. Применение же избытка аммиака позволяет избежать этого затруднения. При соответствующем выборе избытка аммиака и температуры можно вести процесс так, чтобы все выделяющееся тепло расходовалось на нагревание подаваемых в реактор веществ до температуры реакции. В этом случае отпадает необходимость в теплообменных устройствах, и процесс протекает автотермично.

Однако увеличение избытка аммиака целесообразно лишь до определенного предела. Чем больше избыточного аммиака введено на стадии синтеза, тем большее

его количество должно быть выделено из реакционной массы на последующих стадиях процесса и возвращено в цикл. Как показали расчеты, наиболее экономичен в этом отношении избыток аммиака, равный 80 – 100%. Такому соотношению между исходным аммиаком и двуокисью углерода соответствуют минимальные энергетические затраты на единицу продукции.

Существенное влияние на протекание процесса синтеза карбамида оказывает примесь воды в исходных реагентах. В ее присутствии снижается степень превращения карбамата аммония в карбамид, т.к. равновесие реакции (7) сдвигается влево (в обратную сторону). Поэтому наличие воды в исходных реагентах нежелательно. Тем не менее, во многих случаях в колонну синтеза карбамида вводят воду в составе раствора углеаммонийных солей.

Неблагоприятное влияние на процесс синтеза оказывают инерты, содержащиеся в сырье, т.к. они нерастворимы в плаве карбамида и находятся в реакторе в газообразном состоянии. Это приводит, во-первых, к уменьшению фактического времени пребывания жидкой фазы в колонне, во-вторых, к переходу части избыточного аммиака из жидкой в газовую фазу, в связи с чем степень превращения двуокиси углерода в карбамид снижается. Кроме того, с увеличением содержания инертных примесей в углекислом газе возрастает расход энергии на его сжатие и требуется повышение мощности компрессора.

В связи с невозможностью полного превращения  $\text{CO}_2$  и аммиака в карбамид за один цикл производство карбамида осуществляют по циклическим схемам. Плав, выходящий из колонны синтеза, содержит, кроме карбамида и воды, карбамат аммония, не превратившийся в карбамид, и избыточный аммиак. Во избежание потерь сырья эти компоненты плава необходимо отделить от водного раствора и вернуть в цикл синтеза.

Все промышленные способы разделения плава основаны на способности карбамата аммония при нагревании разлагаться с образованием газообразных аммиака и двуокиси углерода. В таких же условиях, при которых происходит разложение карбамата аммония и выделение из плава газообразных продуктов разложения карбамата, отгоняется и избыточный аммиак. Таким образом, отделение карбамида, полученного при синтезе, от непрореагировавших аммиака и двуокиси углерода производят путем дистилляции плава при понижении его давления путем дросселирования и, выделяющийся в процессе дистилляции реакционной смеси газ, содержит аммиак, двуокись углерода и некоторое количество паров воды. Обычно дистилляцию проводят в две ступени: первую ступень – при избыточном давлении 15–18 ат, вторую ступень – при давлении, близком к атмосферному. Такие условия ведения процесса дистилляции установлены на основании следующего. При давлении 15–18 ат большую часть газов, отгоняемых в процессе дистилляции, составляет аммиак, который можно отмыть от двуокиси углерода, затем сконденсировать при охлаждении водой и при помощи плунжерного насоса вернуть в колонну синтеза. Благодаря тому, что температура конденсации аммиака при 15–18 ат достаточна высока (37–45<sup>0</sup>С), по такой схеме дистилляции для возврата в цикл синтеза части избыточного аммиака не требуется сжатие его компрессором, связанное с расходом большого количества энергии.

В зависимости от давления, применяемого в системе дистилляции, температура составляет 115-160<sup>0</sup>С и из плава отгоняется до 90% избыточного аммиака и разлагается 90% карбамата аммония. Во второй ступени при T=100 – 140<sup>0</sup>С и давлении, близком к атмосферному, происходит полное разложение карбамата аммония. Выделяющиеся газы могут быть сконденсированы с образованием углеаммонийных солей и возвращены в цикл.

Аммиак можно отмывать от двуокиси углерода высококонцентрированной аммиачной водой (80 –90%). При отмывке образуется концентрированный водный раствор углеаммонийных солей, который возвращается в цикл.

В последнее время применяют так называемые «стриппинг-процессы», основой которых является дистилляция непревращенного в карбамид карбамата аммония при давлении синтеза из-за снижения парциального давления одного из продуктов разложения. Это достигается продувкой реакционного плава при подогреве оксидом углерода или аммиаком.

Раствор карбамида, полученный после дистилляции плава, далее подвергают выпариванию с последующей кристаллизацией и грануляцией продукта и его сушкой. При выпарке раствора карбамида происходят существенные его потери. Они определяются гидролизом карбамида и превращением его в биурет. Часть карбамида попадает в соковый пар и не только за счет брызгоуноса, но и за счет наличия паров карбамида над его водными растворами. Потери карбамида уменьшаются с увеличением интенсивности нагрева. При остаточном давлении <500 мм рт ст потери при выпаривании в две стадии ниже, чем при выпаривании в одну стадию, при этом разница в абсолютных значениях потерь увеличивается с понижением вакуума. В последней ступени выпарки расплав карбамида почти полностью освобождается от воды, подогревается с целью предотвращения кристаллизации и подается на гранулирование.

Карбамид гранулируют в гранбашнях, в которые подают воздух для охлаждения образовавшихся при распылении расплава свободно падающих капель. Важно правильно выбрать высоту гранбашни.

Процесс образования гранул можно разделить на три этапа:

- 1) охлаждение жидких капель от начальной температуры плава до температуры затвердевания;
- 2) затвердевание жидких капель при постоянной температуре;
- 3) охлаждение твердых гранул от температуры затвердевания до температуры продукта на выходе из гранбашни.

Принцип расчета высоты башни состоит в установлении связи между временем полета частиц под влиянием силы тяжести и высотой полета.

В процессе гранулирования важно получить гранулы с определенным грансоставом, который определяется, прежде всего, свойствами расплава и конструкцией распыляющего устройства, температурой расплава (понижение температуры заметно уменьшает долю основной фракции –1.3 –1.5 мм).

### 3.1.4. Промышленные способы синтеза карбамида.

Процесс синтеза карбамида состоит из стадий синтеза и дегидратации образующегося карбамата аммония. Образование карбамата аммония происходит с выделением теплоты, а дегидратация – с поглощением; суммарный процесс – экзотермический. В оптимальных условиях аммиак и оксид углерода (4) взаимодействуют почти мгновенно, дегидратация протекает медленно, так как этот процесс равновесный. Поэтому в продуктах реакции всегда содержатся карбамид, карбамат аммония, избыточный аммиак и вода.

Отделение карбамида осуществляется дросселированием и подогревом плава. При этом карбамат аммония разлагается на исходные вещества, которые с избыточным аммиаком и парами воды отгоняются в газовую фазу.

При относительно небольших масштабах производства карбамида весь непрореагировавший аммиак перерабатывается в побочные соединения – соли аммония и аммиачную воду. Такие комбинации производств карбамида и нитрата (сульфата) аммония действовали на первом этапе создания цехов карбамида. Эти системы отличались простотой технологической схемы и аппаратного оформления. Затем появились другие схемы.

Современные процессы получения карбамида различаются, в основном, по методам использования непрореагировавших аммиака и двуокиси углерода.

Все известные в н.в. схемы производства карбамида могут быть разделены на пять основных групп:

- 1) процессы без рецикла (с переработкой аммиака в соли аммония);
- 2) процессы с частичным рециклом аммиака;
- 3) процессы с рециркуляцией горячих газов;
- 4) процессы с рециркуляцией углеаммонийных солей в растворе или в виде суспензии (жидкостной рецикл);
- 5) процессы, основанные на селективном извлечении из газовой фазы одного из компонентов и отдельном возврате аммиака и двуокиси углерода в цикл (газовый рецикл).

Конкуренция между фирмами разных стран привела к созданию различных вариантов процесса. Наибольшее применение получили методы с частичным рециклом газов и с полным жидкостным рециклом.

По схеме без рецикла газов аммиак и  $\text{CO}_2$ , не превращенные в карбамид, перерабатываются в аммиачную селитру, реже в сульфат аммония. Схемы, по которым часть не прореагировавшего аммиака снова возвращается в колонну синтеза, а остальной аммиак вместе с  $\text{CO}_2$  направляется в производство азотных удобрений, называются системами с частичным рециклом. Схемы, в которых избыточный аммиак и  $\text{CO}_2$ , не превращенные в карбамид, возвращаются в цикл синтеза карбамида, называются системами с полным рециклом. В РФ карбамид производится по схемам с полным или частичным рециклом.

Синтез карбамида из аммиака и двуокиси углерода осуществляется под давлением 180–200 ат при температуре 185–195<sup>0</sup>С.

Процесс производства карбамида состоит из следующих стадий:

- прием аммиака и двуокиси углерода в цех;

- синтез карбамида и дистилляция плава;
- упаривание растворов карбамида;
- гранулирование или кристаллизация карбамида;
- упаковка и складирование готового продукта;
- абсорбция отходящих газов и десорбция аммиака из сточных вод.

Рассмотрим описание схемы установки с мощностью 90 тыс. т карбамида в год по методу фирмы «Стамикарбон».

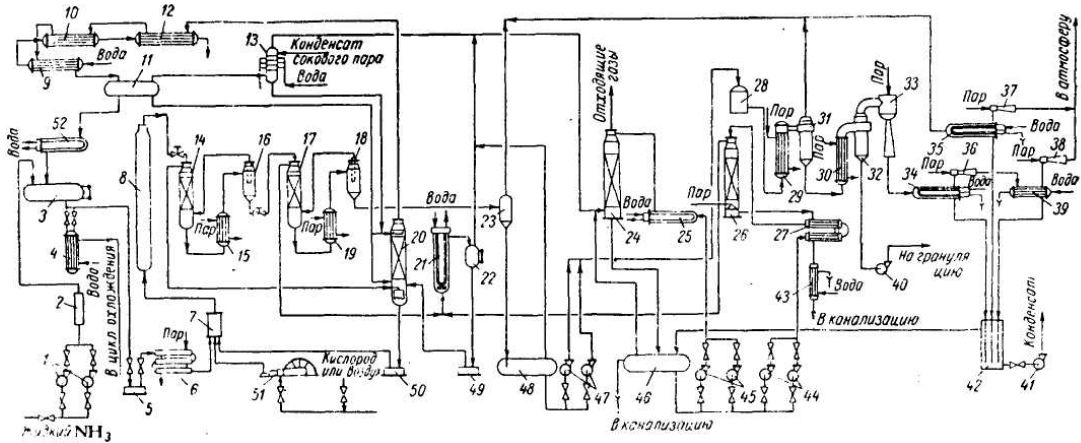


Рис. 139. Схема узлов синтеза, дистилляции и выпарки в производстве карбамида по способу фирмы «Стамикарбон»:

1 — центробежный аммиачный насос; 2 — фильтр; 3 — хранилище жидкого аммиака; 4 — холодильник жидкого аммиака; 5 — пятиплунжерный насос для подачи жидкого аммиака; 6 — подогреватель аммиака; 7 — реактор-смеситель; 8 — колонна синтеза карбамида; 9, 10, 12 — конденсаторы; 11 — промежуточный сборник; 13 — скруббер для поглощения аммиака под давлением дистилляции; 14 — 16 — ректификатор, подогреватель и сепаратор узла дистилляции 1 ступени; 17 — 19 — ректификатор, сепаратор и подогреватель II ступени; 20 — промывная колонна; 21 — конденсатор II ступени; 22 — уравнивательный бак; 23 — вакуум-испаритель; 24 — абсорбер; 25 — холодильник; 26 — десорбер; 27 — теплообменник; 28 — напорный бак-питатель выпарки; 29 и 31 — подогреватель и сепаратор I ступени выпарки; 30, 32 — подогреватель и сепаратор II ступени выпарки; 33 — форэжектор; 34 — 39 — конденсаторы соковых паров и эжекторы узла выпарки; 40 — насос для плава карбамида; 41 — центробежный насос; 42 — гидрозатвор-сборник сокового конденсата; 43 — холодильник; 44 — насос для подачи раствора на десорбцию; 45 — циркуляционный насос; 46 — сборник аммиачной воды; 47 — насос для подачи раствора карбамида на выпарку; 48 — сборник (хранилище) раствора карбамида; 49 — трехплунжерный насос низкого давления для раствора углеаммонийных солей; 50 — трехплунжерный насос высокого давления для раствора углеаммонийных солей (карбаматный насос); 51 — компрессор для сжатия двуокиси углерода; 52 — холодильник аммиака.

В процессе используется газообразная двуокись углерода, насыщенная водяными парами при  $35^{\circ}\text{C}$  и жидкий аммиак. Чтобы компрессор не корродировал, углекислый газ должен быть предварительно осушен в двух периодического действия адсорберах, загруженных силикагелем или другим способом. Осушенная углекислота, содержащая н/б  $1 \text{ г/м}^3$  воды, направляется на пятиступенчатый компрессор, где происходит сжатие до 200 ат.

Свежий аммиак, поступающий из производства аммиака под давлением 16 ат, центробежными насосами сжимается до 18–20 ат и через систему фильтров 2 поступает в промежуточный сборник 3, откуда насосами через подогреватели 6 подается в узел синтеза. Аммиак, поступающий в плунжерные насосы, во избежание вскипания должен иметь температуру на  $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$  ниже температуры насыщения при данном давлении, что обеспечивается с помощью холодильника, охлаждаемого водой, которая поступает из узла осушки  $\text{CO}_2$ . В промежуточный сборник 3 также стекает возвратный аммиак, полученный в конденсаторах 1-ой ступени дистилляции 9, 10, 12 и далее он охлаждается в холодильнике 52. Подача углеаммонийных (УАС) солей в узел синтеза осуществляется насосами 50.

Узел синтеза состоит из смесителя 7 емкостью 60 л, снабженного тарелками для перемешивания потоков и колонны синтеза 8 объемом  $31.5 \text{ м}^3$ . Те части аппаратуры

узла синтеза, которые соприкасаются с плавом при высоких температурах и давлениях, изготовлены из хромоникельмолибденовой стали. Защита этой стали от корродирующего воздействия плава осуществляется за счет добавки в него кислорода или воздуха. В смеситель поступают: двуокись углерода с температурой около  $100^{\circ}\text{C}$ , жидкий аммиак с температурой около  $90^{\circ}\text{C}$  и раствор углеаммонийных солей с температурой около  $95^{\circ}\text{C}$ , практическое соотношение  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4 - 4.5$ . В смесителе 7 начинается образование карбамата аммония, вследствие чего температура в нем возрастает до  $175^{\circ}\text{C}$ . Смесь направляется в колонну синтеза, где при давлении около 200 ат и температуре до  $190^{\circ}\text{C}$  завершается образование карбамата аммония и его превращение в карбамид. При этом степень превращения карбамата аммония в карбамид (с учетом карбамата, находящегося в циркулирующем растворе) достигает 62–65%.

Плав, содержащий 35–38%  $\text{NH}_3$ , 10–12%  $\text{CO}_2$ , 28–35%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и 19–23% воды, дросселируется до 18 ат и поступает в верхнюю часть ректификатора 4 узла дистилляции 1-ой ступени. При этом из плава выделяется часть аммиака, вследствие чего температура падает до  $120-125^{\circ}\text{C}$ . Для разложения карбамата аммония и отгонки аммиака и двуокиси углерода плав подогревается в теплообменнике 15 до  $158-162^{\circ}\text{C}$  и поступает в сепаратор 16. На 1-ой ступени дистилляции разлагается до 90% карбамата аммония и отгоняется из плава более 90% аммиака, который в смеси с двуокисью углерода и парами воды направляется в барботажный слой промывной колонны 20. В последнюю подается также раствор углеаммонийных солей из 2-ой ступени дистилляции. Здесь при  $92-96^{\circ}\text{C}$  происходит конденсация водяных паров и поглощение основного количества двуокиси углерода с образованием раствора углеаммонийных солей, содержащего 38–45%  $\text{NH}_3$ , 30–37%  $\text{CO}_2$ , 22–27%  $\text{H}_2\text{O}$ . Этот раствор насосом 50 подается в смеситель узла синтеза. Аммиак окончательно отмывается от двуокиси углерода в насадочной части промывной колонны 20 при  $45-50^{\circ}\text{C}$  концентрированной аммиачной водой (93–96% аммиака), получаемой смешением жидкого аммиака со слабой аммиачной водой (25–40%) или конденсатом в смесителе, расположенном над распределительной тарелкой в верхней части колонны.

Очищенный аммиак конденсируется в конденсаторах 9, 10, 12 и собирается в промежуточный сборник 11; несконденсированные газы отмываются от аммиака в скруббере 13, орошаемом конденсатом сокового пара, дросселируются до атмосферного давления и через хвостовой скруббер 24 сбрасываются в атмосферу. Часть жидкого аммиака из сборника 11 направляется в промывную колонну для поддержания в ней заданного температурного режима.

Несмотря на тщательную отмывку, в парах аммиака содержится от 0.002 до 0.05%  $\text{CO}_2$  и 0.2–0.5%  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, в одном потоке с ними из колонны 20 уходят все инертные газы, присутствующие в исходной  $\text{CO}_2$ . Наличие  $\text{CO}_2$  в газовой фазе приводит к образованию карбамата аммония, который практически не растворим в аммиаке. Вследствие этого трубки конденсаторов подвергаются эрозии и коррозии.

Раствор из сепаратора 16, содержащий 8–11%  $\text{NH}_3$ , 1.5–2.5%  $\text{CO}_2$ , 55–60%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 28–35%  $\text{H}_2\text{O}$ , дросселируется до 2.5–4 ат в ректификаторе 17 узла дистилляции 2-ой ступени. При этом температура в верхней части последнего вследствие испарения аммиака и разложения карбамата аммония уменьшается до

110<sup>0</sup>С. Раствор подогревается в теплообменнике 19 до 140<sup>0</sup>С и после сепаратора 18 вновь дросселируется до остаточного давления 300 мм рт ст в вакуум-испарителе 23.

Газовая фаза из сепаратора 18 через ректификатор 17 поступает в барботер конденсатора-абсорбера 21, где поддерживается температура около 40<sup>0</sup>С (охлаждение водой). Здесь поглощаются аммиак и двуокись углерода и конденсируются пары воды; дополнительное количество воды, необходимое для образования раствора определенного состава (40% NH<sub>3</sub>, 15%CO<sub>2</sub>, 45%Н<sub>2</sub>О), добавляется в виде сокового конденсата. Практически состав раствора, направляемого в промывную колонну, изменяется в следующих пределах: 33 -50% NH<sub>3</sub>, 10-16%CO<sub>2</sub>, 35 -55%Н<sub>2</sub>О.

Раствор, поступающий из сепаратора 18 в вакуум-испаритель 23, имеет следующий состав: 0.8 -2.0% NH<sub>3</sub>, 0.2 -0.5% CO<sub>2</sub>, 64 -72% CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 26 -36% Н<sub>2</sub>О.

В аппарате 23 температура раствора за счет испарения части воды уменьшается до 95<sup>0</sup>С, а содержание карбамида повышается до 74%. Далее раствор поступает в хранилище 48, откуда насосами 47 подается в напорный бак 28 двухступенчатой выпарной установки. В 1-ой ступени 29, 31 раствор упаривается до 93-95% при остаточном давлении 300 мм рт ст и температуре 125<sup>0</sup>С, а во 2-ой ступени 30, 32 при остаточном давлении 20 -50 мм рт ст и температуре около 138<sup>0</sup>С содержание карбамида увеличивается до 99.7-99.8%. Необходимое для выпаривания раствора разрежение обеспечивается системой конденсаторов и эжекторов 33-39. Конденсат сокового пара стекает в барометрический сборник 42 и далее в сборник циркуляционного раствора 46 узла абсорбции - десорбции.

В абсорбер 24 поступают как постоянные, так и эпизодические сбросы газов, содержащих аммиак. Орошение абсорбера осуществляется циркуляцией раствора насосами 45 через холодильник 25. Часть раствора, насыщенного аммиаком, непрерывно отводится насосами 44 на десорбцию через теплообменник 27. Температура в нижней части десорбера за счет подачи острого пара поддерживается в пределах 135 -154<sup>0</sup>С, давление 3-4 ат. Газовый поток из десорбера, содержащий аммиак (45-60%), двуокись углерода (5-10%) и водяные пары (35-45%), вместе с газом 2-ой ступени дистилляции поступает в абсорбер-конденсатор 21. Вода после десорбции через теплообменник 27 и холодильник 43 сбрасывается в канализацию.

Плава карбамида насосами 40 направляется через фильтр в центробежный гранулятор и разбрызгивается в башне 1 диаметром 16 и высотой 40 м (высота падения гранул 32.5 м). Охлаждение гранул осуществляется воздухом, который просасывается через башню четырьмя хвостовыми вентиляторами производительностью по 80000м<sup>3</sup>/ч. Гранулированный продукт с температурой 60-70<sup>0</sup>С выгружается из башни скребком на транспортер 2 и поднимается элеваторами 3 на грохот 4, где некондиционные гранулы отсеиваются и подаются в растворитель 12, откуда через фильтры 11 возвращаются в сборник 48.

В зависимости от назначения может выпускаться продукт различного гранулометрического состава (фракция 1-2.5 мм или 0.2-1.0 мм), что достигается соответствующим подбором гранулятора. Основная фракция, пройдя пылеотделитель 6 и охладители 5, транспортером 18 ссыпается в распределительный бункер 15. Отсюда гранулы могут быть направлены транспортерами 17 и 16 на

упаковку или на склад. При необходимости выпуска готового продукта в виде двух упомянутых выше фракций гранулы с соответствующими размерами, отсеянные от основного потока, по течке поступают в распределительный бункер 14 и далее на склад. Воздух, отсасываемый из пылеотделителя и охладителей, очищается от пыли в циклонах 8, после чего воздух из охладителей выбрасывается в атмосферу вентиляторами 9, а из пылеотделителей вентилятором 7 возвращается в систему. Пыль из циклонов отводится в растворитель 12.

Готовый продукт упаковывается в полиэтиленовые мешки, и погрузчиком загружается в вагоны. Одним из достоинств метода фирмы «Стамикарбон» является высокое качество гранул, которые практически не слеживаются даже при хранении навалом. Это объясняется тем, что перед гранулированием плава содержит 99.7 – 99.8% карбамида. Гранулы, полученные из такого плава, обладают высокой механической прочностью вследствие небольшой влажности.

В мировой азотной промышленности по разомкнутой системе работают примерно лишь 1-3% установок, по полужамкнутой схеме 27 –29%, по схеме с полным рециклом до 70%. До 35% установок с полным рециклом, действующих в н.в. в капиталистических странах, работают по схеме фирмы «Монтекатини»; примерно 30% - по схеме фирмы «Стамикарбон»; на 15% установок применяется схема фирмы «Хемико», на 12% установок –фирмы «Тое-Коацу».

Различие в методах синтеза карбамида заключается только в том, какими способами производится рециркуляция не прореагировавших газов: жидкостной рецикл суспензии карбамата аммония в масле, разделение газов дистилляции, основанное на избирательной абсорбции (системы фирмы «Хемико»); жидкостной рецикл в виде водного раствора углеаммонийных солей (системы фирм «Стамикарбон», «Монтекатини», «Тое-Коацу»).

*Технико-экономические показатели работы агрегатов синтеза карбамида при разных способах производства.*

	Обычный жидкостный рецикл	«Отпарной» процесс «Стамикарбон»	термопроцес с «Хемико»	Жидкостный рецикл фирмы Тое-Коацу»
Мощность производства	180 тыс т/год в 2-х агрегатах	180 тыс т/год в 2-х агрегатах	540 тыс т/год в одном агрегате	360 тыс т/год в 2-х агрегатах
Статьи расхода				
Аммиак, т	0.58	0.58	0.58	0.58
СО <sub>2</sub>	0.75	0.75	0.75	0.79
мешки	22	22	22	22
Электроэнергия, тыс квт*ч	0.158	0.15	0.25	0.202
Пар, Мкал	1.88	0.6		1.2
Вода (оборотная), тыс. м <sup>3</sup>	0.239	0.1		0.14
Конденсат, м <sup>3</sup>	1.85	0.6		1.35

*Технико-экономические показатели систем синтеза карбамида*

показатели	Хемико	Стамикарбон	Тое-Коацу	Отечественные Газовый рецикл	Жидкостной рецикл
Мощность агрегата, т/сут.	-	250	250	100	250
NH <sub>3</sub> :CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	6:1:0	5:1:0.5	4.5:1:0.5	4.5:1	5:1::1
Давление, ат	177	200	300	200	200
Температура, °С	175	200	190	200	200
Степень превращения CO <sub>2</sub>	76	65	67	47	65
Удельный расход, т/т карбамида: аммиак	0.58	0.58	0.58	0.58	0.57
CO <sub>2</sub>	0.77	0.77	0.77	0.75	0.75
Электроэнергия, кВт*ч	188	150	190	260	150

Анализ приведенных данных показывает, что все системы, использующие полный жидкостной рецикл в виде водного раствора углеаммонийных солей, имеют существенные преимущества перед остальными. Однако все они недостаточно эффективны с энергетической точки зрения, так как разложение непрореагировавшего карбамата аммония требует значительной затраты тепловой энергии. Последующая абсорбция продуктов разложения с образованием РУАС сопровождается выделением теплоты. Использование ее затруднительно вследствие низкого температурного потенциала (не выше 400К). Создание очень мощных систем производства карбамида повлекло за собой стремление повысить эффективность технологического процесса путем снижения энергозатрат и повышение надежности работы оборудования.

Представляют интерес процессы использования теплоты, выделяющейся при образовании карбамата аммония в первой ступени дистилляции, для частичной отгонки непрореагировавших компонентов во второй ступени. Стриппинг-процесс дает возможность значительно утилизировать энергозатраты, хотя бы в виде пара низкого давления. Интересно и комбинирование производства аммиака и карбамида, в результате чего снижаются капитальные и эксплуатационные затраты.

### **3.2. Производство аммиачной селитры**

#### **3.2.1. Свойства аммиачной селитры**

Нитрат аммония (аммиачная селитра) – белое кристаллическое вещество, молекулярный вес 80.04; содержит 60% O, 5% H, 35% N в аммиачной и нитратной форме. Аммиачная селитра – основное азотное удобрение, в котором массовая доля

азота в аммонийной и нитратной форме составляет 35%. Основные физико-химические свойства:

Плотность, г/см <sup>3</sup> .....	1.68 – 1.7254
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> .....	0.8262;
Температура плавления, °С .....	169.6 – 170.4
Температура разложения, °С .....	более 190;
Теплота плавления, ккал/кг .....	16.2;
Теплота образования, ккал/моль .....	87.2;
Коэффициент теплопроводности, ккал/м*ч*град	0.205;

Твердая аммиачная селитра в интервале температур от 17 до 169.6°С имеет 5 кристаллических модификаций, термодинамически устойчивых при атмосферном давлении. Каждая модификация существует лишь в определенной области температур, и переход из одной модификации в другую (полимерный переход) сопровождается изменением кристаллической структуры и объема кристаллической решетки.

Модификация	Температурные области существования модификации, °С	Вид симметрии	Объем кристаллической решетки	Превращение	Температура, °С	Теплота превращения, кдж/кг
1	169.6 – 125.2	кубическая	85.2	плав ↔ 1	169.6	68.03
2	125.2 – 84.2	тетрагональная	163.7	1 ↔ 2	125.2	52.83
3	84.2 – 32.3	ромбическая моноклинная	313.7	2 ↔ 3	84.1	16.75
4	32.3 – (-17)	ромбическая бипирамидальная	155.4	3 ↔ 4	32.3	19.89

Кристаллы ромбической формы, устойчивые при температурах от –16 до +32°С, не слеживаются и являются лучшей формой как удобрение.

Процессы перехода одной модификации аммиачной селитры в другую являются обратимыми. Они сопровождаются выделением или поглощением тепла и скачкообразным изменением удельного объема, теплоемкости, энтропии

Равновесные температуры модификационных превращений аммиачной селитры можно изменить лишь введением добавок неорганических солей, которые изменяют его кристаллическую решетку в случае образования твердых растворов или химических соединений. Вода также влияет на кинетику полиморфных переходов. По мере увеличения содержания воды от 0.5 до 3.4% температура перехода 4 → 3 понижается от 48 до 37°С, с повышением содержания воды от 0.03 до 0.5%

температура перехода 1→2 снижается со 125 до 120<sup>0</sup>С. Но влага не меняет природу модификационных переходов.

Введение в аммиачную селитру добавок расширяет предел содержания влаги, в котором происходит стабилизация перехода 2→4, наиболее эффективным в этом отношении является нитрат магния. Температура перехода 2→4 для аммиачной селитры с добавками составляет 45 –47<sup>0</sup>С. При этих температурах аммиачная селитра будет находиться в устойчивой 4-ой модификации.

Аммиачная селитра обладает высокой гигроскопичностью, что является одной из причин ее слеживаемости. На открытом воздухе она быстро становится влажной, затем расплывается, теряет кристаллическую форму. Гигроскопические точки аммиачной селитры при различных температурах имеют (в % относительной влажности) следующие значения:

T, <sup>0</sup> С	10	20	25	30	40	50
Г, %	75.3	66.9	62.7	59.4	52.5	48.4

Относительная влажность воздуха, при которой вещество не увлажняется и не подсыхает, называется гигроскопической точкой. Гигроскопическая точка является функцией температуры.

$$X = P_n / P * 100 \quad (4.1.1.)$$

P-парциальное давление насыщенного водяного пара при данной температуре; P<sub>n</sub> - парциальное давление паров воды над насыщенным раствором вещества.

Аммиачная селитра поглощает влагу из воздуха, когда парциальное давление водяных паров в ней при данной температуре выше давления паров над насыщенным раствором соли. Влажный и теплый климат весьма неблагоприятен для хранения аммиачной селитры. Эффективным средством предотвращения увлажнения аммиачной селитры является ее герметичная упаковка.

Скорость поглощения аммиачной селитрой влаги из воздуха с повышением его температуры резко увеличивается. При 40<sup>0</sup>С скорость поглощения влаги из воздуха в 2.1 раза больше, чем при 23<sup>0</sup>С. Гранулирование аммиачной селитры также приводит к снижению скорости поглощения влаги солью из воздуха. Гранулированная аммиачная селитра имеет меньшую поверхность, чем кристаллический продукт.

Добавление в плав аммиачной селитры растворенных неорганических солей понижает гигроскопическую точку, так, введение 1.2% нитрата магния понижает гигроскопическую точку при 25<sup>0</sup>С до 57.3%.

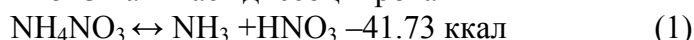
Аммиачная селитра – сильный окислитель ряда неорганических и органических соединений. С некоторыми веществами, находящимися в расплавленном состоянии (например, с расплавом нитрита натрия), она интенсивно реагирует, вплоть до взрыва. Аммиачная селитра хорошо растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах, жидком аммиаке, ацетоне. Растворение в воде протекает с поглощением большого количества тепла, поэтому с повышением температуры растворимость аммиачной селитры значительно возрастает. При растворении аммиачной селитры в равном по объему количестве воды температура раствора снижается на 25<sup>0</sup>С, например, с 15 до –10<sup>0</sup>С. При повышении влажности и температуры воздуха объем аммиачной селитры увеличивается в 1.5 раза. Для раздавливания совершенно сухих частиц аммиачной селитры требуются большие усилия.

Аммиачная селитра сильно слеживается и теряет сыпучесть при хранении, а в определенных условиях даже превращается в монолитную массу, с трудом поддающуюся измельчению. Это затрудняет ее применение. Слеживаемость вызывается многими причинами: повышенное содержание влаги, неоднородность и механическая непрочность частиц, гигроскопичность, изменение кристаллической модификации соли. Введение неорганических добавок позволяет уменьшить ее слеживаемость, но не дает возможность получать удобрение со 100% рассыпчатостью. Чем меньше влажность продукта и ниже его температура при упаковке в тару, тем меньше слеживаемость.

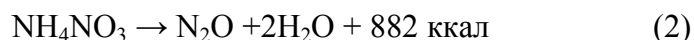
Чтобы предотвратить слеживаемость требуется гранулировать продукт, охлаждать гранулы перед упаковкой ниже температуры полиморфного превращения модификации 4→3, т.е. ниже температуры 305.27К, использовать герметичную упаковку, применять кондиционирующие добавки, вводимые в раствор нитрата аммония до его кристаллизации и понижающие его растворимость.

Механизм действия добавок пока еще окончательно не выяснен. Влияние добавок объясняют их высаливающим действием на нитрат аммония, вследствие чего при охлаждении продукта межкристаллический маточный раствор выделяет меньшее количество новых кристаллов, чем раствор, в котором отсутствуют вещества, понижающие растворимость  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В присутствии добавок изменяется и форма кристаллов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Так добавка нитрата магния, повышающая вязкость раствора, способствует кристаллизации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в виде дендритов. Кристаллы такой формы хрупки и неспособны прочно удерживать ранее образовавшиеся кристаллы.

При продолжительном нагревании твердая аммиачная селитра вначале плавится, а при 110–115<sup>0</sup>С начинает диссоциировать



При дальнейшем нагревании аммиачная селитра начинает разлагаться со взрывом по реакции



Эта реакция начинается при 200<sup>0</sup>С. Практически взрывоопасной является температура 300<sup>0</sup>С. Чистая аммиачная селитра мало чувствительна к толчкам, ударам и взрывается только под действием сильных детонаторов, при термическом разложении или при нагревании плотно слежавшейся аммиачной селитры. Вследствие этого ее используют и как сырье для производства аммиачно-селитренных взрывчатых веществ – аммонитов (смесей аммиачной селитры с древесной мукой и другими органическими материалами с добавкой нитропродуктов), аммоналов (смесей, содержащих алюминиевый порошок) и др. Взрывоопасность  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  возрастает в присутствии минеральных кислот и уменьшается при увеличении влажности соли. При содержании более 3% воды аммиачная селитра не взрывается даже при взрыве детонатора. Для предотвращения самопроизвольного разложения в аммиачную селитру добавляют стабилизаторы–вещества, связывающие образующуюся при разложении азотную кислоту и  $\text{NO}_2$ , или выделяющие при взаимодействии с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  аммиак, который нейтрализует азотную кислоту и восстанавливает оксиды азота до элементарного азота. Стабилизаторами являются карбамид, карбонаты кальция и магния и др.

Огнеопасность аммиачной селитры является следствием выделения из нее при умеренно высоких температурах кислорода, который увеличивает интенсивность пламени. Самопроизвольное разложение и возгорание аммиачной селитры – автокаталитический процесс. Тушение пожаров производится только водой.

*Показатели качества.*

Характеристика готовой продукции, получаемой в различных агрегатах аммиачной селитры АС-67 и АС –72, в сравнении с требованиями ГОСТ приведена в таблице ( не норм. -не нормируется, отс. – отсутствие).

Как следует из приведенных данных, аммиачная селитра, получаемая на агрегате АС –67 и особенно на агрегате АС –72, по ряду показателей превосходит требования ГОСТ. Механическая прочность гранул и содержание фракции 2 –3 мм указаны минимальные. Фактически эти показатели в агрегатах АС –67 и АС –72 выше.

показатели	Агрегат АС - 67	Агрегат АС-72	ГОСТ
Внешний вид	Гранулированный	продукт без	посторонних
	механических	включений	
Суммарное содержание нитратного и аммиачного азота в сухом веществе, в %, не менее			
в пересчете на $\text{NH}_4\text{NO}_3$	99.2	99.2	Не норм.
в пересчете на N	34.8	34.7	34
Содержание влаги, %,н/б			
методом сушки	-	-	0.3
методом Фишера	0.20	0.20	0.6
РН 10%-ного водного раствора не менее	4.5 –6.0	4.5 –6.0	4.0
Содержание веществ, растворимых в 10%-ном растворе азотной кислоты, %, не более	отс	отс	Не норм.
Рассыпчатость, %, не менее	100	100	100
Содержание гранул, %, не менее			
1 –4 мм			
1 – 3 мм	98	98	93
в том числе 2 –3 мм	96	96	не норм.
	50	5-	50
Механическая прочность гранул на 1 гранулу	300	400	300

Селитра марки (А) предназначена для применения в промышленности, Селитра марки (Б) применяется в сельском хозяйстве.

### 3.2.2. Сырье

В производстве аммиачной селитры используются аммиак или газы, содержащие аммиак (продувочные и танковые газы, газы дистилляции производства карбамида), и азотная кислота концентрацией до 60%.

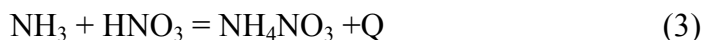
В ряде случаев применяются также водные растворы, содержащие нитрат аммония и являющиеся побочным продуктом других производств – например, получаемые после конверсии тетрагидрата нитрата кальция в производстве нитроаммофоски методом азотно-кислотного разложения апатита.

Используемое сырье не должно содержать сверх допустимых пределов примесей хлоридов, масла, органических соединений и ряда других веществ, усугубляющих опасность термического разложения и взрыва в технологическом процессе производства.

### 3.2.3. Физико-химические основы процесса

#### *Нейтрализация азотной кислоты аммиаком*

Процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком описывается простой реакцией:



Эта реакция является практически необратимой и протекает с большой скоростью без образования побочных продуктов. В процессе нейтрализации выделяется большое количество тепла, определяемое тепловым эффектом реакции, концентрацией исходной азотной кислоты и температурой реагентов.

Тепловой эффект реакции может быть рассчитан по теплотам образования веществ, участвующих в реакции, из простых веществ при температуре 18<sup>0</sup>С и нормальном давлении:

для NH<sub>3</sub> (газ) 45795 Дж/моль (10940 кал/моль)

для HNO<sub>3</sub> (жидк.) 177344 Дж/моль (42366 кал/моль)

для NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (тв.) 368075 Дж/моль (87930 кал/моль)

В соответствии с известным законом Гесса, тепловой эффект реакции нейтрализации чистых вещества при стандартных условиях равен

$$368075 - 177344 - 45\ 795 = 144935 \text{ Дж/моль (34624 кал/моль)}$$

Так как в реальном процессе в реакции участвует, в частности не 100%-ная азотная кислота, а ее 47–60%-ые растворы, то тепловой эффект реакции фактически ниже на величину теплот разбавления (выделения) 100%-ой азотной кислоты и растворения твердой аммиачной селитры.

Так как конечной целью производства является получение твердого нитрата аммония, то на стадии нейтрализации стремятся получить, возможно, более концентрированные растворы аммиачной селитры, чтобы в дальнейшем упростить и удешевить стадию выпаривания раствора до состояния безводного плава. Оптимальные условия для проведения процесса нейтрализации выбираются в результате анализа совместного влияния на этот процесс таких параметров, как концентрация азотной кислоты, температура и давление в реакторе. Для получения высококонцентрированных растворов необходимо применять азотную кислоту высокой концентрации, подогревать реагенты.

Таким образом, приход тепла определяется количеством тепла, вносимого исходными компонентами и выделяющегося при взаимодействии этих реагентов. Тепло процесса отводится образующимся раствором аммиачной селитры, теряется в окружающую среду и расходуется на испарение воды из раствора. При соответствующем аппаратурном оформлении процесса тепла реакции нейтрализации может быть достаточно для выпаривания воды, вводимой с азотной кислотой.

Можно применить азотную кислоту такой высокой концентрации и так подогреть исходные компоненты, что в процессе нейтрализации будет получен практически безводный плав, например, концентрация азотной кислоты – 63% и температура азотной кислоты –100<sup>0</sup>С. Однако целесообразность такого процесса ограничивается высокой температурой, которая развивается в нейтрализаторе. С повышением температуры нейтрализации увеличиваются потери азота из-за некоторого разложения азотной кислоты и аммиачной селитры. Кроме того, при высоких температурах вследствие заметного увеличения давления паров аммиачной селитры создаются условия для ее уноса с соковым паром в виде аэрозоля.

Температура в зоне нейтрализации зависит от давления, при котором проводится процесс, поэтому с точки зрения целесообразности снижения температуры в зоне реакции, нужно проводить процесс при низком давлении и даже под вакуумом. Поэтому наиболее широко распространены установки, в которых процесс нейтрализации осуществляется под давлением близким к атмосферному. Преимущества: простота схемы, возможность использования газообразного аммиака, который из производства аммиака выдается под  $P = 200\text{--}300\text{Кпа}$  без его сжатия и повторного испарения и двукратного использования теплоты реакции нейтрализации.

Менее экономичный процесс нейтрализации под вакуумом ограниченно применяют в установках, в которых в качестве сырья используется не чистый аммиак, а танковые и продувочные газы производства аммиака или газы дистилляции производства карбамида. Осуществление процесса нейтрализации под повышенным давлением приводит к уменьшению размеров оборудования и получению сокового пара с более высокими параметрами. Однако в этом случае возникает необходимость в применении жидкого аммиака и усложнении технологической схемы. Системы нейтрализации при  $P=3\text{--}6$  ат применяются за рубежом, они требуют большого расхода электроэнергии на компримирование аммиака, сравнительно сложного регулирования подачи азотной кислоты под давлением и др.

Промышленные установки для получения раствора аммиачной селитры с использованием тепла реакции нейтрализации подразделяются на 4 типа:

- 1) установки, работающие при атмосферном давлении (изб.  $P = 0.3$  ат);
- 2) установки, работающие с использованием вакуум-испарителя;
- 3) установки, работающие под повышенным давлением;
- 4) комбинированные установки, работающие под давлением в зоне нейтрализации и при разрежении в зоне отделения соковых паров от раствора аммиачной селитры.

Наиболее широко распространена 1-ая схема, она несложна и отличается стабильностью режима работы.

Процесс нейтрализации ведут при 110–135<sup>0</sup>С в слабокислой среде, т.к. при этом потери аммиака, азотной кислоты и аммиачной селитры с соковыми парами меньше, чем в щелочной среде.

#### *Выпаривание растворов аммиачной селитры.*

Непременным условием улучшения качества аммиачной селитры является обеспечения высокой степени упаривания ее растворов в выпарных аппаратах с достижением остаточного содержания воды в готовом продукте не более 0.3%. В зависимости от метода кристаллизации продукта, конструкции выпарных аппаратов растворы аммиачной селитры упаривают до состояния плава различной концентрации. Так, при кристаллизации в гранбашнях растворы в доупарочных аппаратах упариваются до концентрации 99.7% - 99.9% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. С увеличением концентрации растворов NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при их упаривании температура раствора повышается, и возрастают потери аммиачной селитры с соковым паром. Поэтому применяют выпарные аппараты, работающие при разрежении 550–600 мм рт.ст. Это позволяет упаривать растворы при пониженных температурах их кипения, что способствует уменьшению потерь продуктов на этой стадии производства.

Для упаривания растворов аммиачной селитры часто применяют двухступенчатую схему выпарки, реже трехступенчатую. Двухступенчатое упаривание проводят с таким расчетом, чтобы в первой ступени концентрация повышалась до 84%, во второй – до 99.5%. Для выпарки применяют пленочные выпарные аппараты, представляющие собой кожухотрубные теплообменники с сепараторами специальной конструкции. Отличительной особенностью этих аппаратов является упаривание растворов в тонкой пленке (слое), движущейся со скоростью 25 м/сек вдоль внутренней поверхности трубок.

#### *Кристаллизация плава аммиачной селитры (гранулирование).*

В зависимости от методов кристаллизации плава аммиачная селитра может быть получена в виде мелких частично раздробленных кристаллов, в форме плотных чешуек и в виде сферической гранулы ( $d = 2$  мм). При получении соли из плава селитры выделяется значительное количество тепла за счет охлаждения плава, кристаллизации и рекристаллизации соли. С повышением концентрации аммиачной селитры количество тепла, выделяющегося при кристаллизации сол, значительно уменьшается.

Кристаллизация аммиачной селитры из ее плавов осуществляется в аппарате с полным использованием тепла процесса (кристаллизаторы чашечного типа, шнеки), с частичным использованием тепла (охлаждающие барабаны - вальцы) и без использования тепла (грануляционные башни). Кристаллизаторы чашечного типа и шнеки сравнительно редко применяются в промышленности из-за их громоздкости и малой производительности. Охлаждающие барабаны-вальцы являются аппаратами непрерывного действия и большой производительности. Доля не гранулированной аммиачной селитры, получаемой в этих кристаллизаторах и барабанах, незначительна по сравнению с общим ее выпуском.

В н.в. существует три технологических способа гранулирования твердых веществ из расплавов:

1) Разбрызгивание капель расплавов с помощью различных грануляционных устройств в объеме гранбашни, где далее происходит затвердевание капель и охлаждение образовавшихся гранул при их свободном падении.

2) Напыление плава, затвердевание его и дальнейшее охлаждение образовавшихся гранул в условиях кипящего слоя.

3) Проведение тех же, что и по способу 2 операций в условиях вращающихся барабанов с внутренними лопастями - сферодайзеров.

Основным промышленным способом является гранулирование расплавов в грануляционных башнях. Гранбашня – сооружение цилиндрической формы,  $D = 12$  м,  $H = 39$  м, выполнена из монолитного железобетона, изнутри футерована кислотоупорным кирпичом; нижняя часть башни – днище выполняется в виде трех усеченных конусов, между которыми имеются кольцевые зазоры (щели) для подсоса воздуха в башню и очистки конусов от селитры. Наверху башни установлен гранулятор – корзина конической формы, на боковой поверхности которой находится несколько тысяч отверстий разного диаметра. На потолке установлены 3 – 4 вентилятора, отсасывающие воздух из башни. Воздух поднимается через 28 окон, расположенных внизу по всему периметру башни. В каждую башню подается 200 – 300 тыс. м<sup>3</sup> воздуха, который на выходе из башни содержит мелкодисперсные частицы аммиачной селитры. Капли плава, вытекающие из отверстий гранулятора, при падении с высоты омываются холодным потоком воздуха и застывают, формируясь в гранулы, при этом они слегка подсушиваются. Чем выше концентрация плава и интенсивнее охлаждение его капель, тем меньше пор и трещин образуется в гранулах и тем выше становится их прочность.

Температура гранул аммиачной селитры на выходе их гранбашни колеблется от 80 до 150<sup>0</sup>С и зависит от удельной нагрузки на башню, расхода, температуры охлаждающего воздуха, высоты свободного падения гранул и их размера. Поэтому далее проводят охлаждение гранул в кипящем слое. Этот процесс совмещают с досушкой, нанесением на поверхность гранул различных веществ. Для образования кипящего слоя достаточно, чтобы линейная скорость сжижающего агента (воздуха) была 0.9–1.2 м/сек, что достигается применением обычных вентиляторов.

Температура гранул нитрата аммония на выходе из грануляционной башни зависит от технических условий осуществления процесса грануляции.

Аппараты с кипящим слоем применяют не только для охлаждения гранул, но и для гранулирования плава аммиачной селитры.

Сущность процесса гранулирования в аппарате с кипящим слоем заключается в следующем: раствор, упаренный до содержания  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в нем 80-86%, с помощью форсунок распыляется в псевдооживленный слой твердых частичек нитрата аммония. Охлаждающим агентом является горячий воздух. Происходит испарение влаги из диспергированной жидкости и образование твердых мелких частичек, которые периодически попадают в зону факела, увлажняются и снова подсыхают за счет теплоты горячего воздуха, и таким образом их размеры увеличиваются. Аппарат работает непрерывно. Преимущество данного способа заключается в совмещении стадий глубокого упаривания раствора, грануляции и сушки в одном аппарате.

Конечной стадией процесса является кондиционирование удобрения – обработка поверхности гранул различными добавками (чаще всего ПАВ) с целью

предотвращения слеживания и обеспечения хорошей сыпучести. Обработка гранул ПАВ приводит к гидрофобизации поверхности гранул, что защищает продукт от быстрого увлажнения при соприкосновении с воздухом, относительная влажность которого выше гигроскопической точки аммиачной селитры.

В качестве ПАВ используют алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, соли алифатических и ароматических аминов и др. В качестве опудривающих добавок применяют диатомит, талькомагнезит, вермукулит, известняк, мел, доломит и др.

Кондиционирование гранул нитрата аммония осуществляется во вращающемся барабане перед отправкой его на склад, причем обрабатывается только товарная фракция продукта.

Товарный нитрат аммония хранят в одноэтажных огнестойких складах из расчета до 20000 т насыпью или 2500 т в мешках в каждом помещении. Помещения склада должны быть сухими, оборудованными вентиляцией и воздушным отоплением. Полы настилают из кислотоупорных материалов. Масса штабелей из мешков с нитратом аммония не должна превышать 700 т, а расстояние между штабелями должно быть не менее 3 м. В процессе хранения соблюдают меры, исключающие возможность загрязнения нитрата аммония различными предметами, смазывающими и обтирочными материалами и др. Предусматривают контроль за температурой не только поступающего нитрата аммония, но и внутри бурта, а также соответствующую сигнализацию. Нитрат аммония не должен находиться в контакте с веществами, дающими щелочную или кислую реакцию

### **3.2.4. Технологическая схема производства аммиачной селитры.**

Рассмотрим технологическую схему современного крупнотоннажного агрегата по производству аммиачной селитры АС –72 мощностью 1360 т/сутки. Исходная 58–60% азотная кислота подогревается в подогревателе 2 до температуры 70–80<sup>0</sup>С соковым паром из аппарата ИТН 1 и подается на нейтрализацию. Перед аппаратом 1 к азотной кислоте добавляют фосфорную и серную кислоты в таких количествах, чтобы в готовом продукте содержалось 0.3–0.5% Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и 0.05–0.2% сульфата аммония.

На рис.1 приведена схема производства аммиачной селитры в агрегате АС-72

В агрегате установлены два аппарата ИТН, работающие параллельно. Кроме азотной кислоты в них подают газообразный аммиак, предварительно нагретый в подогревателе 3 паровым конденсатом до Т =120–130<sup>0</sup>С. Количества подаваемых азотной кислоты и аммиака регулируют таким образом, чтобы на выходе из аппарата ИТН раствор имел небольшой избыток кислоты (2 –5 г/л), обеспечивающий полноту поглощения аммиака.

В нижней части аппарата происходит реакция нейтрализации при температуре 155 –170<sup>0</sup>С; при этом получается концентрированный раствор, содержащий 91–92% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. В верхней части аппарата водяные пары (так называемый соковый пар) отмываются от брызг аммиачной селитры и паров азотной кислоты. Часть теплоты сокового пара используется на подогрев азотной кислоты. Затем соковый пар направляют на очистку и выбрасывают в атмосферу.

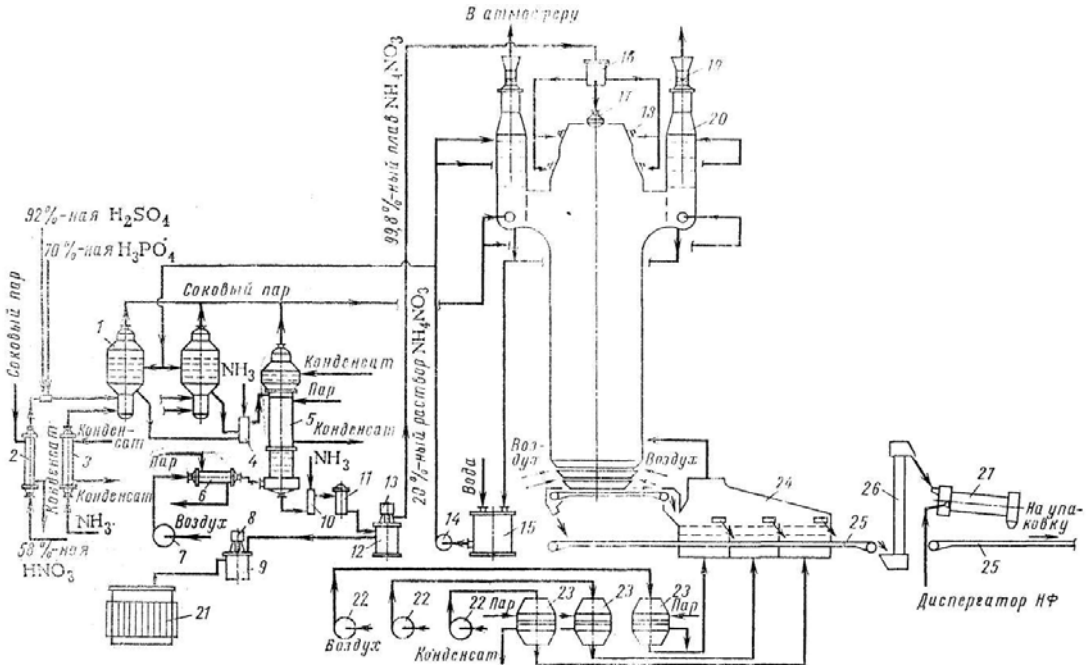


Рис.1. Схема производства аммиачной селитры в агрегате АС-72:

Кислый раствор аммиачной селитры направляют в донейтрализатор 4, куда поступает аммиак, необходимый для взаимодействия с оставшейся азотной кислотой. Затем раствор подают в выпарной аппарат 5. Выпарной аппарат 5 снабжен промывателем воздуха, что дополнительно снижает поступление загрязнений в промывной скруббер 20. Так, соковый пар из аппарата ИТН содержит 1–3 г/л аммиачной селитры и менее 1 г/л азотной кислоты, а воздух после выпарного аппарата – 2–3 г/м<sup>3</sup> селитры и 0.5–1 г/м<sup>3</sup> аммиака. Полученный плав, содержащий 99.7–99.8% селитры, на выходе из выпарного аппарата 5 проходит донейтрализацию в гидрозатворе 10, при 175<sup>0</sup>С проходит фильтр 11, поступает в бак 12, на котором установлен центробежный погружной насос 13, перекачивающий плав на верх башни в напорный бак 16.

Процесс гранулирования плава осуществляется в прямоугольной башне с размерами в плане 8 \* 11 м. Высота полета гранул 50–55 м. Такая большая высота выбрана из условий полной кристаллизации капель и остывания гранул средним диаметром 2.2–2.6 мм в полете до температуры 90–110<sup>0</sup>С при экономном расходе воздуха через башню с целью снижения расхода электроэнергии и скорости воздуха в башне.

