

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

М.А. Куликов

# **ТЕХНОЛОГИЯ УДОБРЕНИЙ И СОЛЕЙ**

*Учебно-методическое пособие*

Издательство  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета  
2018

УДК 661.152

ББК 40.4

К90

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор *В.З. Пойлов*  
(Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет);  
канд. техн. наук, доцент *С.Г. Козлов*  
(Березниковский филиал Пермского национального  
исследовательского политехнического университета)

**Куликов, М.А.**

К90      Технология удобрений и солей : учеб.-метод. пособие / М.А. Куликов. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2018. – 76 с.

ISBN 978-5-398-01946-9

Содержит общие сведения о минеральных удобрениях, сырьевой базе и способах их производства, примеры решения задач по производству минеральных удобрений и кальцинированной соды в рамках практических занятий при изучении дисциплин «Технология удобрений и солей», «Химия и технология производств минеральных удобрений» и «Химическая технология неорганических веществ и материалов». Приводимые примеры тесно связаны с изучаемым теоретическим материалом. Для формирования и развития соответствующих умений и навыков приведены задания для самостоятельного решения.

Предназначено для обучающихся по направлению «Химическая технология».

УДК 661.152

ББК 40.4

ISBN 978-5-398-01946-9

© ПНИПУ, 2018

## Содержание

Предисловие	4
1. Общие сведения о минеральных удобрениях	5
2. Фосфорные удобрения	12
3. Азотные удобрения	25
4. Калийные удобрения	34
5. Комплексные удобрения	52
6. Кальцинированная сода	66
Рекомендуемая литература	75

## Предисловие

Настоящее учебно-методическое пособие представляет собой руководство для работы обучающихся на практических занятиях при изучении дисциплин «Технология удобрений и солей», «Химия и технология производств минеральных удобрений» и «Химическая технология неорганических веществ и материалов». Рассмотрены теоретические вопросы производства минеральных удобрений и кальцинированной соды, содержит примеры технологических расчетов, которые неразрывно связаны с изучаемым теоретическим материалом. Для самостоятельной работы представлены контрольные задания.

Рекомендуется для формирования и закрепления умений и навыков обучающихся при проведении технологических расчетов производственных процессов получения минеральных удобрений и кальцинированной соды. Разработано для обучающихся по направлению «Химическая технология».

## 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ

*Минеральные удобрения* – соли и другие неорганические вещества, которые содержат элементы, необходимые для питания и развития растений, а также для улучшения плодородия почв. Классификацию минеральных удобрений осуществляют по нескольким признакам (рис. 1.1):

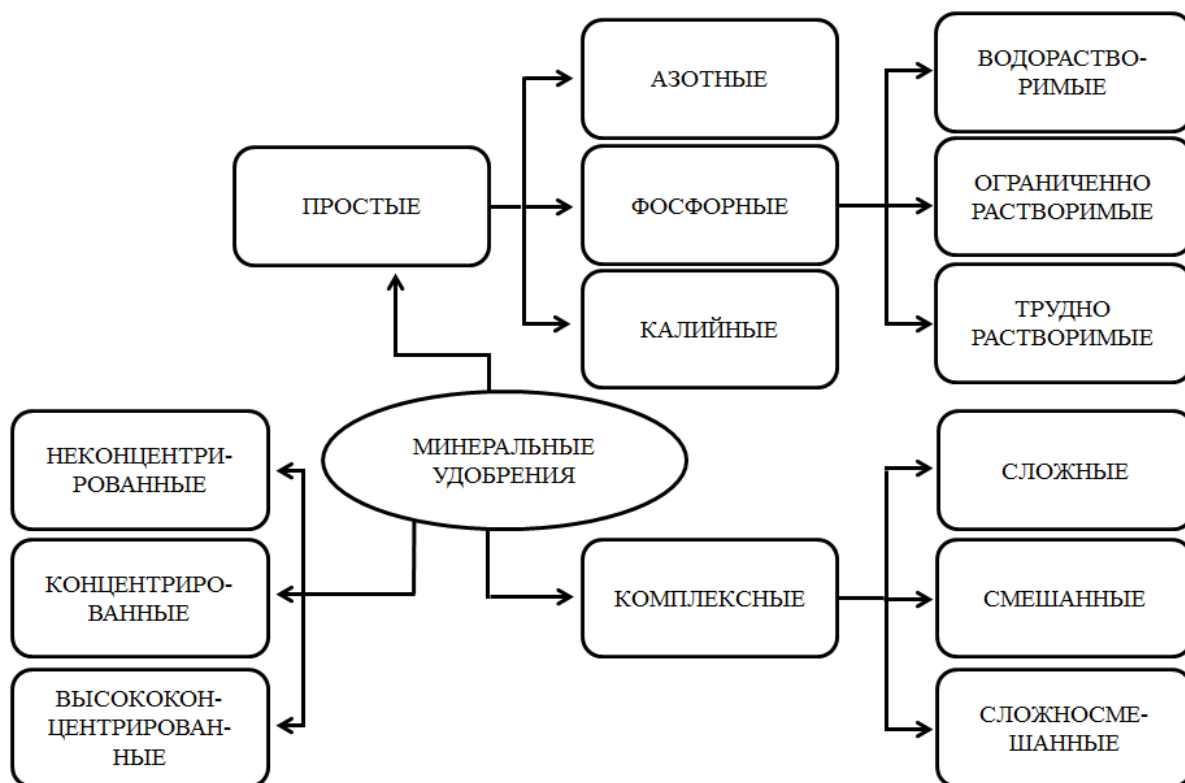


Рис. 1.1 Классификация минеральных удобрений

Удобрения также классифицируют:

- по происхождению (минеральные, органические, органоминеральные, бактериальные);
- по срокам внесения (предпосевные, припосевные, подкормки);
- по агрохимическому значению (прямые, косвенные);
- по агрегатному состоянию (твердые, жидкие, газообразные).