Высококонцентрированный плав из напорного бака 16 поступает в три гранулятора 17 производительностью 20 т/ч каждый. В нижнюю часть грануляторов подается воздух, охлаждающий падающие сверху капли селитры. Во время падения капель с высоты 50–55 м при обтекании их потоком воздуха образуются гранулы удобрения. Температура гранул на выходе из башни равна 90–110<sup>0</sup>С; горячие гранулы охлаждают в аппарате кипящего слоя 24. Это прямоугольный аппарат, имеющий три секции и снабженный решеткой с отверстиями. Под решетку

вентиляторами подается воздух; при этом создается псевдооживленный слой гранул селитры, поступающих по транспортеру из грануляционной башни. Воздух после охлаждения попадает в грануляционную башню.

Гранулы аммиачной селитры транспортером 25 подают на обработку поверхностно-активными веществами во вращающийся барабан 27. Затем готовое удобрение транспортером 25 направляют на упаковку.

Таким образом, в башне агрегата АС-72 в результате применения монодисперсных грануляторов обеспечен выравненный гранулометрический состав, снижено содержание мелких гранул, уменьшена скорость воздуха по сечению башни, т.е. созданы более благоприятные условия для уменьшения уноса пыли из башни и снижения нагрузки на промывной скруббер.

Воздух, выходящий из грануляционной башни, загрязнен частицами аммиачной селитры, а соковый пар из нейтрализатора и паро-воздушная смесь из выпарного аппарата содержат непрореагировавшие аммиак и азотную кислоту, а также частицы унесенной аммиачной селитры. Для очистки этих потоков в верхней части грануляционной башни расположены шесть параллельно работающих промывных скрубберов тарельчатого типа 20, орошаемых 20–30%-ным раствором аммиачной селитры, которая подается насосом 14 из сборника 15. Часть этого раствора отводится в нейтрализатор ИТН для промывки сокового пара, а затем подмешивается к раствору селитры, и, следовательно, используется для выработки продукции.

Очищенный воздух отсасывается из грануляционной башни вентилятором 19 и выбрасывается в атмосферу.

*Технико-экономические показатели крупных отечественных и зарубежных агрегатов производства аммиачной селитры.*

Показатели	Отечественные агрегаты		Агрегаты фирм зарубежных стран		
	АС -67	АС -72	Франция	Англия	США
Мощность агрегата	1400	1400	1100	1200	1500
Концентрация исходной кислоты	58	58	55	57 -60	57
Расходные коэффициенты на 1 т продукта(34.8%N)					
Аммиак, кг	214	214	220	212.5	214.6
Азотная кислота(100%),кг	787	786	800	800	791
Пар, т	0.275	0.215	0.22	0.30	0.40
Вода обратная,м <sup>3</sup>	0.2	0.2	16	нет	данных
Электроэнергия,кВт*ч	35	25	28	16	14

Как следует из таблицы, основные показатели отечественных агрегатов находятся на уровне показателей лучших зарубежных схем или их превосходят.

В связи с ростом производства аммиачной селитры мощности строящихся вновь агрегатов непрерывно растут. Новейшие агрегаты, состоящие из нейтрализатора, выпарного аппарата, гранулятора и вспомогательного оборудования

имеют производительность 1400-1500 т/сутки. Удельные капвложения при сооружении таких агрегатов уменьшаются.

На ряде заводов за рубежом, (например, США) осуществляют получение аммиачной селитры безупарочным способом, известным также как способ Стенгеля. В этом способе испарение воды из раствора аммиачной селитры и получение сухого продукта осуществляется за счет реакционного тепла без использования специальных выпарных аппаратов.

В реактор поступает 58% азотная кислота и аммиак, предварительно подогретье в теплообменниках. Температура внутри реактора достигает 230<sup>0</sup>С. Отделенный от паро-газовой смеси в сепараторе плав продувается воздухом, причем содержание влаги в нем уменьшается от 2 до 0.2%, а температура его понижается до 195-205<sup>0</sup>С. Затем плав поступает на кристаллизацию, осуществляемую на ленточном конвейере. Плав застывает на поверхности ленты из нержавеющей стали, движущейся со скоростью 0.4м/с и охлаждаемом снизу водой. Куски плава поступают с ленточного конвейера на измельчение и смешиваются с припудривающим порошком и упаковываются в тару.

Преимуществом безупарочного способа получения нитата аммония является уменьшение расходов на строительство цехов вследствие ненужности выпарных устройств и большей удельно производительности нейтрализаторов, чем аппаратов ИТН. Но при безупарочном способе потери аммиачной селитры и азотной кислоты больше, так как они сильнее разлагаются из-за более высокой температуры в зоне реакции.

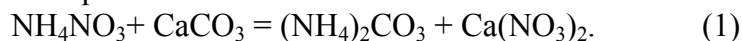
### 3.3. Удобрения на основе нитрата аммония

Аммиачная селитра является физиологически кислым удобрением. При длительном ее внесении почва подкисляется, что ведет к снижению урожайности. Поэтому применение аммиачной селитры для удобрения кислых почв, которые весьма распространены, требует их предварительного известкования.

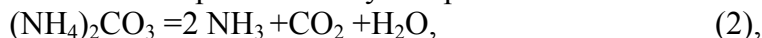
#### 3.3.1. Известково-аммиачная селитра

Наиболее удобно применять сплав нитрата аммония с известняком, называемый известково-аммиачной селитрой. За границей ее используют довольно широко, особенно в странах Западной Европы. Этот продукт выпускают в виде гранул с различными весовыми соотношениями NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>: CaCO<sub>3</sub> – от 80:20 до 53:47. Наилучшие физические свойства имеет известково-аммиачной селитра, содержащая 60% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и 40% CaCO<sub>3</sub>; при этом соотношении компонентов продукт содержит 20.5% N.

При смешении известняка с плавом нитрата аммония появляется небольшое количество нитрата кальция (0.4-1.2%). Поэтому продукт более гигроскопичен, чем чистая аммиачная селитра.



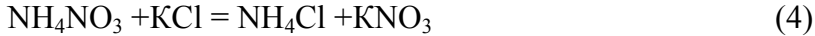
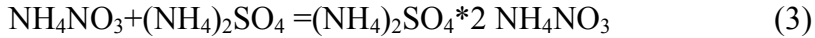
Так как карбонат аммония разлагается уже при 58<sup>0</sup>С



то в плаве, имеющем значительно более высокую температуру, карбоната аммония не остается. Вследствие этого потери азота в виде аммиака составляют 0.3-0.8 от содержания азота в плаве. Из-за дополнительных затрат (стоимость

известняка, расходы на его размол) стоимость азота в известково-аммиачной селитре на 10-15% выше, чем в аммиачной селитре.

Значительная гигроскопичность и слеживаемость нитрата аммония затрудняют его хранение и применение в странах с теплым и влажным климатом. Сплавлением с другими солями, с которыми нитрат аммония вступает в химические взаимодействия, например, с сульфатом аммония или хлоридом калия, могут быть получены менее гигроскопичные удобрения с лучшими физическими свойствами



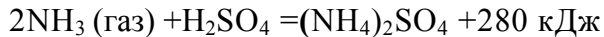
Сплав нитрата и сульфата аммония – сульфат-нитрат аммония выпускают за границей в небольших количествах. В несколько больших масштабах производят комплексное удобрение – калийно-аммиачную селитру, получаемую сплавлением  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{KCl}$ . Эти продукты выпускают в чешуйчатом и гранулированном виде.

### 3.3.2 Сульфат аммония.

Сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – бесцветное кристаллическое вещество, содержит 21.21% азота, при нагревании до  $513^\circ\text{C}$  полностью разлагается на аммиак и серную кислоту; частичное разложение с образованием кислых солей начинается выше  $200^\circ\text{C}$ . Сульфат аммония применяется исключительно в качестве удобрения. Это удобрение обладает весьма небольшой гигроскопичностью, мало слеживается, и внесение его в почву не вызывает затруднений. Его недостатком является большая физиологическая кислотность. При его применении в почве, если она не содержит достаточного количества оснований, постепенно накапливается серная кислота, для нейтрализации которой необходимо периодически производить известкование почвы.

Основные промышленные способы производства сульфата аммония базируются на нейтрализации серной кислоты аммиаком. Для производства сульфата аммония используют аммиак, содержащийся в газах сухой перегонки каменного угля в коксохимической и газовой промышленности, а также синтетический аммиак. Сульфат аммония получают также, обрабатывая гипс растворами карбоната аммония и из растворов, являющихся отходами производства капролактама, используемого для получения капрона.

Сульфат аммония получается по реакции



путем нейтрализации газообразного аммиака серной кислотой. При *мокроем способе* производства продукт кристаллизуется из пересыщенных растворов, при *сухом* – мелкие брызги серной кислоты нейтрализуются в газообразном аммиаке. При насыщении аммиаком серной кислоты в реакционном аппарате выделяется большое количество тепла, достаточное для нагрева реакционной смеси до температуры кипения и для испарения из нее значительного количества воды. При *сухом способе* производства вода испаряется практически полностью. При *мокроем способе* важно обеспечить кристаллизацию из горячего реакционного раствора средней соли, не допуская выделения кислых солей.

Находящиеся в серной кислоте примеси, особенно сульфаты железа и алюминия, затрудняют кристаллизацию сульфата аммония. При нейтрализации

кислоты осаждаются коллоидные гидроксиды железа и алюминия, обволакивающие кристаллы сульфата аммония и тормозящие их рост. Для устранения этого явления кислоту нейтрализуют не полностью – в непрерывно действующих реакторах поддерживают кислую реакцию среды.

*Производство сульфата аммония из синтетического аммиака.*

Сульфат аммония из синтетического аммиака получают мокрым и сухим способами.

Рассмотрим сухой способ получения, который заключается в распылении серной кислоты в камере с газообразным аммиаком. Мелкие брызги серной кислоты почти мгновенно нейтрализуются аммиаком и превращаются в твердые сухие кристаллики сульфата аммония, так как вносимая с серной кислотой вода испаряется за счет теплоты реакции и уносится из аппарата в виде пара. Сухой продукт падает на дно реакционной камеры.

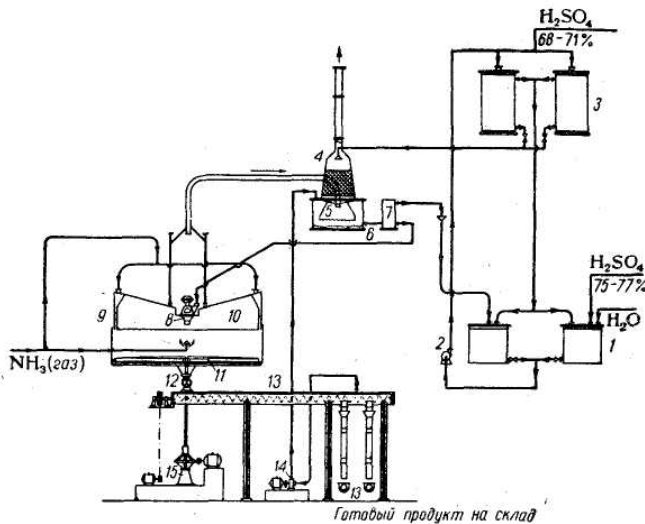


Рис. 1. Схема производства сульфата аммония из синтетического аммиака «ухим способом»:

1 — приемный бак для серной кислоты; 2 — центробежный насос; 3 — напорный бак для «серной кислоты»; 4 — промыватель; 5 — барботер; 6 — сатуратор; 7 — мерник для серной кислоты; 8 — дисковый распылитель; 9 — реакционная камера; 10 — газораспределительный зонт; 11 — скребок для выгрузки сульфата аммония; 12 — затвор; 13 — шнек; 14 — вентилятор; 15 — привод скребка.

Схема производства сульфата аммония изображена на *рис.1*. Подающаяся со склада серная кислота разбавляется водой до концентрации 68-71% и поступает из напорного бака 3 в промыватель 4, оканчивающийся внизу барботером 5, находящимся в сатураторе 6. Через сатуратор и промыватель противотоком кислоте проходит выходящий из реакционной камеры 9 водяной пар с остатками аммиака. Аммиак поглощается кислотой с образованием сульфата аммония. Водяной пар выходит из реакционной камеры с температурой 200-220<sup>0</sup>С и нагревает кислоту в сатураторе до 135-140<sup>0</sup>С. При этой температуре кислота, содержащая некоторое количество сульфата аммония, поступает из сатуратора через мерник 7 на дисковый распылитель 8, установленный в реакционной камере 9 и вращающийся со скоростью 3000об/мин. Он распределяет тончайшие брызги кислоты по всему сечению камеры. Реакционная камера имеет диаметр 7.5м и высоту 3.75м. Ее изготовляют из углеродистой стали. Во избежание коррозии кислота не должна попадать на стенки камеры. Для лучшего распределения аммиака у стенок камеры расположен зонт 10,

оканчивающийся на высоте 1.9 м от дна камеры. Аммиак поступает по одному нижнему вводу в центр камеры и по четырем верхним вводам в узкий кольцевой зазор между стенками камеры и зонтом. Этим достигается его равномерное распределение в реакционном пространстве. Аммиак движется навстречу брызгам серной кислоты. Образующиеся кристаллы сульфата аммония, оседают на дно камеры и выгружаются с помощью скребка 11, вращающегося со скоростью 2 об/мин. и передвигающего соль от периферии к центру. Продукт выгружается через лопастной затвор 12 и шнеками 13 передается на склад. Продукт, находящийся в выгрузателе и шнеке служит затвором, препятствующим выходу аммиака через выгрузное отверстие в дне реакционной камеры.

Выгружаемый из камеры сульфат аммония имеет высокую температуру (до 220<sup>0</sup>С), при которой его нельзя загружать в тару. Но уже в процессе подачи на склад он успевает достаточно остыть. Получаемый таким способом продукт содержит 21% N, менее 0.1% влаги и н/б 0.15% свободной кислоты. Однако для этого требуется точное соблюдение технологического режима – подача кислоты необходимой концентрации и достаточного количества аммиака для того, чтобы температура реакции между ними выдерживалась в пределах 200-220<sup>0</sup>С. Снижение температуры приводит к образованию продукта с повышенной влажностью и кислотностью. Так как получаемый сухим способом сульфат аммония представляет собой очень мелкий, пылящий порошок, то с целью уменьшения потерь от пыления при перегрузке и транспорте его иногда подвергают грануляции. Для этого его смачивают небольшим количеством слабой аммиачной воды; при быстром перемешивании по мере приближение его к выходу из шнека порошок превращается в кусочки размером 5-25мм. После дробления на вальцах продукт высушивается в барабанных сушилках при 105-115<sup>0</sup>С.

### 3.3.3. Нитрат натрия.

#### *Свойства.*

Нитрат натрия (натриевая селитра)  $\text{NaNO}_3$  – бесцветные, прозрачные кристаллы, плавящиеся при 309.5<sup>0</sup>С. Выше 380<sup>0</sup>С нитрат натрия разлагается на нитрит натрия и кислород. Нитрат натрия почти не гигроскопичен; в присутствии небольших примесей хлоридов его гигроскопичность сильно возрастает. Его выпускают двух сортов: продукт 1-го сорта содержит н/м 99.5%  $\text{NaNO}_3$  (в пересчете на сухое вещество) и н/б 1% влаги, продукт 2-го сорта – 99%  $\text{NaNO}_3$  и н/б 1.8% влаги; в продукте 1-го сорта не должно быть более 0.05% нерастворимых в воде веществ, 0.5% хлоридов ( $\text{NaCl}$ ), 0.0-2% окисляемых веществ ( $\text{NaNO}_2$ ).

Нитрат натрия является ценным физиологически щелочным удобрением, применение которого особенно эффективно на кислых почвах. Несмотря на это его применяют в небольших масштабах из-за малого содержания азота (в чистом  $\text{NaNO}_3$  16.47% N) и относительно высокой его стоимости. В основном его используют для технических целей.

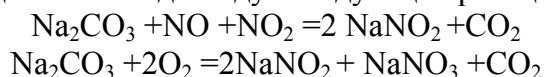
Нитрат натрия нередко встречается в природных условиях, однако почти все его залежи вследствие низкой концентрации  $\text{NaNO}_3$  не имеют промышленного значения. Мощное месторождение натриевой селитры имеется в Чили, где и производится его добыча.

*Методы получения нитрата натрия.*

*Получение абсорбцией окислов азота щелочами.*

Наиболее простой метод получения натриевой селитры нейтрализацией соды или едкого натра азотной кислотой в промышленности практически не применяется, так как расходовать на этот процесс азотную кислоту не экономично. В большинстве случаев  $\text{NaNO}_3$  получают нейтрализацией соды или едкого натра выхлопными нитрозными газами, отходящими из абсорбционных систем в производстве азотной кислоты (главным образом, работающих под атмосферным давлением). Этим достигается обезвреживание выбрасываемых в атмосферу газов с одновременной утилизацией содержащихся в них оксидов азота.

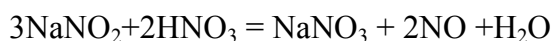
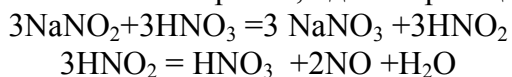
При абсорбции оксидов азота содой идут следующие реакции:



Получаемые растворы содержат нитрат и нитрит натрия. Соотношение между ними зависит от температуры и степени окисленности нитрозных газов. Чем меньше в газе  $\text{NO}$  и чем больше  $\text{NO}_2$ , тем больше получается в растворе нитрата натрия. Для хорошего поглощения оксидов азота необходимо, чтобы степень окисленности нитрозного газа была не меньше 50%. Температуру раствора следует поддерживать на уровне 20-25<sup>0</sup>С. Обычно отношение нитрита к нитрату в получаемом щелоке равно 4:1. «Сырой» нитрит-нитратный щелок содержит 250-400г/л  $\text{NaNO}_2$  50-80 г/л  $\text{NaNO}_3$ , 3-5г/л  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2-4г/л  $\text{NaCl}$ .

Нитрозные газы, уходящие из кислотных абсорберов в производстве азотной кислоты и содержащие 0.5-1.5%об. оксидов азота и 3-5% об. кислорода, проходят последовательно через две абсорбционные башни, орошаемые циркулирующим щелочным раствором. Газ просасывается через абсорбционную систему вентилятором и, пройдя щелочные башни, содержит н/б 0.2 % оксидов азота. Обычно в качестве щелочи применяют соду, более дешевую, чем едкий натр. Если питать последнюю башню раствором соды, то вследствие относительно небольшой ее растворимости в воде в систему вводится значительное количество воды, на выпарку которой в дальнейшем тратится много тепла; получаемый нитрит-нитратный щелок, отбираемый из первой по ходу газа башни, содержит в этом случае всего 200-250г/л  $\text{NaNO}_2$  и 50-7-г/л  $\text{NaNO}_3$ , а также 10г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 5г/л  $\text{NaHCO}_3$ . Поэтому обычно соду вводят в сборники под абсорбционными башнями в твердом виде, растворяя ее в циркулирующем нитрит-нитратном щелоке. Такое укрепление щелока возможно, так как растворимость нитрита и нитрата натрия значительно больше растворимости соды. Таким способом получают щелок, содержащий в два раза больше нитрата натрия, чем при подаче в систему соды в виде 20% раствора.

Для перевода нитрита натрия в нитрат щелок обрабатывают 50% азотной кислотой. Этот процесс, называемый инверсией, идет по реакции



Скорость процесса увеличивается с повышением температуры, так как при этом ускоряется распад свободной азотистой кислоты, вытесняемой из нитрита натрия

азотной кислотой. Избыток азотной кислоты и перемешивание реакционной смеси воздухом также ускоряют процесс. Кислород воздуха окисляет выделяющуюся при инверсии окись азота в двуокись; диоксид азота действует инвертирующим образом подобно азотной кислоте. Инверсию нитритного раствора можно производить только оксидами азота, без применения азотной кислоты; этот метод применяется редко из-за технических неудобств. Нитрат натрия извлекают из полученного после инверсии раствора выпариванием и кристаллизацией (рис.1). Инверсию нитрит-нитратного щелока осуществляют в периодически или непрерывно действующем аппарате или в башне с насадкой. Воздух, уносящий из инвертора некоторое количество оксидов азота, направляется в абсорбционные башни. Инверсия протекает при температуре 85-90<sup>0</sup>С. Нитрит натрия ядовит, поэтому при его производстве и при обращении с ним следует соблюдать меры предосторожности.

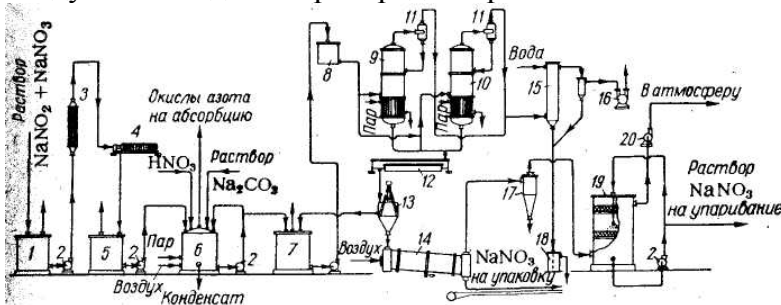


Рис. 1. Схема производства нитрата натрия из нитрит-нитратных щелоков:

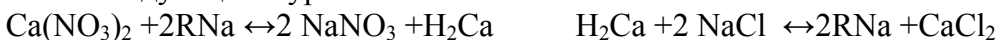
1 — приемный бак; 2 — центробежный насос; 3 — подогреватель; 4 — фильтр-пресс; 6 — сборник отфильтрованного раствора; 7 — инвертор; 8 — сборник инвертированного раствора; \* — напорный бак; 9 — выпарной аппарат I ступени; 10 — выпарной аппарат II ступени; 11 — брызгоуловитель; 12 — шнековый кристаллизатор; 13 — центрифуга; 14 — сушильный барабан; 15 — барометрический конденсатор; 16 — вакуум-насос; 17 — циклон; 18 — барометрический ящик; 19 — скруббер для улавливания пыли  $\text{NaNO}_3$  из сушильного барабана; 20 — вентилятор.

### Получение нитрата натрия методом катионного обмена.

Представляют интерес способы получения нитрата натрия, не требующие затраты соды или едкого натра. К таким способам относятся получение нитрата натрия из поваренной соли и оксидов азота, аналогично получению калиевой селитры и метод катионного обмена. Процесс получения натриевой селитры методом катионного обмена состоит из трех основных стадий:

- 1) получение раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;
- 2) катионный обмен и регенерация катионита (обмен ионов кальция на ион натрия);
- 3) выпаривание растворов  $\text{NaNO}_3$ , кристаллизация соли, центрифугирование, сушка и упаковка.

Реакции, протекающие во второй стадии процесса, могут быть схематически выражены следующими уравнениями:



Происходит непрерывное чередование конверсии кальциевой селитры и регенерации катионита растворами хлористого натрия.

Этот метод нашел промышленное применение в Норвегии. Раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  пропускают через несколько ионообменников, загруженных цеолитом (минералы природного происхождения, водные алюмосиликаты кальция и натрия). Для регенерации цеолита используют морскую воду. Получаемый раствор нитрата натрия

концентрируют выпариванием, далее соль кристаллизуют и подвергают последующей перекристаллизации для получения более чистого продукта.

### 3.3.4. Нитрат кальция.

#### Свойства

Нитрат кальция (известковая или кальциевая селитра) образует несколько кристаллогидратов (рис.1). При невысокой температуре из раствора кристаллизуется стабильная  $\alpha$ -форма тетрагидрата  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость тетрагидрата характеризуется кривой ABC. Максимум на этой кривой в точке B соответствует плавлению тетрагидрата при  $42.7^\circ\text{C}$ . Линия A'C' – растворимость метастабильной  $\beta$ -формы тетрагидрата. Кривая CDE – растворимость  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с максимумом в точке D при температуре плавления тригидрата  $51.1^\circ\text{C}$ . Линия EF – растворимость метастабильного дигидрата  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Линия EG – растворимость безводной соли, почти не увеличивающаяся с повышением температуры. Точка G соответствует температуре кипения насыщенного раствора ( $151^\circ\text{C}$ ), содержащего 78.4%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Безводная соль плавится при температуре  $561^\circ\text{C}$ , однако уже при  $500^\circ\text{C}$  начинается ее разложение с потерей кислорода и образованием нитрита кальция, который далее распадается на CaO и оксиды азота. Как безводная соль, так и кристаллогидраты нитрата кальция сильно гигроскопичны и на воздухе «расплываются».

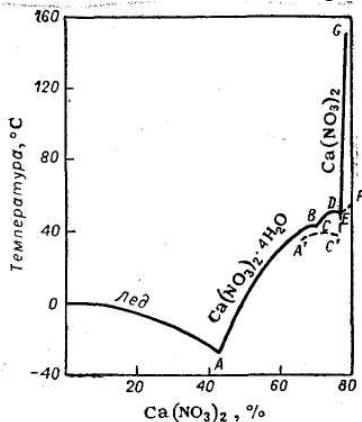


Рис. 1. Растворимость в системе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Кальциевая селитра является универсальным физиологически щелочным удобрением, пригодным для всех почв и, прежде всего, для почв нечерноземной полосы с недостаточным содержанием кальция. Недостатками этого удобрения являются его большая гигроскопичность и относительно невысокое содержание азота. Кальциевую селитру выпускают в виде чешуйчатого или гранулированного продукта. Содержание в нем азота должно быть н/м 17.5%, количество влаги (общей, т.е. кристаллизационной и гигроскопической) не должно превышать 14%. С целью улучшения свойств кальциевой селитры допускается добавка к ней 4-7% аммиачной селитры, а также ее поверхностная обработка молотым известняком или парафинистым мазутом.

Кальциевую селитру получают различными способами:

- 1) взаимодействием мела или известняка с азотной кислотой;

- 2) поглощением нитрозных газов известковым молоком с последующей инверсией полученных растворов азотной кислотой;
- 3) в качестве побочного продукта при азотнокислотной переработке фосфатов.

В основе этого процесса лежит реакция



Для разложения азотной кислотой используют кусковой известняк или мел, которым заполняют высокие башни. Сверху загруженный материал орошают 40-48% азотной кислотой, нагретой до 60-80<sup>0</sup>С. Кислый раствор нитрата кальция, вытекающий из башни, проходит отстойники для отделения песка и других нерастворимых примесей и снова подается на орошение башни. Когда остаточная кислотность раствора понизится до 1.5-1.9% HNO<sub>3</sub>, его отводят на донейтрализацию аммиаком или известью-пушонкой Ca(OH)<sub>2</sub>. При нейтрализации аммиаком образуется некоторое количество нитрата аммония, примесь которого облегчает последующую кристаллизацию нитрата кальция из плава. Нейтрализованный вязкий раствор нитрата кальция фильтруют на фильтр-прессах. Затем раствор, содержащий 43-49% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 3% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, выпаривают в вакуум-выпарных аппаратах до концентрации 75-82% CaNO<sub>3</sub>. Получаемый плав кальциевой селитры, кристаллизуют на охлаждающих вальцах или в грануляционной башне.

В РФ кальциевую селитру производят в небольших количествах не из азотной кислоты, а из отбросных нитрозных газов производств слабой азотной кислоты, работающих под атмосферным давлением. Это дает более дешевый продукт.

*Получение нитрата кальция из выхлопных нитрозных газов (рис.2).*

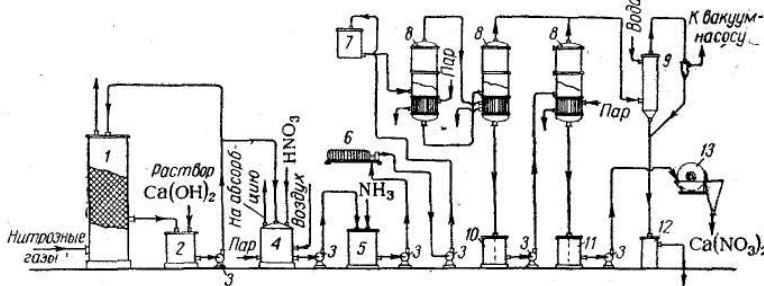
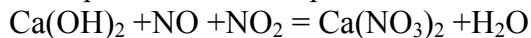


Рис. 2. Схема производства кальциевой селитры из нитрозных газов:

1 — поглотительная башня; 2 — сборник нитрит-нитратного раствора; 3 — центробежный насос; 4 — инвертор; 5 — донейтрализатор; 6 — фильтр-пресс; 7 — напорный бак для отфильтрованного раствора; 8 — выпарной аппарат; 9 — барометрический конденсатор; 10 — сборник концентрированного раствора кальциевой селитры; 11 — сборник плава кальциевой селитры; 12 — барометрический ящик; 13 — охлаждающий валец.

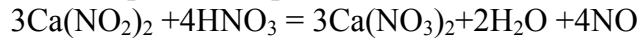
При промывке нитрозных газов известковым молоком образуется щелок, содержащий нитрит кальция с примесью некоторого количества нитрата кальция.



Абсорбцию нитрозных газов известковым молоком осуществляют аналогично абсорбции этих газов растворами соды. Абсорбентом является циркулирующий раствор, в котором поддерживают избыточную щелочность до 30г/л, добавляя к нему известковое молоко, содержащее 100-130 г/л CaO или сухую известь, что позволяет получать более концентрированный щелок. Температура щелока, поступающего на

орошение, 30-35<sup>0</sup>С. Из хвостовых нитрозных газов улавливается н/м 92% оксидов азота.

Отбираемый из абсорбционных башен щелок подвергается инверсии азотной кислотой с целью перевода нитрита в нитрат



Выделяющиеся при инверсии оксиды азота, возвращают в абсорбционную систему слабой азотной кислоты. Инверсию проводят при обогреве острым паром и интенсивном перемешивании раствора сжатым воздухом. После инверсии раствор, содержащий 25%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и некоторый избыток азотной кислоты, нейтрализуют аммиаком, фильтруют, упаривают и кристаллизуют теми же способами, которые применяют для переработки раствора, полученного нейтрализацией азотной кислоты известняком.

Наиболее сложным процессом в производстве кальциевой селитры является ее кристаллизация. Механизм образования кристаллов этого вещества еще недостаточно выяснен. Структура образующихся кристаллов очень различна: иногда получаются твердые, легко отделяющиеся от охлаждающей поверхности агрегаты кристаллов, в других случаях образуется вязкий сиропообразный плав, не застывающий в твердую корочку. Даже при сильном переохлаждении плава в некоторых случаях кристаллизация может не наступить. Чтобы вызвать кристаллизацию в плав вводят затравку – кристаллы кальциевой селитры.

Большое влияние на кристаллизацию нитрата кальция оказывает аммиачная селитра, в присутствии которой скорость кристаллизации увеличивается в 1.5-2 раза с одновременным повышением температуры кристаллизации на 50<sup>0</sup>С. Чем больше содержится аммиачной селитры в растворе, тем лучше идет кристаллизация. Обычно количество аммиачной селитры составляет 5-6% от веса кальциевой. При таком соотношении плав кальциевой селитры кристаллизуется на охлаждающих вальцах хорошо, если концентрация в нем  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  73-82%. Менее концентрированный плав совсем не кристаллизуется, а 83% плав кристаллизуется плохо.

Кристаллизацию кальциевой селитры с добавкой аммиачной селитры осуществляют на охлаждающих вальцах при 90<sup>0</sup>С; при этом большая часть соли кристаллизуется в виде двухводного кристаллогидрата. Температуру плава в корыте вальцов поддерживают 110<sup>0</sup>С. Перед загрузкой в тару продукт следует охладить ниже 30<sup>0</sup>С, так как кусочки горячей соли слипаются и ухудшается ее рассеиваемость. Для получения гранулированного продукта плав нитрата кальция разбрызгивают в башне в потоке воздуха. Упарку растворов, грануляцию и охлаждение нитрата кальция можно производить в одном аппарате с кипящим слоем материала.

### 3.3.5. Жидкие азотные удобрения

Наряду с твердыми удобрениями применяются и жидкие азотные удобрения, представляющие собой растворы аммиачной селитры, карбамида, кальциевой селитры и их смесей в жидком аммиаке или в концентрированной аммиачной воде – так называемые *аммиакаты*. В качестве жидких удобрений применяют также жидкий аммиак и аммиачную воду (22-25%  $\text{NH}_3$ ). Аммиак и аммиакаты также усваиваются растениями и дают такой же эффект, как и обычные твердые азотные удобрения, производство же их проще и дешевле, чем производство твердых

удобрений. При растворении в аммиаке нитрата аммония и нитрата кальция или их смесей давление аммиака значительно снижается, и при определенной концентрации солей для обычной температуры оно близко к атмосферному.

Аммиакаты на основе нитрата аммония и карбамида применяют и для аммонизации суперфосфата и тукосмесей. Жидкие удобрения можно изготавливать и без применения аммиака, например, из диаммонийфосфата, карбамида и хлорида калия. Эти вещества легко растворяются в воде, образуя почти нейтральный раствор ( $\text{pH}=7.8$ ). Применение жидких азотных удобрений обеспечивает возможность полной механизации работ по погрузке, выгрузке и внесению удобрений. Некоторые виды жидких удобрений могут применяться для подкормки растений с самолетов и автомобилей.

Непосредственное использование аммиака и аммиачной воды в качестве жидких азотных удобрений обеспечивает возможность ускоренного строительства азотных заводов по «короткой» схеме, без цехов переработки аммиака в азотную кислоту и аммиачную селитру. Значительно сокращаются и эксплуатационные затраты и, следовательно, удешевляются удобрения. При применении жидких удобрений отпадает необходимость в таре – мешках, расход которых на упаковку продукции одного завода составляет много миллионов штук. Кроме того, жидкие удобрения не обладают такими отрицательными свойствами твердых удобрений, как гигроскопичность, слеживаемость, согрегация и т.п.

Наряду с преимуществами жидких удобрений имеются трудности и недостатки. В жидких удобрениях – водных растворах солей – в случае большой их концентрации происходит высаливание, кристаллизация солей при понижении температуры. Применение же менее концентрированных растворов приводит к необходимости перевозить большие количества растворителя – воды. Поэтому стремятся найти такие композиции жидких удобрений, которые имели бы высокие концентрации и низкие температуры кристаллизации (замерзания). Требуется сооружение резервуаров большой емкости для хранения жидких удобрений, так как они расходуются в течение относительно короткого времени. Существенным недостатком некоторых жидких удобрений является их корродирующее действие. В особенности это относится к растворам аммиакатов нитрата аммония, обладающим повышенными коррозионными свойствами по отношению к черным металлам. Это затрудняет перевозку, хранение и внесение удобрений в почву.

#### *Физико-химические свойства*

Жидкий аммиак содержит 83.2% N и является самым концентрированным азотным удобрением. Под атмосферным давлением аммиак кипит при  $-33.5^{\circ}\text{C}$  и замерзает при  $-77.7^{\circ}\text{C}$ . Жидкий аммиак хранят и транспортируют в стальных цистернах, рассчитанных на давление 20-30 ат. Плотность газообразного аммиака при нормальных условиях  $0.77\text{кг/м}^3$ .

Аммиак очень хорошо растворяется в воде: 1 объем воды при  $0^{\circ}\text{C}$  и при парциальном давлении  $\text{NH}_3$ , равном атмосферному, растворяет 1176 объемов аммиака, а при  $20^{\circ}\text{C}$  – 702 объема. Под атмосферным давлением максимальная концентрация аммиака в воде равна 46.7%, а при  $50^{\circ}\text{C}$  – 18.6%. С повышением давления растворимость аммиака в воде растет.

Аммиачную воду производят двух марок: А – для удобрения сельскохозяйственных культур и Б – для промышленности. Каждая марка имеет два сорта, отличающихся содержанием аммиака. Вследствие относительно небольшого давления пара над аммиачной водой ее хранят и транспортируют в стальных закрытых цистернах или резервуарах.

Твердые аммиакаты представляют собой комплексные кристаллические соединения, образующиеся при взаимодействии некоторых твердых солей или их водных растворов с жидким или газообразным аммиаком. Состав аммиакатов, полученных на основе аммиачной селитры, соответствует формуле  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n \text{NH}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ; аммиакаты на основе кальциевой и аммиачной селитры имеют следующий состав  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n \text{NH}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ . Твердый нитрат аммония при температуре от  $-15$  до  $+25^\circ\text{C}$  энергично поглощает газообразный аммиак и переходит в жидкое состояние. При  $-10^\circ\text{C}$  состав отвечает формуле  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . С повышением температуры происходит выделение аммиака и при  $28^\circ\text{C}$  образуется твердая соль  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ , которая легко теряет аммиак. Жидкие аммиакаты – светлые жидкости, плотность их зависит от состава и колеблется в пределах  $0.9-1.25 \text{ г/см}^3$ . Давление пара над аммиакатами значительно ниже, чем над жидким аммиаком. Температура высаливания аммиакатов понижается с увеличением содержания в них аммиака и уменьшением содержания воды. Аммиакат состава  $55.14\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$ ,  $25.69\% \text{ NH}_3$  и  $18.97\% \text{ H}_2\text{O}$  имеет температуру высаливания  $-27.5^\circ\text{C}$ . введение в аммиакат карбамида или нитрата кальция также приводит к понижению температуры высаливания.

#### Производство жидких азотных удобрений.

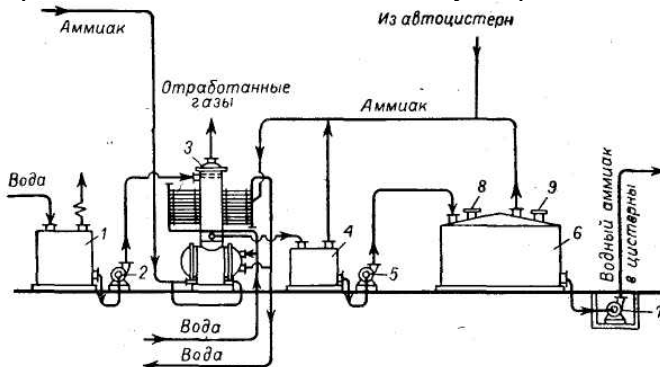


Рис. 1. Схема получения водного аммиака:

1 — сборник химически очищенной воды; 2, 5 и 7 — центробежные насосы; 3 — колонна для приготовления водного аммиака; 4 — сборник водного аммиака; 6 — хранилище водного аммиака; 8 — клапан с огнепреградителем; 9 — предохранительный клапан.

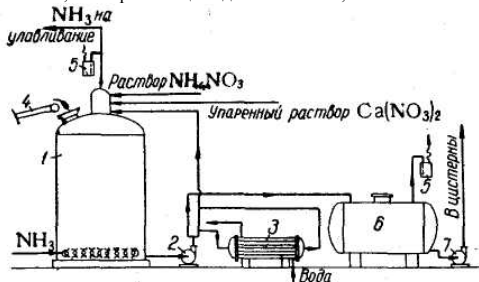


Рис. 2. Схема производства аммиакатов:

1 — реактор; 2 и 7 центробежные насосы; 3 — холодильник; 4 — транспортер для подачи твердой соли; 5 — гидрозатор; 6 — хранилище.

На *рис. 1* показана схема получения аммиачной воды из газообразного аммиака, который подается под избыточным давлением 2 ат из цеха синтеза аммиака или из хранилищ жидкого аммиака. Аммиак поступает в тарельчатую колонну 3 с колпачками. Нижняя часть колонны представляет собой трубчатый теплообменник, в котором отводится значительная часть тепла, выделяющегося при растворении аммиака. По трубам теплообменника проходит охлаждающая вода, в межтрубном пространстве циркулирует водный раствор аммиака, через слой которого барботирует газообразный аммиак. Окончательное поглощение аммиака происходит в верхней части колонны на колпачковых тарелках, на которых расположены змеевики с циркулирующей в них охлаждающей водой. Во избежание забивки колонны солями жесткости поглощение аммиака производится химически очищенной водой. Аммиачная вода перекачивается насосом 5 в хранилище 6. При длительном хранении водного аммиака под воздействием тепла окружающего воздуха и солнечной радиации из него выделяется некоторое количество газообразного аммиака, который возвращают на абсорбцию в колонну 3.

На *рис. 2* изображена схема установки для производства аммиакатов. Основными аппаратами являются реактор 1, в котором готовится жидкое удобрение, и водяной холодильник 3, через который циркулирует приготовляемый раствор. Здесь отводится тепло, выделяющееся при растворении компонентов удобрения, и температура раствора поддерживается на уровне 20-25<sup>0</sup>С.

При приготовлении аммиакатов на основе раствора аммиачной селитры в реактор сначала заливают столько воды, сколько требуется для получения аммиакатов заданного состава, и пропускают через нее газообразный аммиак для получения 10-15% аммиачной воды. Непоглощенный аммиак улавливается в скруббере. В циркулирующую аммиачную воду постепенно добавляют горячий 75-82% раствор нитрата аммония из аппарата ИТН. По достижении заданного состава раствор перекачивается в хранилище. При получении аммиаката на основе аммиачной и кальциевой селитры в реактор одновременно с нитратом аммония вводят 75-80% раствор нитрата кальция, или кристаллический продукт. Аналогичным образом производят удобрения, содержащие карбамид.

## 4. Фосфорные удобрения

### 4.1. Свойства фосфора и его соединений.

Фосфор существует в нескольких аллотропических модификациях, различающихся молекулярной структурой, химическим и физическим свойствами, в том числе цветом. Основные модификации фосфора: белый, красный и черный. Наибольшее значение имеет  $\alpha$ -форма белого фосфора, получаемая при конденсации паров. Это бесцветное воскообразное вещество, его плотность при 20<sup>0</sup>С 1.828 г/см<sup>3</sup>, температуры плавления и кипения при атмосферном давлении соответственно 44.1 и 280.5<sup>0</sup>С. Ниже -76.9<sup>0</sup>С  $\alpha$ -форма превращается в низкотемпературную  $\beta$ -форму белого фосфора. С повышением давления температура перехода возрастает.

Белый фосфор сильно ядовит, обладает специфическим запахом, светится в темноте. В воде практически нерастворим, растворяется в сероуглероде, в жидком аммиаке, диоксиде серы, в бензоле и др. На воздухе он легко окисляется и может самовоспламеняться; во избежание этого его хранят под водой. В присутствии незначительных количеств примесей – красного фосфора, соединений железа и др., – белый фосфор приобретает желто-бурую окраску, поэтому технический продукт называют желтым фосфором.

Красный фосфор образуется при нагревании жидкого фосфора без доступа воздуха при 250–300<sup>0</sup>С. Он существует в нескольких модификациях, отличающихся друг от друга и от белого фосфора молекулярной структурой, цветом, плотностью (2.16 – 2.31 г/см<sup>3</sup>). Красный фосфор не ядовит, на воздухе не загорается, не растворяется в сероуглероде и других жидкостях, в которых растворяется белый фосфор, при нагревании возгоняется. Его пары идентичны парам белого фосфора. При их конденсации получается белый фосфор.

При высоких температурах и очень высоких давлениях ( 200<sup>0</sup>С и 1200–1700 МПа) белый фосфор превращается в кристаллический черный фосфор. Последний является стабильной модификацией и при обычных условиях (25<sup>0</sup>С, 0.1 МПа) модификации белого и красного фосфора метастабильные, но из-за чрезвычайно малой скорости фазовых переходов они существуют практически неограниченное время.

В жидком и парообразном состоянии до 800<sup>0</sup>С молекулы белого фосфора четырехатомны (P<sub>4</sub>), выше этой температуры происходит распад на двухатомные (P<sub>2</sub>), а выше 2000<sup>0</sup>С – на атомы. При нормальных условиях наиболее стабильны полимерные молекулы, образованные из связанных между собой тетраэдров P<sub>4</sub>.

Плотность жидкого фосфора при 100 –280<sup>0</sup>С равна соответственно 1.7 и 1.5 г/см<sup>3</sup>, а давление пара 0.475 – 101.3 кПа. Испарение фосфора сопровождается полимеризацией его молекул в газовой фазе и образованием твердого красного фосфора, давление пара над которым меньше, чем над жидким. При длительном нагревании масса жидкого фосфора постепенно уменьшается, а масса твердого увеличивается. Этим пользуются в технике для производства красного фосфора, не прибегая к большим давлениям.

При сжигании фосфора образуется пентаоксид фосфора (фосфорный ангидрид) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Пары его полимеризованы, молекулы имеют формулу P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Реакция окисления фосфора многоступенчатая, поэтому в образующемся пентаоксиде фосфора P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> в

небольших количествах могут присутствовать тетраоксид  $P_4O_8$  или  $(PO_2)_n$ , триоксид  $P_4O_6(P_2O_3)$ , а также субоксиды  $P_4O_4(PO)$ ,  $P_4O_2(P_2O)$ ,  $P_4O$ . В обычных условиях пентаоксид фосфора – белое кристаллическое вещество; он чрезвычайно гигроскопичен и поэтому является одним из наиболее интенсивных осушителей газов. При нагревании возгоняется. Известна стеклообразная модификация с меньшим давлением пара, возгоняющаяся при более высокой температуре.

Низшим оксидам фосфора отвечают следующие кислоты: фосфорноватистая (фосфиновая)  $H_3PO_2$ , фосфористая (фосфоновая)  $H_3PO_3$ , фосфорноватая  $H_4P_2O_6$ . При гидратации пентаоксида фосфора образуются ортофосфорная кислота  $H_3PO_4$  (72.4%  $P_2O_5$ ) и конденсированные фосфорные кислоты. Наибольшее значение в технике имеет ортофосфорная кислота, которую обычно называют фосфорной. Это бесцветные гигроскопические кристаллы, плавятся при  $42.35^\circ C$ , превращаясь в сиропообразную жидкость, которая легко переохлаждается с образованием стекла. Фосфорную кислоту производят в виде водных растворов различной концентрации. На рис. 4.1 изображена политермическая диаграмма состояния системы  $H_3PO_4 - H_2O$ .

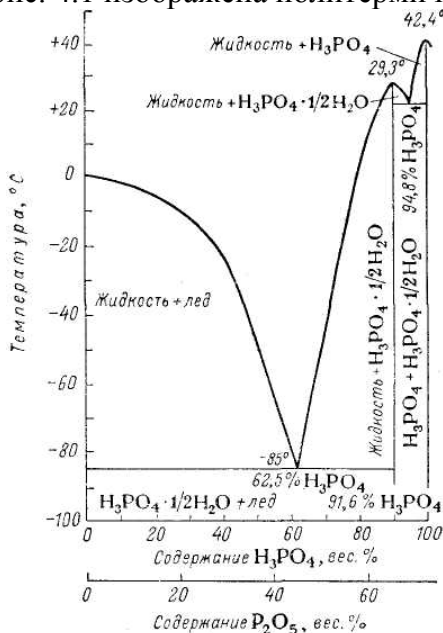
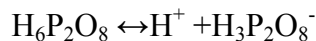


Рис. 4.1. Диаграмма растворимости в системе  $H_3PO_4 - H_2O$ .

Ортофосфорная кислота в водных растворах диссоциирует:



В разбавленных водных растворах  $H_3PO_4$  – слабая кислота, константы ее диссоциации при  $25^\circ C$ :  $K_1=7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=8 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3=4.8 \cdot 10^{-13}$ . Однако концентрированные растворы вследствие образования димера, диссоциирующего по схеме



обладают весьма большой кислотностью. Например, при  $25^\circ C$  растворы с концентрацией 30 и 55% имеют рН  $-0.25$  и  $-1.1$ .

В паре над раствором фосфорной кислоты находится только вода, заметное количество  $P_2O_5$  появляется при температуре более  $200^{\circ}C$ , температура кипения  $100\% H_3PO_4 - 255^{\circ}C$  при  $0.1 MPa$ .

Конденсированные полимерные фосфорные кислоты представляют собой полианионные агрегаты, образующиеся в результате возникновения между тетраэдрами  $PO_4$  связей P- O- P. Эти кислоты подразделяются на полифосфорные с общей формулой  $H_n + 2P_n O_{2n+1}$ , имеющие линейное строение, и на циклические метафосфорные с общей формулой  $(HPO_3)_n$ . К полифосфорным кислотам относятся пирофосфорная (дифосфорная)  $H_4P_2O_7$ , триполифосфорная  $H_5P_3O_{10}$ , тетраполифосфорная  $H_6P_4O_{13}$  и другие, содержащие до 12 атомов фосфора в цепи.

К метафосфорным кислотам относятся триметафосфорная  $H_3P_3O_9$ , тетраметафосфорная  $H_4P_4O_{12}$  и др. При термической дегидратации ортофосфорной кислоты или при ее взаимодействии с  $P_2O_5$  образуется смесь конденсированных кислот, называемая обычно полифосфорной кислотой. Она содержит орто-, пиро-, триполи-, тетраполи-, тетраметафосфорные и другие кислоты. Соотношение между их количествами зависит от общей концентрации  $P_2O_5$ , а из-за наличия метафосфорных кислот – и от времени (метода получения), так как гидратация метафосфорных кислот происходит медленно.

Полифосфорная кислота в технике известна и под другими названиями. Кислоту с концентрацией  $72.4 - 76\% P_2O_5$  называют суперфосфорной. При  $76\% P_2O_5$  она содержит  $49\% P_2O_5$  в виде ортофосфорной,  $42\%$  - в виде пирофосфорной,  $8\%$  - в виде триполифосфорной и  $1\%$  - в виде тетраполифосфорной. Плотность  $76\%$  кислоты  $1.92 g/cm^3$ , температура замерзания около  $0^{\circ}C$ . Кислоту, содержащую  $79 - 89\% P_2O_5$  иногда называют астрафосфорной, а  $83 - 98\% P_2O_5$  – ультрафосфорной.

Конденсированные фосфорные кислоты гигроскопичны, имеют различную консистенцию – от вязких сиропобразных жидкостей до стекол, разбивающихся при ударе или растрескивающихся при контакте с водой. Конденсированные кислоты менее активно действуют на металлы и сплавы, чем растворы ортофосфорной кислоты, которую хранят в гуммированных емкостях, для хранения и транспортировки полифосфорной кислоты можно использовать резервуары из нержавеющей стали.

Трехосновная ортофосфорная кислота образует три ряда солей: монометаллфосфаты (с анионом  $H_2PO_4^-$ ), диметаллфосфаты  $(HPO_4^{2-})$  и триметаллфосфаты  $(PO_4^{3-})$ . Фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы; двух- и трехзамещенные фосфаты щелочноземельных металлов малорастворимы. Например, кальций образует с  $H_3PO_4$ : монокальцийфосфаты – одноводный  $Ca(HPO_4) \cdot H_2O$  и безводный  $Ca(H_2PO_4)_2$ ; дикальцийфосфаты – двухводный  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и безводный  $CaHPO_4$ , трикальцийфосфаты – одноводный  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$  и безводный  $Ca_3(PO_4)_2$ . При нейтрализации полифосфорных кислот образуются соответствующие полимерные или конденсированные фосфаты. К ним относятся метафосфаты с кольцеобразным строением, цепеобразные полифосфаты и более сложные их комбинации, имеющие ячеистую структуру. Конденсированные фосфаты называют также дегидратированными, т. к. они могут быть получены при термической обработке кислых ортофосфатов. Состав метафосфатов может быть выражен общей формулой  $Me_n P_n O_{3n}$ , а полифосфатов -  $Me_n + 2P_n O_{3n+1}$ .

## 4.2. Применение фосфора и фосфатов.

Технический желтый фосфор согласно ГОСТ должен содержать 99.9% основного вещества, растворяющегося в сероуглероде, и 0.1% нерастворимого остатка. Его используют преимущественно для получения фосфорного ангидрида, фосфорных кислот и других соединений фосфора. Около 15% производимого желтого фосфора перерабатывают в сульфиды и хлориды, необходимые для органического синтеза; в нитриды, фосфины, гидриды и красный фосфор. Последний потребляется спичечной промышленностью – он является основным компонентом смеси, наносимой на боковые поверхности спичечных коробок.

Фосфорную кислоту, основное количество которой производят путем кислотной переработки природных фосфатов, расходуют на изготовление фосфорнокислых солей (или смесей солей), являющихся удобрениями – фосфатов кальция, аммония, калия, а также продуктов, потребляемых пищевой, керамической, стекольной, текстильной и другими отраслями промышленности. Фосфатные соли натрия – ди- и тринатрийфосфаты, мета- и полифосфаты – применяют для изготовления моющих средств, для умягчения воды, для борьбы с накипеобразованием, в пищевой промышленности. Фосфаты цинка, смесь фосфатов марганца и железа используют для защиты стальных изделий от коррозии (фосфатирование).

Свыше 90% добываемых фосфорных руд перерабатывают в минеральные удобрения. Основные однокомпонентные фосфорные удобрения – простой и двойной суперфосфаты; их главной составной частью является одноводный монокальцийфосфат. Например, в простом суперфосфате доля связанного в монокальцийфосфат фосфора достигает 60–75% (от общего количества), в двойном суперфосфате – 75–85%. Качество суперфосфата оценивается по содержанию в нем фосфатных соединений, которые могут переходить в почвенные растворы, т.е. по сумме водо- и цитратно-растворимого  $P_2O_5$ . При добавке к суперфосфату молотого известняка, мела, доломита, или фосфоритной муки получают нейтрализованный суперфосфат. При нейтрализации свободной кислотности суперфосфата аммиаком получают аммонизированный суперфосфат, негигроскопичный и содержащий помимо усвояемой  $P_2O_5$  (15%), еще один питательный элемент – азот (1.5–2.0%).

Значительно более концентрированным фосфорным удобрением является двойной суперфосфат, содержащий 42–50%  $P_2O_5$  <sub>усв</sub> и выпускаемый в РФ только в гранулированном виде. Выпускают также обогащенный суперфосфат, имеющий промежуточный состав между простым и двойным.

В качестве удобрений, наряду с водорастворимыми, применяют и водонерастворимые фосфаты – фосфоритную муку (размолотые природные руды), фосфатные металлургические шлаки, плавленные магнезиальные фосфаты, термофосфаты и обесфторенные фосфаты.

В меньших масштабах, чем удобрения, выпускают кормовые фосфаты кальция – монокальций фосфат, дикальцийфосфат (преципитат), трикальцийфосфат, используемые в качестве минеральной добавки в корма сельскохозяйственных животных. Указанные продукты не должны содержать больших количеств вредных примесей – соединений фтора, мышьяка, свинца.

### 4.3. Фосфатное сырье и методы его переработки.

Исходным сырьем для производства соединений фосфора являются природные фосфатные руды – апатиты (магматического происхождения) и фосфориты (осадочного происхождения). Мировые запасы фосфатных руд представлены преимущественно фосфоритами, количество апатита не превышает 6% достоверных запасов, а его доля составляет около 15%. Известно 187 природных фосфорсодержащих минералов, но только минералы апатитовой группы, образующие достаточно мощные месторождения, входят в состав агрономических руд, т.е. руд, используемых для получения удобрений. Основными минералами являются: фторапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , гидроксилapatит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , хлорапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , карбонатапатит  $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$ , фторкарбонатапатит  $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F}, \text{OH})_3$ . Обычно часть кальция в фосфатных минералах замещена другими элементами – стронций, барий, магний, лантан, железо, марганец.

Апатиты в небольших количествах входят в состав многих изверженных горных пород, но промышленно ценные, концентрированные месторождения встречаются редко. В н.в. эксплуатируются месторождения комплексных апатитсодержащих руд – апатито-нефелиновых, апатито-магнетитовых.

Крупнейшее в мире месторождение апатита в виде апатито-нефелиновых руд находится в Хибинской тундре на Кольском полуострове. Рудные тела имеют линзообразную или пластообразную форму, их мощность (толщина слоя) достигает 200 м. Рядовая апатито-нефелиновая руда содержит (в %): фторапатита – 40–42, нефелина  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$  38-40, эгирина  $\text{NaFeSiO}_6$  8-10, сфена  $\text{CaTiSiO}_5$  3-4, титаномагнетита  $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$  2-3, полевого шпата  $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  2-5 и др. Химический состав руды (в %):  $\text{P}_2\text{O}_5$  16.5-185;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12-14;  $\text{SiO}_2$  23-23.5;  $\text{CaO}$  25-26;  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$  5-5.5;  $\text{TiO}_2$  1.5-1.8;  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$  8.5;  $\text{SrO}$  1.2;  $\text{F}$  1.1-1.2. Размер зерен апатита в руде от 0.1 до 12 мм. Физико-химические и флотационные свойства компонентов руды существенно отличаются, и это позволяет при флотационном обогащении получать высококачественный концентрат с высокой степенью извлечения целевого продукта (92-93%). Чистый кальцийфторапатит содержит 42.22%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 55.59%  $\text{CaO}$ , 3.77%  $\text{F}$ . Вследствие частичного изоморфного замещения природный минерал содержит в среднем 4.7%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 2.8-3.4%  $\text{F}$ .

Нефелиновые «хвосты», образующиеся при флотационном извлечении апатита из руды, могут быть переработаны с получением нефелинового и сфенового концентратов, содержащих соответственно 29-30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и до 30%  $\text{TiO}_2$ . Пока используется лишь часть нефелинового концентрата в производстве алюминия, стекла, керамики, коагулянта для очистки воды. Сфеновые концентраты могут найти применение в производстве диоксида титана.

Фосфориты залегают в земной коре в виде сплошных пластов и в виде отдельных камней-желваков серого, коричневого и черного цветов, встречающихся россыпью или сцементированных глиной, известняком. Фосфоритами называют порожды осадочного происхождения, образовавшиеся в результате осаждения фосфатов кальция из морской воды и содержащие помимо фосфатов кальция, зерна кварца  $\text{SiO}_2$ , кальцита  $\text{CaCO}_3$ , доломита  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и др. соединения. Фосфат

кальция входит в фосфариты обычно в форме очень мелких зерен фторпатита. Большое содержание оксидов железа и алюминия затрудняет переработку фосфоритов на удобрения и ухудшает качество последних. Особенно вредны примеси железосодержащих минералов, легко разлагаемых кислотами. Для повышения качества руд проводят их обогащение.

На территории РФ имеются следующие месторождения фосфоритов: Кингиссепское – ракушечное, Егорьевское, Вятско-Камское – желваковое. В н.в. именно на основе апатитового концентрата, превосходящего по качеству лучшие природные фосфаты мира, в РФ производят большую часть фосфорсодержащих удобрений. Из кингиссепских и других фосфоритов изготавливают удобрения и фосфоритную муку, применяемую в качестве медленнодействующего удобрения.

Задача химической переработки природных фосфатов на удобрения заключается в получении таких фосфатных соединений, из которых фосфор легко усваивается растениями. При этом важно, чтобы продукты содержали, возможно, большие  $P_2O_5$  и минимальное количество балластных и особенно вредных примесей. Кроме того, удобрения должны обладать хорошими физическими свойствами (негигроскопичные и несслеживающиеся порошки или гранулы), обеспечивающими легкость их хранения и использования.

Химическая переработка природных фосфатов осуществляется тремя основными способами. Наиболее распространенным приемом является разложение фосфатов кислотами – серной, азотной и фосфорной.

Для кислотного разложения пригодны природные фосфаты, не содержащие значительных количеств карбоната кальция, карбоната и силиката магния, соединений железа и алюминия. Все эти примеси затрудняют переработку фосфатов и ухудшают качество удобрений.

Другим приемом является восстановление фосфатов углеродом в присутствии диоксида кремния с извлечением элементарного фосфора и его последующей переработкой в фосфорную кислоту и ее соли. Этот способ позволяет перерабатывать менее качественное сырье

Третий путь – термическая обработка фосфатов, например, щелочное разложение при сплавлении и спекании с солями щелочных и щелочноземельных металлов, гидротермическая переработка в присутствии водяного пара.

Природные фосфаты наряду с фосфором содержат и другие ценные компоненты, например, фтор, редкоземельные элементы. При кислотной переработке фосфатов указанные примеси могут быть частично утилизированы. При термической переработке фосфатов или же при возгонке из них элементарного фосфора эти микропримеси не извлекаются и остаются в основных или побочных продуктах производства.

Получение фосфоритной муки измельчением природных фосфатов – самый простой способ их переработки. Фосфоритная мука является дешевым, но малоэффективным удобрением, так как содержит фосфор в форме, трудно извлекаемой растениями. Все же на кислых почвах тонкоизмельченные фосфориты применяют в качестве медленнодействующих удобрений; фосфоритную муку используют также для получения двойного суперфосфата и как нейтрализующую добавку к простому суперфосфату.

### 4.3.1. Фосфор и термическая фосфорная кислота

Фосфор получают электротермическим способом – восстановлением его из природных фосфатов углеродом, которое осуществляют при высоких температурах в электрических печах. При конденсации паров фосфора, удаляемых из электропечей, образуется жидкий фосфор, из которого при охлаждении до температуры окружающей среды может быть получен твердый продукт. Путем окисления (сжигания) жидкого фосфора или его паров получают пентаоксид фосфора, а при гидратации последнего – фосфорную кислоту. Полученная таким способом кислота называется термической фосфорной кислотой (ТКФ).

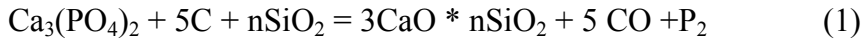
Более экономичным, а потому и более распространенным является производство фосфорной кислоты экстракцией ее из фосфатов серной кислотой. В этом случае продукт носит название экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Преимущество электротермической переработки фосфатов – возможность получать концентрированную фосфорную кислоту (вплоть до 100%  $P_2O_5$ ) с высокой степенью чистоты при использовании практически любых фосфатов, в том числе и низкокачественных, без их предварительного обогащения. Для кислотной же переработки применяют высококачественные фосфаты, но даже в этом случае экстракционная фосфорная кислота получается сравнительно невысокой концентрации и сильно загрязнена примесями. Кормовые и технические фосфаты, как и реактивы, которые должны быть достаточно чистыми, проще получать из термической фосфорной кислоты, которая, однако, значительно дороже экстракционной. Около 92% себестоимости термической фосфорной кислоты составляет стоимость фосфора, достаточно высокая из-за большого расхода электроэнергии при его получении. Но электровозгонка фосфора в районе месторождений фосфата и перевозка его с последующей переработкой в термическую фосфорную кислоту и в удобрения в районах их потребления существенно сокращает транспортные расходы. Для получения же концентрированных фосфорсодержащих удобрений применяют главным образом дешевую экстракционную фосфорную кислоту.

#### 4.3.1.1. Получение фосфора

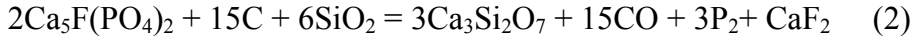
Для производства фосфора используют трехкомпонентную шихту, состоящую из фосфорита, флюса (кремнезема) и восстановителя (кокса). Эту шихту перерабатывают в электрических руднотермических печах. Фосфорная печь является химическим реактором, в котором идут процессы плавления и химического взаимодействия. Реакционное пространство печи по высоте условно можно разделить на четыре зоны: верхняя – зона нагрева шихты и твердофазных реакций; ниже – зона плавления минералов, растворения твердых высокоплавких компонентов в расплаве и образования фосфатнокремнистой жидкой фазы; еще ниже – углеродистая зона, где осуществляется основная химическая реакция восстановления фосфата кальция в присутствии  $SiO_2$ ; и в самом низу – зона шлака и феррофосфора.

В общем виде восстановление фосфата кальция до фосфора углеродом в присутствии кремнезема может быть представлено реакцией:



Эта эндотермическая реакция, идущая с большим поглощением теплоты, осуществляется при 1400–1600<sup>0</sup>С.

Состав шихты рассчитывается по уравнению:



Действительный механизм процесса восстановления фосфата, идущего в несколько стадий, весьма сложен. По мере нагревания шихты из нее удаляются летучие компоненты – влага и диоксид углерода, выделяющиеся из содержащихся в фосфоритах карбонатов. При 900–1000<sup>0</sup>С происходит полиморфное превращение трикальций фосфата и кремнезема. Это облегчает диффузионные процессы в шихте и начинается восстановление твердого фосфорита углеродом, которое идет довольно медленно. При дальнейшем повышении температуры шихта расплавляется и восстановление резко ускоряется. Основная масса P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> восстанавливается твердым углеродом из жидкого силикатно-фосфатного плава.

При высоких температурах P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нестабильна и диссоциирует на кислород и низшие оксиды фосфора (PO, P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), из которых наиболее устойчива моноокись фосфора PO. Кислород связывается твердым углеродом в СО и это способствует диссоциации. Моноокись фосфора восстанавливается углеродом до элементарного фосфора, который удаляется с газовой фазой. Стекающий к низу печи плав обедняется P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и превращается в силикатный жидкий шлак.

Таким образом, добавкой к шихте флюса – SiO<sub>2</sub> обеспечивается образование полиэвтектических расплавов и перевод P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в жидкую фазу, что приводит к интенсивному протеканию реакции вследствие ускорения диффузионных процессов. Помимо этого важнейшая роль кремнезема в рассматриваемом процессе сводится к связыванию образующейся при восстановлении Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> тугоплавкой окиси кальция в относительно легкоплавкие силикаты кальция, которые легко выводятся из печи в виде жидкого шлака.

Схема восстановления складывается из следующих процессов:

- 1) нагревание исходных материалов (шихты) и удаление из них влаги;
- 2) поступление в расплав фосфата кальция и оксида кремния;
- 3) распад Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на более простые частицы и ионы;
- 4) диффузия их к поверхности углерода;
- 5) диффузия силикатных частиц к поверхности углерода;
- 6) взаимодействие с углеродом с образованием P<sub>2</sub>, СО и СаО
- 7) удаление из зоны реакции СаО в виде силикатов кальция.

Восстановление фосфора из фосфата кальция сопровождается побочными процессами, обусловленными присутствием в шихте примесей: разложением карбонатов и сульфатов, образованием сероводорода из сульфидов и сульфатов и др. Наличие в сырье влаги приводит к образованию в верхней зоне печи фосфина PH<sub>3</sub>, т.е. к потере фосфора. В результате восстановления содержащихся в исходном сырье соединений железа и алюминия, являющихся флюсами, и идущих в печи процессов обмена образуются фосфиды железа FeP и Fe<sub>2</sub>P.



Выпускаемая из печи смесь фосфидов железа, называемая феррофосфором, содержит 15–28% P. Его удаляют из печи в виде расплава.

Для возгонки фосфора применяются трехфазные электрические печи с угольными или графитовыми электродами, погруженными в шихту. Нагрев происходит от пламени электрической дуги, возникающей между электродами и за счет сопротивления самой шихты. Печи делаются из огнеупорного кирпича с наружным стальным кожухом для обеспечения герметичности. Пол и стенки реакционной зоны выполняются из угольных блоков.

О полноте восстановления фосфора из фосфата судят по коэффициенту восстановления фосфора, являющемуся отношением количества фосфора, уходящего из печи с газами и в виде феррофосфора, к количеству фосфора в шихте. Обычно коэффициент восстановления фосфора в электропечах равен 0.96–0.97. Чем меньше железа в шихте, тем больше коэффициент возгонки, являющийся отношением количества фосфора, уходящего с газом, к количеству его в шихте. Коэффициент возгонки фосфора в электропечах обычно близок к 0.95.

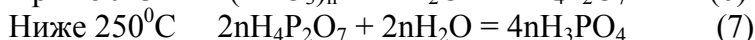
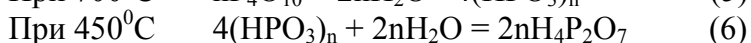
Фосфорные печи имеют мощность 48–80 МВ\*А. Производительность наиболее крупных печных агрегатов 5 т/ч чистого фосфора при расходе электроэнергии 15000кВт\*ч/т. Диаметр печи –10.2 м, высота –6.6 м. Выход фосфора составляет 86%. На 1 т фосфора расходуется 10.5 т фосфорита, 2.8 т кварцита 1.5 т кокса, электродной массы 35 кг, электроэнергии 50000МДж. Образуются побочные продукты: феррофосфор 0.3т, шлак 10т, газ 3000м<sup>3</sup>. Хранят фосфор в стальных резервуарах, оборудованных змеевиками для обогрева горячей водой. Перевозку фосфора осуществляют в железнодорожных цистернах с паровой рубашкой.

#### 4.3.1.2 Получение термической фосфорной кислоты

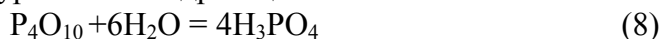
Термическую фосфорную кислоту получают окислением (сжиганием) элементарного фосфора.



и гидратацией образующегося при этом пентаоксида фосфора. Гидратация  $P_4O_{10}$  идет последовательно до мета, пиро и ортофосфорной кислоты.



Суммарное уравнение гидратации:



Количество теплоты, выделяющееся при сжигании 1кг фосфора, составляет 23614 кДж. При гидратации – 3035кДж. Дополнительное количество теплоты выделяется при разбавлении фосфорной кислоты водой до концентрации продукционной кислоты. Техническая термическая фосфорная кислота содержит не менее 73%  $H_3PO_4$ .

Получают термическую фосфорную кислоту одно или двухступенчатыми способами. Первый основан на сжигании отходящего из печи фосфорсодержащего газа (без предварительной конденсации паров фосфора) с гидратацией образующегося  $P_2O_5$ . Однако в РФ его не применяют, т.к. из-за низкой концентрации паров фосфора в печном газе требуется громоздкое оборудование для его переработки. Получают термическую фосфорную кислоту двухстадийным способом, т.е. конденсируют из газа фосфорной печи фосфор, а затем перерабатывают его в

кислоту. При этом способе получается чистая фосфорная кислота. Кроме того, преимуществом двухступенчатого метода является возможность использования высокопроцентной окиси углерода, остающейся после конденсации фосфора из газа.

При сгорании в воздухе парообразного или распыленного жидкого фосфора образуется газ, содержащий фосфорный ангидрид, превращение которого в фосфорную кислоту происходит при промывке газа водой. Вследствие высокой температуры газа ( $800-1000^{\circ}\text{C}$ ) при гидратации фосфорного ангидрида вначале образуется парообразная метафосфорная кислота, которая при дальнейшем охлаждении и гидратации превращается в туманообразную ортофосфорную кислоту. Во избежание образования низших оксидов фосфора, переходящих при гидратации в фосфористую и фосфорноватистую кислоты, сжигание фосфора производится в двухкратном избытке воздуха.

При окислении фосфора и гидратации  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  выделяется большое количество теплоты, которая пока не утилизируется. По методу отвода теплоты системы производства делят на циркуляционные (с отводом теплоты) и испарительные (с отводом теплоты испаряющейся воды). В первом – основное тепло отводится с циркулирующей кислотой и снимается водой в холодильниках. Во втором – тепло снимается за счет испарения воды. В обоих способах часть тепла выносится отходящими газами. В циркуляционном способе на 1 т сжигаемого фосфора необходимо перекачивать в цикле 400-450 т кислоты; это требует мощных насосов и кислотных холодильников. Системы с испарительным отводом тепла не нуждаются в столь громоздком кислотном-холодильном хозяйстве, но требуют дорогих конструкционных материалов, устойчивых в фосфорном пламени. Наиболее широко распространены циркуляционные схемы, хотя испарительные более перспективны. Производительность циркуляционной схемы 60 тыс. т 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в год, перерабатывается в ней 2.5-3.0 т фосфора. Расход его на 1 т  $\text{H}_3\text{PO}_4$  составляет 0.32 т.

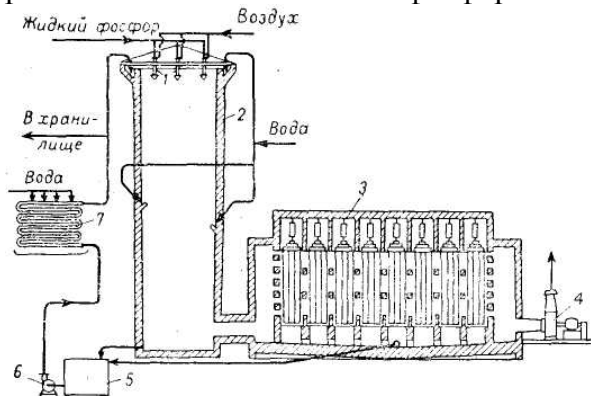


Рис. 4.2. Схема производства термической фосфорной кислоты:

1 — форсунки; 2 — башня — камера сжигания; 3 — электрофильтр; 4 — вентилятор; 5 — сборник для кислоты; 6 — насос; 7 — оросительный холодильник.

На рис. 4.2 приведена циркуляционная схема производства термической фосфорной кислоты из жидкого фосфора. Под давлением горячей воды из расходного резервуара фосфор передвливается по трубопроводу к 6-7 форсункам 1 из кислотоупорной никелевой стали, установленным в горизонтальной решетке, перекрывающей башню – камеру сжигания 2. Корпус башни изготовлен из стали,

внутри гумирован и по слою резины футерован кислотоупорными плитками. При высоте башни 10м, диаметре вверху 2.75 м, внизу 2.35 м в ней можно перерабатывать до 12 т фосфора в сутки, что соответствует 37.5 т /сутки 100% фосфорной кислоты.

Фосфор распыляется поступающим в форсунки сжатым воздухом и сгорает, образуя факелы, обращенные книзу. Дополнительный воздух, необходимый для сгорания, поступает через решетку, в которой укреплены форсунки. У верхнего края башни имеется «воротник» – кольцевой желоб, куда подаются холодная фосфорная кислота (30-40<sup>0</sup>С) и вода, необходимая для образования фосфорной кислоты из сжигаемого фосфора. Вода подается также через несколько отверстий в средней части башни, под которыми на стенке сделаны выступы; от удара струи воды в выступ она разбрызгивается и перемешивается с газом. Количество воды регулируется так, чтобы вытекающая из башни кислота имела концентрацию 88% Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sub>4</sub>.

Разбавленная водой в верхнем кольцевом желобе холодная фосфорная кислота переливается через его внутренний край и стекает по стенкам башни, предохраняя их от разрушения фосфорным пламенем и сильно агрессивной горячей метафосфорной кислотой. Равномерному омыванию кислотой стенок башни способствует ее немного конусообразная форма. Кислота, стекающая по стенкам, упаривается за счет тепла, выделяющегося при сгорании фосфора.

Газ, охладившийся за счет испарения воды до 80-100<sup>0</sup>С, из нижней части башни поступает в пластинчатый электрофильтр 3, где улавливается содержащаяся в нем туманообразная фосфорная кислота, а затем вентилятором 4 выбрасывается в атмосферу. Камера электрофильтра имеет длину 11.5м, ширину 3 м, высоту 5.7м. Для вывода кислоты дно электрофильтра имеет уклон к середине. Концентрация кислоты, вытекающей из электрофильтра, 75 –77%, т.е. несколько меньше, чем из башни. Концентрация получаемой в электрофильтре кислоты тем меньше, чем ниже температура газа в нем, так как при низкой температуре конденсируется большее количество водяного пара.

Кислота из башни, имеющая температуру 80-85<sup>0</sup>С, и кислота из электрофильтра стекают по желобам в стальной гуммированный и футерованный кислотоупорным кирпичом сборник 5, где они смешиваются, образуя 85-86% фосфорную кислоту. Эта кислота подается насосом 6 в оросительный холодильник 7, где она охлаждается водой до 30-40<sup>0</sup>С и направляется на склад готовой продукции. Часть этой кислоты поступает на орошение башни.

На производство 1 т термической фосфорной кислоты (в пересчете на 100%) расходуется 0.32 т желтого фосфора.

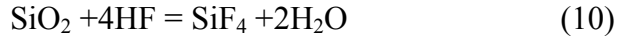
#### 4.3.2.Сернокислотное разложение природных фосфатов

В отличие от термического, метод получения фосфорной кислоты, основанный на разложении природных фосфатов серной кислотой по реакции



и последующем отделении жидкой фазы от сульфатного осадка, называют *экстракционным* или *мокрым*. В этом случае продукт носит название экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Это наиболее распространенный метод получения фосфорной кислоты, используемой в производстве удобрений, кормовых и технических фосфатов.

Одновременно происходит разложение и других минералов, входящих в состав природного фосфата. В результате этого в раствор помимо фосфора частично переходят содержащиеся в сырье железо, алюминий, калий, натрий, фтор и некоторое количество кремнезема (в виде кремнефтористоводородной кислоты). Кремнезем реагирует с HF, образуя SiF<sub>4</sub>:



Часть SiF<sub>4</sub> удаляется в газообразном виде, другая же превращается в кремнефтористоводородную кислоту



Кальцит разлагается по реакции:



Отделенный от раствора осадок, содержащий сульфат кальция, кремнефториды и неразложившуюся часть минералов, называется фосфогипсом.

Основным условием успешного осуществления процесса сернокислотной экстракции является выделение сульфата кальция в виде достаточно крупных, легко отделяемых и хорошо отмываемых от фосфорной кислоты кристаллов. Достигается это подбором рационального аппаратного оформления отдельных стадий процесса и поддержанием определенного технологического режима экстракции, т.е. совокупностью концентрационных, температурных и других параметров, обеспечивающих осаждение требуемой формы сульфата кальция (гипса, полугидрата или ангидрита) и получение продукционных растворов фосфорной кислоты заданной концентрации.

При смешении серной кислоты с апатитовым концентратом или фосфоритом образуется пульпа. В процессе экстракции необходимо получить подвижную суспензию сульфата кальция в фосфорнокислотном растворе, которую возможно перемешивать и транспортировать. Между тем при непосредственном смешении природного фосфата с концентрированной серной кислотой образуется густая суспензия, разделить которую практически невозможно. Для обеспечения ее подвижности массовое соотношение между жидкой и твердой фазами (Ж:Т) поддерживается в пределах от 2:1 до 3.5:1 благодаря рециркуляции так называемой «оборотной» кислоты – смеси части продукционной кислоты с растворами, образующимися при отмывке сульфатного осадка (фосфогипса).

Таким образом, разложение фторапатита практически ведется смесью фосфорной и серной кислот. В этих условиях переходящие в раствор ионы кальция сразу же взаимодействуют с сульфат-ионом и осаждаются в виде сульфата кальция. Присутствие же фосфорной кислоты влияет на активность раствора и на условия кристаллизации сульфата кальция. Получаемый раствор фосфорной кислоты насыщен сульфатом кальция, количество которого в растворе зависит от температуры и концентрации кислоты.

Природные фосфаты, содержащие большие количества кислотнорастворимых примесей, непригодны для сернокислотной экстракции. Особенно вредны примеси железосодержащих минералов. Хотя растворимость фосфата железа в фосфорной кислоте при 70-80<sup>0</sup>С невелика, но вначале образуются растворы, пересыщенные фосфатом железа, из которых постепенно выделяется в осадок  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ; таким образом теряется часть экстрагированной  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Предварительное прокалывание фосфорита при 850-1050<sup>0</sup>С уменьшает скорость растворения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в фосфорной серной кислотах при 35-40<sup>0</sup>С. Фосфат же кальция при этом разлагается быстро. Для процесса экстракции характерно накопление в растворах примесей, переходящих из фосфатного сырья. Концентрации примесей определяются как составом сырья, так и распределением соответствующих компонентов между жидкой, газовой и твердой фазами.

Для получения фосфогипса в виде крупнокристаллического осадка, который легко отфильтровывается от фосфорной кислоты и хорошо отмывается от нее малым количеством воды, требуется определенный режим экстракции. Несоблюдение режима приводит к образованию мелкокристаллического трудно отфильтровываемого осадка, на промывку которого требуется затрачивать много воды; так как промывная кислота возвращается в производственный процесс, то фосфорная кислота в этом случае получается менее концентрированной.

В зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты, находящейся в равновесии с ней в твердой фазе сульфат кальция существует в трех формах: ангидрита  $\text{CaSO}_4$ , полугидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и дигидрата или гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость гипса и ангидрита возрастают с увеличением концентрации кислоты до определенной величины, а затем убывают (рис.4.3). Во всех случаях осаждения сульфата кальция из фосфорнокислых растворов вначале выделяется наиболее растворимый полугидрат, который затем превращается в стабильную при данных условиях форму, обладающую меньшей растворимостью. Это превращение происходит путем постепенного растворения полугидрата и одновременной кристаллизации из растворов гипса или ангидрита.

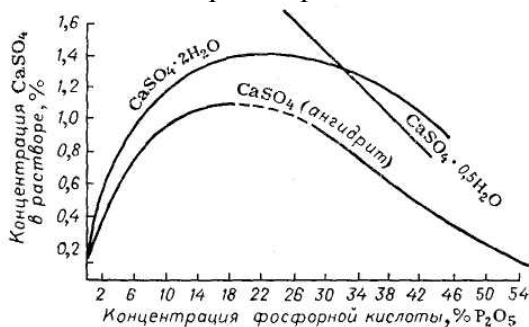


Рис. 4.3. Растворимость кристаллогидратов сульфата кальция в водных растворах фосфорной кислоты при 80 °С.

Основой для выбора температурных и концентрационных параметров процесса экстракции являются данные о границах существования различных модификаций сульфата кальция и скорости их взаимопревращений в фосфорнокислотных растворах. Однако в реальных растворах экстракционной фосфорной кислоты фактические границы областей кристаллизации гипса, полугидрата сульфата

кальция и ангидрита и особенно скорости протекания фазовых превращений существенно изменяются. Таким образом, степень гидратации сульфата кальция, отделяемого при экстракции, может не соответствовать стабильным формам и зависит от конкретных условий осуществления процесса. Основой для выбора технологических параметров процесса разложения фосфатов серной кислотой являются свойства системы  $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , в которой  $\text{CaSO}_4$  может существовать в трех формах: безводной и двух кристаллогидратов ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

В соответствии с этим различают три режима экстракции фосфорной кислоты: дигидратный, полугидратный и ангидритный. Наиболее распространен дигидратный метод, который осуществляют при  $65\text{-}80^\circ\text{C}$ , получая кислоту с концентрацией  $30\text{-}32\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Нашел применение и полугидратный режим, осуществляемый при  $90\text{--}105^\circ\text{C}$  и позволяющий производить кислоту, содержащую до  $50\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Все шире распространяются комбинированные полугидратно-дигидратные способы экстракции, в которых сначала выделяют полугидрат, а затем, охлаждая и разбавляя суспензию, перекристаллизовывают его в гипс. Такие способы позволяют получать концентрированную (до  $50\%$ ) кислоту при высокой степени использования сырья.

Форма и размеры образующихся при экстракции кристаллов сульфата кальция, определяющие фильтрующие свойства слоя этого материала, а, следовательно, и эффективность отмывки его от фосфорной кислоты, зависят от температуры и концентрации кислоты, степени и условий снятия пересыщения. Они также зависят от концентрации в растворе ионов  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{SO}_4^{-2}$ . Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, чтобы отношение  $\text{SO}_3:\text{CaO}$  в жидкой фазе было до возможности постоянным, равным (по весу)  $1.5\text{-}3$ . Кроме того, необходимо, чтобы кристаллизация происходила из слабо пересыщенных растворов. Эти условия обеспечиваются определенной последовательностью и скоростью подачи реагентов и проведением процесса при температуре  $70\text{-}80^\circ\text{C}$ ; когда сульфат кальция имеет наибольшую растворимость в фосфорной кислоте.

Поддержание оптимального содержания сульфатов в жидкой фазе суспензии является важным условием достижения высокой степени извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукционную кислоту. Скорость разложения минералов, входящих в состав природного фосфата, пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе, т.е. активности кислоты в данный момент. Скорость разложения увеличивается при увеличении тонкости помола фосфата и при улучшении перемешивания суспензии. При оптимальных условиях экстракции скорость разложения фосфатных минералов достаточно велика, а продолжительность процесса определяется скоростями кристаллизации и роста кристаллов сульфата кальция. Практически продолжительность экстракции для разных видов сырья и режимов колеблется в пределах  $4\text{-}8\text{ч}$  – это обеспечивает образование достаточно крупных, легко отделяемых на фильтре кристаллов. Необходимая длительность процесса обеспечивается выбором соответствующего реакционного объема (экстрактора), через который реакционная масса протекает медленно, но при энергичном помешивании. В качестве реакционного объема используют один, два и большее число реакторов.

#### 4.3.2.1. Получение фосфорной кислоты дигидратным и полугидратно-дигидратным способами.

Технологические схемы и режимы производства экстракционной фосфорной кислоты отличаются распределением реагентов между зонами реакционного объема, наличием или отсутствием циркуляции раствора разбавления или пульпы, способами охлаждения пульпы и методами разбавления жидкой и твердой фаз и промывки фосфогипса. При отделении фосфогипса от жидкой фазы реакционной массы образуется основной фильтрат, а при противоточной промывке фосфогипса водой – промывной фильтрат. Часть основного фильтрата отводится в качестве готового продукта – экстракционной фосфорной кислоты, – а часть смешивается с промывным фильтратом и возвращается на экстракцию в виде раствора разбавления. В зависимости от числа промывок образуется несколько фильтратов разной концентрации. По их числу называют схему фильтрации – например, четырех-, пятифильтратная.

Отделение и промывку фосфогипса производят на ленточных, конвейерно-лотковых и других вакуум-фильтрах. Одно из главных требований к фильтрам – обеспечений хорошей отмывки гипса от фосфорной кислоты при наименьшей затрате воды.

В н.в. в РФ эксплуатируются две схемы полугидратного процесса. Основным является процесс, осуществляемый с введением всех реагентов в первую секцию реактора. Осаждение полугидрата протекает при содержании в жидкой фазе 35–38%  $P_2O_5$  и 1–1.5%  $SO_3$ , температуре 95–105<sup>0</sup>С. Другой вариант включает предварительное разложение апатита в 3–4-кратном избытке концентрированной фосфорной кислоты при 95–102<sup>0</sup>С; образовавшаяся суспензия, содержащая монокальцийфосфат, обрабатывается 92% серной кислотой. Аппаратурное разделение стадий разложения апатита и кристаллизации полугидрата позволяет достигать высокой степени вскрытия сырья (на 97%) и получать концентрированную (45–48%  $P_2O_5$ ) продукционную кислоту, содержащую (в %): CaO 0.2–0.4;  $SO_3$  0.5–0.8; (Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1–1.2; F 1–1.1. В полугидратных процессах приходится отмывать водой и удалять из цеха нестабильный осадок сульфата кальция. Но переход его в дигидрат происходит медленно, что позволяет удалять его с помощью гидротранспорта, т. е. перекачивать водную суспензию по трубам.

На рис.4.4 приведена схема производства фосфорной кислоты (28–32%) из апатитового концентрата. Разложение фосфата происходит в четырехсекционном экстракторе. В каждой секции установлено несколько лопастных, турбинных или пропеллерных мешалок. Секции отделены перегородками, через которые поток пульпы перетекает попеременно снизу или сверху. В первую секцию непрерывно поступает апатитовый концентрат из бункера через ленточный весовой дозатор. Сюда же подают оборотную фосфорную кислоту и второй – промывной – фильтрат с фильтра, ретурную, т.е. циркуляционную, пульпу из вакуум-испарителя и серную кислоту. Последняя может также поступать во вторую и третью секцию экстрактора. Из третьей секции часть пульпы перетекает в четвертую, откуда она направляется на фильтрацию; остальная пульпа подается погружным насосом в вакуум-испаритель и из него в первую и четвертую секции экстрактора.

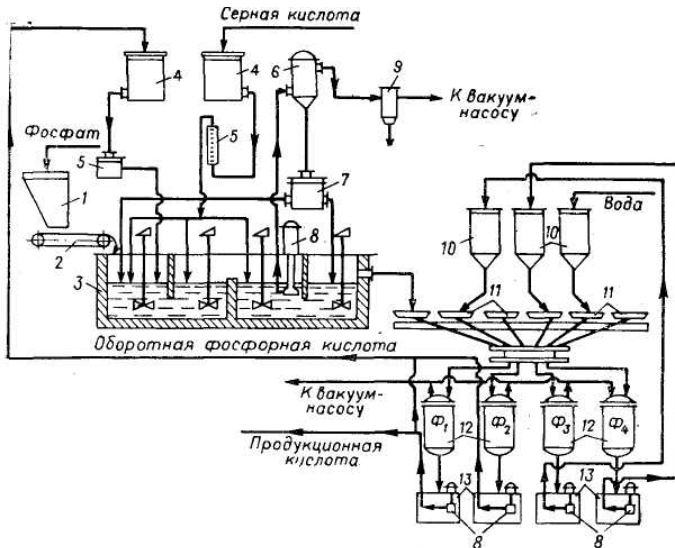


Рис. 4.4. Схема производства экстракционной фосфорной кислоты (28-32%  $P_2O_5$ ):

1 — бункер для апатитового концентрата; 2 — ленточный весовой дозатор; 3 — экстрактор; 4 и 10 — напорные баки; 5 — дозаторы кислот; 6 — вакуум-испаритель; 7 — распределитель пульпы; 8 — погружные насосы; 9 — барометрический конденсатор; 11 — лотки карусельного фильтра; 12 — вакуум-сбор-пик; 13 — сборники фильтратов.

Выделяющиеся в экстракторе водяной пар и газы, отсасываются в вытяжную систему и поступают в абсорбер, где промываются водой для удаления фтористых соединений, затем выбрасываются в атмосферу.

Соотношение между весовыми количествами жидкой и твердой фаз в пульпе, находящейся в экстракторе, поддерживают равным 1.7–2.5:1.

Фильтрацию пульпы производят на карусельном лотковом фильтре, где гипс отделяется и промывается по четырехфильтратной схеме. Фильтрующим материалом служат стойкие в кислоте синтетические ткани (лавсановая). Фильтраты собираются в вакуум-сборниках, в которых с помощью вакуум-насосов поддерживается разрежение 600 мм рт. ст. Первый фильтрат  $\Phi_1$  направляется в сборник готовой продукции, а часть его возвращается в первую секцию экстрактора. Сюда же возвращается и второй фильтрат  $\Phi_2$ , полученный при промывке осадка третьим фильтратом  $\Phi_3$ . Фильтрат  $\Phi_3$  образуется при промывке осадка четвертым фильтратом  $\Phi_4$ , а последний — при промывке горячей водой. Промытый гипс, сбрасывается с лотка в сборник, из которого в виде суспензии удаляется в отвал. Концентрация  $P_2O_5$  в фильтратах:  $\Phi_1$  — 28-32%,  $\Phi_2$  — 22-25%,  $\Phi_3$  — 11-12%,  $\Phi_4$  — 2.5 — 3.5%.

Технологический выход  $P_2O_5$ , т.е. степень перехода  $P_2O_5$  из сырья в фосфорную кислоту составляет 95% для апатита и колеблется в пределах 71-94% для разных сортов фосфорита. Коэффициент отмывки составляет 97-99%.

На 1 т  $P_2O_5$  в готовой кислоте расход апатитового концентрата составляет 2.64т и при норме серной кислоты 91.5 кг расход ее равен 2.41т в пересчете на моногидрат. Расходные коэффициенты при переработке разных фосфоритов сильно колеблются от 3.8 до 6 т фосфорита и от 3 до 4.1т серной кислоты.

Полученная дигидратным способом фосфорная кислота содержит 25-32%  $P_2O_5$ .

За рубежом в последние годы более распространены полугидрато-дигидратные процессы, позволяющие достигать очень высокого выхода  $P_2O_5$  (98%) в кислоту и

получать отбросной гипс с небольшим содержанием водорастворимого  $P_2O_5$ , пригодного для последующей переработки. В отличие от полугидратного способа, где путем поддержания высокой температуры стремятся осадить стабильный, медленно гидратирующийся полугидрат, в комбинированных процессах условия гидратации целенаправленно регулируют, добиваясь выделения крупнокристаллического гипса с небольшим содержанием захваченного  $P_2O_5$ . Осаждение полугидрата осуществляют при  $85-95^{\circ}C$  в растворах концентрации 40 – 50%  $P_2O_5$ , суспензию фильтруют, центрифугируют или отстаивают, отбирая в качестве продукции концентрированную кислоту; осадок репульпируют в растворах, содержащих 10–25%  $P_2O_5$  и 5–10 %  $H_2SO_4$ , и осуществляют гидратацию полугидрата при  $55-75^{\circ}C$ .

#### **4.3.2.2. Концентрирование фосфорной кислоты.**

Для производства двойного суперфосфата, аммофоса, нитроаммофоски требуется фосфорная кислота концентрации 45-55%  $P_2O_5$ , а для получения полифосфатов аммония и жидких удобрений – 78–83%  $P_2O_5$ . В таких случаях экстракционную фосфорную кислоту подвергают выпариванию. Так как над чистой фосфорной кислотой любых концентраций пар состоит только из воды, теоретически можно получить растворы очень высокой концентрации. Практически выпарка осложняется коррозией материалов аппаратуры, которая сильно увеличивается с повышением температуры и концентрации кислоты. Кроме того, выпарку затрудняет выделение осадков – содержащихся в кислоте примесей, растворимость которых с увеличением концентрации кислоты уменьшается.

На отечественных системах экстракции для концентрирования кислоты от 28 – 30% до 52-55%  $P_2O_5$  обычно устанавливают 3-4 однокорпусных вакуум-выпарных аппарата с выносной греющей камерой, обогреваемой паром. С помощью вакуум-насоса внутри аппарата поддерживают разрежение  $-0.09$  МПа. Это позволяет осуществлять выпаривание при сравнительно низких температурах ( $80-90^{\circ}C$ ). Корпус аппарата гуммирован, нагревательная камера графитовая, процесс осуществляют при интенсивной принудительной циркуляции концентрированной кислоты, непрерывно добавляя в нее слабую кислоту

На 1т  $P_2O_5$  затрачивается 2.7 т апатита и 2.45 т серной кислоты (100%) при стехиометрической норме 0.915 на 1т апатита.

#### **4.3.2.4. Суперфосфат**

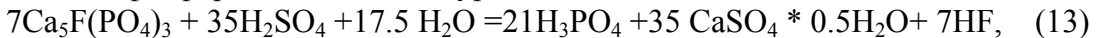
Суперфосфат – наиболее распространенное фосфорное удобрение. Его называют также простым суперфосфатом (в отличие от более концентрированного двойного суперфосфата). Получают разложением природных фосфатов серной кислотой. Суперфосфат представляет собой порошок или зерна серого цвета. Его главными составными частями являются монокальцийфосфат  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  и безводный сульфат кальция  $CaSO_4$ . Он состоит из нескольких твердых фаз и пропитывающих их жидкой фазы. В твердых фазах находятся фосфаты кальция, магния, железа, алюминия,  $CaSO_4$  с примесью  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ , остатки неразложенных минералов, входящих в состав исходного фосфата, кремнегель и другие. Содержание твердых фаз составляет 65-72%, в том числе 50-55%  $CaSO_4$ . Жидкая фаза состоит из водного раствора фосфорной кислоты, насыщенного

монокальцийфосфатом и содержащего ионы  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $F^-$  и др. Качество суперфосфата оценивают по содержанию в нем усвояемой  $P_2O_5$ , т.е. суммы водорастворимой  $P_2O_5$  (содержащейся в виде свободной фосфорной кислоты, монокальций и мономагнийфосфатов) и цитратнорастворимой  $P_2O_5$  (в форме дикальций и димагнийфосфатов, фосфатов железа и алюминия). Чем полнее разложение природного фосфата, тем большее количество  $P_2O_5$  переходит в усвояемую форму.

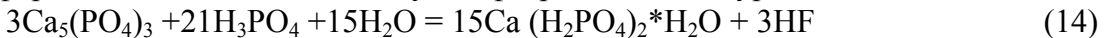
*Физико-химические основы процесса*

Сущность производства суперфосфата состоит в том, что нерастворимая в воде нейтральная кальциевая соль ортофосфорной кислоты  $Ca_3(PO_4)_2$ , содержащаяся в природных фосфатах в виде фторапатита  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ , при взаимодействии с серной кислотой превращается в растворимые кислые соли, преимущественно в монокальций фосфат  $Ca_3(H_2PO_4)_2$ , при этом часть ионов  $Ca^{+2}$  связывается с образованием малорастворимого сульфата кальция. Присутствующие в природных фосфатах минеральные примеси также реагируют с серной кислотой.

Разложение фторапатита серной кислотой протекает в две стадии: вначале до образования фосфорной кислоты по уравнению



а затем, только после полного израсходования серной кислоты, образовавшаяся фосфорная кислота взаимодействует с фторапатитом по уравнению



При стехиометрическом соотношении компонентов в первой стадии процесса серной кислотой разлагается 70% апатита, во второй стадии фосфорной кислотой – остальные 30% апатита.

Норма серной кислоты зависит от состава фосфатного сырья. При переработке апатитового концентрата стехиометрическая норма серной кислоты определяется соотношением  $7H_2SO_4 : 3P_2O_5$ , равным  $686 : 462 = 1.61$  вес ч  $H_2SO_4$  на 1 вес.ч.  $P_2O_5$ . При содержании в апатитовом концентрате 39.4%  $P_2O_5$  стехиометрическая норма кислоты составляет  $39.4 : 1.61 = 63.4$  вес.ч. на 100 вес.ч. сырья. С целью ускорения разложения практическую норму серной кислоты принимают более высокой 62-72 вес.ч.

Количество серной кислоты уменьшено по сравнению с необходимым для связывания всего содержащегося в природном фосфате кальция с таким расчетом, чтобы в результате получить смесь монокальцийфосфата и сульфата кальция согласно суммарному уравнению:



При введении избытка серной кислоты, а также при неполном разложении фторапатита во второй стадии процесса в суперфосфате остается свободная фосфорная кислота. Одновременно с разложением апатита образуются кристаллы сульфата кальция, а затем монокальцийфосфат.

Температура и концентрация вводимой в процесс серной кислоты сильно отражаются на структуре и физических свойствах продукта. Скорость разложения фосфата зависят от активности кислоты и от степени ее пересыщения продуктами реакции. На рис. 4.5 показан общий вид зависимости степени разложения фосфата за определенное время (изохрона) от концентрации исходной серной кислоты. С

увеличением концентрации разбавленных растворов и уменьшением концентрации крепких растворов активность их повышается, и скорость, а, следовательно, и степень разложения фосфата увеличиваются. Однако, начиная с некоторых концентраций кислоты, возрастает пересыщение системы сульфатом кальция, что вызывает уменьшение скорости и степени разложения. Поэтому полная зависимость степени разложения от концентрации кислоты изображается кривой, которая имеет два максимума и между ними один минимум. Положение максимумов зависит от вида сырья, отношения Т:Ж, температуры, времени и др.

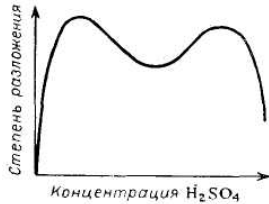


Рис. 4.5. Общий вид зависимости степени разложения фосфата от концентрации исходной серной кислоты (изохрона).

Условия кристаллизации твердых фаз оказывают влияние на скорость процесса разложения природных фосфатов. По мере кристаллизации сульфата кальция реакционная масса затвердевает в результате образования микрочастиц  $\text{CaSO}_4$ , удерживающих большое количество жидкости. Затвердевание происходит очень быстро до полного израсходования серной кислоты, когда еще не образуется монокальцийфосфат во второй стадии разложения.

Полугидрат сульфата кальция, выпадающий вначале в качестве метастабильной фазы, далее превращается в стабильный ангидрит:



Основным фактором, определяющим скорость взаимодействия апатита с серной кислотой, является скорость диффузии иона кальция на поверхности зерна апатита. Скорость диффузии, а, следовательно, и скорость разложения апатита, будет тем больше, чем выше концентрация ионов кальция в пограничном слое. Так как концентрация ионов кальция в пограничном слое зависит от растворимости кристаллогидратов сульфата кальция, то скорость разложения фосфатов будет возрастать в условиях, способствующих увеличению растворимости сульфата кальция.

Кристаллизация сульфата кальция может тормозить процесс разложения апатита серной кислотой. Мелкие кристаллы отлагаются на поверхности зерен апатита и препятствуют проникновению серной кислоты. Чем крупнее кристаллы сульфата кальция, тем более рыхлый проницаемый слой образуется на зернах апатита.

Мелкие кристаллы выпадают в тех случаях, когда кристаллизация идет с большой скоростью и появляется много центров кристаллизации. Чем выше степень пересыщения раствора, тем больше скорость кристаллизации.

При максимальной растворимости сульфата кальция степень пересыщения раствора, а значит и скорость кристаллизации, минимальна. Это приводит к осаждению относительно крупных кристаллов, образующих более рыхлый слой.

Экспериментально найдено, что скорость сернокислотного разложения апатита достигает максимума в области концентраций серной кислоты 5-10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

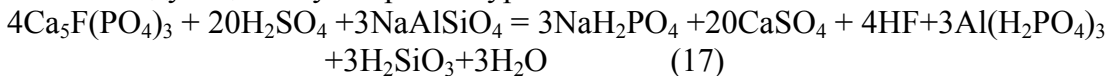
Скорость взаимодействия природных фосфатов с серной кислотой увеличивается с повышением температуры. При 90<sup>0</sup>С фосфориты разлагаются серной кислотой практически полностью менее чем за 10 мин. Кристаллический апатитовый концентрат разлагается медленнее, но скорость процесса также увеличивается с повышением температуры.

Разложение апатита серной кислотой связано с образованием фосфорной кислоты в первой стадии процесса. Присутствие фосфорной кислоты положительно отражается на кинетике процесса, так как она разбавляет серную кислоту, приближая ее концентрацию к оптимальной. Особенно большой эффект получается при непрерывном введении реагентов в смеситель, в котором поддерживается постоянный объем реакционной смеси, содержащей в жидкой фазе фосфорную кислоту.

В производстве простого суперфосфата непрерывное смешении фосфатного сырья с серной кислотой позволяет разлагать природный фосфат примерно 30% серной кислотой при концентрации исходной серной кислоты до 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Таким образом, при совместном разложении апатита серной и фосфорной кислотами скорость процесса приближается к оптимальной. Отрицательное влияние на кинетику процесса образующихся кристаллических пленок сульфата кальция сказывается тем в меньшей степени, чем ниже фактическая концентрация серной кислоты в реакционной смеси.

Природные фосфаты содержат минеральные примеси, реагирующие с кислотами. На разложение примесей дополнительно расходуется серная кислота, а также ухудшается качество получаемого удобрения.

Минерал нефелин, содержащийся в качестве примесей в апатитовом концентрате, легко разлагается серной кислотой. Так как разложение нефелина протекает одновременно с разложением фторапатита этот процесс может быть представлен следующими суммарными уравнениями:



В результате разложения нефелина образуется гель кремневой кислоты, в раствор переходят фосфаты натрия, калия и алюминия. Гель SiO<sub>2</sub> способствует затвердеванию суперфосфата. Глины и другие алюмосиликаты, присутствующие в фосфоритных рудах, разлагаются серной кислотой аналогично разложению нефелина.

Минералы, содержащие окислы железа, в присутствии фторапатита взаимодействуют с серной кислотой следующим образом:



В результате в растворе образуется кислая однозамещенная фосфорнокислая соль железа.

В производстве суперфосфата при смешении фосфатного сырья с серной кислоты сначала образуется суспензия, которая по мере протекания химических реакций и кристаллизации из раствора образующихся соединений постепенно загустевает и твердеет в сплошную массу. Полученный при ее измельчении суперфосфат представляет собой порошок или зерна серого цвета. Он состоит из нескольких твердых фаз и пропитывающей их жидкой фазы. В твердых фазах

находятся фосфаты кальция (в основном монокальцийфосфат), магния, железа и алюминия,  $\text{CaSO}_4$ , остатки неразложившихся минералов. Жидкая фаза состоит из водного раствора фосфорной кислоты, насыщенного монокальцийфосфатом и содержащего ионы магния, железа, алюминия, фтора и др.

Степень разложения фосфатов серной кислотой зависит от их измельчения. В соответствии со стандартом в апатитовом концентрате, используемом в производстве суперфосфата, содержание частиц размером 160 мкм и более не должно превышать 11.5%

О полноте разложения фосфатного сырья судят по коэффициенту разложения – отношению количества усвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$  к общему количеству  $\text{P}_2\text{O}_5$  в суперфосфате. Коэффициент разложения тем больше, чем больше норма серной кислоты. При норме 68 –72 коэффициент разложения в камерном суперфосфате из апатитового концентрата равен 83 –88%, и суперфосфат содержит значительное количество свободной фосфорной кислоты (11-12%). Коэффициент разложения в суперфосфате после складского дозревания достигает 93-95%, причем содержание свободной  $\text{P}_2\text{O}_5$  снижается до 5%.

В производстве простого суперфосфата температуру процесса разложения фосфатов поддерживают в пределах 110-120<sup>0</sup>С за счет теплового эффекта реакции и подогрева серной кислоты. Тепловой эффект суммарной реакции разложения фторапатита 68% серной кислотой составляет 97.5 кДж/моль. Температуру подогрева серной кислоты выбирают в зависимости от ее концентрации: чем выше концентрация серной кислоты, тем ниже может быть ее температура, поскольку тепловой эффект реакции возрастает с увеличением концентрации серной кислоты. Начальную температуру 64% серной кислоты поддерживают в пределах 65-75<sup>0</sup>С, а 68.5% –50-60<sup>0</sup>С.

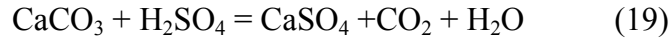
В производстве суперфосфата большое значение имеет концентрация серной кислоты. При концентрации более 63%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  жидкая фаза пересыщается сульфатом кальция, который выпадает в этих условиях в виде мелких иглообразных кристаллов, покрывающих всю поверхность фосфата и замедляющих его разложение. При концентрации кислоты менее 63%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  раствор пересыщается в меньшей степени, вследствие чего выпадают более крупные кристаллы сульфата кальция (10-15 мкм). Чем ниже концентрация серной кислоты, тем крупнее образующиеся кристаллы и выше скорость разложения фосфатов.

Отношение количества полученного суперфосфата к количеству затраченного на его производство фосфата называют выходом суперфосфата. Выход свежеприготовленного суперфосфата из апатита составляет 1.94 –2.01, из фосфоритов – 1.5-1.9. При хранении на складе выход несколько понижается вследствие испарения части воды.

При длительном хранении суперфосфата, полученного из фосфоритов, возникают условия, благоприятные для кристаллизации соединений типа  $\text{RPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $2\text{RPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , растворимость которых снижается с уменьшением концентрации свободной  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе. Средние фосфаты полуторных окислов практически нерастворимы в воде и потому относительно плохо усваиваются растениями. При хранении суперфосфата, содержащего много окислов железа, часть  $\text{P}_2\text{O}_5$  переходит их водорастворимой в цитратнорастворимую форму,

т.е. происходит ретроградация водорастоворимой  $P_2O_5$ . Этот процесс протекает особенно заметно, если отношение  $100Fe_2O_3 : P_2O_5$  в сырье превышает 7.5–8. В суперфосфате из апатитового концентрата ( $100 Fe_2O_3 : P_2O_5 = 2-4$ ) ретроградация  $P_2O_5$  обычно не происходит. При содержании полуторных окислов выше указанных пределов фосфориты без вторичного обогащения не могут быть эффективно использованы для производства суперфосфата.

Карбонаты кальция и магния, всегда присутствующие в фосфатных рудах осадочного происхождения, разлагаются серной кислотой с выделением диоксида углерода:



Выделение газообразной двуокиси углерода при разложении карбонатов, содержащихся в фосфоритах, несколько улучшает физические свойства суперфосфата, делая его пористым (рассыпчатым) после выгрузки из камеры. Такой же эффект производит и выделение паров воды.

Разложение природных фосфатов со значительным содержанием соединений магния происходит с образованием в жидкой фазе мономагнийфосфата. С увеличением степени нейтрализации фосфорной кислоты магнием процесс разложения фосфата сильно замедляется. Кроме того, в присутствии мономагнийфосфата увеличивается гигроскопичность суперфосфата. Поэтому в производстве суперфосфата недопустимо применение фосфатного сырья, в котором отношение  $MgO : P_2O_5$  превышает 6-7%. Более загрязненное магнием сырье подвергают обогащению.

При взаимодействии фторапатита с серной кислотой в вышеприведенных реакциях фтор связывается в виде фтористого водорода HF. В действительности же выделяется четырехфтористый кремний  $SiF_4$ . Четырехфтористый кремний в зависимости от условий процесса либо выделяется в газообразном состоянии, либо реагирует с водой, образуя кремнефтористоводородную  $H_2SiF_6$  и кремневую  $H_2SiO_3$  кислоты.

#### *Качество суперфосфата*

Суперфосфат выпускают в следующих видах:

- порошкообразный, не нейтрализованный, содержащий до 5% свободного  $P_2O_5$ ;
- порошкообразный нейтрализованный карбонатом кальция или фосфатом кальция;
- гранулированный (обычно нейтрализованный);
- аммонизированный.

Порошкообразный нейтрализованный суперфосфат имеет значительную гигроскопичность и сильно слеживается в результате кристаллизации из жидкой фазы монокальцийфосфата. Меньше слеживается охлажденный и хорошо вызревший суперфосфат, в котором кристаллизация закончилась. Почти не слеживается нейтрализованный и гранулированный суперфосфат.

#### *Технологические схемы производства.*

Основными операциями в производстве суперфосфата являются смешение апатитового концентрата или фосфоритной муки с серной кислотой и отверждение (схватывание) получаемой суспензии в камерах-созревания или вызревания суперфосфата. Окончательное дозревание его происходит при вылеживании и

дообработке на складе, который в данном случае больше является химическим цехом, чем хранилищем продукции. Выделяющиеся из смесителей сырья и из суперфосфатных камер фтористые газы улавливаются и перерабатываются на фторсодержащие и другие продукты.

Существует много способов производства суперфосфата, различающихся конструкцией смесителей и суперфосфатных камер. Эти способы можно разделить на периодические, полунепрерывные и непрерывные. В первом случае и смешение реагентов, и созревание суперфосфатной массы осуществляется в периодически действующих аппаратах; во втором для смешения фосфата с серной кислотой применяют непрерывно действующие смесители, а суперфосфатные камеры работают с периодической загрузкой и выгрузкой материала; в третьем же обе эти основные операции осуществляются в непрерывно-действующих аппаратах. В РФ суперфосфатные заводы работают непрерывным способом с использованием 3-4-камерных смесителей и кольцевых вращающихся камер.

Функциональная схема получения простого суперфосфата представлена на рисунке 4.6. Основные процессы проходят на первых трех стадиях: смешения сырья, образования и затвердевания суперфосфатной пульпы, дозревания суперфосфата на складе.

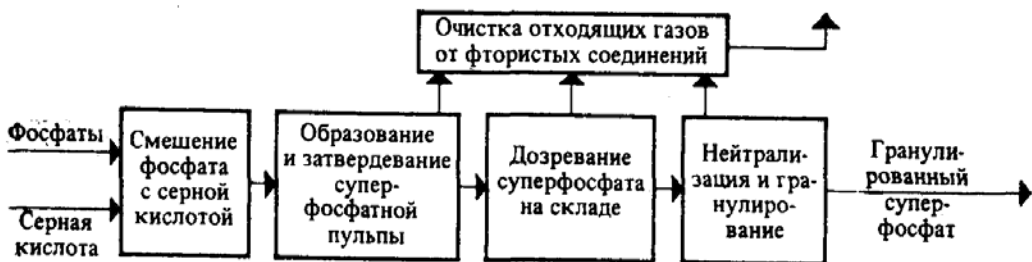
Для обеспечения высокой скорости гетерогенного процесса сернокислотного разложения фосфатов используют ряд технологических приемов:

1. Серную кислоту для разложения фосфатов берут в небольшом избытке (в 1,07—1,14 раза больше стехиометрического количества).

2. Используют 68,5—69,5%-ную серную кислоту: такая концентрация является оптимальной для кристаллизации сульфата кальция и дальнейшего разложения фосфатов.

3. Температуру в суперфосфатной камере поддерживают на уровне 115—120 °С, что обеспечивает достаточную скорость разложения и в то же время позволяет получить продукт (суперфосфат), обладающий хорошими физическими свойствами.

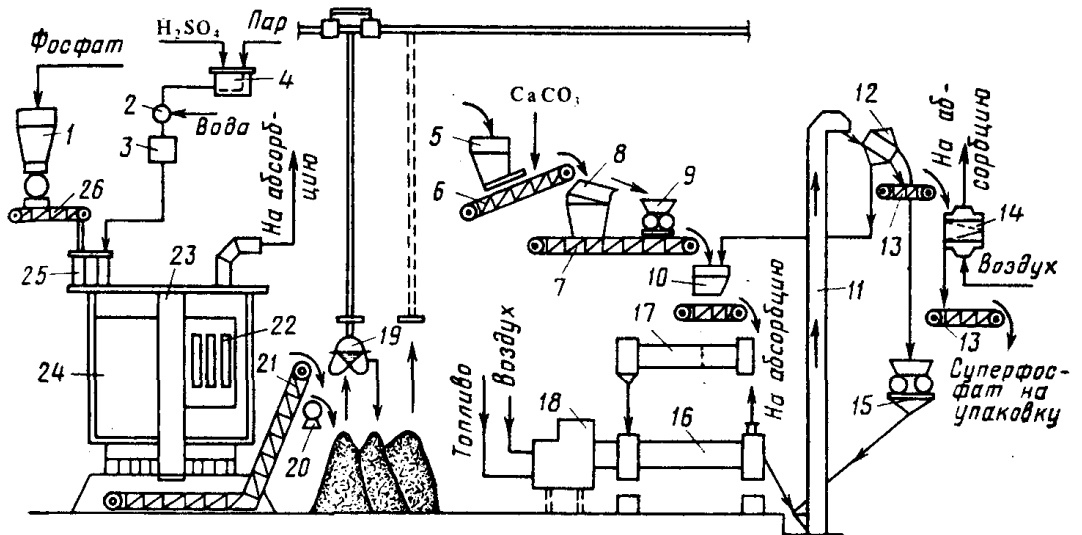
*Рис. 4.6. Функциональная схема производства простого суперфосфата*



Для получения товарного продукта более высокого качества суперфосфат после дозревания подвергают нейтрализации твердыми добавками (известняком, фосфоритной мукой и т. п.) и гранулируют.

На рис.15.13 изображена технологическая схема получения простого суперфосфата непрерывным способом с использованием кольцевой вращающейся камеры. Серную кислоту, подогретую до 55—65°C, из напорного бака 4 направляют в кислотный смеситель 2, где разбавляют водой до образования 68-68,5%-ной  $H_2SO_4$ . Через щелевой расходомер 3 серную кислоту непрерывно подают в смеситель 25, где в течение нескольких минут смешивают с апатитовым концентратом, поступающим из бункера через весовой дозатор 26. Образующаяся при смешении густая сметанообразная пульпа, при температуре 110—115 °С непрерывно поступает в суперфосфатную камеру 24. Здесь продолжается начавшаяся в смесителе реакция разложения фосфата серной кислотой. После затвердевания суперфосфатную массу вырезают ножами фрезера 22. Срезанный суперфосфат через центральную (разгрузочную) трубу 23 удаляют из камеры и ленточным транспортером 21 подают на склад. С транспортера суперфосфат попадает на разбрасыватель 20, разбивающий комки суперфосфата. При этом часть влаги испаряется и суперфосфат охлаждается.

Отходящие из камеры фторсодержащие газы поступают на очистку в абсорбционные камеры, орошаемые водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой. При циркуляции в камерах получается 8—10%-ный раствор  $H_2SiF_6$ , который отводят на переработку. Суперфосфат выдерживают в



течение 5—20 сут на складах, где он хранится в кучах высотой 6—10 м. В течение этого времени с помощью грейферного крана 19 суперфосфат 2—3 раза перелопачивают для охлаждения.

Рис. 15.13. Технологическая схема получения простого гранулированного суперфосфата:

1 — бункер; 2 — кислотный смеситель; 3 — щелевой расходомер; 4 — напорный бак; 5 — бункер для вырезавшего суперфосфата; 6, 7, 13, 21 — транспортеры; 8, 12 — грохоты; 9, 15 — валковые дробилки; 10 — бункер для нейтрализованного суперфосфата; 11 — элеватор; 14 — холодильник; 16 — барабанная сушилка; 17 — барабанный гранулятор; 18 — топка; 19 — грейферный кран; 20 — разбрасыватель; 22 — фрезер; 23 — центральная (разгрузочная) труба; 24 — суперфосфатная камера; 25 — шнековый смеситель; 26 — весовой дозатор

Вызревший суперфосфат смешивают с сухим известняком для нейтрализации, отсеивают от крупных частиц на грохоте 8 и измельчают в валковой дробилке 9. Затем

в барабанном грануляторе 17 порошкообразный суперфосфат смешивают с ретуром, увлажняют и при вращении барабана окатывают в гранулы округлой формы.

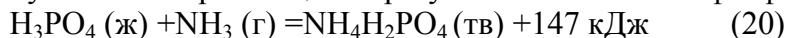
Влажные гранулы сушат в барабанной сушилке 16 топочными газами. Высушенный продукт классифицируют на виброгрохоте 12. Фракция гранул размером 1—4 мм является товарным продуктом. Его охлаждают воздухом в аппарате 14 с псевдооживленным слоем твердой фазы и подают на затаривание. Мелкую фракцию вновь направляют на грануляцию, а крупную измельчают в дробилке 15 и возвращают элеватором на грохот.

Простой гранулированный суперфосфат — дешевое фосфорное удобрение. Однако он имеет существенный недостаток — низкое содержание основного компонента (19—21% усвояемого  $P_2O_5$ ) и высокую долю балласта — сульфата кальция. Его производят, как правило, в районах потребления удобрений, так как экономичнее доставлять концентрированное фосфатное сырье к суперфосфатным заводам, чем перевозить на дальние расстояния низкоконцентрированный простой суперфосфат

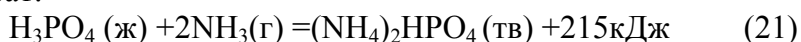
Суперфосфат с высокой свободной кислотностью при 20<sup>0</sup>С в тех случаях, когда относительная влажность воздуха составляет 70–100%, поглощает атмосферную влагу. Поглощенная влага растворяет некоторое количество монокальцийфосфата, вызывая его разложение на дикальцийфосфат и фосфорную кислоту. Выделение же дополнительного количества свободной фосфорной кислоты еще больше увеличивает гигроскопичность суперфосфата. Такой суперфосфат обладает плохими физическими свойствами - слеживается, зависает в бункерах механических сеялок, вызывает коррозию механизмов и тары. Поэтому свободную кислотность вызревшего суперфосфата нейтрализуют, обрабатывая его добавками, легко разлагаемыми фосфорной кислотой. Обычно нейтрализацию совмещают с гранулированием. В качестве добавок используют фосфоритную муку, мел, известняк и др.

Одним из способов улучшения качества суперфосфата является его аммонизация — нейтрализация свободной кислотности аммиаком. Аммонизированный суперфосфат представляет собой сухой негигроскопичный, несслеживающийся порошок, содержащий 203% азота. Содержащийся в нем азот — полезный питательный элемент. Отношение  $P_2O_5:N$  в таком удобрении очень велико, а в азотно-фосфорных удобрениях содержание  $P_2O_5$  должно быть в пределах 1-4 кг на 1 кг азота. Поэтому аммонизированный суперфосфат обычно смешивают с азотными удобрениями. Аммонизацию суперфосфата осуществляют во вращающемся барабане — аммонизаторе, вводя в него непрерывно суперфосфат и газообразный аммиак прямоотком.

При аммонизации суперфосфата протекает реакция нейтрализации фосфорной кислоты. При неглубокой нейтрализации образуется моноаммонийфосфат



Вследствие выделения тепла нейтрализации температура продукта повышается до 80<sup>0</sup>С, благодаря чему суперфосфат подсушивается до влажности 2.5%. При стехиометрическом расходе аммиака содержание водорастворимой формы  $P_2O_5$  в суперфосфате не снижается. При более глубокой аммонизации образуется диаммонийфосфат:



Затраты на сырье в производстве суперфосфата составляют 89-95%, энергетические расходы лишь 0.2 –1% от заводской себестоимости продукта.

#### *Использование фторсодержащих газов*

Остаток фтора в суперфосфате составляет 55–60% от его содержания в исходном фосфорном сырье. Остальной фтор (40-45%) удаляется с газами, в том числе из смесителя и суперфосфатной камеры выделяется около 30% фтора и 10-15% в процессе сушки гранулированного суперфосфата.

Концентрация фтора в отходящих газах смесителей и камер составляет 20-40г/м<sup>3</sup>. С целью утилизации фтора отходящие газы абсорбируются водой. Чтобы избежать забивки аппарата кремнегелем, выделяющимся в результате взаимодействия SiF<sub>4</sub> с водой, абсорбцию ведут последовательно в 2-3 горизонтальных механических абсорберах – камерах с разбрызгивающими валками; в камерах поддерживается разрежение 1 кПа. Раствор движется в нижней части камеры противотоком поступающему газу. Из первой камеры вытекает 10-12% раствор H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Содержание фтора в отходящих газах на уровне 0.1 мг/м<sup>3</sup> считается допустимым. Кремнефтористоводородная кислота поступает на дальнейшую переработку вместе с гелеобразным осадком SiO<sub>2</sub>.

#### **4.3.2.5. Двойной суперфосфат**

При разложении природных фосфатов фосфорной кислотой получается двойной суперфосфат, содержащий в отличие от простого суперфосфата в основном фосфатные соединения (монокальцийфосфат и некоторое количество свободной фосфорной кислоты). Примесь сульфата кальция в двойном суперфосфате может присутствовать лишь при разложении фосфата экстракционной фосфорной кислотой, содержащей сульфат-ион, или при наличии сульфата в исходной руде. Фазовый состав двойного суперфосфата практически не отличается от состава простого суперфосфата. В зависимости от состава исходного сырья в двойном суперфосфате содержится 42-50% усвояемого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в том числе в водорастворимой форме 27-42% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т.е. в 2-3 раза больше чем простой. По внешнему виду и фазовому составу двойной суперфосфат похож на простой.

Двойной суперфосфат, как и простой, может подвергаться аммонизации для нейтрализации большей части свободной кислотности.

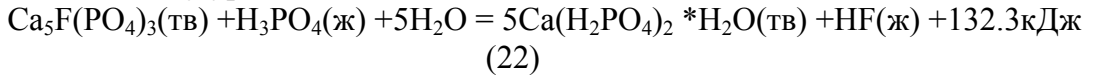
Гигроскопическая точка двойного суперфосфата находится в пределах 62.5-74%. Ее значение зависит от содержания свободной фосфорной кислоты и влажности продукта. При большой свободной кислотности (4-6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и выше) суперфосфат тем более гигроскопичен, чем меньше его влажность. Поэтому сушка «кислых» суперфосфатов целесообразна только до такого содержания в них влаги, при котором гигроскопическая точка продукта соответствует средней относительной влажности воздуха в местности, где хранят и применяют суперфосфат. При меньшей влажности суперфосфат будет поглощать влагу до установления равновесного состояния. При нейтрализации свободной кислоты до 1.5-2% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> двойной суперфосфат можно высушивать до стабильной влажности 2-4%

Если норма усвояемой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, вносимой с двойным суперфосфатом, такая же, как и с простым, их эффективность одинакова. Основным преимуществом двойного

суперфосфата по сравнению с простым является высокая концентрация усвояемой  $P_2O_5$ . Благодаря этому сокращаются затраты на транспортировку и складское хранение удобрения с равным количеством действующих веществ.

*Физико-химические основы процесса*

В основе производства двойного суперфосфата лежит превращение неусвояемого фторапатита в водорастворимую кислую соль – монокальцийфосфат, что достигается взаимодействием измельченного фосфатного сырья с фосфорной кислотой по общему уравнению:



В этом процессе фосфорная кислота служит не только реагентом, заменяющим серную кислоту, но и носителем действующего вещества – фосфора, чем объясняется более высокая концентрация  $P_2O_5$  усв. в двойном суперфосфате по сравнению с простым.

При взаимодействии с фторапатитом фосфорная кислота насыщается монокальцийфосфатом. Из этого раствора кристаллизуются твердые фазы, состав которых зависит от относительного содержания фторапатита и фосфорной кислоты, концентрации кислоты и температуры процесса. В зависимости от указанных условий в твердой фазе могут находиться монокальцийфосфат безводный  $Ca(H_2PO_4)_2$ , монокальцийфосфат моногидрат  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , дикальцийфосфат безводный  $CaHPO_4$ . В области низких концентраций фосфорной кислоты жидкая фаза находится в равновесии с дикальцийфосфатом;  $CaHPO_4$ . В более концентрированных растворах стабильны твердые фазы  $Ca(H_2PO_4)_2$  и  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ .

При действии фосфорной кислоты кальций фторапатита переходит в жидкую фазу, нейтрализуя ионы водорода фосфорной кислоты, что постепенно замедляет реакцию в первоначальной стадии разложения апатита. При дальнейшем разложении жидкая фаза становится насыщенной моно- или дикальцийфосфатом, которые начинают кристаллизоваться, образуя на зернах фосфатов пленку различной плотности. Это тормозит процесс разложения фосфатов заключительной стадии процесса.

Скорость разложения апатита фосфорной кислотой зависит не только от пассивирования поверхности зерен фосфата кристаллическим осадком, но и от разности концентраций ионов кальция у поверхности разлагаемых частиц фосфата и в объеме раствора, от скорости диффузии ионов водорода к поверхности раздела твердой и жидкой фаз, от активности ионов водорода, от вязкости жидкой фазы и других физико-химических параметров.

Загрязнение экстракционной фосфорной кислоты полуторными окислами и фосфатами магния отрицательно влияет на полноту разложения фосфатов. Наиболее активны термическая фосфорная кислота и экстракционная, полученная из апатитового концентрата.

В производственных условиях обычно берут 100-110% фосфорной кислоты от стехиометрической нормы, при этом фосфаты разлагаются в реакционном аппарате не более чем на 60-70%. Только при длительном выдерживании на складе или при сушке степень разложения увеличивается до 80%.

### *Технологическая схема производства*

Процесс получения двойного суперфосфата состоит из двух ступеней: получение фосфорной кислоты экстракционным или электротермическим методом и разложения природных фосфатов фосфорной кислотой.

Двойной суперфосфат можно получить по технологической схеме, аналогичной схеме получения простого суперфосфата. Такой метод называется камерным. Для разложения используют концентрированную фосфорную кислоту. При разложении апатита термической фосфорной кислотой содержание в ней  $P_2O_5$  должно составлять 54.8-58% при ее расходе порядка 110% от стехиометрической нормы. Образующаяся пульпа в этих условиях быстро затвердевает, что позволяет вести непрерывный процесс разложения в камерах типа ленточного транспортера. При разложении апатита большое значение имеет температура в смесителе, которую поддерживают на уровне 80-90<sup>0</sup>С при условии, что температура исходной фосфорной кислоты 50-70<sup>0</sup>С. В смесителе взаимодействие апатита с фосфорной кислотой протекает в течение 5-6 минут, а фосфоритов –1.5мин. При получении двойного суперфосфата из апатита образуется очень твердая монолитная масса; выгрузка ее из камеры и дообработка на складе связаны с большими затруднениями. Для устранения этого недостатка камерного процесса в пульпу в конце смесителя непрерывно добавляют около 3% известняка. Выделяющаяся при разложении известняка двуокись углерода придает суперфосфату рыхлость и пористость. Продукт измельчают и гранулируют также как и простой суперфосфат. Нейтрализованный известняком суперфосфат увлажняется водой в барабане-грануляторе до 18% влажности и окатывается вместе с ретуром в течение 10 мин. Влажный суперфосфат после окатывания сушат в сушильных барабанах до влажности не более 9%. Процесс затвердевания пульпы в камере длится 1-1.5 ч. Его недостатками являются длительное складское дозревание продукта, сопровождающееся неорганизованными выделениями вредных соединений фтора в атмосферу, и необходимость применения концентрированной фосфорной кислоты.

Более прогрессивным и экономичным является поточный метод производства двойного суперфосфата. В нем используют для разложения непареную фосфорную кислоту. Метод является полностью непрерывным (отсутствует стадия длительного складского дозревания продукта). По этому способу двойной суперфосфат непосредственно после обычного камерного процесса подвергается гранулированию, сушке, сортировке гранул и их аммонизации

Технологическая схема поточного метода производства гранулированного двойного суперфосфата из фосфоритной муки и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты показана на рис 15.14.

В реакторы 4 подают фосфоритную муку и фосфорную кислоту. В течение ~ 1 ч при 70—90 °С происходит разложение фосфоритов на 55-60%. Вытекающую из реакторов пульпу разделяют на два потока. Часть ее (около половины) высушивают топочными газами в распылительной сушилке. Высушенный мелкозернистый материал подвергают гранулированию. Для этого его смешивают в шнековом смесителе-грануляторе 8 со второй частью пульпы. Сюда же подают небольшое количество ретура. Затем гранулы, содержащие 20—22% влаги, высушивают в прямоточной

барabanной сушилке до влажности 3—4%. В процессе сушки разложение исходного сырья продолжается и общая степень разложения сырья увеличивается до 80—90%.

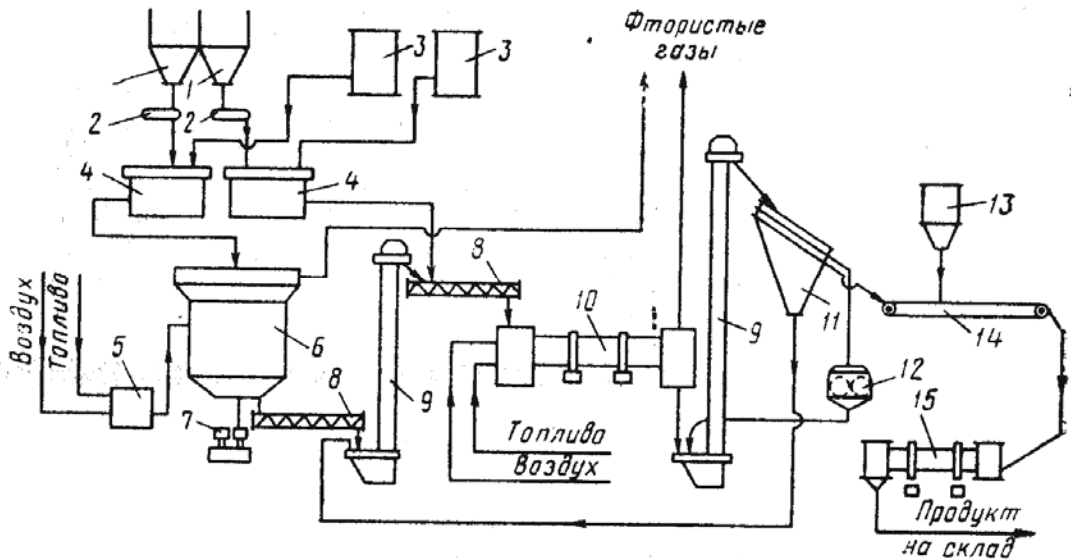


Рис. 15.14. Поточная схема производства гранулированного двойного суперфосфата из фосфоритной муки и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты: 1 — бункер для фосфоритной муки; 2 — весовой дозатор; 3 — напорный бак для фосфорной кислоты; 4 — реактор; 5 — топка; 6 — распылительная сушилка; 7 — привод гребка; 8 — шнек; 9 — элеватор; 10 — барабанная сушилка; 11 — грохот; 12 — дробилка; 13 — бункер молотого мела; 14 — ленточный транспортер; 15 — барабанный нейтрализатор

Продукт, выходящий из барабанной сушилки, направляют на грохочение. Гранулы размерами от 1 до 4 мм нейтрализуют мелом в барабанном нейтрализаторе 15. Частицы крупнее 4 мм измельчают в дробилке, смешивают с мелочью («1 мм) и возвращают в смеситель-гранулятор в качестве ретура.

\* Ретуrom называют часть готового продукта, не удовлетворяющую техническим требованиям на него (например, состоящую из гранул меньшего или большего размера, чем требуемый) и возвращаемую в процесс.

Простой и двойной суперфосфаты содержат  $P_2O_5$  в легко усваиваемой растениями форме. Однако в последние годы больше внимания стало уделяться выпуску удобрений с регулируемым сроком действия, в частности долговременно действующих. Для получения таких удобрений можно покрыть гранулы суперфосфата оболочкой, регулирующей высвобождение питательных веществ. Другой путь — смешение двойного суперфосфата с фосфоритной мукой. Например, таким долговременно действующим фосфатным удобрением является суперфос. Это удобрение содержит 37—38%  $P_2O_5$ , в том числе около половины — в быстродействующей водорастворимой форме и около половины — в медленнодействующей. Применение такого удобрения удлинит срок его эффективного действия в почве.

*Расходные нормы в производстве двойного суперфосфата*

Способ производства	Исходное сырье		Расход $P_2O_5$				
	В производстве $H_3PO_4$	При получении двойного суперфосфата	С $H_3PO_4$		С фосфатом		всего кг
			кг	%	кг	%	
камерный	апатит	апатит	805	73.6	288	26.4	1093
Камерно-поточный	апатит	фосфорит	817.5	75.4	267	24.6	1084.5
поточный	апатит	фосфорит	835	74.9	280	25.1	1115

**4.3.2.6. Фосфоритная мука.**

Получение фосфоритной муки измельчением природных фосфатов – самый простой способ их переработки. Фосфоритная мука является наиболее дешевым, но сравнительно мало эффективным удобрением, т.к.  $P_2O_5$  содержится в ней в виде трикальцийфосфата, т.е. в форме трудно извлекаемой растениями. Все же на кислых почвах тонкоизмельченные фосфориты успешно применяют в качестве медленно действующего удобрения. Фосфоритную муку применяют также как нейтрализующую добавку к суперфосфату. Поэтому для ее производства пригодны только те природные фосфаты, которые способны растворяться в кислых почвенных растворах и в слабой фосфорной кислоте. Выпускают четыре сорта фосфоритной муки: высший (флотационный концентрат) с содержанием в сухом веществе больше 30%  $P_2O_5$ , 1 сорт – 25%  $P_2O_5$ , 2 сорт – 22%  $P_2O_5$ , 3 сорт – 19%  $P_2O_5$ .

Производство фосфоритной муки из природного фосфорита без его обогащения сводится к предварительному крупному дроблению больших желваков руды на молотковых или щековых дробилках, сушке фосфорита во вращающихся барабанных сушилках дымовыми газами для понижения влажности материала от 10-15 до 2%, последующему среднему дроблению и мелкому помолу. Отделение размолотого материала от более крупных частиц, возвращаемых на помол, производится с помощью воздушного сепаратора.

Применяют метод термического обогащения фосфатных руд для удаления из них карбонатов. При обжиге фосфоритов во вращающихся трубчатых печах или в печах с кипящим слоем происходит разложение карбонатов с выделением  $CO_2$ , а также выгорание органических веществ. После обжига руду промывают водой для извлечения из нее твердых продуктов диссоциации карбонатов – свободной окиси кальция и окиси магния.

Предложены методы химического обогащения фосфатных руд. Карбонаты кальция и магния можно удалить, обрабатывая руду слабокислыми концентрированными растворами некоторых солей, например, азотнокислым раствором нитрата аммония или сернокислым раствором сульфата аммония. В таких растворах, при  $pH = 2-4.5$ , скорость разложения карбонатов значительно больше, чем фосфатов. Можно подобрать условия, при которых фосфат кальция практически почти не разрушается.

#### 4.3.2.7. Преципитат

Преципитатом называется фосфатное удобрение, содержащее до 40%  $P_2O_5$  в цитратнорастворимой форме; основной его компонент – двухводный дикальцийфосфат  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ .

Преципитат получается в виде сухого белого порошка путем осаждения (преципитирования) из раствора фосфорной кислоты известковым молоком или водной суспензией измельченного известняка и последующего отфильтровывания, сушки и измельчения полученного осадка.

Преципитат обладает хорошими физическими свойствами и высокой агрономической эффективностью на большинстве почв. Кроме того, он имеет нейтральную реакцию. Несмотря на эти достоинства, удобрительный преципитат производят в сравнительно небольших количествах, так как фосфорную кислоту выгоднее перерабатывать в двойной суперфосфат. Стоимость усвояемой  $P_2O_5$  в двойном суперфосфате меньше, чем в преципитате, поэтому преципитат получают главным образом из фосфорнокислых растворов, являющихся отходами производства желатина на костеперерабатывающих заводах. Перед обработкой органического вещества обезжиренных костей в желатин их обрабатывают 2-5% соляной кислотой для растворения основного вещества кости – трикальцийфосфата. Образующийся при этом фосфорнокислый раствор, содержащий монокальцийфосфат и хлорид кальция, преципитируют.

Небольшие количества преципитата вырабатывается на некоторых суперфосфатных заводах. Здесь при выработке побочного продукта суперфосфатного производства – кремнефтористоводородной кислоты в кремнефторид натрия, получают отбросные солянокислые растворы. Ими разлагают фосфат и образующийся по реакции



Фосфорнокислый раствор преципитируют. Содержащийся в растворе хлорид кальция не участвует в образовании дикальцийфосфата, но высаливает его из раствора.

#### 4.3.2.8. Термические фосфаты.

Спекание при высоких температурах природных фосфатов со щелочами (содой, смесью сульфата натрия с углем) или сплавлением их с кварцитом, с силикатом магния, со щелочными алюмосиликатами приводит к образованию веществ, называемых термическими фосфатами, в которых  $P_2O_5$  находится в усвояемых растениями лимонно- и цитратнорастворимой формах. Поэтому продукты термической обработки фосфатов, называемой также их щелочным разложением, в измельченном виде являются хорошими удобрениями, в особенности на кислых почвах. Их применение дает дополнительный эффект, аналогичный известкованию почв. Они негигроскопичны, не слеживаются и содержат от 20 до 35%  $P_2O_5$ , в зависимости от состава исходного фосфата, причем усвояемая часть составляет 90-98% от общего количества  $P_2O_5$ .

Продукты спекания природных фосфатов со щелочами обычно называют термофосфатами, а продукты сплавления их с разными добавками – плавленными фосфатами.

Щелочное разложение фосфатов отличается простотой технологического процесса и позволяет обойтись без затрат ценных кислот, необходимых при других способах получения фосфорных удобрений, а также дает возможность использовать без обогащения низкокачественное сырье.

При термической обработке фосфата, в особенности в присутствии упомянутых добавок, разрушается кристаллическая решетка апатита и образуется, прежде всего, трикальцийфосфат, а затем другие соединения  $P_2O_5$ , усвояемые растениями.

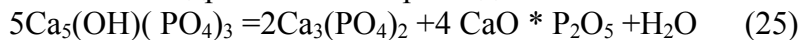
Производство термофосфата заключается в спекании смеси измельченного природного фосфата и соды во вращающихся печах при  $1100-1200^{\circ}C$  и в последующем охлаждении их и размоле полученного клинкера до частиц размером  $0.15\text{мм}$ .

Плавленные фосфаты получают сплавлением природных фосфатов с известняком, кварцитом при  $140^{\circ}C$  в мартеновских или шахтных печах; вытекающий из печи плав подвергают грануляции, быстро охлаждая его водой, – это сохраняет в продукте высокое содержание лимоннорастворимой  $P_2O_5$ . Гранулированный материал высушивают и измельчают.

При термическом разложении фосфатов происходит удаление из них фтора, который выделяется в газовую фазу в виде смеси  $HF$  и  $SiF_4$  – получают так называемые обесфторенные фосфаты. Наиболее быстро и полно обесфториваются фосфаты при термическом разложении в присутствии водяного пара. Гидротермическая обработка приводит в начале к замещению фтора в кристаллической решетке апатита гидроксидом



затем образовавшийся гидроксилapatит распадается



Продуктами распада являются лимоннорастворимые тетракальций фосфат и трикальций фосфат.

Гидротермическое обесфторивание фосфатов можно осуществлять путем их плавления в шахтных печах или спекания во вращающихся печах.

#### 4.3.2.10. Кормовые фосфаты

Фосфаты кальция, натрия, аммония, наряду с некоторыми другими минеральными солями, используют для подкормки скота и птицы. При недостатке фосфора в естественных кормах подкормка фосфатами значительно увеличивает продуктивность животноводства – ускоряет рост скота, улучшает качество мяса, жирность молока.

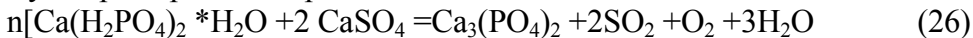
Кормовые фосфаты отличаются от удобрительных отсутствием вредных для животных примесей – соединений фтора, мышьяка и др. Содержание этих примесей, кроме фтора, и в удобрительных солях обычно не превышает норм, допускаемых для кормовых средств. Содержание же фтора, переходящего из фосфатного сырья, значительно больше допустимого ( $0.3\%$ ), поэтому фосфорные удобрения, за некоторым исключением, не могут служить кормовыми фосфатами. Последние вырабатываются специально, причем методы их получения основываются на необходимости удаления фтора из природных фосфатов или продуктов их переработки. Для того чтобы кормовые фосфаты хорошо усваивались животными,

они должны быть или водорастворимыми, или растворяться в слабых кислотах, пригодными считаются те, которые растворяются в 0.4 % соляной кислоте.

В РФ в качестве минеральных подкормок чаще всего применяют фосфаты кальция – костяную муку, обесфторенный фосфат, кормовой монокальцийфосфат, кормовой преципитат, а также моно-и динатрийфосфаты, моно-и диаммонийфосфаты, фосфат мочевины.

Кормовой обесфторенный фосфат должен содержать н/б 0.2% фтора, н/м 35%  $P_2O_5$  и н/м 48%  $CaO$ . Производят кормовой трикальцийфосфат прокаливанием при  $1200^{\circ}C$  вызревшего простого суперфосфата с коэффициентом разложение не ниже 94%. Этот процесс осуществляется во вращающейся трубчатой печи. Большая часть содержащегося в суперфосфате фтора улетучивается в виде  $SiF_4$  при условии достаточного содержания в суперфосфате кремниевой кислоты и других соединений кремния.

Суммарная реакция процесса



Высококачественной подкормкой для жвачных животных является кормовой монокальцийфосфат; обладающий кислой реакцией, он одновременно служит консервантом силосных кормов. Его получают нейтрализацией апатитовым концентратом или сепарированным мелом достаточно чистой фосфорной кислоты – термической или предварительно очищенной осаждением примесей экстракционной. Например, кислоту смешивают с мелом и ретуром в шнековом смесителе, который в этом случае является реактором–нейтрализатором. Полученные здесь гранулы подвергают кратковременному высушиванию в сушильном барабане. Затем его охлаждают до  $30^{\circ}C$  и рассеивают.

### **4.3.3.Производство удобрений на основе азотнокислотного разложения природных фосфатов.**

При разложении природных фосфатов азотной кислотой образуется так называемая азотнокислотная вытяжка – раствор, содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода последующей переработки вытяжки можно получать как однокомпонентные азотные и фосфорные, так и сложные, двойные (N–P) или тройные (N–P–K) удобрения с самым широким диапазоном соотношения питательных веществ. В отличие от сернокислотного метода при азотнокислотном разложении фосфатного сырья используется не только химическая энергия кислоты, но и азот, который переходит в состав удобрения. Такое комбинированное использование кислоты экономически весьма выгодно. Недостатком этого способа является необходимость удалять из азотнокислотной вытяжки часть кальция или связывать его в нерастворимые соли – в последнем случае приходится выпускать удобрения с пониженной концентрацией питательных веществ из-за присутствия большого количества балласта. Кроме того, наличие в вытяжке кальция не позволяет получать, по крайней мере, простыми путями, удобрения, в которых фосфор был бы полностью в водорастворимой форме.

Несмотря на это азотнокислотная переработка фосфатов применяется в широких масштабах.

Переработку азотнокислотной вытяжки можно осуществлять с отдельным получением фосфатов (дикальцийфосфата, монокальцийфосфата) и нитратов (кальциевой или аммиачной селитры) или с получением сложных удобрений.

Однокомпонентные удобрения могут быть получены, например, путем нейтрализации фосфорной кислоты в азотнокислотной вытяжке известняком. При этом образуется осадок дикальцийфосфата, который отделяют от раствора фильтрацией и высушивают. Остающийся раствор нитрата кальция выпаривают и кристаллизуют. Получение из вытяжки однокомпонентных удобрений требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Поэтому способы отдельного получения фосфорных и азотных удобрений из азотнокислотной вытяжки не нашли широкого применения.

При производстве сложных удобрений из азотнокислотной вытяжки ее обычно нейтрализуют и полученную суспензию обезвоживают без разделения на компоненты. В применяемых в н.в. способах вытяжку нейтрализуют аммиаком. Получаемые таким образом сложные удобрения содержат два питательных элемента – азот и фосфор, их называют нитрофосами. Чаще перед гранулированием к ней добавляют соль калия и получают тройное удобрение - нитрофоску, содержащую азот, фосфор, калий.

В природных фосфатах массовое соотношение  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  находится в пределах 1.3–1.8, т.е. значительно выше, чем в дикальцийфосфате–0.79. Поэтому при нейтрализации вытяжки аммиаком, после того как вся фосфорная кислота израсходуется на образование дикальцийфосфата, в растворе останется избыточный кальций в виде  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . При высушивании суспензии полученный продукт будет содержать нитрат кальция, что нежелательно ввиду его гигроскопичности. Этого можно избежать, если удалять из раствора часть кальция, достигнув соотношения  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5=0.79$ . В этом случае весь фосфор будет находиться в продукте в цитратнорастворимой форме, в виде дикальцийфосфата. Применяют следующие способы уменьшения соотношения  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  в перерабатываемой системе: вымораживание нитрата кальция; введение дополнительного количества фосфорной кислоты; осаждение избытка кальция серной кислотой. В зависимости от способа связывания или удаления кальция из азотнокислотной вытяжки получают удобрения разного состава. В нитрофосках, содержащих балласт – сульфат или карбонат кальция, - концентрации питательных веществ ( $\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$ ) составляет 33 –36%, в нитроаммофосках же, получаемых с вымораживанием части нитрата кальция или с введением в процесс фосфорной кислоты, концентрация питательных веществ достигает 45 –50%.

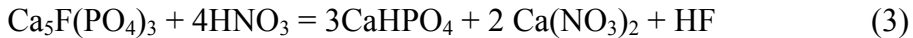
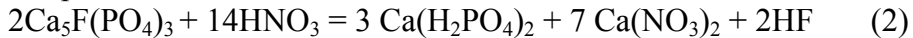
#### 4.3.3.1. Физико-химические основы процесса

##### *Разложение фосфатов*

Химизм процесса азотнокислотной переработки фосфатов вследствие многокомпонентности системы весьма сложен. Полное разложение главных компонентов апатита азотной кислотой протекает по реакции:

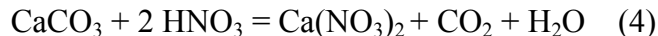


При уменьшении количества азотной кислоты разложение апатита может происходить с образованием моно или дикальцийфосфата, нитрата кальция и фтористого водорода.



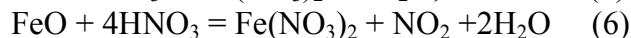
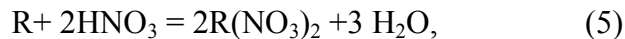
Реакция (1) при стехиометрическом соотношении (или избытке азотной кислоты) протекает почти полностью. При недостатке азотной кислоты реакция не проходит строго по уравнениям (2) или (3), в продуктах разложения одновременно с фосфатами кальция может присутствовать и свободная фосфорная кислота. Обычно при разложении фосфатов азотной кислотой (47–55%) в количестве 40–100% от стехиометрической нормы по реакции (1) степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  из исходного сырья практически равна норме кислоты.

Имеющиеся в сырье карбонаты кальция и магния разлагаются азотной кислотой с образованием нитратов и выделением  $\text{CO}_2$



Выделяющаяся  $\text{CO}_2$  приводит к пенообразованию раствора и способствует ускорению процесса разложения фосфата.

Соединения полуторных окислов, а также редкоземельных элементов (РЗЭ) переходят в раствор



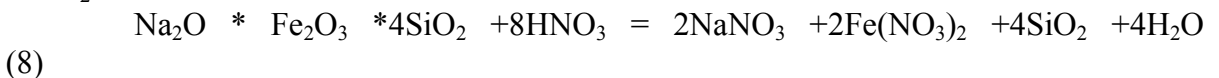
Полуторные окислы железа и алюминия могут взаимодействовать с выделяющейся фосфорной кислотой с образованием нерастворимых в воде фосфатов, что приводит к потере фосфора.



Поэтому фосфаты, содержащие  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 12\%$  по отношению к  $\text{P}_2\text{O}_5$ , считаются пригодными для химической переработки только после их обогащения.

В азотнокислотном растворе фосфатов фтор находится в виде кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , которая может оказывать отрицательное влияние при дальнейшей переработке продукта.

Нефелин и эгерин, имеющиеся в апатите, разлагаются азотной кислотой



Таким образом, азотнокислотный раствор фосфатов представляет собой сложную систему, содержащую в основном фосфорную кислоту, нитрат кальция, а также нитраты магния и полуторных окислов, кремниевую кислоту, кремнефтористоводородную кислоту и другие соединения.

Поскольку разложение фосфатов осуществляется с избытком азотной кислоты, в растворе присутствует и свободная кислота. При нейтрализации данных растворов высокое содержание в них нитрата кальция способствует образованию более основных фосфатов. Часть нитрата кальция конвертируется в фосфаты, в т.ч. неусвояемые, часть остается в готовой продукции, ухудшая его физические

свойства. Снижение соотношения кальция и фосфора достигается вымораживанием нитрата кальция.

На степень разложения фосфатов азотной кислотой оказывают влияние следующие факторы:

#### 1. Концентрация и норма азотной кислоты.

При стехиометрической норме расхода азотной кислоты извлечение  $P_2O_5$  составляет 98.1%, при избытке азотной кислоты +5% от стехиометрии 98.3, при пониженной норме азотной кислоты 90% от стехиометрии 93.2%. Следовательно, норма значительно влияет на коэффициент извлечения  $P_2O_5$  из фосфатов.

Концентрация азотной кислоты оказывает незначительное влияние на степень разложения, так при концентрации 55%  $HNO_3$  степень извлечения – 95%, при 50% - 95%, при 40% - 97 %, при 32% - 96%. При уменьшении количества азотной кислоты ниже стехиометрического процесс разложения будет протекать до тех пор, пока не израсходуется азотная кислота, дальнейшее растворение фосфатов невозможно. Установлено, что при разложении апатита слабой азотной кислотой в пределах 40-100% от стехиометрического количества (из расчета 2 моля  $HNO_3$  на 1 моль  $CaO$ ) степень извлечения  $P_2O_5$  из исходного сырья практически равна норме кислоты. Скорость же процесса при этом достаточна велика. Степень разложения достигает максимальной величины за 10-20 мин. В диапазоне температур 70–100<sup>0</sup>С изменение температуры при норме 50% 77%-ной азотной кислоты и времени взаимодействия 30 мин не оказывает влияния на степень разложения апатита. Для ускорения разложения и достижения высокой степени извлечения целесообразно увеличить избыток кислоты по отношению к стехиометрии. Обычно держат избыток 5% от стехиометрического для полного разложения фосфатов и обеспечения постоянной скорости процесса. Однако для осуществления последующей стадии кристаллизации нитрата кальция в оптимальных условиях избыток кислоты увеличивают до 10–20%.

В производстве нитроаммофоски у технологического персонала введено понятие коэффициента разложения DR, под которым подразумевается отношение использованного количества азотной кислоты (в пересчете на 100%) к количеству разлагаемого апатитового концентрата

$$DR = HNO_3 \text{ т/ апатит т}$$

Ведение технологического процесса разложения апатита предусмотрено при норме азотной кислоты н/м 110% от стехиометрического, что соответствует  $DR = 1.3$

#### 2. Время взаимодействия.

С увеличением времени взаимодействия апатита и азотной кислоты степень извлечения основного компонента в раствор увеличивается независимо от концентрации и нормы азотной кислоты.

Таблица 1. Степень извлечения  $P_2O_5$  и  $CaO$  в раствор

Время взаимодействия, мин		30	60	90	120
Степень извлечения при 50 <sup>0</sup> С	CaO	94.7	96.4	99.3	99.5
	$P_2O_5$	95.8	98.3	99.8	100

Оптимальное время разложения – 1.5 ч.

### 3. Температура.

Обычно разложение ведут при температуре 45-50<sup>0</sup>С. При уменьшении температуры менее 45<sup>0</sup>С разложение замедляется; с повышением температуры увеличивается, так как при этом уменьшается вязкость раствора, и улучшаются условия массообмена. Повышение температуры более 60<sup>0</sup>С нецелесообразно, так как при этом увеличиваются потери азотной кислоты, и усиливается коррозия оборудования. Для снятия инкрустации с поверхности кристаллизаторов температуру раствора разложения поддерживают на уровне 60-65<sup>0</sup>С, что обеспечивает поступление его в отделение кристаллизации с температурой не ниже 50<sup>0</sup>С. Требуемая температура разложения поддерживается главным образом благодаря тепловому эффекту реакции и регулированию температуры свежей азотной кислоты, поступающей на разложение, которая должна соответствовать 30–40<sup>0</sup>С.

Разложение фосфатов азотной кислотой является гетерогенным процессом, и скорость этого процесса в значительной степени определяется площадью поверхности соприкосновения реагентов. Степень измельчения фосфатов установлена ГОСТом. Существенное влияние на скорость разложения фосфатов оказывает консистенция азотнокислотной вытяжки и концентрации реагирующих компонентов. Оптимальную концентрацию раствора разложения характеризует его плотность, которая не должна превышать 1.55 г/см<sup>3</sup>. Чтобы избежать изменения установившихся концентраций раствор хорошо перемешивают. По окончании разложения апатита остается некоторое количество твердой фазы–шлама, состоящего в основном из безводного нитрата стронция и нерастворимого остатка, количество которого определяется качеством исходного сырья.

В процессе разложения апатита в газовую фазу кроме H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> и паров воды, выделяются оксиды азота, образующиеся при частичном восстановлении азотной кислоты органическими примесями, содержащимися в апатите. Кроме того, техническая азотная кислота всегда содержит некоторое количество растворенных оксидов азота. С целью уменьшения выделяющихся оксидов азота на стадию разложения апатитового концентрата добавляют карбамид. Добавление 4 –5 кг карбамида на 1 т апатита позволяет снизить выделение оксидов азота более чем в 2 раза (рис. 1).

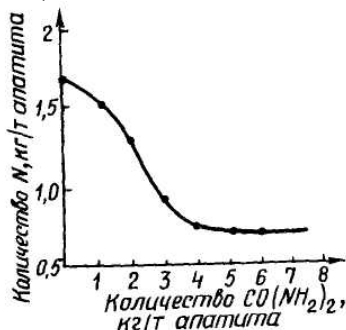


Рис. 1. Влияние добавки карбамида на образование оксидов азота при азотнокислотном разложении Кольского апатита

### Кристаллизация нитрата кальция

В Кольском апатитовом концентрате отношение  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  составляет 1.32. С таким же соотношением этих компонентов получается из него АКВ. Для получения нитроаммофоски с хорошими физическими свойствами и высоким содержанием фосфора в водорастворимой форме необходимо максимально уменьшить соотношение  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  в реакционной массе. Уменьшение этого соотношения по методу с вымораживанием нитрата кальция основано на уменьшении растворимости его кристаллогидратов с понижением температуры.

Степень выделения нитрата кальция ( $L_{\text{CN}}$ ) зависит от нормы и концентрации исходной кислоты и температуры охлаждения АКВ и может быть рассчитана:

$$L_{\text{CN}} = [1.32 - (C_{\text{Ca}} : C_{\text{P}_2\text{O}_5}) / 1.32] - 100.$$

где 1.32 – отношение  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  в аппарате,

$C_{\text{CaO}}: C_{\text{P}_2\text{O}_5}$  – соотношение компонентов в маточном растворе, полученном после отделения кристаллов.

С повышением степени выделения нитрата кальция значительно улучшается качество удобрения. Так, при ее увеличении от 80 до 90% содержание водорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукте повышается от 66 до 83.3%. Установлено, что максимальный выход тетрагидрата нитрата кальция, независимо от температуры охлаждения, соответствует 10% (в случае использования 47%  $\text{HNO}_3$ ) и 20% -ному избытку при применении для разложения азотной кислоты 56.9%. При использовании азотной кислоты концентрацией 60% и выше скорость кристаллизации нитрата кальция уменьшается. До 60% с увеличением концентрации скорость кристаллизации возрастает.

С понижением температуры растет степень выделения нитрата кальция (CN), однако, чтобы охладить АКВ до температуры менее  $10^\circ\text{C}$ , требуются специальные холодильные установки, а также дополнительный расход электроэнергии.

Влияние концентрации исходной азотной кислоты и температуры охлаждения на степень выделения CN из АКВ показано на рисунке 2.

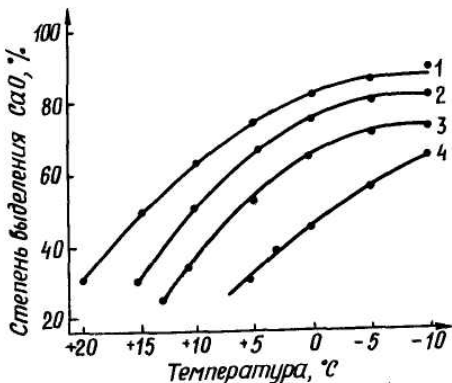


Рис. 2. Зависимость степени выделения  $\text{CaO}$  в виде нитрата кальция от температуры охлаждения АКВ и концентрации азотной кислоты, %  $\text{HNO}_3$ ;

1 - 55; 2 - 52; 3-50; 4-47

Если концентрация исходной кислоты снижается на 0.2%, то для достижения того же соотношения  $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$  в маточном растворе, необходимо охладить суспензию на  $1^\circ\text{C}$  ниже.

Размеры кристаллов CN определяются условиями проведения кристаллизации: скоростью охлаждения, интенсивностью перемешивания и др. Скорость образования зародышей зависит от степени переохлаждения раствора. Если степень переохлаждения возрастает таким образом, что скорость образования зародышей кристаллов значительно превышает скорость их роста, то в этом случае получают мелкие кристаллы CN, которые при фильтрации переходят в маточный раствор и увеличивают в нем отношение  $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ , что ухудшает качество удобрения. Поэтому охлаждение АКВ производят медленно, постепенно понижая температуру до заданной.

Таблица 2. Зависимость размеров кристаллов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  от скорости охлаждения (концентрация исходной  $\text{HNO}_3$  – 47...49%)

Снижение температуры, $^\circ\text{C}/\text{ч}$	Температура вымораживания	Размеры кристаллов, мкм	Общее время кристаллизации	Примечание
15	-7	175*175	2 ч 50 м	-
10	-10	350*520	3 ч 25 м	Имеется большое количество кристаллов 175*175
5.....6	-12	875*875	5.....6ч	Имеется некоторое количество конгломератов

Из данных приведенных в таблице видно, что наиболее крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы получаются при медленном понижении температуры и общем времени кристаллизации 5-6 часов. Это время должно быть выделено независимо от температуры.

#### Аммонизация азотнофосфорнокислых растворов.

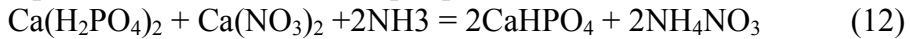
После отделения фильтрацией выделившегося в процессе кристаллизации нитрата кальция остается маточный раствор, который нейтрализуется газообразным аммиаком. Маточный раствор представляет собой смесь фосфорной и азотной кислот, содержащую кремнефториды и остаточное количество нитрата кальция. При нейтрализации аммиак, прежде всего, взаимодействует с азотной кислотой и 1-ым ионом водорода фосфорной кислоты с образованием аммиачной селитры и моноаммонийфосфата (МАФ) – жидкая фаза:



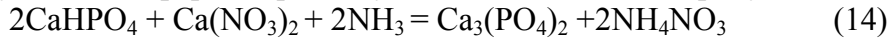
Присутствующий в азотнокислом растворе нитрат кальция образует монокальцийфосфат (МФК), который выделяется в твердую фазу.



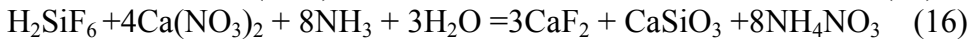
Дальнейшая нейтрализация аммиаком приводит к образованию дикальцийфосфата (ДКФ) и диаммонийфосфата (ДАФ)



При достижении пульпой значений рН 5 и выше ДКФ частично переходит в трикальцийфосфат (ТКФ) – происходит ретроградация фосфорного ангидрида, которая приводит, в конечном счете, к уменьшению содержания фосфора в удобрении в усвояемой форме и резкому снижению качества продукта.



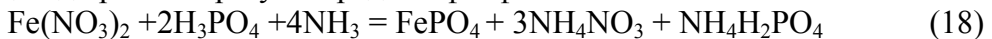
Кремнефтористоводородная кислота при нейтрализации аммиаком переходит в кремнефторид аммония, а также фторид и силикат кальция.



$\text{CaSiO}_3$  мало растворим в воде, но в кислой среде растворяется с образованием  $\text{H}_2\text{SiO}_3$



При определенных условиях  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  находится в растворе в коллоидном состоянии. Ее присутствие сильно повышает вязкость реакционной среды и приводит к значительному уменьшению подвижности пульпы. В процессе аммонизации основная масса ее выделяется в твердую фазу при рН=2.6. Присутствующие в маточном растворе нитраты железа и алюминия при аммонизации до рН=3 образуют средние фосфаты



Средние фосфаты железа и алюминия нерастворимы в воде, поэтому соединения оксида фосфора, связанные с железом и алюминием, усваиваются растениями на 40-50%.

В процессе дальнейшей аммонизации маточного раствора наряду с ДКФ, фосфатами железа и алюминия, соединениями кремния и магния в твердую фазу могут выделяться кристаллы МАФ. Кристаллизация МАФ значительно зависит от рН раствора. Предотвратить выделение МАФ можно путем разбавления раствором аммиачной селитры, который добавляют и для достижения нужного значения соотношения N:  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрении.

Эффективной мерой предотвращения загустевания пульпы является повышение температуры до 120<sup>0</sup>С и выше. Чтобы нежелательные отклонения в составе и свойствах пульпы свести к минимуму, аммонизацию маточного раствора в производстве сложных удобрений проводят в две ступени. В аппаратах 1-й ступени поддерживают рН =2.6-3.0, 2-й ступени 5.6–6.0. Температура пульпы 120 –130<sup>0</sup>С за счет тепла реакции нейтрализации и подогрева раствора аммиачной селитры. Добавление раствора аммиачной селитры при аммонизации маточного раствора предотвращает выделение в твердую фазу кристаллов МКФ и МАФ. На 1-й стадии нейтрализации при рН =2.8 переводятся в твердую фазу фосфаты железа, алюминия, соединения фтора кремния, во 2-й стадии - ДКФ и 50% МАФ переходят в ДАФ и получается пульпа с отношением МАФ:ДАФ=1:1. Аммонизированная пульпа с рН =5.8 поступает на упаривание.

*Упаривание аммонизированной пульпы, смешение с хлористым калием, гранулирование нитроаммофоски.*

Нитратно-фосфатные пульпы с небольшим содержанием СаО (до 3%) могут быть упарены до содержания воды 2.5% либо до состояния плава. Упаривание пульпы до состояния плава осуществляется в две стадии: на 1-й стадии при разрежении 21кПа (160 мм рт ст) влажность пульпы снижается до 2.0–3.0%, на 2-й – до 0.5% при разрежении 88кПа (670 мм рт ст). Температура в выпарных аппаратах поддерживается на уровне 175–185<sup>0</sup>С греющим паром высокого давления. При упаривании пульпы, содержащей до 1.3% СаО, выпарная установка может работать в течение месяца без остановки на промывку. Увеличение концентрации СаО в исходной пульпе приводит к сокращению срока работы выпарных аппаратов из-за интенсивной инкрустации греющих поверхностей солями кальция, железа, алюминия, стронция. С целью очистки выпарных аппаратов и их сепараторов от солевых отложений предусмотрена водно-кислотная промывка, которая проводится 1раз в 5–10 дней. Температуры кипения и кристаллизации нитратно-фосфатных пульп зависят от их исходного состава (СаО:Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>; N:Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>) и кислотности. Для пульпы с соотношением компонентов СаО:Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>=0.24 и N:Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>=1.0 температура кипения при разрежении 21кПа ( 160 мм рт ст ) составляет 172<sup>0</sup>С, а температура кристаллизации при рН=5.7 – 138<sup>0</sup>С. Понижение рН приводит к росту температуры кристаллизации. Увеличение вакуума в выпарных аппаратах ведет к снижению температуры кипения. Следовательно, кристаллизация солей в выпарных аппаратах будет иметь место при крайне пониженном давлении или снижении рН пульпы. Во избежание разложения солей температура в выпарных аппаратах не должна превышать 190<sup>0</sup>С. Разложению солей способствует понижение рН (до 4.0 и ниже) и загрязнение пульпы хлоридами.

При выпаривании воды из пульпы вместе с водяным паром выделяется фтор, аммиак. Образовавшиеся пары подвергаются очистке от соединений фтора 60%-ным раствором аммиачной селитры. Аммиак регенерируется путем конденсирования паров с последующей дистилляцией.

#### **4.3.3.2.Свойства сырья и сопутствующих продуктов.**

Сырьем является апатитовый концентрат, азотная кислота, жидкий аммиак, углекислота, хлористый калий, карбамид, диспергатор НФ.

*Кольский апатитовый концентрат* – лучшее в мире фосфатное сырье. Апатитовый концентрат должен содержать: Са<sub>5</sub>F(РO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в пересчете на Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> более 39.4%; воды – менее 1.0%; оксиды железа и алюминия менее 3.0%; оксида магния менее 0.23%; крупность концентрата не должна превышать 11.5% остатка на сите № 016 (размер ячеек 16 мм); плотность – 3.1 т/м<sup>3</sup>; насыпная плотность – 1.5–1.8 т/м<sup>3</sup>; молекулярная масса 504.3.

*Азотная кислота* – бесцветная жидкость, сильный окислитель, молекулярная масса – 63.02. Применяют азотную кислоту с концентрацией н/м 57% (высший сорт) и н/м 56% (1-й сорт); с содержанием NO<sub>x</sub> в пересчете на N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> н/б 0.07%.

*Жидкий аммиак технический.* Применяется двух марок: 99.6% (марка Б) и 99.96% (марка А); с содержанием масла н/б 8 мг/л, воды н/б 0.4%, железа н/б 2 мг/л. Аммиак при нормальной температуре и атмосферном давлении находится в газообразном состоянии. Концентрационные пределы воспламенения аммиака в

воздухе в %: нижний—15, верхний—28. С увеличением температуры эти пределы расширяются.

*Хлористый калий* – кристаллический порошок серовато-белого или красноватого цвета. Массовая доля KCl н/м 95%, в пересчете на K<sub>2</sub>O н/м 60%; воды н/б 1.0%; молекулярная масса 74.55.

*Диоксид углерода* – бесцветный газ, без запаха, тяжелее воздуха в 1.5 раза, плохо растворяется в воде. Объемная доля CO<sub>2</sub> н/м 98.5%; CO н/б 0.05%; плотность – 1.977г/дм<sup>3</sup>

*Карбамид* – гранулы белого цвета, хорошо растворимы в воде. Молекулярная масса 60.05. Добавляется на стадии разложения апатита азотной кислотой для уменьшения выделения оксидов азота в газовую фазу.

*Диспергатор НФ технический* – продукт конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом, нейтрализованный аммиачной водой. Представляет собой жидкость коричневого цвета. Массовая доля активного вещества в пересчете на сухой продукт н/м 45%; воды н/б 57%; плотность 1.16 г/см<sup>3</sup>.

В процессе производства нитроаммофоски образуется 4-хводный нитрат кальция, из которого получают полупродукт–раствор аммиачной селитры концентрацией 92% в количестве 0.47 т (в пересчете на 100% аммиачную селитру) и побочный продукт–карбонат кальция в количестве 0.34 т на 1т нитроаммофоски. 92%-ный раствор аммиачной селитры имеет следующий состав: N общий н/м 31.5%, аммиак свободный – 0.2-0.25%, воды н/б 8%, Ca растворимый н/б 0.02%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> н/б 0.01%. Этот раствор направляется на агрегат аммиачной селитры для переработки в гранулированную аммиачную селитру. Карбонат кальция имеет состав: CaCO<sub>3</sub> н/м 93%, N аммиачный н/б 0.8%, N нитратный н/б 0.6%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> н/б 1.0%, фтор н/б 0.3%. Мел применяется в сельском хозяйстве, в промышленности для получения извести, при производстве стекла.

#### 4.3.3.3. Характеристика нитроаммофоски.

Нитроаммофоска – высококонцентрированное трехкомпонентное удобрение (N: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: K<sub>2</sub>O)=1:1:1. Реакция в почвенных водах – слабокислая. Основные физико-химические свойства:

Насыпная плотность – 1.0-1.05 т/м<sup>3</sup>;

Угол естественного откоса –40°;

Гигроскопическая точка % при содержании воды %

0.2      0.6      0.9

49.6    52.1    54

Температура плавления 170 –190°С

Нитроаммофоска не токсична, не взрывоопасна, способна к очаговому терморазложению от источников тепла, имеющих температуру более 190°С. Так как терморазложение не переходит в горение, нитроаммофоска относится к трудногорючим веществам. Ориентировочный состав:

моно и диаммоний фосфаты NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> –23.2%;

дикальций фосфат CaHPO<sub>4</sub> –4.5%;

аммиачная селитра NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> –39.5%;

хлористый калий KCl –27.5%;

CaF<sub>2</sub> –5.3%;

Вода –0.5%.

Продукт должен удовлетворять следующим требованиям:

Массовая доля питательных веществ в сумме более 49%; N более 16%, P более 16%, в том числе водорастворимый  $P_2O_5$  более 13.5%,  $K_2O$  более 16%,  $H_2O$  менее 0.6%. Прочность гранул на раздавливание более 20 кгс/см<sup>2</sup>. Грансостав – от 1 до 4мм более 94.0%. Нитроаммофоска гигроскопична, для уменьшения слеживаемости ее обрабатывают 45% раствором диспергатора НФ.

#### 4.3.3.4. Технологическая схема производства

Во многих процессах азотнокислотной переработки фосфатов нитрат кальция  $Ca(NO_3)_2$ , образующийся по реакции (VII), удаляют из реакционной смеси вымораживанием. Разработка таких схем дает возможность комплексной переработки фосфатного сырья и создания практически безотходного производства, исключаящего сброс отходов, в частности фосфогипса. Азотнокислотный метод разложения фосфатов позволяет наряду с получением NPK-удобрений попутно выделить из сырья такие ценные вещества, как стронций, редкоземельные элементы и т. д., находящие применение в различных отраслях народного хозяйства.

На рис.3 приведена функциональная схема получения нитроаммофоса азотнокислотным разложением фосфатов

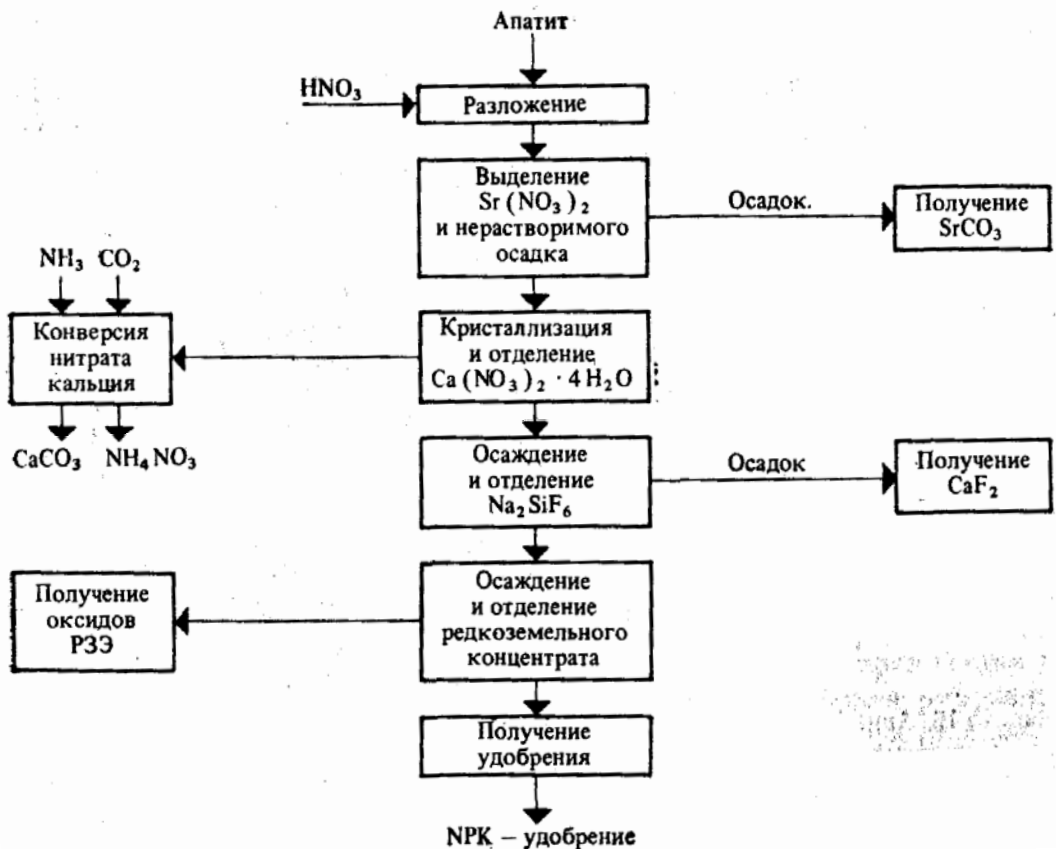


Рис.3 Функциональная схема получения нитроаммофоски.

На ОАО «Акрон» эксплуатируются две нитки производства НРК. Мощность одной технологической нитки – 550 тыс т/год. Суммарная мощность – 1 млн т /год.

Технологический процесс «Норск-Гидро», реализованный на ОАО «Акрон», включает следующие стадии:

- 1) разложение апатита концентрированной азотной кислотой;
- 2) выделение нитрата кальция из раствора разложения вымораживанием;
- 3) нейтрализация маточного раствора аммиаком и упарка аммонизированной пульпы до плава.
- 4) смешение плава с хлористым калием и переработка его в гранулированное удобрение;
- 5) переработка нитрата кальция конверсией с карбонатом аммония в аммиачную селитру и мел.

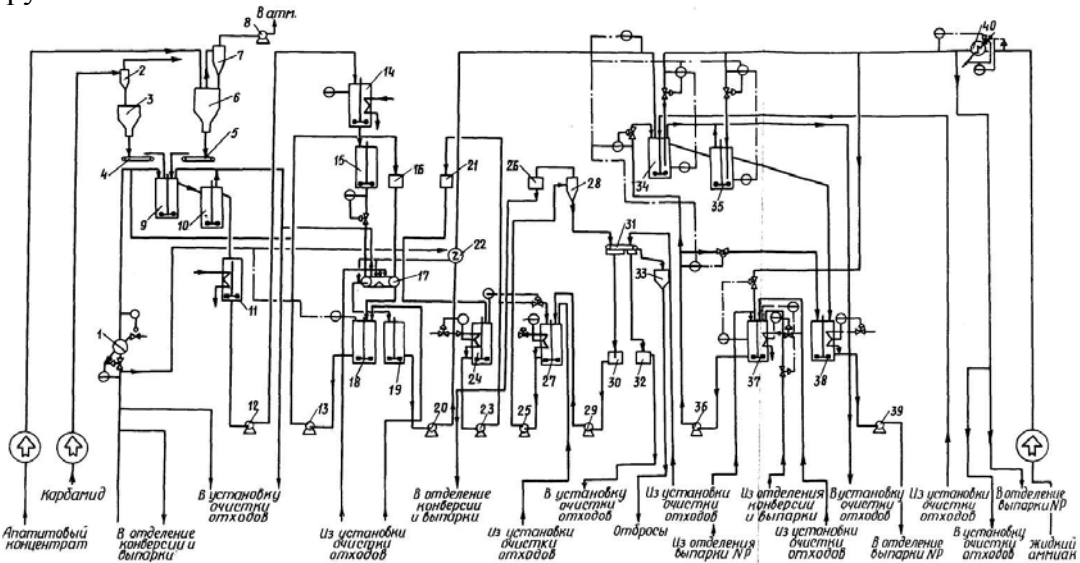


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема мокрого отделения:

1 - нагреватель азотной кислоты; 2 - циклон для карбамида; 3 - расходный бункер карбамида; 4 - ленточный весовой дозатор для карбамида; 5 - ленточный весовой дозатор для апатита; 6 - расходный бункер апатита; 7 - циклон для апатита; 8 - вентилятор рукавного Фильтра; 9-1 аппарат разложения апатитового концентрата; 10 - II аппарат разложения апатитового концентрата; II - емкость для питания кристаллизатора; 12,13,20,23, 25, 29,36,39 - насосы; 14 - кристаллизатор; 15 - расходный бак фильтра; 16 - распределитель промывной кислоты; 17 - ротационный сдвоенный фильтр; 18: - емкость промывной кислоты; 19 - емкость маточного раствора; 21,26 - питательный бак нитрата кальция; 22 - холодильник азотной кислоты; 24 - плавильный бак нитрата кальция; 27 - расходный бак нитрата кальция; 28 - гидроциклон; 30 - гидрозатвор I сепаратора; 31 - ленточный фильтр для песка; 32 - гидрозатвор II сепаратора; 33 - бункер для шлама; 34-1 нейтрализатор; 35 - II нейтрализатор; 37 - расходный бак раствора аммиачной селитры; 38 - бак для питания выпарного аппарата; 40 - испаритель аммиака

Разложение апатита азотной кислотой осуществляется непрерывно в двух последовательно установленных реакторах снабженных мешалками при температуре  $55 - 65^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении (рис.4). Рабочий объем каждого аппарата  $70 \text{ м}^3$ . Апатитовый концентрат подается с силосного склада пневмотранспортом в расходный бункер, откуда ленточным транспортером направляется в 1-ый аппарат разложения.

Азотная кислота, поступающая на разложение, делится на два потока: 80% направляется через теплообменник, где происходит нагревание кислоты до  $40^{\circ}\text{C}$ , далее в реактор разложения, а 20% идет на промывку кристаллизаторов нитрата кальция на ротационных сдвоенных фильтрах и возвращается в аппарат разложения в виде промывной кислоты.

Карбамид подается пневмотранспортом со склада через циклон в расходный бункер карбамида, откуда ленточными весами дозируется в установленном количестве в 1-ый реактор разложения.

Запыленный воздух из бункера апатита и карбамида проходит соответствующие циклоны и рукавные фильтры и выбрасывается в атмосферу.

Раствор из 1-го реактора разложения самотеком перетекает во 2-ой. Время нахождения реакционной массы в реакторах 1.5 часа при максимальной нагрузке. Затем раствор разложения поступает в буферную емкость для питания кристаллизаторов, имеющую объем необходимый для заполнения двух кристаллизаторов. Выделяющиеся в процессе разложения газы направляются на очистку в скрубберную систему.

Раствор разложения из буферной емкости насосом подается на охлаждение и кристаллизацию нитрата кальция.

Кристаллизацию нитрата кальция проводят в 15-ти кристаллизаторах периодического действия (на рис. 4 показан один кристаллизатор). Процесс организован таким образом, что обеспечивается непрерывная работа предыдущей и последующей стадий (разложение апатита и фильтрация нитрата кальция). Периодичность процесса обусловлена инкрустацией поверхности змеевиков нитратом кальция. При каждом заполнении кристаллизатора горячим раствором разложения с температурой н/м  $50^{\circ}\text{C}$  слой нитрата кальция плавится.

В качестве хладоагента используют 20% раствор аммиачной воды с начальной температурой от  $-15$  до  $-20^{\circ}\text{C}$ , конечной -  $+30^{\circ}\text{C}$ , циркулирующий через охлаждающие змеевики кристаллизаторов. Хладоагент проходит последовательно все работающие кристаллизаторов, начиная с кристаллизатора, в котором суспензия имеет самую низкую температуру, наиболее близкую к конечной, т.е. движение хладоагента осуществляется противотоком к охлаждающему раствору. Это способствует понижению инкрустации теплообменной поверхности змеевиков.

Процесс кристаллизации ведется в каждом кристаллизаторе до достижения температуры от  $-5^{\circ}\text{C}$  до  $-10^{\circ}\text{C}$  в течение 5-6 часов. Отработанный хладоагент с температурой  $+30^{\circ}\text{C}$  регенерируется и снова возвращается в процесс.

Суспензия нитрата кальция из любого кристаллизатора, в котором закончился процесс охлаждения, сливается в расходный бак, откуда направляется на ротационные сдвоенные фильтры.

Для обеспечения высокой производительности агрегата установлено 5 фильтров с поверхностью фильтрации каждого барабана  $4.52\text{м}^2$ .

На каждом фильтре установлено по одному сборнику для распределения промывной кислоты и плава нитрата кальция. На 1-м барабане фильтра маточный раствор отделяется от кристаллов нитрата кальция. Маточный раствор проходит внутрь барабана и через сепараторы отсасывается в емкость маточного раствора,

откуда насосом направляется на нейтрализацию через холодильник, в котором охлаждается азотная кислота, используемая для промывки кристаллов.

Нитрат кальция смывается с ножа 1-го барабана промывной кислотой и поступает в лоток 2-го барабана. Кристаллы нитрата кальция, находясь во взвешенном состоянии в циркулирующей промывной кислоте, отделяются на 2-ом барабане фильтра, промываются сначала охлажденной до температуре  $20^{\circ}\text{C}$  свежей азотной кислотой, затем очищенной промывной водой, поступающей с установки очистки промывных вод. Температура этой воды не должна превышать  $15^{\circ}\text{C}$ . Количество свежей азотной кислоты, промывной кислоты и воды должно быть минимальным, чтобы уменьшить количество растворившихся кристаллов нитрата кальция, которые с промывной кислотой возвращаются в 1-ый реактор разложения.

Для обеспечения минимального содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в кристаллах нитрата кальция (менее 0.35%) отношение расхода свежей азотной кислоты к расходу суспензии на одном фильтре должно быть на уровне 0.14.

Промывная кислота отсасывается из полости 2-го барабана фильтра через сепаратор в емкость промывной кислоты и далее насосом возвращается в распределительный сборник и в 1-ый аппарат для разложения апатита.

Промытые кристаллы нитрата кальция после фильтра вместе с циркулирующим плавом нитрата кальция поступают в плавильный бак.

Плав нитрата кальция насосом для циркуляции подается через распределительный бак к фильтрам. В плавильном баке поддерживается постоянный уровень за счет выдачи части циркулирующего плава от насоса в расходный бак нитрата кальция.

Для удобства транспортировки и дальнейшей переработки кристаллы нитрата кальция в плавильном и расходном баках переводятся в расплав. Температура плава ( $60^{\circ}\text{C}$ ) поддерживается подачей пара в змеевики.

Из расходного бака плав нитрата кальция насосом подается в гидроциклон для отделения шлама, а затем поступает в питательный бак, откуда направляется в отделение конверсии.

Маточный раствор после холодильника азотной кислоты поступает в 1-ый нейтрализатор. Сюда же для получения готового продукта с заданным соотношением  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$  и предотвращения загустевания пульпы из расходного бака насосом подается раствор аммиачной селитры. Температура в расходном баке ( $110^{\circ}\text{C}$ ) поддерживается подачей пара в обогревающий змеевик.

Процесс нейтрализации осуществляется при температуре  $125^{\circ}\text{C}$  под атмосферным давлением газообразным аммиаком.

Частично нейтрализованный раствор из 1-го нейтрализатора ( $\text{pH}=2.6\dots 3.0$ ) перетекает во 2-ой, где нейтрализуется до  $\text{pH}=5.6\dots 6.0$ .

Нейтрализованная пульпа из 2-го нейтрализатора самотеком поступает в бак для питания выпарного аппарата. С целью поддержания необходимого значения  $\text{pH}$  в бак подведен газообразный аммиак. Температура в баке ( $125^{\circ}\text{C}$ ) поддерживается подачей пара в обогреваемый змеевик. Бак для питания выпарного аппарата имеет объем, обеспечивающий запас нейтрализованной пульпы на 4 ч. Пульпа нитрофосфата с содержанием воды 18... 20% из бака для питания выпарного аппарата подается насосом через подогреватель, в котором нагревается до  $140^{\circ}\text{C}$ , в

1-ый выпарной аппарат (рис 5). Здесь пульпа упаривается до содержания воды 2-3% под разрежением 18–24 кПа (40-180 мм рт ст) при температуре 180<sup>0</sup>С.

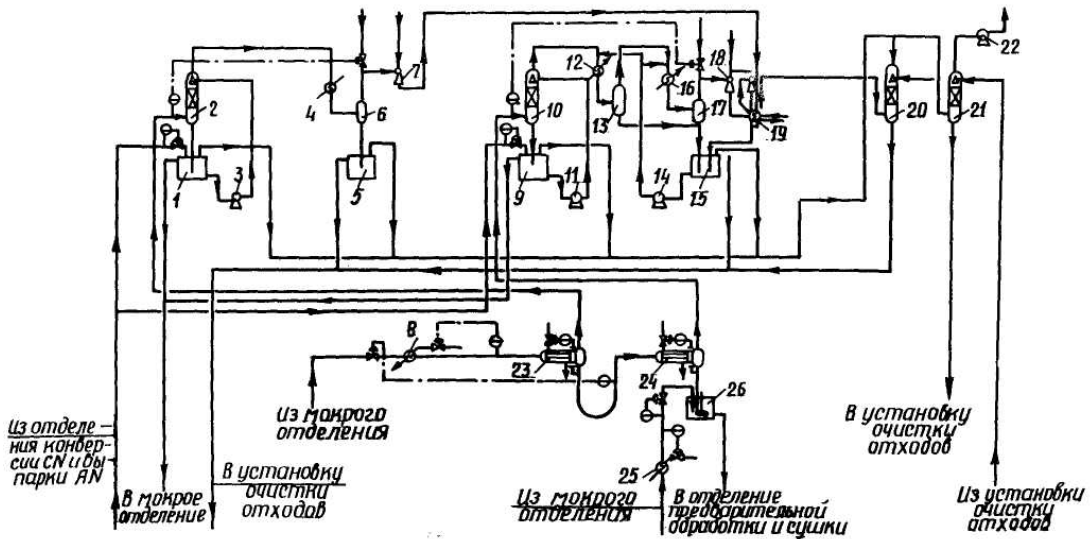


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема отделения выпарки нитроаммофосной пульпы: 1 - гидрозатвор скруббера фтора I ступени; 2 - скруббер фтора I ступени; 3, 11, 14 - насосы; 4 - конденсатор I ступени; 5 - гидрозатвор конденсатора I ступени; 6 - брызгоотделитель I ступени; 7 - вакуум-эжектор I ступени; 8 - подогреватель раствора нитроаммофоса; 9 - гидрозатвор скруббера II ступени; 10 - скруббер фтора II ступени; 12 - I конденсатор II ступени; 13 - I брызгоотделитель II ступени; 15 - гидрозатвор конденсатора II ступени; 16 - II конденсатор II ступени; 17 - II брызгоотделитель II ступени; 18 - вакуум-эжекторы II ступени; 19 - конденсатор вакуум-эжектора; 20 - скруббер аммиака; 21 - конечный скруббер аммиака; 22 - вентилятор вытяжки из гранбашни; 23 - I выпарной аппарат; 24 - II выпарной аппарат; 25 - перегреватель аммиака; 26 - гидрозатвор II выпарного аппарата

Соковый пар отделяется в сепараторе 1-го выпарного аппарата, и поступает в скруббер фтора 1-ой ступени, а упаренная пульпа перетекает во 2-ой выпарной аппарат, где упаривается до содержания воды н/б0.5% под разрежением 87–93кПа (700 мм рт ст) при температуре 180–185<sup>0</sup>С.

Во избежание разложения аммиачной селитры температура в выпарных аппаратах не должна превышать 185<sup>0</sup>С. С этой целью недопустимо снижение рН пульпы нитрофосфата до 4.0.

Образовавшийся соковый пар отделяется в сепараторе второго выпарного аппарата и направляется в скруббер фтора 2-й ступени, а плав NP поступает в гидрозатвор. С целью улучшения качества продукта и предотвращения его разложения в гидрозатворе поддерживается значение рН 4.9...5.0 газообразным аммиаком, предварительно подогретым в перегревателе до температуры 150<sup>0</sup>С.

В скруббере фтора 1-й ступени соковый пар орошается раствором аммиачной селитры, циркулирующей в контуре: гидрозатвор– насос– скруббер. Свежий раствор из отделения конверсии CN постоянно подается в гидрозатвор скруббера фтора 1-й ступени в количестве 2..5т/ч (см. рис. 6), а избыток по переливу возвращается в расходный бак раствора аммиачной селитры в мокрое отделение (см. рис.4).

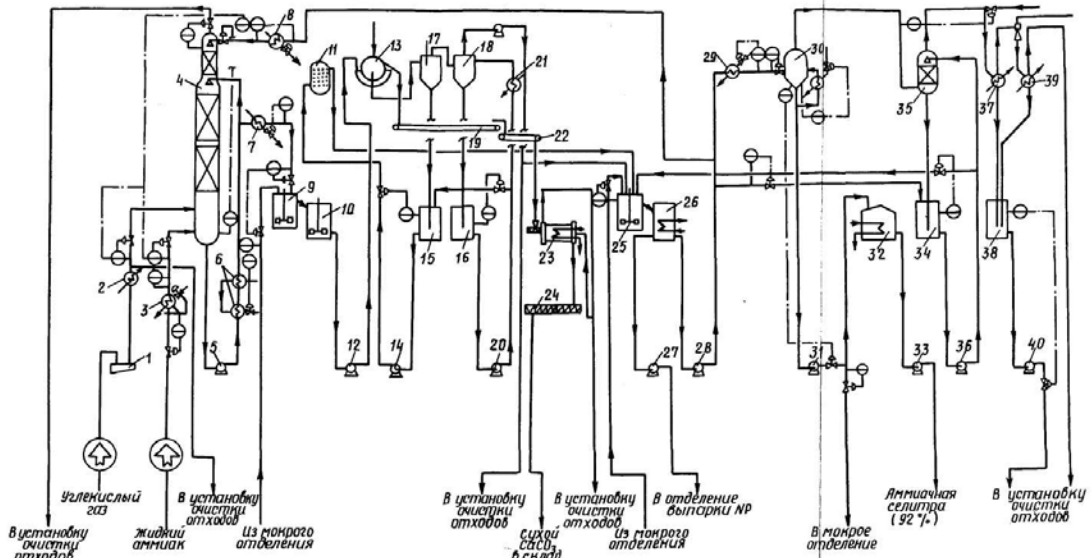


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема отделения конверсии нитрата кальция и выпарки раствора аммиачной селитры:

I - компрессор; 2 - концевой холодильник; 3 - испаритель аммиака; 4 - абсорбционная колонна; 5, 12, 14, 20, 27, 28, 31, 33, 36, 40 - насосы; 6 - I и II холодильники абсорбирующего раствора; 7 - III холодильник абсорбирующего раствора; 8 - холодильник раствора аммиачной селитры рецикла; 9 - реактор конверсии; 10 - сосуд для корректировки pH; II - мешочный фильтр для удаления мелких частиц; 13 - барабанный ротационный фильтр; 15 - гидрозатвор фильтра; 16 - гидрозатвор конденсата; 17 - сепаратор для раствора аммиачной селитры; 18 - конденсатор для вакуум-насоса; 19 - ленточный конвейер; 21 - холодильник конденсата; 22 - конвейер подочи карбоната кальция в сушилку; 23 - сушилка; 24 - конвейер; 25 - сосуд для регулировки pH; 26 - расходный резервуар азшиачной селитры; 29 - подогреватель; 30 - кипятыльник; 32 - емкость для хранения 92 % аммиачной селитры; 34 - гидрозитвор брызгоуловителя аммиачной селитры; 35 - брызгоуловитель; 37 - конденсатор выпарного аппарата; 38 - гидрозатвор конденсатора; 39 - конденсатор к эжектору

Соковый пар после скруббера 1-й ступени проходит конденсатор 1-й ступени, брызгоотделитель 1-й ступени. Конденсат отводится в гидрозатвор скруббера 1-й ступени, а несконденсировавшиеся пары и газ отводятся при помощи вакуум-эжектора 1-й ступени, который создает разрежение на 1-й ступени выпарки.

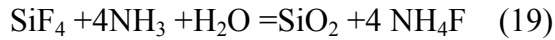
Аналогично происходит очистка сокового пара из сепаратора для второго выпарного аппарата.

Разрежение на 2-й ступени выпарки создается вакуум-эжектором с промежуточным конденсатором.

Газы после конденсатора вакуум-эжектора, содержащие незначительное количество аммиака, направляются в скруббер аммиака, орошаемый технологической водой с  $T=40^{\circ}\text{C}$  с целью абсорбции аммиака.

Технологический конденсат после обоих конденсаторов 2-й ступени, конденсатора вакуум-эжектора, содержащий аммиак, собирается в гидрозатвор конденсатора 2-й ступени, после которого по переливу объединяется с конденсатом из гидрозатвора скруббера 1-й ступени и скруббера аммиака и самотеком направляется на установку отпарки аммиака.

Содержащийся в соковых парах фторид кремния реагирует с водным раствором аммиака по реакции



Выделяющийся при этом кремнегель может оседать на стенках конденсаторов 2-й ступени, так как в них мало конденсируется влаги. Во избежание этого осуществляется постоянная циркуляция конденсата из гидрозатвора конденсатора 2-й ступени насосом через конденсаторы 2-й ступени.

Газы и пары после скруббера аммиака поступают в конечный скруббер, орошаемый подкисленной промывной водой, после чего сбрасываются в атмосферу, а промывная вода возвращается на установку очистки промывных вод.

Упаренный до концентрации 99.5% плав нитрофосфата из гидрозатвора 2-го выпарного аппарата поступает в бак-смеситель (рис. 7), в котором смешивается с хлористым калием, предварительно высушенным (остаточная влага 0.2%), измельченным (диаметр частиц 1.2 мм) и охлажденным в холодильнике до температуры 40<sup>0</sup>С в соотношении, обеспечивающем получение готового продукта нитроаммофоски заданного состава.

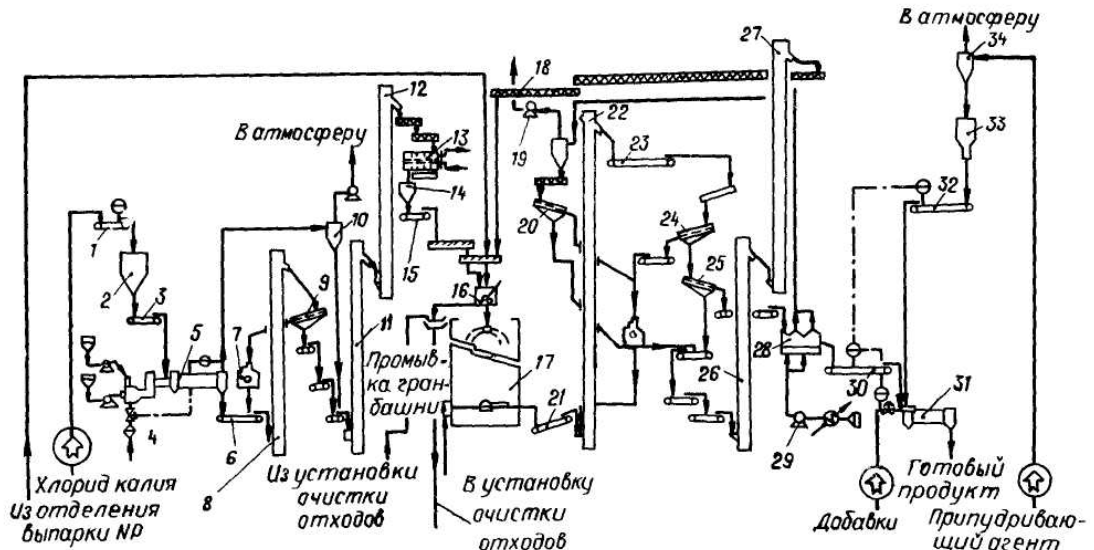


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема отделения предварительной обработки и сушки хлорида калия и готового продукта:

I - питательный конвейер; 2 - бункер; 3,32 - ленточные весовые дозаторы; 4 - топка; 5 - сушилка; 6 - конвейер; 7 - дробилка; 8 - элеватор; 9,20 - грохоты; 10,34 - циклоны; II, 12 - элеваторы; 13 - холодильник; 14 - бункер; 15 - ленточные весы; 16 - бак-смеситель; 17 - поворотное днище; 18 - конвейер ретур; 19 - воздуходувка для сбросного воздуха; 21 - ленточный конвейер; 22 - ковшовый элеватор; 23 - питатель для грохота отсортировки крупной фракции; 24 - грохот для отсортировки крупной фракции; 25 - грохот для отсортировки мелкой фракции; 26,27 - элеваторы ретур; 28 - холодильник гранул; 29 - нагнетательный вентилятор; 30 - ленточные весы для продукта; 31 - припудривающий барабан; 33 - расходный бункер припудривающего агента

Смесь плава нитрофосфата и хлористого калия из бака-смесителя подается во вращающийся гранулятор и распыляется в верхней части грануляционной башни.

Температура в баке-смесителе составляет 150<sup>0</sup>С.

При падении по высоте гранбашни (высота падения 55м) капли плава охлаждаются встречным потоком воздуха и кристаллизуются в виде гранул. Охлаждающий воздух входит в нижнюю часть башни через проемы в ее стволе и отсасывается вентиляторами, установленными в вытяжных трубах на башне. Для

равномерного распределения воздуха по сечению башни установлено 6 вентиляторов.

Грансостав готового продукта зависит от температуры смеси, подаваемой в гранулятор, и от частоты вращения гранулятора. Она должна быть 550–570 оборотов в минуту. Гранулы готового продукта выводятся из нижней части гранбашни с помощью поворотного днища.

Ленточным конвейером продукт подается на рассев. Мелкая фракция в качестве ретура подается на верх гранбашни, крупная в дробилку, а затем на грохота для отсева.

Крупная фракция (более 4мм) ленточным конвейером подается в дробилку, после чего снова поступает на рассев. Мелкая фракция (менее 1мм) проходит систему конвейеров и элеваторами ретура подается на верх гранбашни. Затем конвейерами ретура в бак-смеситель.

Товарный продукт конвейером подается в холодильник гранул, где охлаждается от 80<sup>0</sup>С до 40<sup>0</sup>С в псевдоожигенном слое. Во избежание увлажнения гранул воздух, подаваемый на псевдоожигение в две секции холодильника, подогревается в воздушном подогревателе. Воздух из холодильника гранул отсасывается воздуходувкой, проходит систему циклонов для удаления пыли готовой продукции и выбрасывается в атмосферу.

Гранулированный продукт ленточными весами подается в барабан, куда дозируется диспергатор НФ в установленном соотношении с количеством готового продукта. Товарный продукт после обработки поступает на склад готовой продукции.

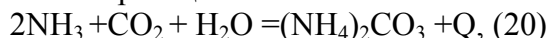
#### *Конверсия нитрата кальция в мел.*

Конверсия нитрата кальция в карбонат кальция и нитрат аммония может осуществляться газовым, жидкостным и газожидкостным способами. В производстве азофоски процесс осуществляется жидкостным способом в три стадии:

- 1) приготовление раствора карбоната аммония;
- 2) конверсия нитрата кальция;
- 3) фильтрация карбоната кальция (мела).

Раствор карбоната аммония получают абсорбцией аммиака и двуокиси углерода в аппарате колонного типа с насадкой из колец Паля. Технологические параметры процесса (температура верхней и средней части 45<sup>0</sup>С, куба–60<sup>0</sup>С; избыточное давление 0.1–0.2МПа) обеспечивают степень абсорбции аммиака 99.8% и двуокиси углерода 88.3%. В качестве абсорбента используется 50-60% раствор аммиачной селитры. Степень конверсии нитрата кальция в присутствии аммиачной селитры значительно выше, чем при использовании водных растворов карбоната аммония. Аммиак и СО<sub>2</sub> дозируются в колонну в мольном соотношении 1.83-2.06, при этом получается раствор карбоната аммония с массовым соотношением NH<sub>3</sub>:СО<sub>2</sub> =0.8 – 0.9. Дозировка СО<sub>2</sub> зависит от расхода плава CN, в реактор конверсии и содержания кальция в плаве; дозировка аммиака, кроме того, определяется содержанием свободной азотной кислоты в плаве. Кроме соотношения NH<sub>3</sub> и СО<sub>2</sub>, необходимо поддерживать и определенные концентрации этих веществ в абсорбирующей жидкости: NH<sub>3</sub> 12.5–14.8, СО<sub>2</sub> 14.8–17.2. При этом содержание карбоната аммония

(АС) в абсорбирующей жидкости составит 33.4%-39%. Для более полного поглощения газов температура в колонне не должна превышать 60<sup>0</sup>С, что обеспечивается снятием теплоты реакции



циркуляцией раствора АС через два последовательно подключенных холодильника и орошением верхней части колонны свежим раствором аммиачной селитры, охлаждаемом в холодильнике до 40<sup>0</sup>С.

Расплавленный нитрат кальция из питательного бака подается в реактор конверсии, туда же отводится часть циркулирующего в контуре абсорбционной колонны раствора карбоната аммония с температурой 35<sup>0</sup>С. Мольное соотношение дозируемых компонентов должно составлять 1.054 для того, чтобы в суспензии мела был избыток СО<sub>2</sub> в количестве н/н 0.2%. Это необходимо для более полного осаждения Са<sup>+2</sup> и улучшения условий кристаллизации карбоната кальция, обеспечения лучшей фильтруемости карбонатной пульпы.



Фильтрующие свойства СаСО<sub>3</sub> определяются содержанием Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в плаве нитрата кальция и значением рН среды в реакторе конверсии. Концентрация Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в плаве выше 0.35% приводит к образованию «мажущего» осадка, осаждению Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Са<sub>5</sub>F(РО<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и забивке фильтровальной ткани. При значении рН 7.2....7.8 образуются кристаллы типа кальцита, обладающие хорошими фильтрующими свойствами; при рН > 8.0 преобладают кристаллы типа аргонита, которые фильтруются хуже.

Конверсию проводят при Т=60<sup>0</sup>С, атмосферном давлении и рН реакционной массы 7.8–8.0. Время пребывания реакционной массы в реакторе 20мин. Далее суспензия мела перетекает в сосуд для корректировки рН. Откуда насосами подается на барабанные вакуум-фильтры. Необходимая температура в реакторе конверсии поддерживается путем регулирования температуры плава СН.

Оптимальное значение рН реакционной массы достигается путем точного дозирования реагентов на стадии абсорбции и собственно конверсии.

Фильтрация суспензии мела осуществляется под разрежением 59.8-66.5 кПа (500 мм рт ст), создаваемым вакуум-насосом. Раствор аммиачной селитры через сепаратор поступает в гидрозатвор, далее насосом на мешочные фильтры для удаления мелких частиц.

Осадок мела на фильтрах промывается технологической водой. Для лучшего съема осадка и регенерации ткани предусматривается отдувка осадка воздухом, подаваемым воздуходувкой. Фильтровальную ткань 1раз в два часа промывают 15–20% азотной кислотой.

Осадок мела с фильтра, содержащий 16% воды, конвейерами подается в сушилку мела, а далее часть мела идет на отгрузку, остальная часть на мелоотвал.

Раствор аммиачной селитры после мешочных фильтров поступает в сосуд для регулировки рН, снабженный мешалкой, где значение рН доводится до 6.5 концентрированной азотной кислотой (с целью разложения избытка карбоната аммония).

Нейтрализация раствора проводится с целью разложения избыточного карбоната аммония, чтобы уменьшить потери аммиака при дальнейшей упарке.

Нейтрализованный раствор аммиачной селитры с концентрацией 55-60% подается в отделение выпарки нитрофосфата для орошения скрубберов фтора, орошения абсорбционной колонны для приготовления карбоната аммония; остальное количество на упарку при  $T=126-128^{\circ}\text{C}$  под разрежением 60кПа (470 мм рт ст). Установка упарки состоит из 2-х параллельно работающих выпарных аппаратов, снабженных выносными кипятилниками с принудительной циркуляцией раствора. Концентрация упаренного раствора аммиачной селитры 92–93%. Он поступает в цех аммиачной селитры.

*Очистка газовых выбросов и сточных вод.*

Все газовые выбросы по составу разделены на кислые, щелочные и газы от сушки мела. Кислые газы образуются на стадиях разложения апатита, кристаллизации и фильтрации нитрата кальция и содержат туманообразную азотную кислоту, оксиды азота и фтористые соединения. Они очищаются абсорбцией в насадочных скрубберах, орошаемых очищенной водой, а тонкая очистка от оксидов азота – на катализаторе. В абсорбере почти полностью улавливается азотная кислота, 36% оксидов азота и 90% соединений фтора. Рабочие параметры очистки газов:  $T=40^{\circ}\text{C}$ , разрежение–650 мм рт ст, плотность орошения -  $88 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{час}$ . Щелочные газы поступают на очистку со стадии нейтрализации маточного раствора, приготовления аммиачной воды, карбоната аммония, фильтрации карбонатной пульпы и выпарки раствора аммиачной селитры. Очистка газа от аммиака проводится в скруббере, орошаемом азотной кислотой, с получением 50% раствора аммиачной селитры, используемом в технологическом процессе. Рабочие параметры очистки:  $T=85^{\circ}\text{C}$ , разрежение 500 мм рт ст. плотность орошения –  $17.7 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{час}$ . Газы, отходящие от сушилки мела, проходят очистку в скруббере для очистки от пыли карбоната кальция аммиаком в две ступени, орошаемой в верхней части меловой суспензией, в нижней – раствором аммиачной селитры. Очищенные газы выбрасываются в атмосферу. Они должны содержать : фтора н/б  $8 \text{ мг}/\text{м}^3$ , оксидов азота н/б  $64 \text{ мг}/\text{м}^3$ , аммиака н/б  $16 \text{ мг}/\text{м}^3$ .

Технологический процесс производства нитроаммофоски связан с образованием большого количества загрязненных вод и конденсата. В процессе упарки NP и AN образуется 43.8т/ч технологического конденсата, содержащего аммиака до 4%, нитраты и фтор. Очистка проводится методом паровой отгонки, представляющий собой процесс многократного чередования испарения жидкости и конденсации паров. Колонны имеют по 28 ситчатых тарелок. Степень отгонки аммиака из конденсата составляет 95–99%. Очищенный конденсат содержит аммиак свободный до 116 мг/л, аммиак, связанный в пересчете на аммиачную селитру до 75 мг/л. Он откачивается на биологические очистные сооружения.

*Расходные нормы сырья и энергоресурсов на 1 т нитроаммофоски.*

На производство 1 т NPK N:  $\text{P}_2\text{O}_5$  : $\text{K}_2\text{O}$  с содержанием питательных веществ N-16.5%.  $\text{P}_2\text{O}_5$  –16.5%,  $\text{K}_2\text{O}$  –16.5% (всего 49.5%) установлены следующие нормы расхода:

Апатит, т –0.446

Азотная кислота, т (100%) – 0.698,

Жидкий аммиак , т (100%) – 0.225,

Диоксид углерода, т (100%) –0.195,

Хлористый калий, т (60%  $K_2O$ ) - .0285  
Карбамид, кг – 1.5,  
Диспергатор НФ, кг(100%) –1.1,  
Пар, т –1.58,  
Электроэнергия, кВт\*ч – 220.

## 5. Калийные удобрения

### 5.1 Общая характеристика.

Больше 90% добываемых из недр земли и вырабатываемых заводскими методами калийных солей используют в качестве удобрений. Калийные минеральные удобрения представляют собой природные или синтетические соли и содержат питательный элемент в форме иона  $K^+$ . Калийные удобрения подразделяются на:

2) сырые калийные соли – размолотые природные водорастворимые калийные минералы;

3) концентрированные калийные удобрения – продукты заводской переработки сырых солей;

4) калийные соли – продукты, получаемые смешением сырых солей, содержащих калий и натрий и концентрированных солей калия. В зависимости от природы аниона калийные удобрения подразделяются на хлоридные и бесхлорные.

Качество калийной продукции и сырья принято характеризовать содержанием основного компонента (например,  $KCl$ ) или содержание калия в пересчете на  $K_2O$ . Обычно в калийных удобрениях содержится 40-60%  $K_2O$ , а в используемых в качестве удобрений сырых солях – 20%.

К калийным удобрениям хлоридного типа относят природные минералы (каинит, сильвинит), продукты промышленной переработки минералов (хлорид калия), смешанные калийные соли, полученные смешением природных минералов с хлоридом калия, электролитные растворы (побочный продукт электролиза карналлита). К бесхлорным калийным удобрениям относятся сульфат калия и калимагнезия (двойная соль сульфата калия и сульфата магния).

Все калийные удобрения растворимы в воде. Их выпускают в кристаллическом и гранулированном виде. Содержание питательного элемента в них (пересчете на  $K_2O$ ) колеблется от 10% в природных минералах до 60% в концентрированном удобрении-хлориде калия.

#### *Ассортимент и характеристика калийных удобрений*

удобрение	Формула действующего вещества	Содержание $K_2O$ , %	Удельный вес по годам, % 1960	1990
Хлоридные				
Хлорид калия	$KCl$	53.1-60.6	48.5	95.6
Калий электролит	$KCl$	45.6	-	0.7
Каинит	$KCl \cdot MgSO_4$	9.5-10.5	5.7	-
Бесхлорные				
Сульфат калия	$K_2SO_4$	45-47	-	1.7
Калимагнезия	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$	28-30	-	2.6

Из приведенных данных видно, что в н.в. основным калийным удобрением, обеспечивающим свыше 95% потребностей сельского хозяйства, является хлорид калия. Природные низкоконцентрированные минералы без предварительной переработки в н.в. не используются.

Сырьем для получения калийных солей служат растворимые в воде природные минералы, содержащие хлористый калий или сульфат калия. Хлористый калий получают главным образом из сильвинита, руды состоящей из смеси сильвинита  $KCl$  и галита  $NaCl$ ; другим видом сырья, используемым редко, является карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  с примесью хлористого натрия. Сульфат калия получают из лангбейнита  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , каинита  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ .

Месторождения калийных солей находятся на Урале – Верхнекамское месторождение, представленное сильвинито-карналлитовыми рудами. Данное месторождение имеет большое содержание газов (азот, метан, водород, диоксид углерода) в порах и пустотах породы. Содержание  $KCl$  в сильвините –23-30%,  $NaCl$  –65-75%, нерастворимых глинистых веществ–0.5–3%. Второе по величине Старобинское месторождение Верхнедевонских калийных руд (Белоруссия) представлено сильвинитами с небольшой примесью карналлита (0.1-0.3%). В руде содержится 26-29% $KCl$  и 4-12% нерастворимых глинистых веществ. В воде океанов и морей содержится 0.05% калия. Запасы калия здесь практически неисчерпаемы. Сгущенная путем испарения в бассейнах морская вода может явиться источником для промышленного получения солей калия. Таким способом получают хлористый калий из рапы Мертвого моря.

Хлорид калия представляет собой твердое кристаллическое вещество с  $T_{\text{плавл.}} = 768^{\circ}C$ . Это безбалластное удобрение содержит 63.1% калия в пересчете на  $K_2O$ , растворимость в воде составляет 0.219 мас. долей при  $0^{\circ}C$ , 0.265 мас. долей при  $25^{\circ}C$  и 0.395 мас. долей при  $100^{\circ}C$ .

Качество хлористого калия регламентировано ГОСТом, которым предусмотрен выпуск продукта двух марок: К – обогащенного кристаллизацией из растворов и Ф– флотационным обогащением калийных руд. Хлористый калий выпускается в гранулированном или крупнокристаллическом виде. По требованию потребителей могут выпускать и в мелкокристаллическом (порошкообразном) виде.

Кристаллический хлорид калия способен слеживаться. Для уменьшения слеживаемости его обрабатывают раствором солянокислых солей высокомолекулярных аминов.

#### Состав хлористого калия по ГОСТ

Наименование вещества	Марка К			Марка Ф	
	Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт	Второй сорт	Третий сорт
Хлористый калий:					
в пересчете на сухое вещество,	99.0	98.3	95.0	95.0	92.0
н/м	0.3	1.0	60.0	60.0	58.1
в пересчете на $K_2O$			1.0	1.0	1.0

Влага, н/б	0.9	1.4	4.5	4.5	7.0
Хлористый натрий в пересчете на сухое вещество, н/б	0.10	0.15	не нормируется	не нормируется	не нормируется
Нерастворимый в воде остаток в пересчете на сухое вещество, н/б					

Переработку сильвинита и карналлита на хлористый калий осуществляют:

-методами растворения и отдельной кристаллизации, основанными на различии термических коэффициентов растворимости солевых составляющих руд (галургический метод);

-путем механического обогащения породы, главным образом флотацией;

-комбинацией флотационного обогащения с растворением и кристаллизацией мелких фракций руды.

## 5.2. Получение хлористого калия методом флотации

Флотационный способ выделения хлорида калия из сильвинита основан на флотогравитационном разделении водорастворимых минералов калийной руды – сильвина  $KCl$  и галита  $NaCl$  – в среде насыщенного ими солевого раствора, при этом ценным продуктом, как правило, является сильвин. Это достигается селективной гидрофобизацией поверхности частиц калийных минералов с помощью флотореагентов-собирателей.

Технологические схемы флотационного производства хлорида калия зависят от минералогического и гранулометрического состава флотируемого сильвинита: содержания в нем примесей (глинистых шламов), размеров зерен компонентов и различаются методами обработки глинистых шламов. В общем случае флотационный метод выделения хлорида калия из сильвинита включает следующие операции:

1) Измельчение сильвинитовой руды до размеров частиц 1-3 мм с последующим мокрым размолотом до размера 0.5 мм.

2) Отделение глинистого шлама-тонкодисперсных глинисто-карбонатных примесей методами флотации, гидравлической классификации, или гравитации.

3) Флотационное разделение водорастворимых минералов руды (сильвина и галита) в присутствии собирателей (основная флотация).

4) Перечистная флотация полученного концентрата для удаления из него оставшихся примесей.

5) Обезвоживание концентрата методами сгущения и фильтрования с возвратом в процесс оборотного раствора.

6) Сушка влажного концентрата.

Процессы мокрого размола и флотации проводят в среде солевых растворов, насыщенных водорастворимыми компонентами руды (сильвин и галит), что исключает их потери при производстве и позволяет организовать замкнутый циклический процесс. В качестве флотоагентов - собирателей на стадии отделения шлама используют реагент ФР-2 (продукт окисления уайт-спирита), на стадии основной флотации – вещества, способствующие гидрофобизации частиц сильвина: солянокислые соли высших ( $C_{10}-C_{22}$ ) первичных аминов, а также высокомолекулярные углеводороды, депрессоры и деактиваторы (кремневая кислота, полиакриламид и др.), и вспениватели (спирты, сосновое масло и др.). Иногда дополнительно вводят реагенты для поддержания рН среды и для других целей.

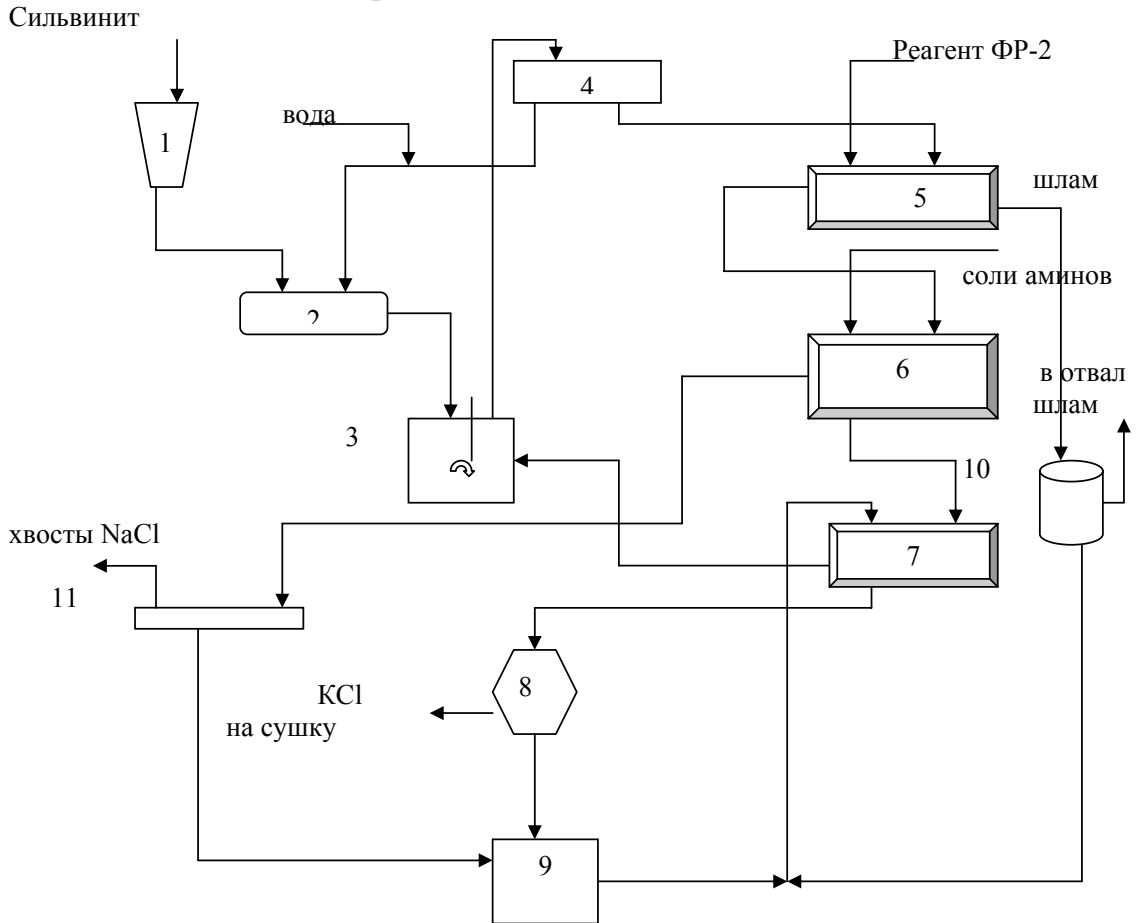
В качестве реагента пенной флотации применяют смесь карбоновых кислот. После перечистой флотации требуется сгущать глинистые шламы и подвергать их противоточной промывке, однако трудности, связанные с разрушением пены, образующейся при шламовой флотации, затрудняют проведение этих операций, что приводит к значительным потерям хлористого калия с жидкой фазой. На некоторых предприятиях переработку руды призводят комбинирование флотогравитационного обогащения с пенной флотацией.

На рисунке 1 представлена технологическая схема выделения хлорида калия из сильвинита с предварительной флотацией глинистого шлама, применяемая для переработки руд с невысоким содержанием нерастворимого остатка (менее 2.5). Для руд с более высоким содержанием его используются схемы с предварительным механическим обесшламиванием или с отделением шлама путем введения депрессора - карбоксиметилцеллюлозы, способствующего отделению шлама на стадии основной флотации.

Для повышения степени извлечения калия производят термическую обработку галитовых хвостов, содержащих некоторое количество сильвина. Для этого галитовую пульпу нагревают до  $60-70^{\circ}\text{C}$ , при этом твердый  $\text{KCl}$  растворяется, так как при повышении температуры раствор становится ненасыщенным  $\text{KCl}$ . Затем хвосты обезвоживают и удаляют в отвал, а маточный раствор охлаждают в вакуум-кристаллизаторах для выделения из него хлористого калия.

Флотационный метод эффективен при извлечении хлорида калия из высококачественных сильвинитовых руд, содержащих незначительное количество шлама. Степень извлечения хлорида калия достигает 0.90-0.92 дол. ед., а готовый продукт содержит 93-95% соли. Степень извлечения может быть повышена, если в технологической схеме предусмотрена перечистная флотация отделяемого глинистого шлама для извлечения из него хлорида калия.

*Рис.1 Технологическая схема выделения хлорида калия из сильвинита флотационным методом.*



1-бункер сильвинита, 2-мельница мокрого размола, 3- смеситель-растворитель, 4-сито, 5- флотационная машина шламовой флотации, 6-флотационная машина основной флотации, 7- флотационная машина перечистой флотации, 8-центрифуга для отделения обратного раствора от концентрата, 9-сборник обратного раствора, 10-сгуститель шлама, 11- сито для отделения хвостов.

### 5.3. Галургический способ производства

Галургический способ выделения хлорида калия из сильвинита или метод избирательного растворения и отдельной кристаллизации основан на различии



1 –бункер сильвинита, 2- шнековый растворитель, 3-план-фильтр для отделения хлорида натрия, 4-отстойник-сгуститель шлама, 5- вакуум-кристаллизатор, 6-центрифуга, 7- барабанная сушилка, 8- подогреватель щелока.

Сильвинит растворяется при температуре 90-110<sup>0</sup>С раствором, не насыщенным хлористым калием и почти насыщенным хлористым натрием. Такой раствор извлекает из сильвинита хлористый калий, а хлористый натрий остается в твердой фазе (в отвале). На 1 т 95% хлористого калия расходуется 5 т сильвинита с содержанием 22% KCl. Отходов образуется 2-2.5 т на 1 т хлористого калия. При накоплении хлористого магния раствор заменяют на свежий.

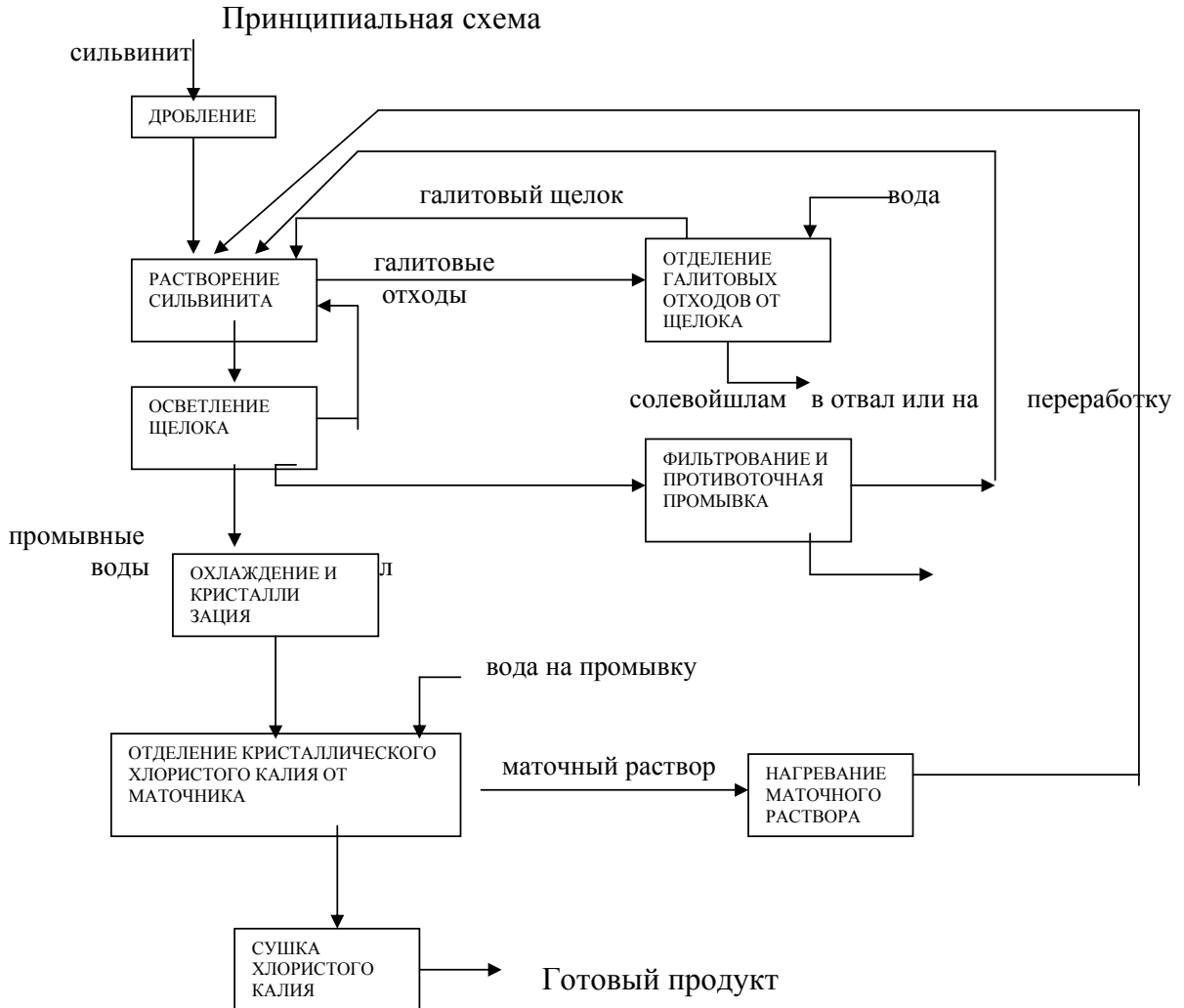
*Расходные коэффициенты процессов производства хлорида калия.*

Сырье и энергия	Метод производства	
	флотационный	Галургический
Сильвинит с 22% KCl, т	5.0-5.2	5.0
Топливо условное, кг	-	15
Электроэнергия, кВт*ч	85	25
Вода, м <sup>3</sup>	5	9
Реагент RNH <sub>2</sub> *HCl, г	500	180

Эта принципиальная схема лежит в основе всех производств хлористого калия из сильвинитовых руд по методу растворения и кристаллизации. Практически получаемые составы твердых и жидких фаз после выщелачивания и кристаллизации несколько отличаются от теоретических. Состав горячего щелока после выщелачивания сильвинита отличается от эвтонического: степень насыщения его хлористым калием в зависимости от способа выщелачивания составляет 90-96%; поэтому при охлаждении щелока вначале кристаллизуется только NaCl. После достижения температуры, соответствующей насыщению, начинает кристаллизоваться KCl, а выделившийся ранее NaCl при активном перемешивании мог бы вновь раствориться, но он обычно прикрывается кристаллами KCl и поэтому не растворяется. Это является причиной загрязнения продукта хлористым натрием. Так, при степени насыщения горячего щелока хлористым калием на 96% его содержание в кристаллизующейся соли составляет 99.3%, а из щелока, насыщенного только на 90.6%, получается соль, содержащая 94.3% KCl. Это показывает, как важно достичь максимальной степени насыщения горячего щелока хлористым калием.

Если сильвинит сильно загрязнен карналлитом, то вследствие циркуляции щелока в нем постепенно накапливается MgCl<sub>2</sub>. В этом случае щелок нужно обновлять, так как в присутствии MgCl<sub>2</sub> растворимость KCl уменьшается. Степень насыщения щелока и количество нерастворенного хлористого калия в отвале зависят от принятого режима растворения, которое осуществляют противотоком, прямотоком и по комбинированным схемам. В большинстве случаев в качестве оптимальной выбирают комбинированную схему растворения, по которой в первом по ходу руды растворителе движение щелока и породы происходит прямотоком, а в последующих – противотоком.

*Принципиальная схема получения хлористого калия галургическим методом.*



### Комбинированные схемы флотационного обогащения с растворением и кристаллизацией.

Такие схемы успешно применяются на некоторых канадских предприятиях. Их использование наиболее целесообразно для переработки руд с повышенным содержанием иловых примесей. При переработке по комбинированной схеме на растворение направляют ту часть руды, в которой концентрируется наибольшее количество илов; как правило, это наиболее мелкие классы, выделяемые на стадии механического обесшламливания. Применение галургического способа переработки для этой части руды обосновано резким ухудшением структуры шламовых осадков в присутствии флотореагентов, а также повышенной вязкостью и значительным количеством оборотных щелоков во флотационных способах переработки.

### **5.4 Получение сульфата калия.**

Известны следующие пути получения сульфата калия:

- 1) переработка галургическими методами – растворением и кристаллизацией полиминеральных сульфатнокалийных руд;
- 2) конверсионный и ионитный способы на основе взаимодействия хлористого калия и различных сульфатных солей;
- 3) комбинирование флотационного обогащения сульфатнокалийных руд с переработкой концентрата галургическим способом;
- 4) при производстве соляной кислоты из хлористого калия и серной кислоты или сернистого газа;
- 5) гидротермический метод переработки полиминеральных руд или сульфатных солей и хлористого калия с получением в качестве побочного продукта соляной кислоты;
- 6) переработка водонерастворимых калийных руд.

## 6.Сложные удобрения

К сложным удобрениям относятся как одинарные соли, катион и анион которых образован разными питательными элементами, например,  $KNO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  и др., так и композиции из разных солей, содержащих два (N + P, N + K, P + K) или три (N + P + K) питательных элемента. Такие композиции получают взаимодействием азотной, фосфорной и серной кислот с аммиаком, природными фосфатами, солями калия, аммония и др.

Чем больше общее содержание питательных веществ в удобрении, тем оно ценнее. Для различных культур, почв, климатических и других условий требуются сложные удобрения с разным содержанием азота, фосфора, калия. Их относительное содержание характеризуют весовым соотношением N:  $P_2O_5$ : $K_2O$ , например, 1:1.5:0.5 (при этом указывается и общее содержание питательных веществ, например, N +  $P_2O_5$  +  $K_2O$  =36%). Иногда характеризуют удобрение отношением N: $P_2O_5$ : $K_2O$  в весовых процентах, например, 12:18:6; сумма этих чисел дает общее содержание питательных веществ в удобрении.

### 6.1.Фосфаты аммония.

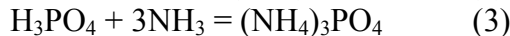
Фосфаты аммония являются высококонцентрированным удобрением благодаря большому содержанию питательных веществ, а именно (в вес.%):

	$P_2O_5$	$NH_4$	всего
$NH_4H_2PO_4$	61.7	14.8	76.5
$(NH_4)_2HPO_4$	53.8	25.8	79.6

В диаммонийфосфате соотношение N: $P_2O_5$  более благоприятно (1:2.5), чем в моноаммонийфосфате(1:5), однако вследствие меньшей по сравнению с моноаммонийфосфатом устойчивости, один диаммонийфосфат в качестве удобрения не применяется, а используют его смесь с моноаммонийфосфатом. Такую смесь называют аммофосом. При необходимости увеличения соотношения N:  $P_2O_5$  к смеси фосфатов аммония добавляют какое-либо азотное удобрение, например, нитрат аммония, карбамид или сульфат аммония.

Фосфаты аммония применяют в пищевой, фармацевтической промышленности, их используют в качестве антипиренов – для пропитки тканей, дерева и строительных материалов с целью придания им огнестойкости.

Сырьем для производства фосфатов аммония являются аммиак и ортофосфорная кислота, как экстракционная, так и термическая. Фосфорная кислота нейтрализуется по реакциям:



Фосфаты аммония, получаемые из термической фосфорной кислоты, обладают высокой чистотой, не содержат примесей и используются в основном в пищевой и фармацевтической промышленности. Концентрация термической фосфорной кислоты не должна превышать 77%  $H_3PO_4$ . После нейтрализации кислоты до моноаммонийфосфата пульпа охлаждается для дополнительной кристаллизации; затем кристаллы отфуговыывают, сушат, маточный раствор возвращают в реактор. Получение диаммонийфосфата ведут в две ступени, т.к. при подаче всего количества

аммиака в одной ступени температура поднимается очень высоко и получается слишком густая пульпа, вследствие чего имеют место потери аммиака. Поэтому после реакции в первой ступени пульпа охлаждается, а затем поступает на реакцию второй ступени, кристаллизацию, центрифугирование и сушку.

При нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты, загрязненной примесями, выделяющимися в осадок, фосфаты железа и алюминия, гипс и другие примеси остаются в готовом продукте, загрязняют его и снижают содержание основных компонентов.

## 6.2. Нитрат калия.

Нитрат калия (калийная селитра)  $\text{KNO}_3$  – кристаллический бесцветный порошок, плавится при  $334^\circ\text{C}$ . Технический продукт может иметь сероватый оттенок. Выше  $338^\circ\text{C}$  разлагается на нитрит калия  $\text{KNO}_2$  и кислород. В 100 г воды при  $20^\circ\text{C}$  растворяется 31.5 г, при  $114^\circ\text{C}$  – 312 г  $\text{KNO}_2$ .

Нитрат калия используется в производстве дымного (черного) пороха, в пиротехнике, в пищевой и стекольной промышленности. Он является ценным безбалластным удобрением, содержащим два питательных элемента – азот и калий. Другими преимуществами этого удобрения является его малая гигроскопичность и физиологическая щелочность.

Согласно ГОСТу, выпускают три сорта калийной селитры. В сельском хозяйстве используют продукт 3-его сорта, который должен содержать н/м 98%  $\text{KNO}_3$  и н/б 2% влаги. Продукты 1-го и 2-го сортов, применяемые для промышленных целей, содержат соответственно н/м 99.8% и 99.9 %  $\text{KNO}_3$  и меньше 0.1 и 0.2% влаги; в них нормировано также присутствие разных примесей.

Нитрат калия в природе встречается в виде небольших залежей. Искусственным способом, известным с давних времен, калийную селитру получали в так называемых селитряницах из компостов, в которые входили навоз, зола, известь, хворост и др. В результате биохимических процессов с течением времени в таких компостах образовывалась селитра, которую выщелачивали водой и подвергали кристаллизации.

Получение нитрата калия нейтрализацией щелочей азотной кислотой вследствие необходимости затраты дорого сырья – едкого кали или поташа и азотной кислоты – осуществляется редко. Для нейтрализации берется 30-35% раствор  $\text{KOH}$  и 50% азотная кислота или сухой поташ, содержащий 85-87%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и около 5%  $\text{KHCO}_3$ , и 25-30%-ная азотная кислота. Полученный раствор, содержащий около 30%  $\text{KNO}_3$ , выпаривают при  $110-120^\circ\text{C}$ , отфильтровывают от примесей и направляют на кристаллизацию. Кристаллы отфуговывают и высушивают.

Способ получения нитрата калия абсорбцией калийными щелочами нитрозных газов также применяется в ограниченных масштабах из-за дефицитности едкого кали и особенно поташа.

Наибольшее промышленное распространение имеет конверсионный способ получения нитрата калия. Этот способ основан на обменном разложении нитрата натрия и хлористого калия:



Для производства калийной селитры конверсионным способом используют растворы нитрата натрия, получаемые инвертированием растворов, образующихся при щелочной абсорбции выхлопных нитрозных газов. Средний состав инвертированных растворов натриевой селитры: 450-500 г/л  $\text{NaNO}_3$ ; до 4 г/л  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; до 1 г/л  $\text{NaNO}_2$ ; 1 г/л  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Хлористый калий, применяемый для обменного разложения, содержит 95-98%  $\text{KCl}$ .

Раствор натриевой селитры предварительно фильтруют, выпаривают до содержания  $\text{NaNO}_3$  600-700 г/л и затем направляют на обменное разложение, которое проводят в стальном реакторе. Сюда же подают постепенно измельченный хлористый калий или раствор хлористого калия в слабых горячих щелоках, содержащих нитрат натрия. Избыток нитрата натрия сверх стехиометрического количества составляет 90-120 г/л. Для ускорения процесса конверсии и предотвращения забивания реактора осадком хлористого натрия в нижнюю часть аппарата подают сжатый воздух или перемешивают раствор механической мешалкой. Благодаря интенсивному перемешиванию почти весь образующийся хлористый калий находится в реакторе во взвешенном состоянии. Процесс конверсии продолжается 4 часа. В начале реакции температура раствора в аппарате 80-90<sup>0</sup>С, к концу процесса ее повышают до 119-122<sup>0</sup>С. Для уменьшения пенообразования в реактор добавляют небольшое количество минерального масла. Поваренную соль отделяют от раствора на тканевых фильтрах. Поваренную соль, содержащую после фильтрации 15-20%  $\text{KNO}_3$ , промывают на фильтре холодной водой, при этом содержание нитрата калия в шламе снижается до 1-3%. Горячий раствор нитрата калия и промывные воды направляют в кристаллизатор, где при охлаждении раствора до 25-30<sup>0</sup>С выделяются кристаллы  $\text{KNO}_3$  (первая кристаллизация). Кристаллический продукт после отделения на центрифуге от маточного раствора, возвращаемого в реактор, содержит 94-96%  $\text{KNO}_3$  и до 6%  $\text{NaCl}$ .

На получение 1 т нитрата калия конверсионным способом расходуют: 0,93 т нитрата натрия, 0,92 т хлорида калия, 11 т пара, 20 м<sup>3</sup> воды, 180 МДж электроэнергии.

Нитрат калия может быть получен обменным разложением хлористого калия и нитрата аммония. В качестве побочного продукта в этом случае получается хлористый аммоний, т.е. продукт более ценный, чем поваренная соль, образующаяся при обменном разложении хлористого калия и нитрата натрия.

### **6.3. Медные, марганцевые, цинковые, молибденовые удобрения.**

Медные удобрения необходимы не только для повышения урожайности, но и для обеспечения организма животных и человека медью, недостаток которой вызывает заболевания. В качестве медного удобрения используют колчеданный огарок – отход сернокислотной промышленности. Он содержит 0,3-0,6%  $\text{Cu}$  и другие микроэлементы, в частности цинк, кобальт, молибден. Для этой же цели могут быть использованы измельченные медьсодержащие шлаки и медные руды. Концентрированной формой медного удобрения является сульфат меди – медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , пригодный не только для внесения в почву, но и для предпосевной обработки семян и внекорневой подкормки растений.

В качестве марганцевого удобрения используют марганцевые шламы – отходы, получаемые при мокром обогащении марганцевых руд. Марганцевый шлам содержит 15-18% марганца в виде нерастворимых в воде соединений  $MnO_2$ . Водорастворимым удобрением является сульфат марганца  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , который получают растворением в серной кислоте природных соединений марганца – карбонатных марганцевых руд – или восстановлением до закиси марганца  $MnO$  пиролюзита  $MnO_2$ . Добавляя к простому суперфосфату перед его гранулированием 10-15 % марганцевого шлама получают марганцевый суперфосфат, содержащий 18% усвояемой  $P_2O_5$  и до 3% марганца.

В качестве цинковых удобрений используют чаще всего сульфат цинка  $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ , а также цинкосодержащие промышленные отходы, например, шлаки медеплавильных заводов.

Основным видом молибденового удобрения является растворимый в воде парамолибдат аммония  $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$  или  $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$ , обычно называемый молибдатом аммония, а также молибдат аммония-натрия. Их получают из отходов производства ферросплавов, электроламповых заводов и др. Молибденовый суперфосфат получают, добавляя соединения молибдена к простому суперфосфату перед его гранулированием; он содержит 0.05-0.2%  $Mo$ .

#### 6.4. Борные удобрения.

Среди микроудобрений борные удобрения являются самыми распространенными. Наиболее концентрированные борные удобрения – это борная кислота  $H_3BO_3$  и бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , но обычно в качестве удобрений используют промышленные отходы, содержащие небольшие количества бора, некоторые природные бораты или продукты их простейшей переработки. Для получения борных удобрений могут быть использованы и менее богатые бором материалы, такие как природные растворы – рапы некоторых солевых озер и нефтяные буровые воды, а также отходы от обогащения борных руд. Местные удобрения – зола, торф, навоз – также содержат бор: 1 кг древесной золы содержит 200-700 мг бора, 1 кг сухого вещества навоза и торфа – около 20 мг.

##### Осажденный борат магния.

В производстве борной кислоты в качестве отхода получают маточный раствор, содержащий 21-23%  $MgSO_4$  и 1.8-3.5%  $H_3BO_3$ . Этот раствор перерабатывают в борное удобрение, осаждавая бор оксидом магния. При этом получается осадок боратов магния  $xV_2O_3 \cdot yMgO \cdot z H_2O$  малорастворимых в воде, но хорошо растворяющихся в 2% лимонной кислоте. Осадок отделяют, промывают водой, высушивают и измельчают. Полученный продукт согласно ГОСТ, должен содержать н/м 5%  $B_2O_5$  в усвояемой растениями форме (лимоннорастворимой). В этом удобрении оксид магния также находится в усвояемой форме, поэтому оно служит источником не только бора, но и магния.

##### Борнодалитовое удобрение

Природный минерал датолит – водный боросиликат кальция  $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ . При разложении датолитовой поррды или датолитового концентрата 45-50% серной кислотой образуется борнодалитовое удобрение. Для его получения используют такие же аппараты, как в суперфосфатном производстве.

Датолит и серная кислота перемешиваются в течение нескольких минут, и полученная пульпа поступает из смесителя в камеру, где происходит схватывание и вызревание реакционной массы в течение 1 часа. После выгрузки застывшей массы и ее измельчения получается готовое удобрение с хорошими физическими свойствами – сухое и рассыпчатое. Бор в нем находится в водорастворимой форме. Оно содержит более 13%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , сульфат кальция, кремневую кислоту и небольшие количества свободной серной кислоты.

#### Боросуперфосфаты

Боросуперфосфат можно получить смешением суперфосфата с борнотодалитовым удобрением или другими водорастворимыми соединениями бора. Он содержит 17-18% усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 1-2% бора в пересчете на  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Обработкой фосфорной кислотой датолитовой руды или смеси датолитового концентрата с фосфоритной мукой можно получить бородвойной суперфосфат, содержащий 36-40% усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 6-8%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

### **6.5 Микроудобрения**

В состав растительных и животных организмов входят десятки химических элементов. Те их них, которые содержатся в количествах, не превышающих сотых долей процента, называют микроэлементами. Иногда микроэлементы, содержащиеся в совсем малых количествах, называют ультрамикроэлементами. Соединения микроэлементов, используемые в качестве удобрения, называют микроудобрениями.

Микроэлементы входят в состав ферментов, витаминов, гормонов, пигментов и других соединений, имеющих важные жизненные функции. Они влияют на биохимические превращения и таким образом оказывают действие на многие физиологические функции в растительных организмах, осуществляемые через ферментные системы. Микроэлементы активизируют различные ферменты, являющиеся катализаторами биохимических процессов. Например, они влияют на углеводный обмен, усиливают использование света в процессе фотосинтеза, ускоряют синтез белков. Под влиянием отдельных микроэлементов могут усиливаться те или иные полезные свойства растения: засухоустойчивость, морозоустойчивость, ускорение развития и созревание семян, сопротивляемость болезням и т.д. Недостаток микроэлементов обуславливает нарушения в обмене веществ и приводит к заболеваниям растений и животных. Однако к вредным последствиям может привести и избыток микроэлементов. Поэтому при использовании микроудобрений необходимо учитывать содержание данных микроэлементов в почве и потребности в них растений.

Некоторые микроэлементы, такие как бор, медь, марганец, цинк, молибден, железо, необходимы для осуществления жизненных функций всех растений, другие не требуются для отдельных видов.

В качестве микроудобрений используют содержащие микроэлементы естественные ископаемые (минералы), промышленные отходы и специально изготавливаемые соединения, главным образом растворимые в воде соли. Их применяют как путем предпосевного внесения в почву, так и для внекорневой подкормки растений, а также для пропитки семян.

## 7. Смешанные удобрения.

Смешанными называют комплексные удобрения, получаемые смешением готовых удобрений. Процесс приготовления смешанных удобрений называют тукосмешением.

По своим агрохимическим качествам смешанные удобрения практически не отличаются от сложных. Преимуществом их производства является возможность выпуска очень широкого ассортимента удобрений с любыми соотношениями питательных элементов, удовлетворяющими разнообразным требованиям сельского хозяйства. Преимущество же сложных удобрений заключается в возможности избежать ряда производственных процессов при их получении, используя полупродукты вместо готовых продуктов, необходимых для изготовления тукосмесей (например, плав нитрата аммония, газообразный аммиак).

Применение смешанных удобрений очень распространено. В общем балансе производства минеральных удобрений в капиталистических странах смешанные удобрения составляют больше одной трети.

Ассортимент смешанных удобрений весьма разнообразен. В странах Западной Европы он исчисляется десятками марок, а в США превышает 3000, однако наиболее распространенных марок только десятки. Тукосмеси готовят с различными соотношениями питательных веществ, причем каждый питательный элемент может входить в состав смеси в виде разных компонентов. Например, азот в виде нитрата аммония, карбамида, фосфатов аммония и т.д., фосфор в виде суперфосфатов, аммофоса и т.п. В зависимости от вида смешиваемых удобрений общее содержание питательных веществ в тукосмеси может изменяться в широких пределах – от 25-30% при использовании простого суперфосфата, сульфата аммония или аммиачной селитры, до 40% и больше в концентрированных смешанных удобрениях, получаемых смешением двойного суперфосфата, аммофоса карбамида и других концентрированных удобрений.

Помимо основных питательных элементов (N+P+K), смешанные удобрения могут содержать микроэлементы, инсектофунгициды, гербициды, стимулирующие ростовые вещества и др. Для нейтрализации избыточной кислотности и улучшения физических свойств при изготовлении тукосмесей в них часто вводят добавки – мел, известняк, доломит, фосфоритная мука.

Смешанные удобрения выпускают как в порошкообразном, так и в гранулированном виде. Для получения хороших смесей исходные компоненты должны быть сухими и рассыпчатыми, они не должны отличаться сильно по крупности и плотности зерен. Материалы, не удовлетворяющие этим требованиям, труднее превратить в однородную смесь. Смеси, состоящие из зерен разных размеров и разной плотности, подвержены сегрегации, т.е. расслаиваются при перевозке, встряхивании и т.п. Поэтому предпочитают выпускать не смеси порошкообразных или гранулированных продуктов, а гранулированные смеси, т.е. гранулировать материал после или в процессе смешения компонентов.

Раньше осуществляли гранулирование готовых порошкообразных смесей, смачивая их водой, окатывая и высушивая гранулы. В н.в. все шире совмещают

смешение удобрений с их дополнительной химической обработкой – аммонизацией газообразным аммиаком, введением в смеси кислот нейтрализующих их материалов, растворов и пластов взамен воды в процессе гранулирования и др. В результате этого при смешении компонентов и гранулировании протекают химические реакции, а гранулы продукта получаются более однородными и прочными. За счет тепла химических реакций происходит высушивание гранул. Такие смешанные удобрения по существу мало отличаются от сложных; их называют сложно-смешанными.

Смешанные удобрения изготавливают на химических предприятиях и на специальных тукосмесительных станциях, расположенных в районах потребления удобрений. Смешение удобрений примитивными методами производят и сами потребители.

Смесительные установки небольшой мощности работают по периодической схеме. Исходные компоненты просеивают и крупные фракции измельчают. Отвешенные в соответствии с рецептурой количества компонентов загружают в смеситель, перемешивают в течение нескольких минут и выгружают готовый продукт. В качестве смесителей используют вращающиеся барабаны, шнековые, тарельчатые и другие аппараты.

Заводское изготовление смешанных и сложно-смешанных удобрений производят по непрерывным схемам. Загрузка смесителей исходными материалами и выгрузка из него готовой смеси происходят непрерывно.

При получении смешанных комплексных удобрений следует учитывать, что некоторые исходные соли и другие продукты нельзя смешивать друг с другом, так как могут идти нежелательные химические процессы, в результате которых будут теряться питательные вещества и ухудшаться физические свойства удобрений. Эти явления обуславливают так называемый антагонизм удобрений.

В противоположность этому синергизмом удобрений можно назвать их способность эффективного совместного действия без возникновения вредных побочных процессов, обуславливающую возможность и желательность их смешения.

## 8. Производство кальцинированной соды

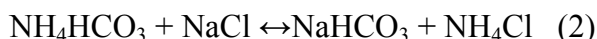
Углекислая сода (карбонат натрия) была известна еще в глубокой древности. Издавна соду получали из золы морских и солончаковых растений и извлекали из рапы природных содовых озер. Ее использовали в стеклоделии и в качестве моющего средства. В 1775 г французский фармацевт Леблан предложил получать соду прокаливанием смеси сульфата натрия, измельченного мела или известняка и угля согласно реакции



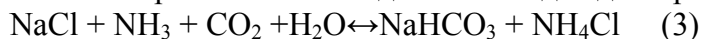
Из полученного плава соду выщелачивали водой и раствор упаривали, выделяя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в твердом виде. Способ Леблана сыграл большую роль в развитии химической промышленности и разработке сырьевой базы.

В 1865 г. бельгийским инженером Сольве разработан и осуществлен в промышленном масштабе аммиачный способ получения соды, отличающийся следующими преимуществами: более высоким качеством получаемого продукта, непрерывностью процесса, лучшими условиями труда, снижением расхода тепла, а, следовательно, и топлива, возможностью применения растворов  $\text{NaCl}$ , более дешевых, чем твердая поваренная соль, необходимая при способе Леблана. В большинстве стран аммиачный способ остается ведущим до сих пор, а производство соды по способу Леблана постепенно прекратилось.

В аммиачном способе кальцинированную соду получают через гидрокарбонат аммония:

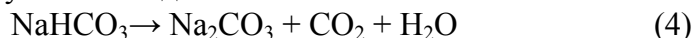


На содовых заводах гидрокарбонат аммония получают из  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  непосредственно в водных растворах  $\text{NaCl}$ , т.е. с химической точки зрения процесс получения гидрокарбоната натрия можно объединить в виде одной реакции:



Так как диоксид углерода плохо растворяется в воде в отсутствие аммиака, то практически сначала раствор  $\text{NaCl}$  насыщают аммиаком, а затем аммонизированный рассол обрабатывают диоксидом углерода, т.е. процесс проводят в две ступени. Первая ступень – поглощение аммиака – протекает в отделении абсорбции, а вторая – поглощение  $\text{CO}_2$  – в отделении карбонизации.

Выпавший в процессе карбонизации осадок  $\text{NaHCO}_3$  отфильтровывают, и далее он разлагается с получением соды



В зависимости от конструкции печи температура разложения  $\text{NaHCO}_3$  составляет 160-180<sup>0</sup>С. Эта операция протекает в отделении кальцинации.

### 8.1. Сырье для производства соды.

Сырьем для получения соды могут быть природные вещества, содержащие натрий и диоксид углерода. Кроме того, применяют ряд вспомогательных материалов – аммиак, топливо, воду, пар.

### *Хлорид натрия (поваренная соль)*

Широко распространена в природе как в твердом виде (пласты каменной соли, самоосадочная соль соляных озер), так и в виде растворов (морская вода, соляные озера, соляные источники).

Наиболее богатое Верхнекамское месторождение характеризуется залежами сильвинита – минерала, содержащего смесь NaCl (70-75%) и KCl. Здесь на базе сильвинита организовано крупное производство KCl; отход этого производства, содержащий в сухом виде до 97% NaCl, 1% KCl и примеси солей кальция и магния, используют для производства соды.

В аммиачном способе производства соды применяют не твердую соль, а рассол, что является большим преимуществом, так как добыча рассола путем подземного выщелачивания соли водой значительно дешевле добычи твердой соли обычным шахтным методом. Получаемый любым способом рассол должен иметь по возможности высокую концентрацию NaCl. Увеличение концентрации NaCl положительно влияет на степень его использования. Различают естественные и искусственные рассолы. Первые получают в результате растворения пластов каменной соли подпочвенными водами; при этом образуются подземные скопления рассола или при выходе на поверхность земли – соляные источники. Искусственные рассолы получают путем подземного выщелачивания соли водой, специально подаваемой в зону расположения соляного пласта через скважины, или же путем растворения в бассейнах добытой твердой поваренной соли.

Рассол с рассолапромысла подают на завод по трубопроводам, которые обычно заглубляют в землю ниже зоны промерзания почвы. На заводе рассол хранится в соляных резервуарах емкостью до 5500 м<sup>3</sup>. На производство 1 т кальцинированной соды расходуется около 1.6т поваренной соли. Это обстоятельство, а также применение соли в виде рассола обусловили необходимость строительства содовых заводов вблизи соляных месторождений.

### *Карбонатное сырье*

Для получения диоксида углерода и извести на содовых заводах применяют известняк или мел, называемые карбонатным сырьем. Более предпочтительным из них является известняк. Добыча известняка и мела ведется методом открытых разработок. Вагонетки с карбонатным сырьем после добавления топлива в шихтном отделении цеха известковых печей подают непосредственно на известковые печи.

*Аммиак* в производстве соды аммиачным методом совершает замкнутый цикл. После регенерации в отделении дистилляции он возвращается обратно на начальную стадию процесса.

Топливо в производстве кальцинированной соды применяют в известковых печах при получении извести и в содовых печах при кальцинации гидрокарбонатного сырья. Для обжига карбонатного сырья в шахтных известковых печах применяют в качестве топлива кокс или антрацит. Для кальцинации гидрокарбоната натрия в содовых печах можно использовать любые виды топлива: жидкое – мазут, твердое – каменный уголь и газообразное – природный газ.

В н.в. большое значение для производства соды в качестве сырья имеет нефелин, в среднем соответствующий формуле  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ . При

комплексной переработке нефелина на глинозем и цемент остается раствор, содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , используемый для получения соды и поташа.

## 8.2. Получение извести и диоксида углерода

### 8.2.1. Физико-химические основы процесса обжига карбонатного сырья.

Известь и диоксид углерода получают путем обжига карбонатного сырья при  $1200^\circ\text{C}$  по реакции:



Теплота реакции при нормальном давлении и температуре  $0^\circ\text{C}$  равна  $-178.0 \text{ кДж}$ .

Константа равновесия реакции определяется только концентрацией  $\text{CO}_2$  в газе, т.е.  $k_c = f_{\text{CO}_2}$ , или  $K_p = f_{\text{P}_{\text{CO}_2}}$ . Равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  ( $\text{P}_{\text{CO}_2}$ ) в данной системе определяется согласно правилу фаз одной независимой переменной – температурой, так как эта система, имея три фазы и два независимых компонента, моновариантна.

Строго говоря, величина  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  может зависеть не только от температуры, но и от твердости исходного сырья, степени дисперсности кристаллов  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$  и других факторов. В связи с этим температура разложения природных карбонатов при одинаковом давлении  $\text{CO}_2$  может быть различна.

Процесс разложения  $\text{CaCO}_3$  может протекать только в том случае, если равновесное давление  $\text{CO}_2$  при данных условиях будет превышать давление диоксида углерода в газовой фазе. В известково-обжигательных печах в процессе обжига максимальное парциальное давление  $\text{CO}_2$  в печном газе достигает  $40 \text{ кПа}$ . При таком давлении разложение  $\text{CaCO}_3$  начинается только при температуре около  $840^\circ\text{C}$ . Такая начальная температура разложения достигается практически только поверхностным слоем кусков известняка, откуда выделяющийся диоксид углерода может уноситься потоком газов, омывающих куски. По мере продвижения границы разложения вглубь куска удаление  $\text{CO}_2$  из его внутренних частей затрудняется, и практически для его полного разложения необходимо иметь давление  $\text{CO}_2$  над поверхностью неразложившейся внутренней части куска, равное примерно  $10.1 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Тогда температуру, необходимую для разложения внутренней части кусков известняка, практически следует увеличить до  $900^\circ\text{C}$ . Таким образом, в зоне обжига известково-обжигательной печи, где протекает термическое разложение  $\text{CaCO}_3$ , нижний предел температуры равен  $900^\circ\text{C}$ . Эту температуру можно принять как минимальную на входе и выходе шихты из зоны обжига.

Для производственных условий большое значение имеет скорость разложения карбоната кальция, влияющая на продолжительность обжига, а поэтому и на производительность печи.

Границу раздела между разложившейся и неразложившейся частями куска легко установить визуально. По скорости проникновения вглубь границы раздела можно судить о скорости разложения, которая зависит главным образом от температуры разложения (рис 1). Продолжительность полного обжига, очевидно, будет зависеть от размера куска при прочих одинаковых условиях. Эта зависимость показана на рис.2.

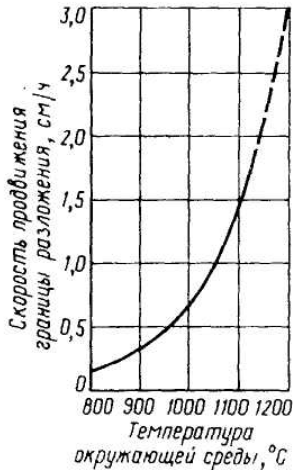


Рис. 1. Зависимость скорости разложения  $\text{CaCO}_3$  от температуры окружающей среды

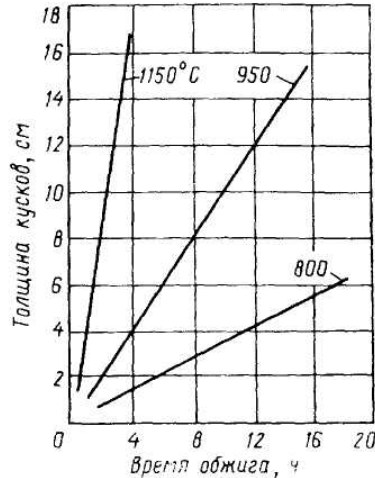


Рис. 2. Зависимость продолжительности полного обжига кусков известняка от их размеров

Продолжительность обжига зависит также от скорости подвода тепла к обжигаемому материалу (т.е. скорости сгорания топлива), от условий перемешивания продуктов сгорания, поверхности их контакта с обжигаемым материалом и т.д. Повышение скорости движения газового потока в печи ускоряет обжиг, поскольку при этом ускоряются диффузионные процессы, сопровождающие горение топлива и разложение  $\text{CaCO}_3$ , а также процесс теплопередачи. Таким образом, скорость разложения  $\text{CaCO}_3$  зависит от многих факторов, из которых главным является температура обжигаемого материала.

От температуры обжига и продолжительности воздействия зависит также кристаллическая структура получаемой извести. В мягких условиях ( $T=1150^\circ\text{C}$ ) образуется пористая известь с большой удельной поверхностью и высокой реакционной способностью, так называемая активная известь. При более высоких температурах обжига начинает заметно протекать реакция рекристаллизации  $\text{CaO}$ . Образуется плотная неактивная известь, называемая перекалом или пережогом. В связи с этим температуру в зоне обжига рекомендуется поддерживать не выше  $1200^\circ\text{C}$ .

Перед загрузкой в печь топливо смешивают с карбонатным сырьем. Таким образом, топливо сгорает среди кусков известняка, отдавая ему и воздуху, поступающему в печь, тепло горения. Чтобы предотвратить потери тепла от неполноты сгорания топлива, в печь подают избыток воздуха сверх теоретически необходимого. В содовом производстве стремятся получать газ с максимальной возможной концентрацией  $\text{CO}_2$ . Поэтому допускается избыток воздуха н/б 5%.

### 8.2.2. Технологическая схема производства извести и диоксида углерода

В производстве соды необходимо обеспечить возможно более высокую концентрацию  $\text{CO}_2$  в газе известковых печей. Эта концентрация зависит от удельного расхода топлива, а последний, в свою очередь, – от потерь тепла в известковой печи. С этой точки зрения необходимо стремиться к минимальным потерям тепла с уходящими из печи газом и известью. Этим требованиям в наибольшей степени отвечает известковая печь шахтного типа, где достигается наиболее совершенный теплообмен между твердой и газовой фазами. В

вертикальную шахту такой печи загружают смесь карбонатного сырья с топливом, а снизу подают воздух. Горячие газы, выходящие из зоны обжига при температуре около  $900^{\circ}\text{C}$ , поднимаются вверх к выходу из печи, нагревают загружаемую сверху в печь холодную шихту до температуры воспламенения топлива, охлаждаясь при этом до  $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ .

С другой стороны, горячая известь, выходящая из зоны обжига при температуре около  $900^{\circ}\text{C}$ , при движении вниз к выгрузке встречает подаваемый в печь холодный воздух, нагревая его, охлаждается. При этом в печи шахтного типа, полностью заполненной обжигаемой шихтой, обеспечивается хороший контакт между газовой и твердой фазами, что способствует наиболее полному теплообмену и обуславливает небольшие потери тепла с выгружаемой известью и уходящими из печи газами.

Газ из известковых печей отсасывается компрессорами, которые затем нагнетают его в карбонизационные колонны. Воздух для горения топлива также можно было бы засасывать в печь этими компрессорами. Однако при работе печи при разрежении возможны подсос воздуха через загрузочный механизм и разбавление уходящего из печи диоксида углерода. Поэтому на современных содовых заводах воздух подают в печь вентилятором под давлением, несколько превышающим сопротивление шихты. Избыточное давление на выходе из печи облегчает сброс излишков газа в атмосферу через выхлопную трубу. Это положительно сказывается и на работе компрессора, так как при увеличении давления на всасывающей стороне компрессора повышается его производительность.

Выходящий из печи горячий газ содержит пыль, летучие вещества из топлива и испарившуюся влагу. Поэтому перед поступлением в компрессор горячий газ должен быть охлажден, очищен от пыли и летучих компонентов топлива. При охлаждении и конденсации водяных паров объем газа уменьшается, что повышает производительность компрессоров.

Технологическая схема получения извести и диоксида углерода показана на рис.3. Карбонатное сырье поступает в известковые печи в вагонетках 4 по воздушной канатной дороге или с помощью других подъемных механизмов. В шихтном отделении (на схеме не показано) в каждую вагонетку добавляют перед подачей в печь топливо, масса которого измеряется весовым дозатором. Полученную шихту загружают в печь 6 специальным загрузочным механизмом 5. Известь выгружается из печи механизмом 9 и далее с помощью кольцевого ковшового транспортера 7 доставляется в бункер 8. Один из бункеров служит для хранения запаса извести, из другого известь дозируется для приготовления известкового молока. Воздух, необходимый для горения топлива, подается в печь вентилятором высокого давления (на рис. не показан).

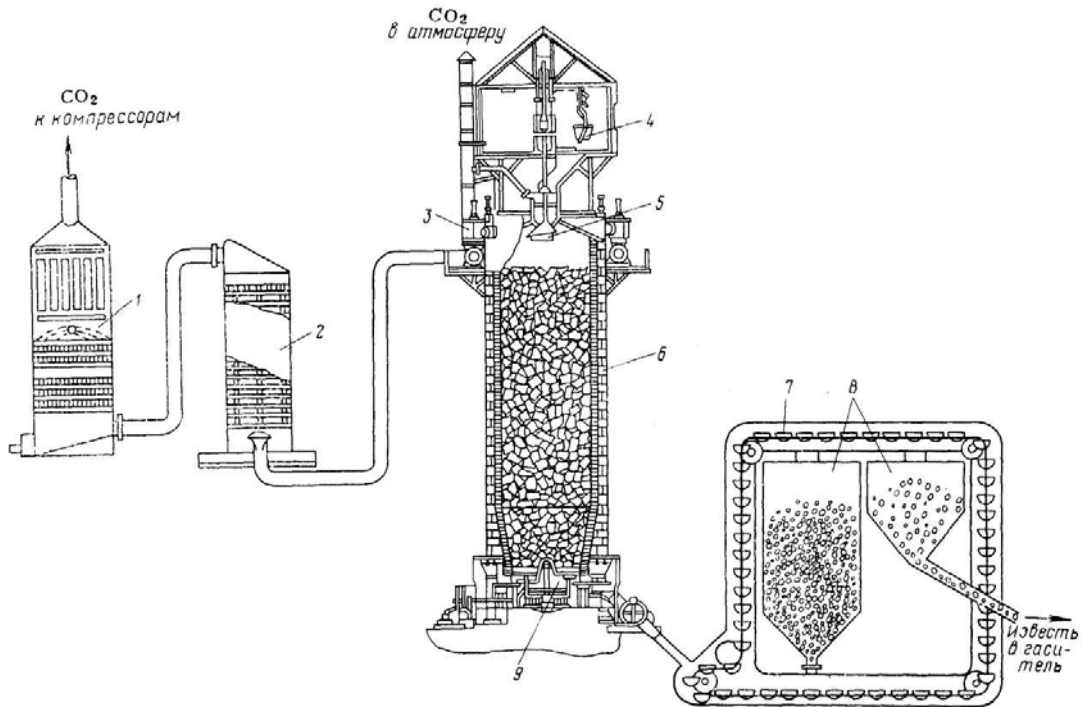


Рис. 3. Технологическая схема производства извести:

1 — электрофильтр; 2 — промыватель газа; 3 — общий коллектор; 4 — вагонетка; 5 — загрузочный механизм; 6 — печь; 7 — ковшовый транспортер-а —бункера; 9 — выгрузной механизм

Образующийся в печах газ поступает в общий коллектор 3. Здесь оседают наиболее крупные частицы пыли. Газоход обычно имеет уклон или зигзагообразную форму, в его нижних изломах находятся штуцеры или пылесборники, через которые и удаляется осевшая пыль.

Для охлаждения и очистки от пыли газ из коллектора поступает сначала в промыватель газа известковых печей (ПГИП) 2 (снизу или сверху), а затем в скрубберную часть электрофильтра (ЭФИП) 1. Скрубберная часть электрофильтра обычно заполнена деревянной хордовой насадкой. В промывателе газ охлаждается и освобождается от грубой пыли и части водяных паров, которые при охлаждении конденсируются. После дополнительной промывки газа в скрубберной части электрофильтра происходит тонкая очистка газа от пыли и мельчайших частиц влаги — тумана. Охлажденный и очищенный газ затем поступает в компрессоры и нагнетается в карбонизационные колонны.

#### Технологический режим.

Для получения извести хорошего качества и газа с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  при максимально возможной производительности известковой печи и длительной ее работе без ремонтов необходимо поддерживать нормы технологического режима. Эти нормы зависят от качества карбонатного сырья и топлива, конструкции и размеров печи. Поэтому для каждого завода и даже для каждой печи нормы могут быть различными.

При работе на стандартном известняке и коксе в высоких печах, где потери тепла с отходящими газами и известью малы, можно получить газ, содержащий до 43% CO<sub>2</sub>.

Нормы технологического режима требуют, чтобы на выходе из печи избыточное давление газа составляло 20-100Па. В производстве соды производительность известковых печей несколько выше, чем это необходимо для получения соды. Поэтому часть печного газа выбрасывается в атмосферу. Учитывая необходимость сброса излишки газа через выхлопную трубу, давление на выходе газа из печи должно быть выше атмосферного.

В зависимости от вида применяемого карбонатного сырья нормами технологического режима предусмотрено содержание свободного активного СаО в извести н/м 80% при обжиге мела и н/м 75% при обжиге известняка. Расход карбонатного сырья (в пересчете на 100%СаСО<sub>3</sub>)составляет 1550-1750кг/т стандартной извести при степени разложения СаО, равной 92-94%. Расход условного топлива колеблется в пределах 130-170 кг/т стандартной извести (в пересчете на 85% СаО) или 90-120 кг/т соды.

Съем стандартной извести с 1м<sup>2</sup> сечения печи составляет от 7 до 14 т/сутки и зависит от качества сырья, размеров куска обжигаемого материала, конструкции и размеров печи, интенсивности обжига и от тщательного соблюдения норм технологического режима.

#### Основная аппаратура

Известково-обжигательная печь состоит из трех основных частей: шахты, загрузочного и разгрузочного механизмов.

Вертикальная кирпичная шахта известковых печей может иметь различные размеры. Встречаются печи, у которых внутренний диаметр шахты составляет от 2.3 до 8 м, а высота от 12.3 до 35 м. С увеличением диаметра печи растет ее производительность, и вместе с тем затрудняется равномерное распределение шихты и воздуха по ее сечению. С увеличением высоты печи возрастает время контакта фаз, но снижаются потери тепла с уходящими известью и газом, что способствует снижению расхода топлива и повышению концентрацииСО<sub>2</sub> в газе. С другой стороны с увеличением высоты печи растет сопротивление слоя шихты, а следовательно, возрастают затраты энергии на подачу воздуха.

Наибольший внутренний диаметр применяемых на отечественных заводах печей составляет 6.2м, а высота шахты—22.5м. Форма шахты цилиндрическая. Производительность такой печи достигает 300-310 т/сутки стандартной (85% СаО) извести.

### **8.3.Приготовление известкового молока.**

#### **8.3.1.Физико-химические основы процесса гашения извести.**

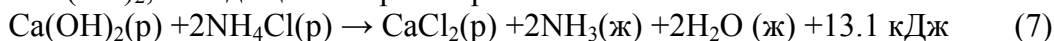
При гашении содержащегося в извести оксида кальция водой, взятой в стехиометрическом соотношении



Образуется твердый рассыпчатый порошок, называемый пушонкой. В воде Са(ОН)<sub>2</sub> растворяется плохо, причем с повышением температуры его растворимость уменьшается. Так, при 0<sup>0</sup>С в 100 г воды растворяется 0.185 г, а при 100<sup>0</sup>С всего

лишь 0.077г. При растворении  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде выделяется тепло, количество которого зависит от концентрации полученного раствора.

Вследствие малой растворимости  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  для разложения хлорида аммония в отделении дистилляции применяют суспензию гидроксида кальция в воде., называемую известковым молоком, причем в реакцию с хлоридом аммония вначале вступает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , находящийся в растворе



По мере расходования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  происходит его дальнейший переход в раствор из твердой фазы. В результате скорость разложения хлорида аммония будет зависеть от скорости растворения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а следовательно, и от гидродинамических условий процесса (интенсивности перемешивания, величины поверхности контакта фаз, которая, в свою очередь, зависит от степени дисперсности гидроксида кальция – мелкие частицы растворяются быстрее).

Степень дисперсности известкового молока особенно заметно влияет на конечную стадию разложения хлорида аммония тогда, когда концентрация ионов  $\text{Ca}^{+2}(\text{CaCl}_2)$  в растворе резко возрастает, а содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снижается. Чем выше дисперсность известкового молока, тем при прочих равных условиях больше  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  будет находиться в растворенном виде и тем выше скорость разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Кроме того, высокодисперсная суспензия труднее расслаивается, т.е. дольше сохраняет свою однородность, что важно при ее транспортировании через трубопроводы.

Степень дисперсности суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в значительной мере зависит от факторов, определяющих скорость гашения  $\text{CaO}$ . Чем больше скорость гашения, тем выше степень дисперсности получаемого известкового молока. Так при повышении температуры воды, подаваемой на гашение, возрастает не только его скорость, но и степень дисперсности получаемой суспензии. На содовых заводах начальная температура подаваемой воды составляет 60-80<sup>0</sup>С.

Количество подаваемой на гашение воды также влияет на скорость гашения, а, следовательно, и на степень дисперсности получаемой суспензии. Если к известью добавить столько воды, сколько требуется для получения пушонки – 100%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , то степень дисперсности полученного порошка будет ниже степени дисперсности известкового молока, образующегося при двух-трехкратном избытке воды по отношению к  $\text{CaO}$ . Это объясняется тем, что при большем количестве воды известь гасится быстрее. Меньшая степень дисперсности пушонки является одной из причин, препятствующих ее использованию для разложения хлорида аммония в процессе регенерации аммиака.

На содовых заводах с целью снижения нагрузки отделения дистилляции по жидкости известковое молоко готовят возможно более концентрированным. Однако предельно-возможная концентрация суспензии ограничена ее вязкостью, которая уменьшается с повышением температуры. Поэтому высокая температура гашения позволяет получать высокодисперсные известковое молоко со значительным содержанием в нем  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

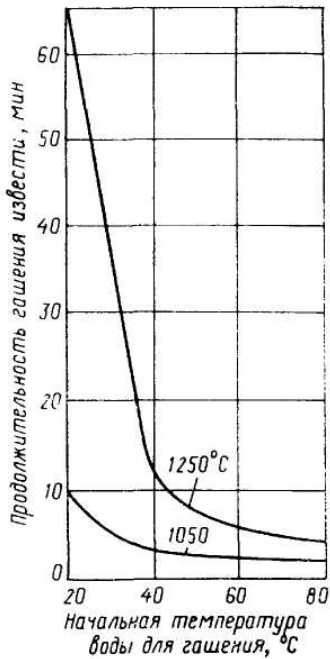


Рис.4 Зависимость продолжительности гашения от температуры.

Качество известкового молока зависит от качества извести. Примеси (особенно  $Al_2O_3$ ) повышают вязкость молока. Большое значение имеет температура обжига карбонатного сырья: чем она выше, тем медленнее гасится полученная известь и тем менее дисперсным получается известковое молоко. Зависимость продолжительности гашения извести от температуры обжига показана на рис.4. Если температура обжига превышает  $1350^{\circ}C$ , получаемая известь практически не гасится водой.

### 8.3.2. Технологическая схема получения известкового молока.

Технологическая схема получения известкового молока включает две основные операции: гашение извести горячей водой и очистку известкового молока от крупных кусков необожженного карбонатного сырья, мелких зерен недопала, перекала и других нерастворимых примесей.

Схема приготовления известкового молока показана на рис.5. Из рабочего бункера 2 известь подается лотковым питателем 1 во вращающийся барабан-гаситель 3, куда одновременно поступает нагретая вода и вода после промывки отбросных примесей извести (слабое известковое молоко). При гашении в гасителе 3 образуется известковое молоко с примесью твердых частиц различного размера, которое поступает в сортировочный барабан 5, представляющий собой сито с отверстиями размером 40 мм. Сортировочный барабан является продолжением гасителя, вращается вместе с ним и служит для отделения от известкового молока крупных частиц недопала. В конце барабана 5 эти куски промываются горячей водой, поступают на транспортер 6 и передаются в известковые печи для повторного обжига.

Сортировочный барабан 5 заключен в кожух, оборудованный двумя вытяжными трубами для удаления образующегося в гасителе пара. Одна труба идет

к конденсатору 4, где пар из гасителя подогревает воду, расходуемую на гашение, а вторая труба выведена в атмосферу на случай ремонта или чистки конденсатора.

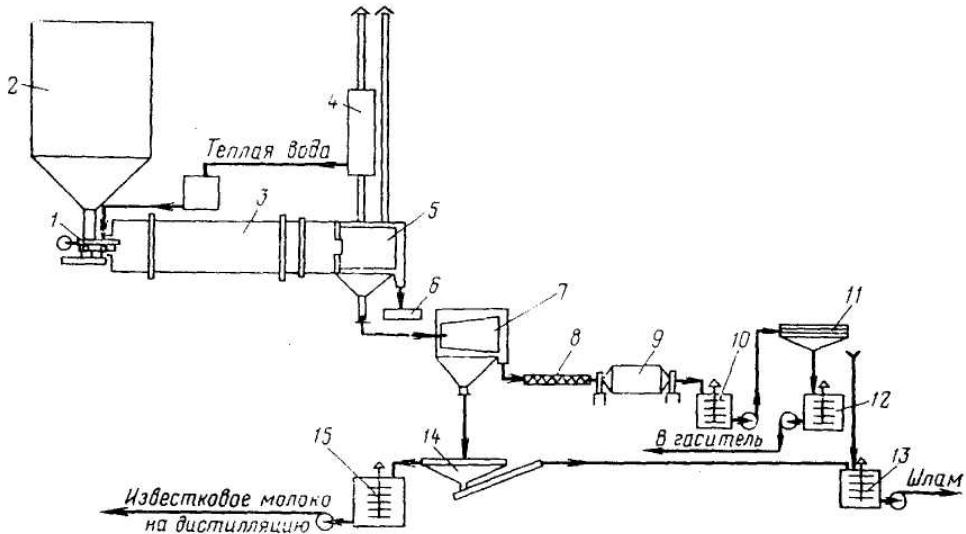


Рис. 13. Технологическая схема приготовления известкового молока:

1 — лотковый питатель; 2 — рабочий бункер; 3 — барабан-гаситель; 4 — конденсатор; 5 — сортировочный барабан для крупного недопада; 6 — транспортер; 7 — сортировочный барабан для мелкого недопада; 8 — шнек; 9 — шаровая мельница мокрого помола; 10 — мешалка неочищенного слабого известкового молока; 11 — виброгрохот; 12 — мешалка очищенного слабого известкового молока; 13 — мешалка отбросного шлама; 14 — классификатор; 15 — мешалка концентрированного известкового молока

Известковое молоко вместе с твердыми частицами размером менее 40 мм, проходящими через отверстие в барабане 5, поступает в сортировочный барабан 7: вращающееся перфорированное сито с отверстиями 2\*10мм. Здесь от известкового молока отделяются частицы размером более 2 мм, и оно, пройдя сито, попадает в конусообразный приемник кожуха, в который заключен сортировочный барабан, и далее подвергается окончательной очистке от примесей в классификаторе 14.

Оседающий на дно классификатора шлам выгребается реечным механизмом, промывается горячей водой и поступает в мешалку шлама 13. Концентрированное молоко, освобожденное от шлама, подается в мешалку известкового молока 15 и далее в отделение дистилляции.

Оставшиеся в сортировочном барабане 7 твердые частицы размером более 2 мм при вращении барабана постепенно перемещаются вдоль него и выгружаются в шнек 8, с помощью которого они передаются на шаровую мельницу мокрого помола 9. В мельнице одновременно с размолom происходит гашение извести, вскрываемой при размолe кусков. Образующееся в мельнице слабое известковое молоко вместе с примесями перетекает в мешалку 10 и далее для очистки от шлама откачивается центробежным насосом в виброгрохот 11. Шлам из виброгрохота поступает в мешалку отбросного шлама 13, а очищенное слабое известковое молоко направляется в мешалку 12, откуда насосом подается в гаситель.

Шлам из классификатора и гидрогрохота разбавляется в мешалке 13 отбросной жидкостью дистиллера и с помощью центробежного насоса передается в отброс.

### Технологический режим отделения.

К наиболее важным регламентируемым показателям, характеризующим качество известкового молока и обеспечивающим нормальную работу отделения дистилляции, относятся концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или свободного  $\text{CaO}$  и температура известкового молока. На содовых заводах концентрацию свободного  $\text{CaO}$  в известковом молоке называют титром молока, так как ее определяют титрованием молока соляной кислотой в присутствии индикатора – фенолфталеина.

Для производства необходимо, чтобы содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в известковом молоке было возможно выше, так как при этом уменьшается объем дистиллерной жидкости, а следовательно, повышается производительность отделения дистилляции, снижаются расход пара и потери извести и аммиака с отбросной жидкостью дистиллера. Однако при чрезмерно высокой концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , повышается вязкость суспензии, затрудняется работа гасителя и других аппаратов для очистки молока от примесей.

Количество отбросов после очистки молока зависит от качества извести, на которое в свою очередь влияет качество и степень обжига карбонатного сырья, режим работы известковых печей и т.д.

### Основная аппаратура отделения.

*Гаситель* извести представляет собой барабан диаметром 1.75 – 2.5 м и длиной 12-15 м, опирающийся бандажами на две пары роликов и вращающийся с частотой 3-6 об/мин. Барабан устанавливают с уклоном  $0.5^\circ$  в сторону выхода известкового молока. С обеих сторон гаситель закрыт крышками, имеющими центральные отверстия через которые подается с одной стороны известь, вода и слабое известковое молоко, а с другой – выгружаются концентрированное известковое молоко и крупные твердые отбросы.

*Сортировочный барабан* для крупного недопада представляет собой цилиндрический грохот, прикрепленный к торцевой части гасителя и вращающийся вместе с ним вокруг общей оси.

## **8.4.Предварительная очистка сырого рассола.**

### **8.4.1.Физико-химические основы процесса очистки.**

Сырой рассол содержит примеси солей кальция и магния. Если их предварительно не удалить, то при поглощении аммиака и диоксида углерода из рассола будут выпадать в осадок плохо растворимые соединения  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl} * \text{Na}_2\text{CO}_3 * \text{MgCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 * \text{MgCO}_3$ , что приведет к засорению трубопроводов и загрязнению готовой продукции – соды. Чтобы избежать этого, на содовых заводах сырой рассол очищают от примесей известково-содовым способом.

Для удаления солей кальция используют соду, а солей магния – известковое молоко. При этом ионы кальция осаждаются в виде  $\text{CaCO}_3$  и ионы магния – в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , растворимость которых в концентрированном рассоле (310 г/л  $\text{NaCl}$ ) и при избытке соответствующих осадителей весьма мала. Высокая степень очистки достигается уже при сравнительно небольших избытках реагентов, что требует высокой точности их дозирования.

Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , присутствующие в сыром рассоле, остаются в растворе в виде хорошо растворимой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Присутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  усложняет в дальнейшем

регенерацию аммиака в отделении дистилляции, в процессе которой на стенках дистиллера отлагается гипс. Для удаления из рассола  $\text{SO}_4^{2-}$  на стадии подземного выщелачивания  $\text{NaCl}$  применяют поверхностно-активные вещества, способные избирательно адсорбироваться на поверхности частиц  $\text{CaSO}_4$ , включенных в каменную соль, и тем самым препятствовать их растворению. Применение  $\text{BaCl}_2$  исключено, так как в соде недопустимо присутствие солей бария.

Повышение температуры очищаемого рассола ускоряет процесс ионного обмена и дегидратации и сокращает продолжительность периода индукции. С повышением температуры уменьшается вязкость рассола, увеличивается скорость осаждения и уплотнения суспензии. При очистке температуру рассола поддерживают в пределах  $10-12^\circ\text{C}$ . Чем больше в рассоле солей магния, тем медленнее идет процесс осаждения.

Интенсивность перемешивания влияет на кинетику осаждения. При увеличении скорости перемешивания уменьшается толщина адгезионного слоя жидкости у поверхности твердого тела, что ускоряет ионный обмен между твердой и жидкой фазами, а также увеличивает скорость дегидратации, сокращая тем самым период индукции. Как показывает опыт, перемешивание, достигаемое за счет кинетической энергии поступающей в реактор смеси, является вполне достаточным.

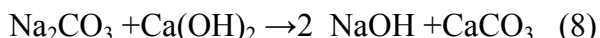
Последовательность введения осадительных реагентов в сырой рассол также существенно влияет на кинетику осаждения солей и уплотнение шлама. Для консолидированного осаждения хлопьев необходимо одновременное осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Для сокращения периода индукции, увеличения скорости осаждения и уплотнения шлама следует применять высококонцентрированные растворы осадителей, так как это позволяет снизить степень гидратации исходной суспензии, а, следовательно, и ее агрегативную устойчивость.

Введение в суспензию готовых свежесожденных кристаллов – затравки – ускоряет процесс осаждения шлама и сокращает период индукции.

#### **8.4.2. Технологическая схема очистки**

На отечественных содовых заводах применяют две схемы очистки сырого рассола в зависимости от соотношения кальция и магния. На большинстве заводов содержание кальция больше магния.

Технологическая схема одноступенчатой очистки рассола с предварительной каустификацией содового раствора включает следующие стадии. Содовый раствор из декарбонатора поступает в мешалку содового раствора. Разбавленное очищенным рассолом известковое молоко из гасильного отделения поступает в мешалку известкового молока. Содовый раствор после разбавления его очищенным рассолом в емкости и известковое молоко направляются в каустификатор, где протекает реакция



Каустифицированный содовый раствор через емкость поступает в смеситель, куда подается сырой рассол, а затем в реактор, где начинает протекать процесс одновременной кристаллизации  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Для завершения процесса кристаллизации, обеспечения получения однородных кристаллов и для уплотнения и отделения образующегося шлама от рассола суспензия поступает в отстойник. Шлам гребковой мешалкой, совершающей 5 оборотов в 1 час, уплотняется, перемещается к

центральному выгрузочному отверстию, поступает в сборник шлама, где разбавляется водой и далее откачивается в отвал.

#### Технологический режим отделения

Для получения рассола высокого качества при минимальных затратах реагентов и максимальной производительности отделения необходимо соблюдать нормы технологического режима.

В очищенном рассоле необходимо иметь некоторый избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Для поддержания зимой необходимой температуры предусматривается нагревание вводимого в рассол содового раствора до  $85\text{-}90^\circ\text{C}$ , в летнее время достаточно тепла, выделяющегося при растворении соды. Содержание кальция и магния в очищенном рассоле и его прозрачность характеризуют степень чистоты рассола. Получение более чистого рассола связано с излишним расходом реагентов и с уменьшением производительности отстойника.

При соблюдении норм на  $1 \text{ м}^3$  сырого рассола в зависимости от содержания в нем солей кальция и магния расходуют  $1.7\text{-}2.7$  л известкового молока или  $0.8\text{-}1.0$  кг  $85\%$  извести, а также в среднем  $4\text{-}6$  кг кальцинированной соды. Потери рассола со шламом составляют примерно  $5\%$  от общего количества очищаемого рассола. Расход очищенного рассола, содержащего  $310 \text{ г/л NaCl}$ , равен в среднем  $5.08 \text{ м}^3/\text{т}$  соды. Содовый раствор разбавляют очищенным рассолом и конденсатом.

#### Основная аппаратура отделения.

Отстойник, предназначенный для осветления очищенного рассола, представляет собой стальной цилиндрический резервуар с коническим днищем. Диаметр аппарата  $18 \text{ м}$ , общая высота  $7.9 \text{ м}$ , высота цилиндрической части  $6.7 \text{ м}$ .

### **8.5. Аммонизация очищенного рассола**

#### **8.5.1. Физико-химические основы процесса аммонизации (абсорбции)**

Аммиак в производстве соды из  $\text{NaCl}$  служит для накопления в рассоле ионов  $\text{HCO}_3^-$  в виде  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и для связывания ионов хлора в виде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



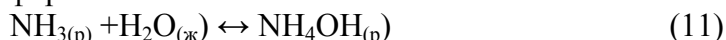
Аммиак не входит в состав конечного продукта – соды – и после регенерации из хлорида аммония возвращается вновь на аммонизацию рассола.

Основной поток аммиака, составляющий примерно  $460 \text{ кг/т}$  соды, поступает на стадию аммонизации из отделения дистилляции, где проводится разложение хлорида аммония и углеаммонийных солей, в маточной жидкости после фильтров и в слабой жидкости. Меньшее количество аммиака ( $75 \text{ кг/т}$ ) поступает на стадию аммонизации с газами из отделения карбонизации и около  $4 \text{ кг/т}$  с воздухом, отсасываемым из барабанных вакуум-фильтров. Все эти потоки газа содержат, кроме аммиака, диоксид углерода и водяные пары.

Аммиак растворяется в воде с выделением тепла:



В водном растворе устанавливается равновесие между гидратированной и негидратированной формами аммиака:

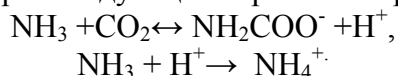


Диоксид углерода плохо растворяется в воде, и процесс гидратации растворенного  $\text{CO}_2$  протекает медленно. С другой стороны, растворенный

негидратированный диоксид углерода легко взаимодействует с негидратированным растворенным аммиаком, образуя карбамат аммония



Эта реакция протекает через следующие вероятные промежуточные стадии:



Образующийся карбамат аммония представляет собой соль слабых кислот и основания и гидролизует в растворе



В результате растворенный диоксид углерода переходит в гидратированную форму  $\text{HCO}_3^-$ . Однако гидролиз карбамата, так же как и гидратация  $\text{CO}_2$ , протекает медленно.

При поглощении аммиака и диоксида углерода рассолом образуется четырехкомпонентная система  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . С некоторым приближением можно считать, что сравнительно небольшие колебания концентрации  $\text{NaCl}$  в процессе аммонизации рассола мало влияют на равновесный состав системы. Поэтому практически эту систему можно рассматривать как трехкомпонентную  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Присутствие  $\text{CO}_2$  в рассоле снижает равновесное давление аммиака над раствором и тем самым способствует его поглощению. Поглощение аммиака и  $\text{CO}_2$  рассолом является сложным хемосорбционным процессом. Аммиак относится к хорошо растворимым газам, скорость абсорбции которых велика; диоксид углерода плохо растворяется в воде, скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  рассолом мала. В присутствии аммиака процесс поглощения  $\text{CO}_2$  осложняется обратимой химической реакцией, протекающей в жидкой фазе. Кроме того, в присутствии аммиака заметно снижается равновесное давление  $\text{CO}_2$  над рассолом.

Кроме аммиака и диоксида углерода в абсорбер с газом поступает водяной пар. При аммонизации большая часть водяных паров конденсируется, при этом объем рассола увеличивается на 3-4% и соответственно снижается концентрация  $\text{NaCl}$ . Для уменьшения разбавления аммонизированного рассола и снижения тепловой нагрузки на абсорбер газ перед поступлением в абсорбер охлаждается в холодильнике газа дистилляции. Однако при снижении температуры газа менее  $55^\circ\text{C}$  возможны взаимодействия газообразных  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , и  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием твердых солей, которые, отлагаясь на стенках, забивают холодильник и трубопроводы.

Состав газовой фазы, поступающей из отделения дистилляции, выраженной в виде соотношения  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ , не зависит от температуры и давления и определяется по материальному балансу аппаратов отделения дистилляции.

### 8.5.2. Технологическая схема отделения абсорбции

В отделении абсорбции должна быть обеспечена высокая степень очистки отходящих газов от аммиака, поэтому здесь газы промывают свежим рассолом или рассолом, содержащим минимальное количество аммиака. Кроме того, в отделении абсорбции должен быть получен рассол, содержащий определенное количество аммиака. Для этого необходимо отводить тепло, выделяющееся при растворении  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в рассоле и их взаимодействии, а также при конденсации водяных паров.

В зависимости от способа отвода тепла различают несколько технологических схем отделения абсорбции. Чаще всего применяются схемы с охлаждением только жидкой фазы или одновременно газовой и жидкой.

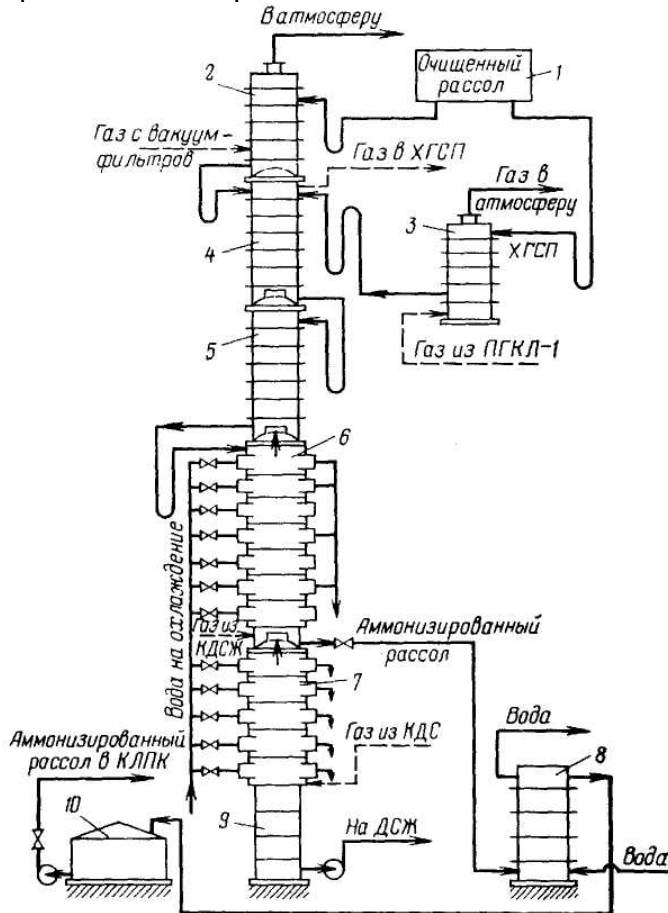


Рис. 6. Технологическая схема отделения абсорбции:

1 — напорный бак; 2 — промыватель воздуха фильтров; 3 — второй промыватель газа колонн; 4 — промыватель газа абсорбции; 5, 6 — абсорберы; 7 — холодильник газа дистилляции; 8 — холодильник аммонизированного рассола; 9 — сборник конденсата; 10 — сборник аммонизированного рассола

На рис. 6 показана схема абсорбции с одновременным охлаждением обеих фаз. Очищенный рассол подается в напорный бак 1, откуда самотеком он направляется в промыватели. Во второй промыватель газа колонны (ПГКЛ-2) 3 обычно поступает 75% всего количества рассола; остальные 25% — в промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ) 2. Из ПВФЛ и ПГКЛ-2 рассол двумя потоками поступает в ПГАБ 4.

В промывателе воздуха фильтров поглощается аммиак из воздуха, прошедшего через фильтрующую ткань вакуум-фильтров и содержащего 0.5-2.0%  $\text{NH}_3$ , увлекаемого из фильтровой жидкости. В промывателе 4 рассол поглощает аммиак, оставшийся в газе после абсорберов. Наконец, в ПГКЛ-2 извлекается аммиак из отходящих газов отделения карбонизации, содержащих до 10%  $\text{NH}_3$ .

После промывки отходящих газов рассол из ПГАБ 4 поступает в первый абсорбер (АБ-1) 5, а затем во второй (АБ-2) 6. Противотоком рассолу через АБ-2, а затем АБ-1 проходит аммиачный газ из отделения дистилляции. Этот газ поступает в

отделение абсорбции при  $70^{\circ}\text{C}$ . Перед поступлением в АБ-2 он охлаждается до  $58^{\circ}\text{C}$  в холодильнике газа дистилляции (ХГДС) 7.

В первом абсорбере 5 поглощается примерно половина аммиака, поступающего из отделения дистилляции. Попутно из газа извлекается также диоксид углерода. В результате поглощения аммиака и его взаимодействия с  $\text{CO}_2$  температура рассола возрастает до  $60\text{--}63^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее поглощение аммиака во втором абсорбере 6 протекает одновременно с охлаждением рассола и газа в трубчатых холодильниках, расположенных внутри АБ-2. Охлаждающие трубки холодильников орошаются сверху через распределительную плиту рассолом из АБ-1, а снизу в межтрубном пространстве поднимается газ из ХГДС. Выделяющееся при поглощении  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  тепло отводится охлаждающей водой, проходящей внутри трубок.

Аммонизированный рассол, выходящий из АБ-2 при  $65^{\circ}\text{C}$ , охлаждается далее в холодильнике 8 и при температуре н/б  $40^{\circ}\text{C}$  поступает в сборник аммонизированного рассола (САР)10. Для охлаждения рассола чаще всего используют оросительные, трубчатые и пластинчатые холодильники. Из напорного бака, расположенного на высоте 48.5 м, рассол проходит все аппараты самотеком, что облегчает регулирование потоков, устраняет возможность утечки рассола через сальники насосов и позволяет уменьшить расход электроэнергии. Чтобы обеспечить движение рассола самотеком из АБ-2 через холодильник в САР, второй абсорбер располагают на постаменте 9 на высоте 12.5 м.

Постамент 9 является сборником конденсата, образующегося в ХГДС при охлаждении влажного газа, который поступает из аппарата КДС отделения дистилляции. Конденсат, содержащий  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , передается в дистиллер слабой жидкости (ДСЖ) для отгонки аммиака и диоксида углерода. Последние возвращаются в процесс и поступают, минуя ХГДС, но пройдя свой холодильник (ХГДСЖ), непосредственно во второй абсорбер 6. Газ из ПВФЛ удаляется вакуум-насосами в атмосферу. Газ из ПГАБ, содержащие н/м 75%  $\text{CO}_2$ , с помощью вакуум-насоса удаляется и смешивается перед ПГСП или перед ХГСП с  $\text{CO}_2$  газа содовых печей. Далее этот газ смешивается в определенном соотношении с  $\text{CO}_2$  газа известковых печей, компримируется и поступает на карбонизацию в виде крепкого (смешанного) газа. Газ из ПГКЛ-2 выбрасывается в атмосферу.

#### Технологический режим отделения абсорбции.

В отделении двухступенчатой абсорбции с охлаждением жидкости в оросительных холодильниках установлены нормы технологического режима, позволяющие строго контролировать работу отделения абсорбции. Это прежде всего разрежение (33-34 кПа) и температура ( $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ ) на входе в абсорбер и на выходе из него ( $P=8.0\text{--}10.6$  кПа;  $T=58\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ). По содержанию  $\text{CO}_2$  в газе, выходящем из ПГАБ, можно проверить герметичность аппаратов и трубопроводов, работающих под вакуумом (содержание  $\text{CO}_2$  в газе ПГАБ должно быть не ниже 75%).

Второй промыватель несет значительно большую нагрузку по аммиаку, чем другие аппараты; потери аммиака с газом из ПГКЛ составляют 0.3 –0.4 кг/т соды. Аммиак, поступающий с газом дистилляции, поглощается примерно поровну в первом и втором абсорберах. При соблюдении температурного режима температура аммонизированного рассола на выходе из второго абсорбера возрастает до  $68^{\circ}\text{C}$ . При

соблюдении технологического режима во втором абсорбере режим работы первого абсорбера поддерживается автоматически.

Движение газа в абсорберах происходит за счет разницы давлений в начале и конце газового потока. При установившемся режиме на каждом участке трубопровода или аппарата создается определенное давление, которое снижается по ходу газового потока, причем это снижение составляет величину, соответствующую сопротивлению данного участка. Возрастание давления больше нормы указывает на какую-либо неисправность. Таким образом, для поддержания нормального режима необходимо следить за давлением на различных участках отделения абсорбции.

В отделении абсорбции на 1 т соды поглощается примерно 0.5 т аммиака. Из этого количества более 80% поступает с газом дистилляции, поэтому особенно важна полная согласованность в работе отделений абсорбции и дистилляции. Для этого регулируют подачу рассола в соответствии с количеством аммиака, поступающего из отделения дистилляции, строго поддерживают температурный режим и определенный вакуум в системе. Об устойчивой работе взаимно связанных отделений абсорбции, дистилляции и карбонизации можно судить по уровню жидкости в сборнике аммонизированного рассола, куда через трубчатый холодильник 8 поступает рассол из АБ-2. При согласованной работе уровень в сборнике аммонизированного рассола не должен изменяться.

#### Основная аппаратура отделения абсорбции

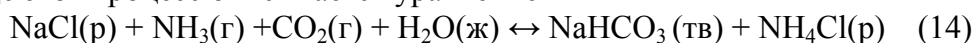
Для поглощения аммиака и диоксида углерода применяются аппараты барботажного и скрубберного типа. Для поглощения аммиака предпочтительнее скрубберные аппараты, для  $\text{CO}_2$  – барботажные. Однако наибольшая полнота поглощения  $\text{CO}_2$  достигается в присутствии аммиака – активного компонента, взаимодействующего с  $\text{CO}_2$  и тем самым способствующего его поглощению. При прямотоке поступающий в аппарат диоксид углерода с самого начала и до выхода из аппарата контактирует с жидкостью, богатой аммиаком, тогда как при противоточном движении газ на выходе из аппарата встречается с жидкостью с меньшим содержанием аммиака, чем при прямотоке.

К недостатком скрубберных аппаратов следует отнести их меньшую удельную производительность, высокую ненадежность и устойчивость в работе. Поэтому на содовых заводах применяются аппараты барботажного типа с противотоком газа и жидкости. В отделении абсорбции все барботажные аппараты имеют диаметр 2.8 м, они одинаковы по конструкции и различаются лишь числом барботажных тарелок.

### **8.6. Карбонизация аммонизированного рассола.**

#### **8.6.1. Физико-химические основы процесса карбонизации.**

На стадии карбонизации протекает абсорбция диоксида углерода аммонизированным рассолом и осаждение образующегося гидрокарбоната натрия. В общем виде этот процесс описывается уравнением



Количество  $\text{CO}_2$ , абсорбированного аммонизированным рассолом, характеризуется степенью карбонизации системы  $R_c$ , которая представляет собой отношение количества поглощенного диоксида углерода к общему содержанию аммиака в жидкой фазе.

В пределах 0-30<sup>0</sup>С стабильной парой солей являются NH<sub>4</sub>Cl и NaHCO<sub>3</sub>. Это свидетельствует о том, что в пределах данных температур твердые фазы NaCl и NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> не могут сосуществовать и переходят в более стабильную пару – NH<sub>4</sub>Cl и NaHCO<sub>3</sub>. Поэтому из четырех солей, участвующих в этой реакции, в твердой фазе могут быть одновременно две стабильные соли и одна неустойчивая, т.е. NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> и NH HCO<sub>3</sub>, или NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> и NaCl.

Добавление к такому раствору четвертой соли– NaCl– приводит к взаимодействию ее с NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, в результате чего образуется дополнительное количество NH<sub>4</sub>Cl и NaHCO<sub>3</sub> в твердой фазе.

С повышением температуры степень использования NaCl ( $U_{Na}$ ) возрастает. Максимально возможная степень использования NaCl при давлении CO<sub>2</sub>, равном 98 кПа, и 32<sup>0</sup>С, достигает примерно 84%.

Увеличение давления CO<sub>2</sub> в карбонизирующем газе приводит к очень малому повышению содержания CO<sub>2</sub> в системе. Абсорбция CO<sub>2</sub> практически не протекает, содержание NH<sub>3</sub><sub>связ</sub> возрастает незначительно, а следовательно незначительно повышается и величина  $U_{Na}$ .

В производственных условиях величина  $U_{Na}$  обычно не превышает 75% и теоретический предел практически не достигается. Это объясняется тем, что конечные растворы насыщены только гидрокарбонатом натрия. Кроме этого, на практике не удается установить в системе равновесное состояние, так как для достижения его требуется продолжительное время, что экономически невыгодно.

Наконец, чтобы достичь максимального значения  $U_{Na}$  и получить оптимальные растворы к рассолу следует добавлять аммиак и твердую поваренную соль. Последняя растворяется в процессе карбонизации и выпадения в осадок NaHCO<sub>3</sub>, при этом концентрация ионов хлора в конечном растворе возрастает до требуемой оптимальной величины.

С увеличением концентрации исходных веществ количество осажденного NaHCO<sub>3</sub> возрастает. Поэтому в производстве соды стремятся подавать из скважины рассол с максимально возможной концентрацией NaCl, а также предотвращать разбавление рассола при его очистке и аммонизации.

Повышение концентрации аммиака в растворе ограничено выделением в осадок из карбонизованного раствора NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. При температуре 30<sup>0</sup>С, близкой к производственной, отношение NH<sub>3</sub><sub>общ</sub> к CO<sub>2</sub> <sub>общ</sub> примерно равно единице. Так как в процессе карбонизации около 15% аммиака выдувается из раствора карбонизирующим газом, это отношение в аммонизированном растворе, поступающем на карбонизацию, поддерживается равным 1.10-1.15.

Достижение максимально возможной степени карбонизации зависит от концентрации CO<sub>2</sub> в карбонизирующем газе при прочих одинаковых условиях. Диоксид углерода поступает на карбонизацию из содовых и известковых печей. Газ из содовых печей, содержащий 85-90% CO<sub>2</sub>, идет на карбонизацию полностью. К нему добавляется необходимое количество газа из известковых печей, содержащего 33-40% CO<sub>2</sub>.

Все потери газа в производстве восполняются подачей газа известковых печей, поэтому увеличение потерь CO<sub>2</sub> приводит к уменьшению его средней концентрации в газе, поступающем на карбонизацию, что крайне нежелательно.

Следовательно, потери  $\text{CO}_2$  из газа, поступившего в производство, должны быть минимальными.

Для увеличения выхода осажденного  $\text{NaHCO}_3$  требуется снизить температуру карбонизованного раствора. При снижении температуры уменьшается растворимость  $\text{NaHCO}_3$  и увеличивается его выход. Равновесный состав системы в целом, можно определить, используя правило фаз, константы равновесия реакций, протекающих в аммиачно-содовом процессе, и закон Генри.

Для получения кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  хорошего качества необходимо строго соблюдать температурный режим всего процесса карбонизации. Это в первую очередь относится к температуре в зоне зарождения центров кристаллизации, так как даже небольшое понижение температуры приводит к заметному ухудшению качества кристаллов. Повышение температуры к моменту образования кристаллических зародышей в карбонизационной колонне достигается за счет тепла абсорбции  $\text{CO}_2$  и протекания химических реакций между  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ .

Абсорбция диоксида углерода аммонизированным рассолом представляет собой хемосорбционный процесс. Активным компонентом, реагирующим с абсорбируемым диоксидом углерода, является свободный аммиак. Процесс абсорбции  $\text{CO}_2$  в данной системе можно разделить на две стадии: первая, начальная, стадия протекает без выделения  $\text{NaHCO}_3$  в осадок; вторая стадия осложняется кристаллизацией  $\text{NaHCO}_3$ , которая влияет на кинетику абсорбции  $\text{NaHCO}_3$ .

#### **8.6.2. Технологическая схема отделения.**

В процессе карбонизации внутренние поверхности карбонизационной колонны постепенно покрываются коркой гидрокарбоната натрия, кристаллизующегося из раствора. Приставшие к поверхности кристаллы облегчают последующее отложение кристаллической массы. Поэтому слой осадка постепенно увеличивается, а свободное сечение для прохода жидкости и карбонизирующего газа уменьшается. Отложения кристаллов на охлаждающей поверхности снижают ее теплопроводность. Нормальная работа колонны нарушается, поэтому ее необходимо периодически промывать. Промывку осуществляют аммонизированным рассолом, поступающим из отделения абсорбции. Этот рассол содержит свободный аммиак, который взаимодействует с осажденным на стенках колонн гидрокарбонатом натрия, переводя его в хорошо растворимый карбонат натрия. Образующийся при этом карбонат аммония также хорошо растворимое соединение. Без промывки колонна работает 3-4 суток. Промывка длится 16-20 часов. Чтобы обеспечить непрерывность процесса карбонизации устанавливают несколько карбонизационных колонн.

Для лучшего перемешивания жидкости, а следовательно, для ускорения растворения осадка в промывную колонну подают снизу из известковых печей газ, содержащий 35-40%  $\text{CO}_2$ . Таким образом, промывка колонны совмещается с предварительной карбонизацией аммонизированного рассола. В этот период карбонизационную колонну, находящуюся на промывке, называют колонной предварительной карбонизации (КЛПК). Предельное количество  $\text{CO}_2$ , которое можно ввести в раствор при предварительной карбонизации, ограничено возможностью кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ . Дополнительную более глубокую карбонизацию в современных технологических схемах осуществляют в первом

промывателе газ осадительных колонн ПГКЛ-1, где жидкость, прошедшая КЛПК, поглощает  $\text{CO}_2$  из газа, выходящего из осадительных колонн. Наличие в технологической схеме аппарата ПГКЛ-1 дает возможность поддерживать более высокую концентрацию  $\text{CO}_2$  в газе после осадительных колонн. Это способствует поглощению  $\text{CO}_2$  в верхней части колонны, ускоряет начало процесса кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  и тем самым расширяет зону кристаллизации в осадительной колонне, повышает ее производительность, сохраняя высокое качество кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ .

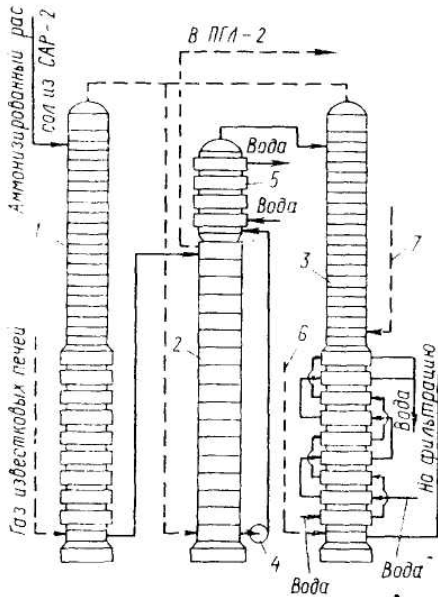


Рис. 7. Технологическая схема отделения карбонизации:

1 — колонна предварительной карбонизации; 2 — первый промыватель газа колонн; 3 — осадительная карбонизационная колонна; 4 — насос; 5 — холодильник; 6 — трубопровод для подачи смешанного газа; 7 — трубопровод для подачи газа известковых печей

Схема отделения карбонизации представлена на рис. 7. Аммонизированный рассол из сборника центробежным насосом подается в верхнюю часть промывной колонны КЛПК. На схеме промывной колонной служит карбонизационная колонна 1. В ее нижнюю часть компрессором подают газ известковых печей. Проходя через КЛПК, аммонизированный рассол растворяет осевший на внутренних поверхностях колонны гидрокарбонат натрия и поглощает  $\text{CO}_2$  из газа. Для охлаждения жидкости в холодильнике промывной колонны подают охлаждающую воду.

Раствор, вышедший из КЛПК обычно самотеком подают в первый промыватель газа колонн 2, в нижнюю часть которого поступает газ из осадительных колонн 7 и из КЛПК. Колонны группируют в серии по 4–5 штук. Каждая колонна серии через 3–4 суток попеременно работает в качестве промывной колонны.

В ПГКЛ-1 раствор дополнительно поглощает  $\text{CO}_2$  из газа после осадительных колонн, поступает в сборник, а затем центробежным насосом 9 распределяется по четырем осадительным колоннам 3.

Для охлаждения жидкости в схеме предусматривают холодильник 5, установленный до или после ПГКЛ-1. Преимущество охлаждения жидкости до ПГКЛ-1 заключается в уменьшении уноса аммиака из промывателя, а недостаток – в снижении скорости поглощения и степени извлечения  $\text{CO}_2$  из газа осадительных колонн. Газ из ПГКЛ-1 уходит через брызгоуловитель в отделение абсорбции и поступает во второй промыватель газа колонн для улавливания аммиака.

Диоксид углерода подают в осадительные колонны из содовых и известковых печей. По мере поглощения диоксида углерода в колонне равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором увеличивается. Поэтому для сохранения движущей силы абсорбции на достаточно высоком уровне в нижнюю часть колонны, где жидкость наиболее насыщена  $\text{CO}_2$ , компрессором подают газ, содержащий 70-80%  $\text{CO}_2$ . Последний получают смешением газа содовых печей (87-91%  $\text{CO}_2$ ) с газом известковых печей (35-40%  $\text{CO}_2$ ).

При подаче в нижнюю часть осадительных колонн концентрированного газа получают раствор с высокой степенью карбонизации и тем самым достигают более высокой степени использования натрия. Оставшуюся часть газа известковых печей подают другим компрессором через второй ввод, расположенный над царгами с охлаждающими трубами рабочих колонн, где жидкость менее насыщена  $\text{CO}_2$  и концентрация диоксида углерода в газе, идущем снизу по колонне приближается к концентрации  $\text{CO}_2$  газа известковых печей.

Подача части газа через второй ввод, где сопротивление столба жидкости в колонне меньше, снижает расход энергии на сжатие газа. Кроме того, уменьшение количества газа в нижней части колонны, где проходит густая суспензия, содержащая на выходе до 26% осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , снижает возможность подвисания в колонне.

Для охлаждения карбонизируемого раствора нижнюю часть колонны составляют из охлаждающих элементов. В трубках холодильников снизу последовательно проходит охлаждающая вода. Охлажденная суспензия выводится снизу осадительных колонн и самотеком под давлением столба жидкости в колонне поступает в распределительный желоб, а оттуда на вакуум-фильтры для отделения осажденного гидрокарбоната натрия от маточного раствора.

#### Технологический режим отделения.

При поддержании технологического режима отделения карбонизации обеспечивается высокая степень использования натрия  $U_{\text{Na}}$  из рассола, хорошее качество кристаллов осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , высокая степень использования диоксида углерода и аммиака и высокая производительность карбонизационных колонн.

Одним из основных факторов, от которых зависит величина  $U_{\text{Na}}$ , является высокая концентрация  $\text{NaCl}$ . Путем поддержания температурного режима осадительных колонн должно обеспечиваться требуемое качество кристаллов гидрокарбоната натрия. Производительность осадительной колонны лимитируется качеством кристаллов или скоростью роста кристаллических зародышей  $\text{NaHCO}_3$ . Последняя определяет необходимое время пребывания суспензии в колонне, зависящее от рабочей емкости колонны.

#### Основная аппаратура отделения.

Карбонизационная колонна является основным аппаратом отделения карбонизации. Она представляет собой цилиндрическую пустотелую емкость диаметром до 3 м и высотой 27 м, состоящую из ряда чугунных царг. Такая колонна имеет 8 холодильных и 17 абсорбционных царг. Сверху в колонну поступает карбонизируемый раствор. Работающая колонна заполнена раствором до определенного уровня, поддерживаемого на постоянной высоте. Проходя через жидкость, газ ее перемешивает. Для более полного извлечения  $\text{CO}_2$  из газа и достижения более высокой степени карбонизации конечного раствора газ и жидкость движутся в колонне противотоком. Производительность такой колонны 250 т/сутки.

Первый промыватель газа колонн ПГКЛ-1 – аппарат скрубберного типа – представляет собой цилиндрическую пустотелую колонну, состоящую из ряда чугунных царг диаметром 2800 мм. Колонна заполнена керамическими кольцами. Общая высота насадки 17 м.

### **8.7. Кальцинация гидрокарбоната натрия.**

#### **8.7.1. Физико-химические основы процесса**

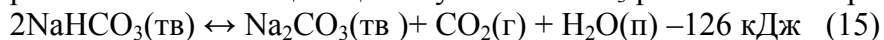
Осажденный в процессе карбонизации гидрокарбонат натрия отделяется от маточной (фильтровой) жидкости на обычных барабанных вакуум-фильтрах и при нагревании подвергается разложению, или кальцинации.

Отфильтрованный и промытый  $\text{NaHCO}_3$  содержит 76-80%  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  – 14-18%, общего хлора – 0.2-0.4%, общего аммиака – 0.6-0.8%.

Опыт показывает, что аммиак нельзя отмыть при промывке осадка, его не удается полностью удалить даже при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ . Аммиак в техническом гидрокарбонате натрия находится в виде карбамата натрия. Выделение его в твердую фазу происходит на протяжении всего процесса кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  в карбонизационной колонне.

При снижении давления  $\text{CO}_2$  над суспензией при выходе ее из карбонизационной колонны и на вакуум-фильтре протекает процесс ретроградации, т.е. переход осажденного  $\text{NaHCO}_3$  в раствор и его взаимодействие с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Степень использования натрия после фильтров уменьшается примерно на 2.5% по сравнению с этим показателем для суспензии, выходящей из колонны.

Отфильтрованный и промытый осадок гидрокарбоната натрия подвергается термическому разложению – кальцинации. Сухой  $\text{NaHCO}_3$  разлагается по реакции



С повышением температуры равновесие реакции сдвигается вправо. С точки зрения правила фаз эта система имеет одну степень свободы. Следовательно, равновесное давление газовой фазы будет зависеть только от температуры.

В практических условиях процесс кальцинации сырого технического гидрокарбоната натрия осложняется присутствием примесей и большого количества влаги, что вызывает комкование соли, ухудшает его перемешивание и процесс теплопередачи. Кроме того, при испарении влаги, представляющей собой насыщенный раствор солей, выделяется твердая фаза, которая, кристаллизуясь на стенках печи, образует плотно пристающую к поверхности стенки корку. Твердый слой соли, обладающий плохой теплопроводностью, ухудшает теплопередачу и может служить причиной прогорания стальной, обогреваемой снаружи, стенки печи.

Чтобы исключить эти недостатки, сырой технический гидрокарбонат натрия перед кальцинацией смешивают с горячей содой (ретурная сода). При этом образуется новая твердая фаза – трона  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, гигроскопическая влага переходит при образовании троны в кристаллизационную воду. Смесь становится сухой, рассыпчатой и кальцинация такой смеси проходит без осложнений.

Исследование кинетики процесса кальцинации показывают, что разложение гидрокарбоната натрия протекает, главным образом, в тепловой области, т.е. скорость разложения зависит от скорости подвода тепла к зоне разложения, т.е. от удельной поверхности теплообмена, ее температуры и гидродинамического режима. В практических условиях в присутствии ретурной соды для полного разложения гидрокарбоната требуется значительно более продолжительное время.

### 8.7.2. Технологическая схема процесса кальцинации.

На рис.8 показана технологическая схема процесса кальцинации с использованием огневых с наружным факельным обогревом печей, работающих с применением ретурной соды.

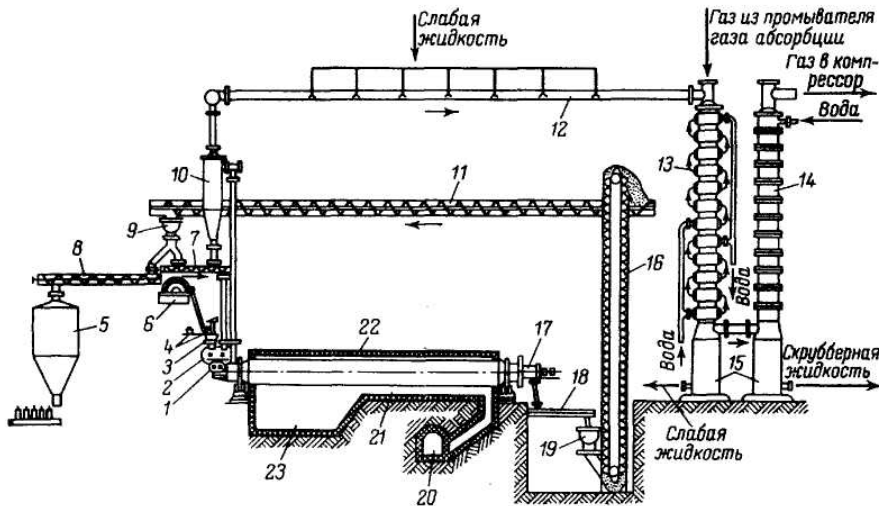


Рис. 8. Технологическая схема отделения кальцинации с ретурным питанием содовых печей:

1 — смеситель; 2 — питатель; 3 — приемник; 4 — скребковый транспортер; 5 — бункер; 6 — вакуум-фильтр; 7, 11, 18, 19 — шнековые транспортеры; 8, 9 — транспортные трубы; 10 — циклон; 12 — коллектор газа содовых печей; 13 — холодильник газа содовых печей; 14 — промыватель газа содовых печей; 15 — сборник слабой жидкости; 16 — элеватор; 17 — выгрузной шнек; 20 — боров; 21 — газопод; 22 — содовая печь; 23 — топка

Суспензия, получаемая в колоннах и содержащая 26% осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , поступает на вакуум-фильтры 6, где осадок отделяется от маточной жидкости. Вместе с промывной водой маточник направляется в отделение дистилляции для регенерации аммиака. Воздух, прошедший через слой осадка и фильтрующую ткань, отсасывается из сепаратора фильтра вакуум-насосом через промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ), находящийся в отделении абсорбции.

Промытый сырой  $\text{NaHCO}_3$ , с вакуум-фильтра подается скребковым или ленточным транспортером 4 в приемник 3 с вертикальной мешалкой, которая разрыхляет и проталкивает сырую соль в питатель 2 и далее в смеситель 1. Сюда же шнековым транспортером 7 подается горячая ретурная сода в заданном

соотношении. Полученная смесь поступает далее во вращающуюся барабанную содовую печь 22, где и протекает процесс кальцинации.

Готовая сода из содовой печи с помощью выгрузного шнека 17 и передаточного шнека 18 передается в общий сборный шнековый транспортер 19, а затем к элеватору 16. Элеватор разгружает соду на транспортер 11, из которого с помощью распределительного шнека 9 часть соды (ретур) распределяется по содовым печам, а часть – готовая продукция – передается на склад в бункеры 15 транспортером 8.

Газ, выходящий из содовых печей при  $150^{\circ}\text{C}$ , содержит  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , водяной пар и содовую пыль и направляется в циклон 10, где большая часть содовой пыли улавливается и передается обратно в содовую печь шнековым транспортером 7. Из циклона газ поступает в общий для всех печей газопровод 12 – коллектор газа содовых печей, орошаемый внутри слабой жидкостью, которую получают при охлаждении газа в том же коллекторе до  $80^{\circ}\text{C}$  и далее в холодильнике газа содовых печей 13 до  $38^{\circ}\text{C}$ .

Образующийся конденсат извлекает из газа оставшуюся после циклона содовую пыль,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ . Этот раствор, содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и углеаммонийные соли, называют слабой жидкостью. Часть этой жидкости возвращается обратно на орошение коллектора содовых печей, а часть направляется в отделение дистилляции для отгонки  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и затем – на вакуум-фильтры для промывки гидрокарбоната натрия.

Коллектор газа содовых печей имеет уклон в сторону холодильника ХГСП, поэтому слабая жидкость из коллектора стекает в холодильник, орошая охлаждающие трубки и вместе с дополнительно образующимся в холодильнике 13 конденсатом стекает в сборник слабой жидкости 15. В холодильнике 13 газ идет сверху вниз в межтрубное пространство, а в трубках противотоком проходит охлаждающая вода.

В ХГСП поступает также газ из ПГАБ с целью использования диоксида углерода, оставшегося в газе после аммонизации рассола. Из ХГСП газ идет для окончательной очистки и охлаждения в промыватель газа содовых печей (ПГСП) 14 скрубберного типа, в котором хордовая насадка орошается сверху водой. Скрубберную жидкость после ПГСП добавляют к слабой жидкости. Охлажденный и очищенный газ после ПГСП смешивают с газом известковых печей и подают компрессором в карбонизационные колонны.

#### Технологический режим отделения.

Нормальная работа вакуум-фильтров и содовых печей зависит, прежде всего, от качества кристаллов гидрокарбоната натрия. Для промывки мелкого илистого осадка требуется большой расход промывной воды, а с этим связаны большие потери  $\text{NaHCO}_3$  от растворения и разбавления фильтровой жидкости. Одновременно снижается производительность фильтров и увеличивается влажность сырого гидрокарбоната и расход тепла в процессе кальцинации; снижается производительность содовых печей и повышается способность сырой соли замазывать греющую поверхность барабана печи.

Если принять максимально возможный размер кристаллов, равный 200 мкм, то средний размер кристаллов хорошо фильтрующегося осадка будет 75 мкм.

Одним из важных показателей нормальной работы вакуум-фильтров являются потери гидрокарбоната натрия от растворения в промывной воде, составляющие н/б 3.5%. Эти потери зависят от удельного расхода промывной воды, ее температуры и состава.

Растворимость гидрокарбоната натрия увеличивается с повышением температуры. С другой стороны одновременно уменьшается вязкость промывной жидкости и маточного раствора, удаляемого из осадка при промывке. Таким образом, температура промывной воды имеет оптимальное значение не превышающее 30-40<sup>0</sup>С.

Важным показателем в работе вакуум-фильтров является выход соды. Выход соды из химически чистого NaHCO<sub>3</sub> составляет 63.1%. В присутствии влаги и и солей аммония выход снижается.

Стабильность работы вакуум-фильтров зависит от постоянства разрежения в общем коллекторе фильтров.

#### *Показатели качества кальцинированной соды*

показатель	Марка высшей категории качества	Марка Б первой категории качества	
		Первый сорт	Второй сорт
Внешний вид	Гранулы белого цвета	Мелкокристаллический порошок белого цвета	
Содержание, % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , н/м	99.4	99.2	99.0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в непрокаленном продукте, н/м	98.7	98.4	97.5
Хлоридов в пересчете на NaCl, н/б	0.2	0.5	0.8
Потери при прокаливании (270-300 <sup>0</sup> С),%, н/б	0.7	0.8	1.5

Чем выше насыпная плотность соды, тем ниже удельные затраты на ее упаковку и перевозку. Кроме того, такая сода меньше пылит. С этой точки зрения предпочтительнее паровые кальцинаторы.

Увеличение температуры соды в огневых печах с ретурным питанием более 160<sup>0</sup>С, а в безретурных печах – более 180<sup>0</sup>С связано с повышением расхода топлива, что экономически не оправдано.

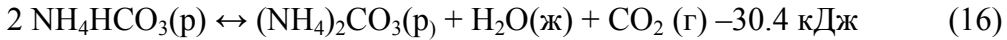
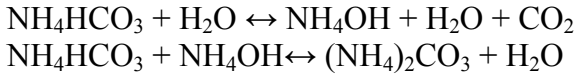
О температурном режиме содовой печи судят по удлинению барабана печи, которое зависит от температуры и длины барабана. Нормальный режим топки контролируется содержанием СО<sub>2</sub> в топочных газах и температурой факела, которая достигает 1400<sup>0</sup>С. При нормальном режиме расход условного топлива составляет 110-130 кг/т соды.

## **8.8.Регенерация аммиака в производстве кальцинированной соды.**

### **8.8.1.Физико-химические основы процесса**

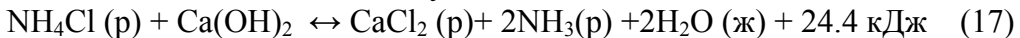
Регенерация аммиака из фильтровой и других жидкостей содового производства осуществляется в отделении дистилляции. Обычно часть растворенного аммиака связана с диоксидом углерода, поэтому при разложении

карбаматов аммония вместе с аммиаком отгоняется и возвращается в производство диоксид углерода. Гидрокарбонаты аммония гидролизуются в растворе. При этом мало растворимый диоксид углерода выделяется в газовую фазу, а хорошо растворимый аммиак остается в растворе, сдвигая равновесие реакции в сторону образования средней соли:



Для снижения растворимости аммиака и удаления его в газовую фазу необходимо снизить давление аммиака в газовой фазе. Для этого на содовом заводе используют водяной пар, который, барботируя через жидкость, нагревает ее и, выделяясь в газовую фазу, разбавляет газ, снижает парциальное давление аммиака, и согласно закону Генри, способствует его удалению из жидкости. Присутствие  $\text{CO}_2$  в жидкости снижает равновесное давление аммиака над жидкостью и тем самым затрудняет его отгонку. Таким образом, скорость и полнота отгонки аммиака из жидкости зависит от температуры, давления аммиака в газовой фазе и от состава жидкости.

Для регенерации аммиака из хлорида аммония необходимо действие более сильной щелочи, которая могла бы вытеснить  $\text{NH}_4^+$  из хлорида. В содовом производстве для этой цели используют известковое молоко



Скорость этой реакции определяется скоростью растворения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , т.е. зависит от степени дисперсности известкового молока. Перед подачей известкового молока необходимо тщательно разложить карбонат аммония и удалить из раствора диоксид углерода, в противном случае карбонат аммония будет взаимодействовать с известковым молоком, что приведет к потерям  $\text{CO}_2$  и перерасходу известкового молока.

В фильтровой жидкости присутствует некоторое количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , образующегося при очистке сырого рассола от  $\text{CaSO}_4$ . Кристаллизация и выделение сульфата кальция в процессе дистилляции вызывает нежелательные осложнения: образующаяся соль отлагается на внутренних поверхностях аппаратов и трубопроводов, снижает их пропускную способность, а, следовательно, и производительность.

В процессе дистилляции до момента разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  раствор представляет собой систему  $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--NaCl--NH}_4\text{Cl}$ , после разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  известковым молоком и удаления  $\text{CO}_2$  система имеет вид  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NaCl--CaCl}_2$ .

### 8.8.2. Технологическая схема регенерации аммиака.

Общее количество аммиака, циркулирующего в производстве, составляет около 530 кг/т соды. Из них примерно 450 кг регенерируется из фильтровой жидкости по схеме, так называемой большой дистилляции, представленной на рис. 9.

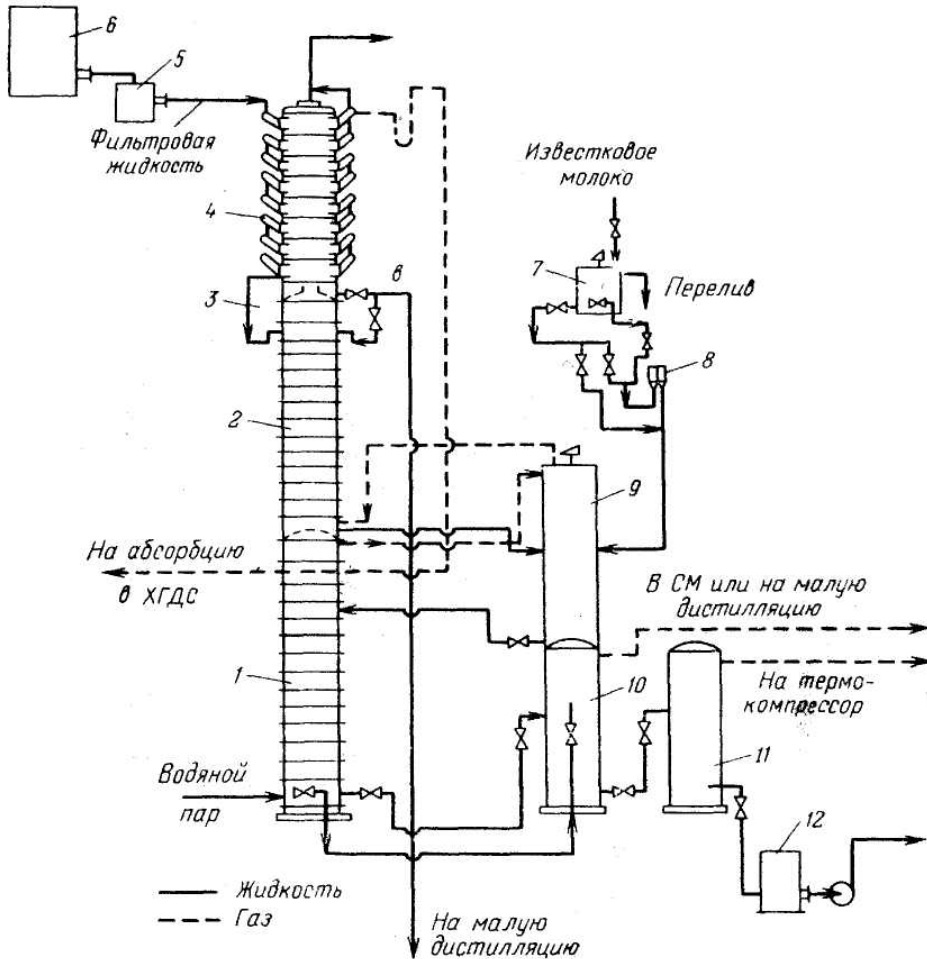


Рис. 9. Технологическая схема отделения дистилляции:

1—дистиллер; 2— теплообменник дистилляции; 3— инешний перелив жидкости; 4— конденсатор дистилляции; 5, 8— щелены расходомеры; 6— напорный б.к.; 7— мешалку т-весткового молока; 9— смеситель; 10— мерный испиртель; 11— нторпII испаритель; 12— пескоуловитель

Фильтровая жидкость из напорного бака 6 через расходомер 5 поступает в трубки кожухотрубчатого теплообменника 4 – конденсатора дистилляции (КДС) – и движется в нем сверху вниз. В межтрубном пространстве КДС противотоком жидкости движется горячая парогазовая смесь, выходящая из теплообменника дистилляции (ТДС) 2. В результате теплообмена фильтровая жидкость нагревается и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , находящийся в жидкости, разлагается. Выделяющийся диоксид углерода снижает интенсивность теплопередачи, поэтому он удаляется из трубок и присоединяется к основному потоку газа, выходящему из межтрубного пространства КДС.

Парогазовая смесь, проходя межтрубное пространство, охлаждается и из нее конденсируется водяной пар. В образующемся конденсате растворяется часть  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из газа. Конденсат удаляется из КДС по линии *b*.

Газ из КДС направляют для дополнительного охлаждения и осушки в холодильник газа дистилляции (ХГДС), находящийся в отделении абсорбции. В

результате охлаждения газа также образуется конденсат, содержащий  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Все конденсаты, содержащие  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , направляют на малую дистилляцию.

После КДС фильтровая жидкость поступает через внешний перелив 3 в ТДС 2 и движется сверху вниз, нагреваясь при непосредственном контакте с поднимающейся из дистиллера (ДС) 1 горячей парогазовой смесью. При этом карбонаты аммония практически полностью разлагаются с выделением диоксида углерода в газовую фазу. В теплообменнике 2 заканчивается также разложение небольших количеств  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при взаимодействии их с хлоридом аммония. Разложение карбонатов и удаление  $\text{CO}_2$  из жидкости и является основным назначением ТДС.

После удаления диоксида углерода жидкость смешивается в смесителе 9 с известковым молоком, поступающим из мешалки 7 через расходомер 8. В результате взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуются  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Оставшееся в жидкости небольшое количество карбоната аммония, также реагирует с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что приводит к излишнему расходу известкового молока и потере  $\text{CO}_2$ .

Жидкость из смесителя 9 поступает в дистиллер 1 для отгонки аммиака. В нижнюю часть ДС подают острый пар, который нагревает жидкость. При этом выделяется аммиак, его равновесное давление над раствором повышается, а парциальное давление в парогазовой фазе понижается. Последнее способствует десорбции аммиака из жидкости.

Парогазовая смесь из ДС поступает в ТЛС, предварительно пройдя верхнюю часть смесителя, на заполненную жидкостью и выполняющую роль брызгоуловителя.

Для использования тепла горячую жидкость из ДС направляют в первый испаритель (ИС-1) 10, где в результате снижения давления до атмосферного выделяется пар, используемый в схеме малой дистилляции. При «горячем» режиме, когда температура жидкости в смесителе превышает  $93^\circ\text{C}$ , она на выходе из ДС составляет  $115^\circ\text{C}$ , для более полного использования тепла жидкости ее направляют из ИС-1 во второй испаритель (ИС-2) 11. Здесь за счет вакуума, создаваемого термокомпрессором, выделяется дополнительное количество пара с пониженным давлением и температурой, используемого на стадии малой дистилляции.

Из ИС-2 дистиллерная жидкость идет в пескоуловитель 12 для сепарации крупных частиц гипса и карбоната кальция, отделившихся со стенок дистиллера, и затем с помощью центробежных насосов откачивается в накопитель отбросов.

#### Технологический режим процесса регенерации аммиака.

Режим аппаратов в отделении дистилляции зависит от давления внизу дистиллера. Оно определяет давление и температуру поступающего греющего пара. Давление внизу ДС определяется сопротивлением последовательно соединенных аппаратов дистилляции и абсорбции, через которые проходят регенерированные  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , и скоростью газового потока.

Предельная производительность аппаратов дистилляции определяется максимально допустимой скоростью парогазовой смеси в свободном сечении аппарат. В ДС максимально допустимая скорость парогазовой смеси составляет 1.5 м/с и в скрубберном ТДС 2 м/с, считая на свободное сечение.

Для уменьшения возможности образования инкрустаций гипса на поверхностях ДС процесс дистилляции необходимо вести после смешивания фильтровой

жидкости и известкового молока при температурах выше или ниже  $93^{\circ}\text{C}$ , при которой дигидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходит в полугидрат. Поэтому различают два режима: «горячий», когда температура в СМ и ДС не ниже  $93^{\circ}\text{C}$ , и «холодный», когда температура в этих аппаратах не превышает  $93^{\circ}\text{C}$ . «Горячий» режим при повышенном давлении является предпочтительным.

В среднем на 1 т соды теряется примерно 0.7 кг аммиака и 40 кг CaO. Общий расход извести на 1 т соды составляет 700-850 кг. Общие потери аммиака в производстве соды составляют 10 кг на т соды. Эти потери компенсируются вводом аммиачной воды в жидкость фильтров.

### 8.9. Производство кальцинированной соды из нефелина.

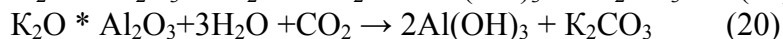
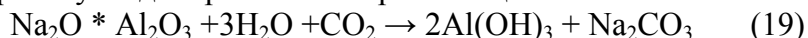
Большое значение в нашей стране имеет комплексное использование природных руд, содержащих нефелин  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ . В РФ имеются большие залежи этого минерала.

В н.в. разработан и эксплуатируется на нескольких заводах эффективный способ комплексного использования нефелина с получением глинозема, цемента, соды и поташа. Этот способ включает ряд основных операций.

Исходную нефелиновую руду подвергают спеканию при  $1300^{\circ}\text{C}$  в смеси с молоком или известняком. При этом протекает реакция:



Полученный спек выщелачивают. При этом алюминаты щелочных металлов и небольшое количество  $\text{SiO}_2$  в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  переходят в раствор, а  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и примеси остаются в осадке – шламе, который используют для приготовления цемента. Раствор алюминатов после удаления из него остаточных количеств  $\text{SiO}_2$  подвергают гидролизу с одновременной карбонизацией:



Осажденный  $\text{Al}(\text{OH})_3$  прокаливают при  $1000^{\circ}\text{C}$  и переводят в глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а раствор карбонатов, небольшая часть которых в процессе карбонизации переходит в гидрокарбонаты, перерабатывают на соду и поташ.

Так как в топливе, используемом для спекания, обычно содержится сера, то в растворе после разложения алюминатов появляются сульфаты, возможны также соединения неокисленной серы. Кроме того, в растворе карбонатов при переработке нефелиновых сиенитов может присутствовать небольшое количество KCl. Раздельное выделение соды, поташа, сульфата и хлорида калия и является конечной операцией при комплексной переработке нефелинового сырья.

В результате переработки на 1 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают примерно 1 т карбонатов натрия и калия, а из образующегося в процессе производства дикальцийсиликата – около 8 т цемента.

Сода, получаемая из нефелина, имеет высокую насыпную плотность, что является существенным преимуществом по сравнению с легкой аммиачной содой.

На практике соду и поташ получают методом политермического упаривания с промежуточным охлаждением. Схема процесса достаточно сложна. В нее включены возвращение в начальную стадию выпарки двойной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ , кристаллизующейся в процессе выделения из раствора в твердую фазу сульфата

калия, двухстадийная кристаллизация соды и поташа, а также предварительное выделение KCl из исходных щелоков для получения поташа хорошего качества.

Сложная схема переработки обусловлена составом исходного раствора и стремлением получить соду и поташ с минимальным содержанием других солей. Однако для некоторых потребителей, например стекольной промышленности, присутствие в соде поташа и сульфата калия не является вредным. Если допустить присутствие этих солей в соде, то переработка карбонатных щелоков упрощается. На рис.10 приведена принципиальная схема переработки карбонатных щелоков, образующихся при использовании нефелинового концентрата с получением двух товарных продуктов – соды и поташа, но более низкого качества. Сода марки А в среднем содержит 91.3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 6.2%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 2.5%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , тогда как сода той же марки, полученная по схеме с многократным разделением солей при выпарке, содержит в среднем 95.6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 3.3%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 1.0%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

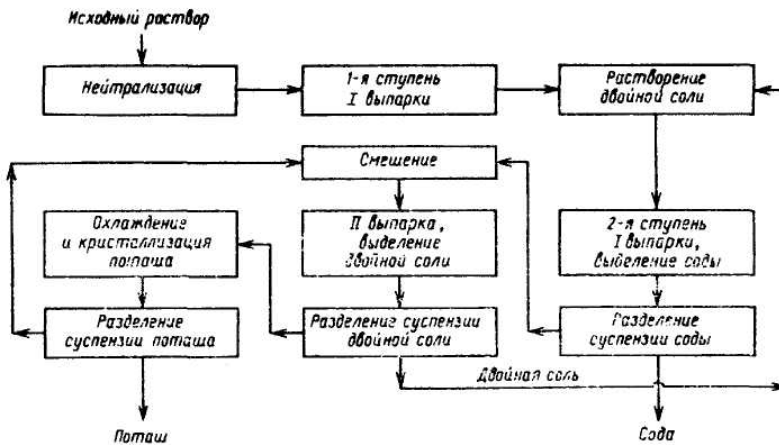


Рис. 10. Упрощенная схема переработки карбонатных щелоков в производстве содовых продуктов из нефелина

## 9. Производство каустической соды

В начале 19 века производство каустической соды (NaOH) было тесно связано с развитием производства кальцинированной соды. Эта взаимосвязь была обусловлена тем, что сырьем для химического способа получения NaOH служила кальцинированная сода, которая в виде содового раствора каустифицировалась известковым молоком. В конце 19 века стали быстро развиваться электрохимические методы получения NaOH электролизом водных растворов NaCl. При электрохимическом способе получения одновременно с NaOH получают хлор, который находит широкое применение в промышленности тяжелого органического синтеза и в других областях промышленности, что объясняет быстрое развитие электрохимического производства NaOH.

Чистый гидроксид натрия NaOH представляет собой белую непрозрачную массу, жадно поглощающую из воздуха водяные пары и CO<sub>2</sub>, является едким веществом: при попадании на кожу он вызывает долго незаживающие химические ожоги, а при систематическом воздействии на кожу вызывает язвы и экзему. Предельно допустимая концентрация аэрозоля NaOH в воздухе производственных помещений 0.5 мг/м<sup>3</sup>.

Существует две модификации безводного едкого натра – α-NaOH с ромбической формой кристаллов и β-NaOH с кристаллами кубической формы. С водой NaOH образует ряд кристаллогидратов.

Едкий натр широко применяется во многих отраслях промышленности: в химической – 76%, в нефтехимической – 12% и прочих отраслях (из общего количества вырабатываемой каустической соды).

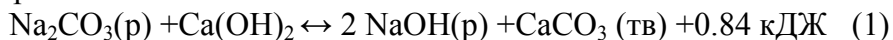
Едкий натр выпускается в твердом и жидком виде. Твердый едкий натр выпускается следующих марок: ТХ-1 – твердый, плавленый, и ТХ-2 – твердый, чешуированный. Жидкий едкий натр выпускается шести различных марок: РР – раствор ртутный, РХ-1 и РХ-2 – растворы химические, РДУ, РД-1 и РД-2 – растворы диафрагменные.

### 9.1. Известковый способ получения каустической соды

#### 9.1.1. Физико-химические основы процесса.

##### *Каустификация.*

Известковый способ получения каустической соды основан на каустификации карбоната натрия известью или известковым молоком:



Подача на каустификацию вместо известкового молока извести позволяет использовать теплоту гашения CaO. Кроме того, образуется более концентрированный раствор едкого натра за счет вывода из процесса воды, поступающей с известковым молоком.

Равновесная степень каустификации (степень перехода соды в едкий натр) при прочих равных условиях снижается при увеличении содержания соды в исходном растворе (рис.1). При содержании соды в растворе более 23.2% в донной фазе появляется пирсонит Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*CaCO<sub>3</sub>\*2H<sub>2</sub>O, способствующий возрастанию потерь соды. Наоборот, при понижении концентрации соды в исходном растворе степень каустификации повышается. Однако вместе с этим возрастает также удельное

сопротивление воды в каустифицированном содовом растворе (рис.2). Повышение удельного сопротивления воды приводит к увеличению расхода греющего пара на выпарку слабых щелоков, т.е. к росту стоимости продукционной каустической соды.

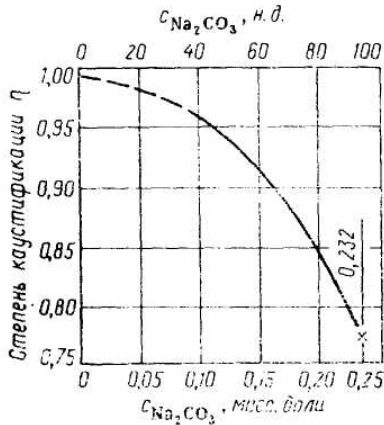


Рис. 1. Зависимость равновесной степени каустификации содового раствора от концентрации соды в исходном растворе при 100°C

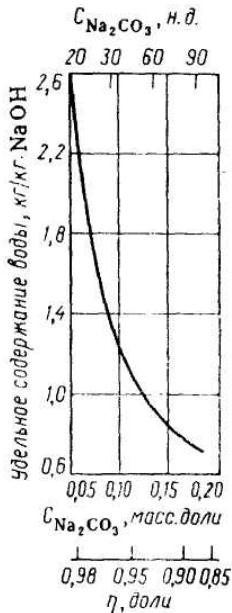


Рис. 2. Зависимость удельного содержания воды в слабом щелочном растворе от концентрации соды в исходном растворе при 95 °С

Весьма малый тепловой эффект реакции показывает, что температура весьма мало влияет на равновесную степень каустификации. Скорость достижения равновесия зависит от температуры. Так, при одинаковых прочих условиях равновесная степень каустификации при 80°C достигается за 12 часов, а при 100° – за 3ч. Поэтому хотя температура не влияет на равновесный выход NaOH, процесс каустификации ведут при температуре 98-100°C, что обеспечивает достаточно высокую скорость протекания процесса. Кроме того, увеличение температуры способствует образованию крупнокристаллического осадка CaCO<sub>3</sub>, что улучшает отделение шлама от щелочных растворов при дальнейшей его декантации и повышает скорость осаждения CaCO<sub>3</sub> за счет снижения вязкости раствора.

В «нормальном» содовом растворе и извести присутствуют примеси, влияющие на процесс каустификации, равновесная степень каустификации обычно на 0.015 – 0.03 ниже теоретической.

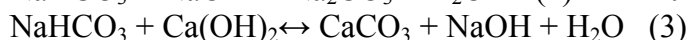
#### *Отделение и промывка шлама*

Слабый щелок необходимо отделить от шлама и осветлить. Скорость и полнота отделения шлама от слабого щелока зависят от качества обжигаемого известняка, условий его обжига, избытка извести и других факторов. При повышении температуры обжига и увеличении времени пребывания материала в зоне обжига скорость осветления щелока возрастает. Условия гашения извести также заметно сказываются на скорости осветления щелока.

Крупные кристаллы  $\text{CaCO}_3$  не только быстрее осаждаются, но и лучше отмываются от  $\text{NaOH}$  и остатков соды меньшим количеством промывной воды. Последнее чрезвычайно важно, поскольку промывная вода, содержащая  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не выводится из цикла, а смешивается с исходным концентрированным содовым раствором. Поэтому, чем меньше расход промывной воды, тем концентрированнее содовый раствор, подаваемый на каустификацию, и концентрированнее каустифицированный раствор, и, тем, следовательно, меньше расход тепла на дальнейшее концентрирование этого раствора для получения товарного  $\text{NaOH}$ .

Снижение пресыщения каустифицируемого раствора по  $\text{CaCO}_3$  приводит к образованию более крупных кристаллов  $\text{CaCO}_3$  и тем самым улучшает процесс осветления слабого щелока. Снижению пересыщения, кроме повышения температуры каустификации, способствует также добавление к исходному содовому раствору так называемых «крепких» промывок, содержащих кроме соды, едкий натр, повышающий растворимость  $\text{CaCO}_3$ . «Крепкие» промывки получают при растворении соды, выпадающей из слабого щелока при его концентрировании. В результате добавления к исходному содовому раствору «слабых» и «крепких» промывок получают «нормальный» содовый раствор.

В производстве каустической соды необходимо достичь по возможности высокой степени декарбонизации содового раствора, так как присутствующий в содовом растворе гидрокарбонат натрия взаимодействует в промывных водах с едким натром по реакции:



В результате этой реакции расходный коэффициент извести на 1 т  $\text{NaOH}$  возрастает.

В технологических схемах производства  $\text{NaOH}$  часто предусматривается повторная каустификация шлама свежим содовым раствором, что приводит к увеличению концентрации слабого щелока и повышению коэффициента использования  $\text{CaO}$ . При проведении двух процессов каустификации с последующей промывкой шлама скорость осаждения твердых частиц при прочих равных условиях выше скорости осаждения частиц, полученных при однократной каустификации. Это можно объяснить увеличением степени использования  $\text{CaO}$  в шламе и возрастании времени формирования шлама при двукратной каустификации.

В производстве едкого натра расход промывной воды на 1 т NaOH при 70-80<sup>0</sup>С составляет 4.5-5.0м<sup>3</sup>. Высокая температура промывной воды способствует растворению в ней примесей и повышает скорость осаждения твердых частиц.

*Концентрирование слабых щелоков. Отделение выпарки.*

В отделение выпарки из отделения каустификации поступают слабые щелока, содержащие около 130г/л NaOH, 30г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 11.3 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При концентрировании слабых щелоков в твердую фазу выделяется Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворимость которых в растворах едкого натра весьма близки. При больших концентрациях NaOH в растворе наблюдается высокое пересыщение по Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которое очень медленно снижается в результате старения раствора. Однако даже через 48 часов раствор не достигает равновесного состояния.

В процессе выпаривания важно не только максимально выделить примеси в твердую фазу, но и получить крупные быстро осаждающиеся кристаллы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полнота выделения солей обеспечивается высокой концентрацией едкого натра и длительностью выдерживания раствора NaOH, обеспечивающей снятие пересыщения по Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Размер осаждающихся кристаллов в значительной степени определяется содержанием Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе.

Так как часть сульфата натрия остается в готовом продукте и не возвращается обратно в цикл, необходимо восполнять его потери.

*Плавка едкого натра.*

Максимальная концентрация едкого натра, достигаемая в выпарных установках, составляет 70%. Более концентрированные растворы едкого натра обладают большой вязкостью и имеют высокую температурную депрессию, что делает неэкономичным дальнейшее обезвоживание NaOH в выпарных установках. Для этого в промышленности применяют плавильные котлы(горшки), изготовленные из щелочестойкого серого чугуна.

Температура кипения NaOH при атмосферном давлении составляет 1388<sup>0</sup>С, поэтому полное обезвоживание NaOH возможно лишь при этой температуре. Достижение такой высокой температуры связано с техническими трудностями. Вместе с тем присутствие в едком натре даже малого количества воды резко снижает температуру кипения плава. Для нагревания плава до таких температур используют дымовые газы, образующиеся при сжигании угля или природного газа.

Обезвоживание едкого натра может протекать в одном плавильном горшке (периодический процесс) или в батарее из 6-9 плавильных горшков последовательно. В этом случае плавка едкого натра ведется непрерывно, так как обезвоживание продукта осуществляется по мере движения его через плавильные горшки.

При охлаждении плава в последнем плавильном горшке образуется три слоя: верхний слой – белая каустическая сода в количестве 95% массы всего плава – представляет собой готовый продукт; средний слой – серая каустическая сода (3%) возвращается обычно в соседний плавильный котел и нижний слой – красного цвета продукт (2%) является отходом производства.

### **9.1.2. Технологическая схема производства едкого натра известковым способом.**

Цех известковой каустической соды, выпускающий твердый едкий натр, имеет три отделения: каустификации, выпарки слабых щелоков и плавки.

### 9.1.2.1. Отделение каустификации.

На рис.3 приведена технологическая схема отделения двухступенчатой каустификации. Основной особенностью этой схемы является одновременное проведение реакций гашения извести и каустификации содового раствора в одном аппарате – гасителе-каустификаторе, в котором степень каустификации достигает 75-80%. На гашение извести в гаситель подают не воду, как обычно, а содовый раствор. Для уменьшения потерь извести в технологической схеме предусматривается дополнительная каустификация образовавшегося в гасителе-каустификаторе шлама, содержащего непрореагировавший  $\text{CaO}$ .

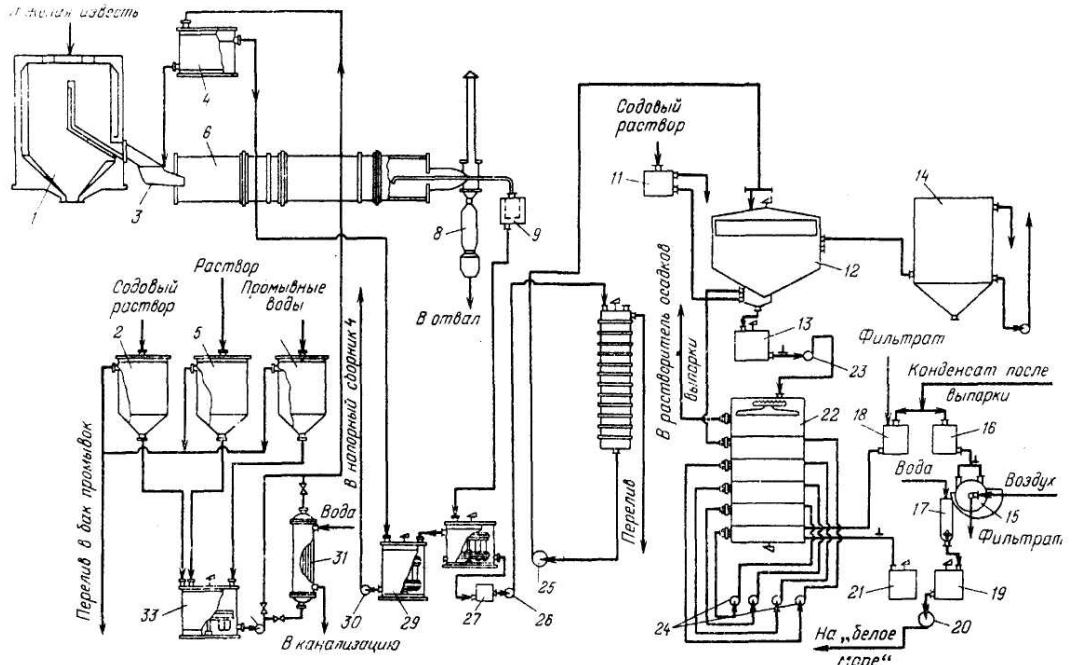


Рис. 3. Технологическая схема производства едкого натра известковым способом (отделение каустификации):

1—силос- для извести; 2, 11 — сборники содового раствора; 3 — лотковый питатель; 4 — напорный сборник нормального содового раствора; 5 — сборник оастора, полученного при растворении солей выпарки; 6 — гаситель-каустификатор; 7 — сборник промывных вод; 8 — бункер недо'пала; 9 — сифонное корыто; 10, 13 — каустификаторы первой и второй каустификации; 12 — отстойник; 14 — сборник слабых щелоков; 15 —барабанный вакуум-фильтр; 16 — напорный бак конденсата; 17 — шнековая мешалка; 18 — сборник конденсата и фильтрата; 19 — мешалка шлама; 20, 23—26, 30, 33 — насосы; 21, 28 — приемные мешалки шлама и суспензии; 22 — шестиярусный промыватель шлама; 27 — пескоуловитель; 29 — мешалка перелива; 31 — трубочатый подогреватель; 33 — смеситель для получения нормального содового раствора

Жженую известь из силоса – хранилища 1 дозируют лотковым питателем 3 в гаситель-каустификатор 6. Одновременно с известью из напорной мешалки 4 в гаситель поступает «нормальный» содовый раствор. Напорная мешалка 4 имеет перелив, через который избыток «нормального» содового раствора сливается в мешалку перелива 29. Суспензия, содержащая  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и избыточную известь, по сифонной трубке перетекает в сифонное корыто 9 с ситчатой корзиной, которая имеет отверстия размером  $4 \times 4$ . Не прошедшие через отверстия кусочки извести и несгоревшего топлива периодически вручную выгружают из корзины в отвал.

Из сифонного корыта 9 щелочная суспензия перетекает в приемную мешалку суспензии 28, затем проходит пескоуловитель 27 и насосом 26 подается в каустификатор первой каустификации 10 для более полного использования извести. Степень каустификации раствора на выходе из каустификатора 10 составляет 84%. Избыток суспензии из мешалки 28 через перелив попадает в мешалку перелива 29, смешивается с « нормальным» содовым раствором и насосом 30 перекачивается в напорный сборник 4 гасителя-каустификатора. Здесь суспензия после полуторачасового пребывания проходит пескоуловитель и центробежным насосом 25 подается в ряд параллельно работающих отстойников 12 (на схеме показан один отстойник).

Осветленный слабый щелок при температуре 80<sup>0</sup>С, содержащий в среднем 130г/л NaOH, 30г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 11.3г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отбирают из переливного желоба отстойника и собирают в сборнике слабых щелоков 14 и далее передают на выпарку. Шлам из отстойника 12 поступает в каустификатор 13 второй каустификации.

Для более полного использования оставшейся в шламе извести вторую каустификацию проводят при большом избытке соды (более 50%). Необходимый для создания требуемого избытка содовый раствор подают в каустификатор 13. Здесь степень каустификации раствора обычно не превышает 55%.

Для разжижения шлама в каустификатор 13 поступает осветленная жидкость со второго яруса шестиярусного промывателя шлама 22. На верхний ярус промывателя шлама 22 насосом 23 направляют суспензию из каустификатора 13. Промывка шлама в промывателе 22 осуществляется конденсатом отделения выпарки и фильтратом шламовых фильтров 15, смешивающимися в сборнике 18.

Промывную воду при температуре 75<sup>0</sup>С направляют через промыватель 22 противоточно шламу снизу вверх с помощью насосов 24. С верхнего яруса промывателя промывная вода направляется в отделение выпарки для растворения солей выпарки (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), выделяющихся при концентрировании слабого щелока. Промытый шлам, имеющий температуру 75-80<sup>0</sup>С, поступает в сборник шлама 21 и подается в корыто барабанного вакуум-фильтра 15. Отфильтрованный и промытый конденсатом шлам срезают с поверхности фильтра в шнековую мешалку 17; сюда же одновременно подают воду для разбавления шлама и через сборник-мешалку шлама 19 насосом 20 откачивают на «белое море».

Сборники 2, 5 и 7 служат для хранения содового раствора, получаемого при растворении солей выпарки и промывных вод соответственно. Дозируя указанные растворы в смеситель 33 получают «нормальный» содовый раствор, который насосом 32 перекачивают через подогреватель 31 в напорный сборник «нормального» содового раствора 4.

#### 9.1.2.2. Отделение выпарки

*Концентрирование* полученных слабых щелоков проводят обычно в две стадии. Первая стадия выпарки осуществляется в типовой прямоточной трехкорпусной вакуум-выпарной установке, схема которой достаточно хорошо известна. Выпаривание щелоков проводят с помощью водяного пара с различными параметрами. Так, в приводимой ниже схеме подогреватель и первый по ходу раствора выпарной аппарат обогревают насыщенным водяным паром давлением 980кПа. Концентрация едкого натра в аппарате возрастает от 130 до 200г/л. Такой

раствор переходить во второй корпус, а из второго в третий, работающий под вакуумом около 80 кПа. Обогрев второго и третьего корпусов осуществляют вторичным паром предыдущего корпуса. Концентрация едкого натра на выходе из третьего корпуса составляет 610-660г/л.

Выделяющийся при концентрировании NaOH карбонат и сульфат натрия отделяют от раствора в отстойнике средних щелоков. Осветленный раствор направляют в сборник средних щелоков, а шлам на вакуум-фильтры. Фильтрат возвращается в отстойник средних щелоков, а осадок с фильтра поступает в растворитель солей выпарки и далее на каустификацию.

Осветленный раствор в сборнике средних щелоков представляет собой товарный продукт. При выпуске твердого NaOH жидкая каустическая сода поступает на вторую стадию выпарки, где ее концентрация возрастает до 1000-1200 г/л NaOH. Для выпуска твердого плавленого и чешуированного едкого натра «крепкий» щелок подвергается дальнейшему обезвоживанию.

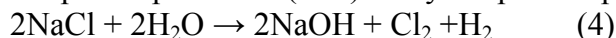
#### *Технологический режим*

Для обеспечения нормальной работы технологический режим строго регламентирован.

При подаче жидкой каустической соды на плавку ее состав должен быть следующим (г/л): 1000-1200 NaOH, 20-25 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10-15NaCl. При нормальной работе всех отделений цеха каустической соды расход кальцинированной соды, содержащей 99% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, на 1 т 92% NaOH составляет 1295 кг против теоретического расхода, равного 1231.3 кг. Расход CaO в пересчете на 85% стандартную известь составляет 1000 кг против теоретического расхода, равного 757.7 кг. Известь теряется с промытым шламом и расходуется на образование дополнительного количества едкого натра, участвующего в разложении NaHCO<sub>3</sub> – 120 кг, неучтенные потери составляют 111.3 кг.

## **9.2.Электролитический способ производства едкого натра.**

В хлорной промышленности для производства едкого натра (едкого калия) и хлора электролизом водных растворов NaCl (KCl) по суммарной реакции



применяют три способа: диафрагменный электролиз (с твердым катодом), ртутный (катодом является ртуть) и мембранный способ, в котором вместо диафрагмы применяется катионо-или анионообменная мембрана.

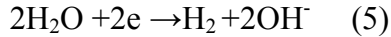
Сырьем для электролитического производства щелочи и хлора являются водные растворы NaCl. Известковое молоко, используемое на содовых заводах, на хлорных заводах заменяют раствором каустической соды (католит), поэтому метод очистки носит название содово-каустический.

### **9.2.1Физико-химические основы процесса.**

Каждый из указанных способов отличается реакциями, протекающими на катодах. В диафрагменном способе на твердом катоде происходит разряд ионов водорода с образованием в электролите щелочи, содержащей остаточные количества NaCl. В анодное пространство подается горячий очищенный рассол и отводится

образующийся хлоргаз. Движение рассола из анодного пространства в катодное происходит за счет разностей уровней анолита и католита.

*Катодный процесс.* При электролизе водного раствора хлорида натрия на твердом, например, железном катоде, выделяется водород и в католите образуется щелочь

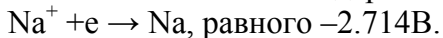


Различные ионы разряжаются при различных значениях потенциала. Это свойство ионов и позволяет использовать электролиз для разделения смесей веществ. Минимальный потенциал электрода, необходимый для разряда данного иона при концентрации его в растворе, равном 1 экв/л, называют нормальным электродным потенциалом и обозначают через  $E_0$ . Для многих ионов значения  $E_0$  известны и приводятся в справочной литературе.

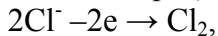
В практических условиях разряд ионов на электродах происходит при более высоких значениях потенциала, чем теоретическое. Разность между значениями действительного и обратимого электродного потенциала называется поляризацией, которая возрастает с увеличением плотности тока.

Лимитирующей стадией процесса электролиза может быть стадия разряда ионов – торможение процесса за счет электрохимической стадии (возникающее при протекании тока), что приводит к появлению перенапряжения – поляризации. На поляризацию в этом случае влияет изменение условий ведения электролиза. Так, например, для уменьшения поляризации выделения водорода железный катод покрывают никелем или кобальтом (катализатором), снижающим потенциал выделения водорода.

Разряд ионов натрия на стальном катоде не происходит вследствие высокого отрицательного значения стандартного потенциала реакции.

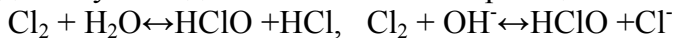


*Анодный процесс.* Кроме основного процесса, протекающего на аноде



в анодном пространстве электролизера протекает ряд побочных реакций, уменьшающих выход по току, например, разряд гидроксил-ионов с выделением кислорода  $4\text{OH}^- - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите, взаимодействуя с водой в соответствии с реакциями



Образование свободной хлорноватистой кислоты в концентрированных водных растворах NaCl практически не изменяет ионного состава раствора вблизи анода вследствие слабой диссоциации этой кислоты, а, следовательно, не влияет и на процесс электролиза.

На окисление ионов  $\text{ClO}^-$  на аноде до  $\text{ClO}_3^-$  расходуется значительная доля тока, следовательно, указанные процессы являются нежелательными. Таким образом, выход по току продукта, обозначаемый обычно  $A$ , будет зависеть от тщательности разделения катодных и анодных продуктов. Кроме того, выход по току зависит от концентрации едкого натра в католите, от растворимости хлора в анолите, а последняя связана с концентрацией NaCl: чем выше концентрация NaCl в анолите, тем ниже растворимость хлора. Растворимость хлора в водных растворах

концентрацией NaCl снижается также с повышением температуры. Этим и объясняется стремление направить на электролиз практически насыщенный водный раствор концентрацией NaCl и вести процесс при температуре 85-90<sup>0</sup>С. Выход хлора и щелочи по току в этих условиях составляет 92-96%.

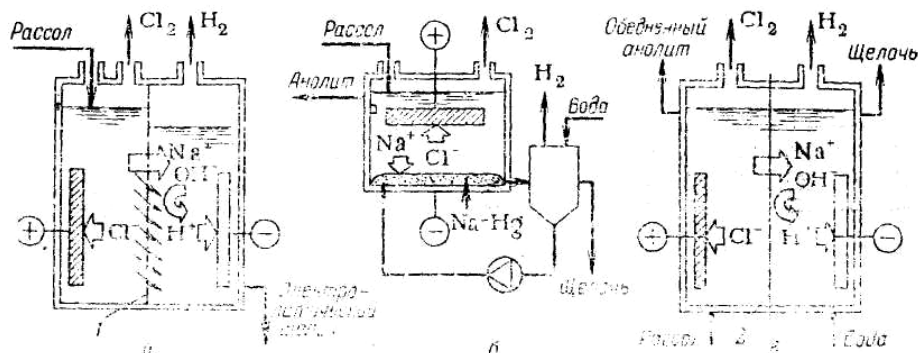


Рис. 4. Схемы электролизеров с твердым катодом и вертикальной фильтрующей диафрагмой (а), с ртутным катодом (б) и с ионообменной мембраной (в): 1—диафрагма; 2 — ионообменная мембрана

На рис. 4а показано принципиальное устройство ванны с твердым катодом и вертикальной фильтрующей диафрагмой.

Диафрагма 1 делит ванну на катодное и анодное пространство. Уровень рассола в катодном пространстве ниже, чем в анодном, что обеспечивает фильтрацию рассола через диафрагму. Газообразный хлор отводится из анодного пространства, водород – из катодного.

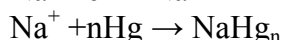
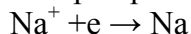
При электролизе хлорид натрия разлагается не полностью. Неразложившийся NaCl, отделяют от каустической соды в процессе выпарки слабых щелоков.

К применяемым при электролизе диафрагмам предъявляется ряд требований, в числе которых способность фильтрации электролита с заданной скоростью, химическая стойкость в растворах каустической соды и анолита, малое электрическое сопротивление.

К интенсификации процесса электролиза приводит также укрупнение электролизеров, что резко снижает капитальные затраты. Принятая мощность промышленных электролизеров составляет 25кА.

В качестве анодов в современных мощных электролизерах хлорной промышленности используются металлические аноды, изготовленные из титана с нанесением на их поверхность оксидов рутения.

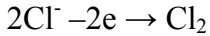
При получении NaOH и Cl<sub>2</sub> в электролизере с ртутным катодом на катоде электролизера протекает разряд ионов натрия с образованием амальгамы натрия



Ртутный катод обладает высоким перенапряжением выделения водорода, а равновесный потенциал разряда ионов натрия на ртути значительно ниже нормального потенциала натрия в результате образования амальгамы. На амальгаме натрия перенапряжение водорода еще выше, чем на чистой ртути, поэтому выделения водорода на ртутном катоде в ваннах промышленного типа практически не наблюдается. Кроме разряда ионов натрия, на амальгамном катоде происходит

восстановление растворенного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорита натрия. Эти реакции уменьшают выход по току, повышая расход электроэнергии.

Основной процесс, протекающий на аноде электролизера с ртутным катодом, аналогичен процессу, протекающему в электролизерах с диафрагмой



Разложение образовавшейся амальгамы протекает в отдельном аппарате – разлагателе. Освобождающаяся ртуть возвращается в электролизер. В электролизерах с ртутным катодом можно получить чистую каустическую соду с концентрацией 42-50%. Принципиальная схема горизонтального электролизера с ртутным катодом представлена на рис. 4б.

Мембранный метод получения NaOH и Cl<sub>2</sub> появился сравнительно недавно. Развитию мембранного метода способствовало освоение производства устойчивых к агрессивным средам ионообменных мембран. Для мембранного метода электролиза характерны меньший удельный расход электроэнергии, получение чистого едкого натра и отсутствие загрязнений окружающей среды.

Принципиальная схема работы электролизера с катионообменной мембраной представлена на рис. 4 в. В этих электролизерах устанавливают стальные катоды, графитовые или металлические аноды, а вместо диафрагмы – катионообменную мембрану.

### 9.2.2. Технологические схемы получения едкого натра электролитическим способом

На рис.5 приведены принципиальные схемы получения едкого натра электролитическим способом.

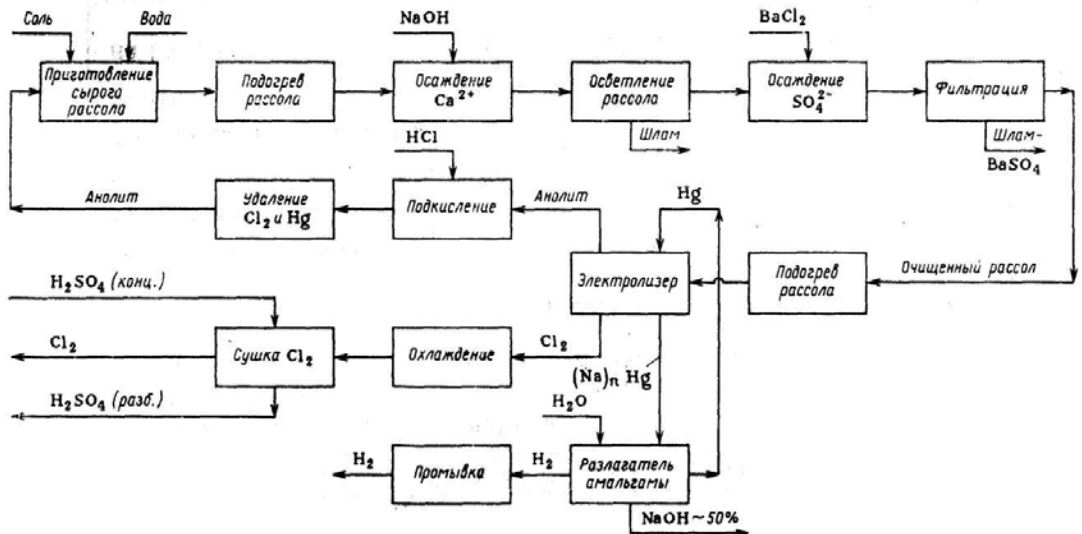


Рис. 5. Принципиальная схема получения едкого натра и хлора в электролизерах с ртутным катодом

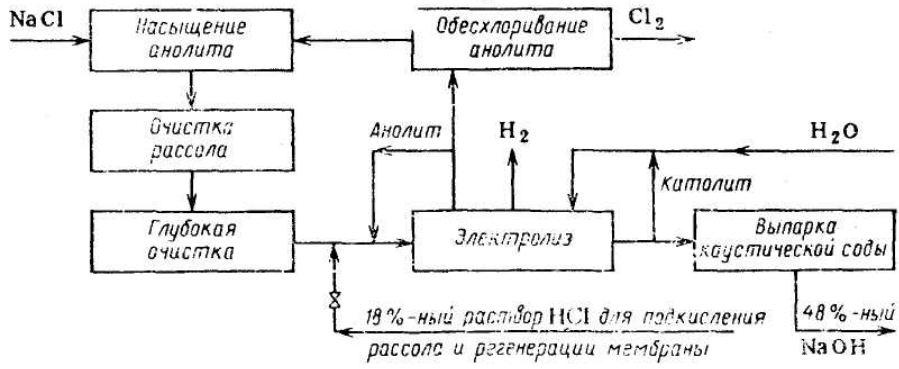
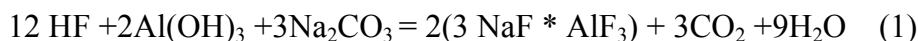


Рис. 6. Принципиальная схема установки мембранного электролизера для получения едкого натра, хлора и водорода

## 10. Производство глинозема.

Глинозем, или оксид алюминия,  $Al_2O_3$  является сырьем для производства металлического алюминия. Малая плотность алюминия, высокая химическая стойкость и электропроводимость, способность легко образовывать сплавы с другими металлами с самыми разнообразными технологическими характеристиками, например, силумины, дюралюминий, – все эти достоинства алюминия способствовали расширению областей его применения. Современное промышленное производство алюминия основано на электролизе расплава, содержащего глинозем и криолит  $-3NaF \cdot AlF_3$ . Добавление до 80% криолита к глинозему приводит к резкому понижению температуры плавления образующейся системы. Итак, если чистый глинозем плавится при  $2050^{\circ}C$ , температура плавления смеси глинозема и криолита снижается до  $950^{\circ}C$ .

Необходимый для электролиза глинозема криолит получают из плавикового шпата  $CaF_2$ , из которого при воздействии серной кислоты выделяется фтористоводородная кислота  $HF$ , реагирующая с содой и гидроксидом алюминия по реакции



К важнейшим рудам, содержащим алюминий, можно отнести первичные горные породы: кианиты  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  и нефелины  $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и вторичные метаморфические породы: бокситы и каолиниты. К основным промышленным алюминиевым рудам могут быть отнесены бокситы и нефелины. Во всех видах сырья количество примесей превышает 50%, поэтому главной задачей является извлечение из этого сырья глинозема в  $\alpha$  и  $\gamma$ -формах с содержанием примесей не выше 0.7%.

Способы переработки алюминийсодержащих руд различны и в значительной степени определяются составом руды. Подразделяются они на металлургические и химические (кислотные, кислотно-щелочные и щелочные).

Безводный оксид алюминия имеет ряд модификаций, отличающихся строением кристаллической решетки и вследствие этого своими химическими свойствами. Для технологов наибольший интерес представляют  $\alpha$  и  $\gamma$ -формы глинозема.  $\alpha$ -глинозем носит название корунда, встречается в природе и может быть получен искусственным способом. Корунд обладает высокой механической прочностью и химической стойкостью он не гигроскопичен.  $\gamma$ - Глинозем в природе не встречается и является продуктом обезвоживания гидралгиллита и бемита при температуре  $400-950^{\circ}C$ . Модификация отличается гигроскопичностью и легко растворяется в кислотах и щелочах.

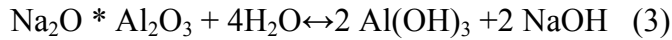
### 10.1.Щелочной метод получения глинозема по Байеру.

#### 9.1.1.Физико-химические основы процесса

Метод Байера был открыт в 1889 –1892гг. В основу разработанного способа Карл Байер положил два явления: способность глинозема, содержащегося в боксите, переходить в раствор при обработке руды растворами едкого натра



и способность алюминатных растворов к самопроизвольному гидролизу с выделением в осадок гидроксида алюминия при перемешивании системы с заправкой из свежесажженного  $Al(OH)_3$



С учетом этих положений способ Байера приближенно может быть изображен в виде схемы на рис. 1.

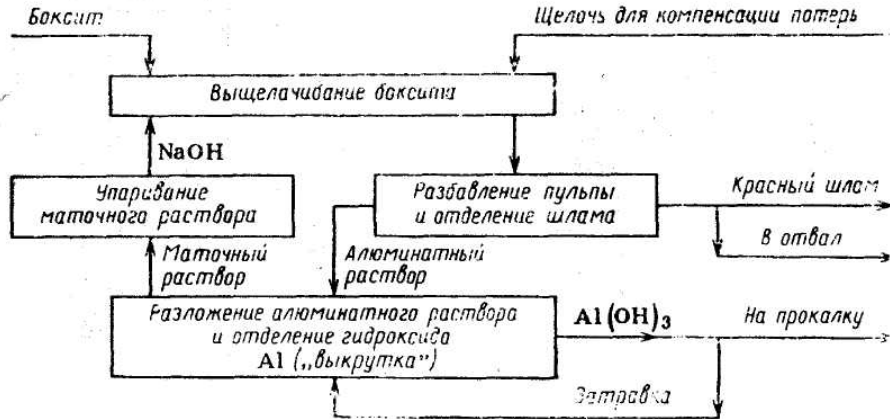


Рис. 1. Схема основных переделов способа Байера

Устойчивость алюминатных растворов удобно характеризовать каустическим модулем  $\alpha_k$ , т.е. отношением мольных концентраций  $[\text{Na}_2\text{O}] : [\text{Al}_2\text{O}_3]$ . Каустическая щелочность алюминатного раствора представляет собой сумму свободной щелочи и  $\text{Na}_2\text{O}$ , входящего в состав алюмината. Эту щелочность выражают через  $[\text{Na}_2\text{O}]_k$ . Сумму каустической щелочности  $[\text{Na}_2\text{O}]_k$  и карбонатной называют общей щелочностью алюминатного раствора  $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{общ}}$ . В соответствии с этим каустический модуль можно рассчитать из соотношения:

$$\alpha_k = ([\text{Na}_2\text{O}]_k / M_{\text{Na}_2\text{O}}) / ([\text{Al}_2\text{O}_3] / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}),$$

(в квадратных скобках даны концентрации соответствующих компонентов в г/л).

Кремниевый модуль  $M_{\text{Si}}$  представляет собой массовое соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) и  $\text{SiO}_2$  (S), т.е.  $M_{\text{Si}} = A/S$ . Он характеризует содержание  $\text{SiO}_2$  в той или иной системе или степень обескремнивания (может изменяться от 100 до 800-1000ед.).

Стойкость алюминатных растворов зависит от значения каустического модуля. Опытным путем показано, что при  $\alpha_k > 4.0$  алюминатный раствор полностью устойчив, при  $\alpha_k < 1.8$  алюминатный раствор мало устойчив и при  $\alpha_k < 1.6$  раствор неустойчивый.

Чтобы выделить в твердую фазу гидроксид алюминия, состав системы должен попадать в область пересыщенных растворов за счет снижения температуры либо величины  $\alpha_k$  или, наконец, в результате разбавления раствора при постоянном значении  $\alpha_k$ . Практически не всегда перемещение состава системы в область пересыщенных растворов приводит к появлению твердой фазы, так как в алюминатных растворах в течение длительного времени может сохраняться метастабильное равновесие. Нарушить его можно введением затравки гидроксида алюминия.

### 10.1.2. Технологическая схема получения глинозема

Первой производственной операцией в методе Байера является тонкое измельчение руды (мокрый помол). Известно, что скорость выщелачивания боксита

возрастает с увеличением поверхности контакта частиц гидроксида алюминия, соприкасающихся с алюминатным раствором.

Вторая операция – выщелачивание боксита. Осуществляется она в автоклавах при  $T=200-230^{\circ}\text{C}$  оборотным раствором щелочи. Выбор концентрации щелочи, времени выщелачивания и температуры зависит от так называемой вскрываемости боксита – легкости его разложения. При прочих равных условиях с повышением температуры возрастает скорость выщелачивания, увеличивается степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , уменьшаются потери щелочи с красным шламом за счет улучшения качества кристаллов, уменьшается каустический модуль до 1,8, что важно для последующей обработки алюминатных растворов. Положительно влияет на процесс выщелачивания перемешивание пульпы.

Третья операция – разбавление автоклавной пульпы, отделение и промывка красного шлама протекает в сгустителях (отстойниках). В них осаждается основная масса красного шлама и проводится его противоточная промывка и промежуточная репульпация для извлечения раствора алюмината натрия, увлекаемого шламом. Температура шлама  $90-100^{\circ}\text{C}$ . Промытый шлам является отходом производства, но может быть использован в металлургии и в строительном деле.

Разбавление пульпы промывными водами с точки зрения последующего упаривания раствора перед его возвращение в цикл является нежелательной операцией. Вместе с тем разбавление пульпы позволяет понизить стойкость алюминатного раствора, что важно для последующего выделения из него гидроксида алюминия.

Таким образом, метод Байера теоретически позволяет получить глинозем высоких марок (с низким содержанием  $\text{SiO}_2$ ) независимо от содержания  $\text{SiO}_2$  в исходном сырье, однако, экономически целесообразно перерабатывать методом Байера бокситы с содержанием  $\text{SiO}_2$  не более 6%.

В условиях производства средний выход глинозема не превышает обычно 50-55%. При этом в твердую фазу выделяется наиболее чистый глинозем. При увеличении выхода осаждающийся глинозем загрязняется алюмосиликатом натрия, присутствующим в очень небольших количествах в алюминатном растворе.

Для разложения алюминатного раствора применяются декомпозиеры – цилиндрические аппараты диаметром и высотой 8 м, снабженные цепной мешалкой. Они устанавливаются каскадно в батарею, что обеспечивает непрерывность процесса разложения. Перемешивание суспензии осуществляется сжатым воздухом. Выделяющийся в декомпозиерах гидроксид алюминия, отфильтровывают на фильтр-прессах стандартного типа и направляют на кальцинацию. Маточную жидкость выпаривают, добавляют к ней щелочь (укрепление) и возвращают в голову процесса.

Пятая стадия – кальцинация гидроксида алюминия. Снятый с фильтр-прессов гидроксид алюминия, подвергается обезвоживанию и прокаливанию для получения товарного продукта. Кальцинацию осуществляют во вращающихся цилиндрических барабанных печах диаметром 3.5-4.0 м и длиной 50-150 м, в которых сжигают мазут. Продолжительность пребывания кальцинируемого продукта в печи составляет около 1.5 часа.