Кроме основных питательных макроэлементов, минеральные удобрения могут содержать микроэлементы и вещества, специфически воздействующие на почву и растения. В таблице 1.1 представлены характеристики важнейших минеральных удобрений.

Таблица 1.1

## Характеристика минеральных удобрений

Название удобрения	Действующее вещество	Содержание, %		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
1	2	3	4	5
Азотные удобрения				
Жидкий аммиак	NH <sub>3</sub>	82,3	-	-
Аммиачная вода	NH <sub>3</sub>	16,5 – 20,5	-	-
Аммиачная селитра	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	32,0 – 35,0	-	-
Сульфат аммония	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19,9 – 21,0	-	-
Натриевая селитра	NaNO <sub>3</sub>	15,0 – 16,0	-	-
Кальциевая селитра	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	13,0 – 15,0	-	-
Мочевина	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	46,0 – 46,5	-	-
Фосфорные удобрения				
Простой суперфосфат	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	14,0 – 21,0	-
Двойной суперфосфат	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	40,0 – 50,0	-
Преципитат	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	27,0 – 46,0	-
Фосфоритная мука	Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	16,0 – 35,0	-
Калийные удобрения				
Хлорид калия	KCl	-	-	50,0 – 62,0
Сульфат калия	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	48,0 – 52,0
Комплексные удобрения				
Аммофос	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	11,0 – 14,0	46,0 – 55,0	-

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4	5
Диаммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	16,0 – 18,0	46,0 – 48,0	-
Нитроаммофос	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	21,0 – 25,0	20,0 – 25,0	-
Калиевая селитра	$\text{KNO}_3$	13,0	-	46,5
Аммофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	8,0 – 12,0	10,0 – 24,0	15,0 – 24,0
Нитроаммофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	17,0 – 18,5	17,0 – 18,5	17,0 – 18,5
Нитрофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	11,0 – 20,0	8,0 – 16,0	10,0 – 21,0

Усвоение растениями минеральных удобрений определяется их растворимостью и характером почвы и, в первую очередь, концентрацией ионов водорода в почвенном растворе. Все азотные удобрения хорошо растворимы в воде. Фосфорные удобрения по растворимости подразделяются на водорастворимые, цитратнорастворимые, лимоннорастворимые, нерастворимые. По легкости усвоения растениями калия выделяют три формы его соединений: водорастворимый калий, ионообменный калий и неионообменный калий.

Наиболее легко усваиваются растениями водорастворимые удобрения, но они и легко вымываются из почвы атмосферными осадками, что приводит к увеличению их потребления и загрязнению окружающей среды. Поэтому большое внимание уделяется созданию удобрений, содержащих питательные вещества в медленнодействующей форме. Так, для фосфорных удобрений медленнодействующими являются цитратно- и лимоннорастворимые формы. Чтобы создать запас азота в почве используют естественные и искусственные орга-

нические азотсодержащие соединения, которые в почве медленно минерализуются и обеспечивают питание растений. Водорастворимые удобрения выпускают, как правило, в крупнокристаллическом и гранулированном виде, труднорастворимые – в порошкообразном виде.

По физико-биологическим свойствам минеральные удобрения подразделяются на физиологически кислые (вызывают закисление почвы), физиологически щелочные (защелачивают почву) и физиологически нейтральные (не изменяют рН почвы).

При производстве минеральных удобрений уделяют внимание таким физическим свойствам, как гигроскопичность, слеживаемость, сыпучесть и другим. Для снижения гигроскопичности и слеживаемости минеральных удобрений используют следующие технологические приемы:

- выпуск удобрений в гранулированном виде;
- обработка минеральных удобрений поверхностно-активными веществами, образующими на поверхности частиц гидрофобную пленку;
- введение в состав удобрений кондиционирующих добавок минеральных солей.

Современные минеральные удобрения, помимо питательных веществ, могут содержать физиологически активные вещества, средства защиты растений от вредителей и болезней и другие добавки.

Сырьевая база производства минеральных удобрений весьма разнообразна. Так, для производства фосфорных удобрений используют апатиты (минералы вулканического происхождения) и фосфориты (минералы осадочного происхождения). На территории РФ имеется самое крупное в мире месторождение апатитов в Хибинах, в ряде регионов разрабатываются месторождения фосфоритов. Для производства калийных удобрений используется сильвинит Верхнекамского (Пермский край) и Гремячинского (Волгоградская область) месторождений. Для производства азотных удобрений неисчерпаемым источником сырья является атмосферный воздух. Свободный азот воздуха превращают в аммиак и далее – в азотные удобрения.



Кроме природного минерального сырья для производства удобрений используют промышленные полупродукты – кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), аммиак и различные соли. Также для производства минеральных удобрений используют отходы производства и потребления. Взаимосвязь источников сырья и готовых удобрений представлена на рис. 1.2.

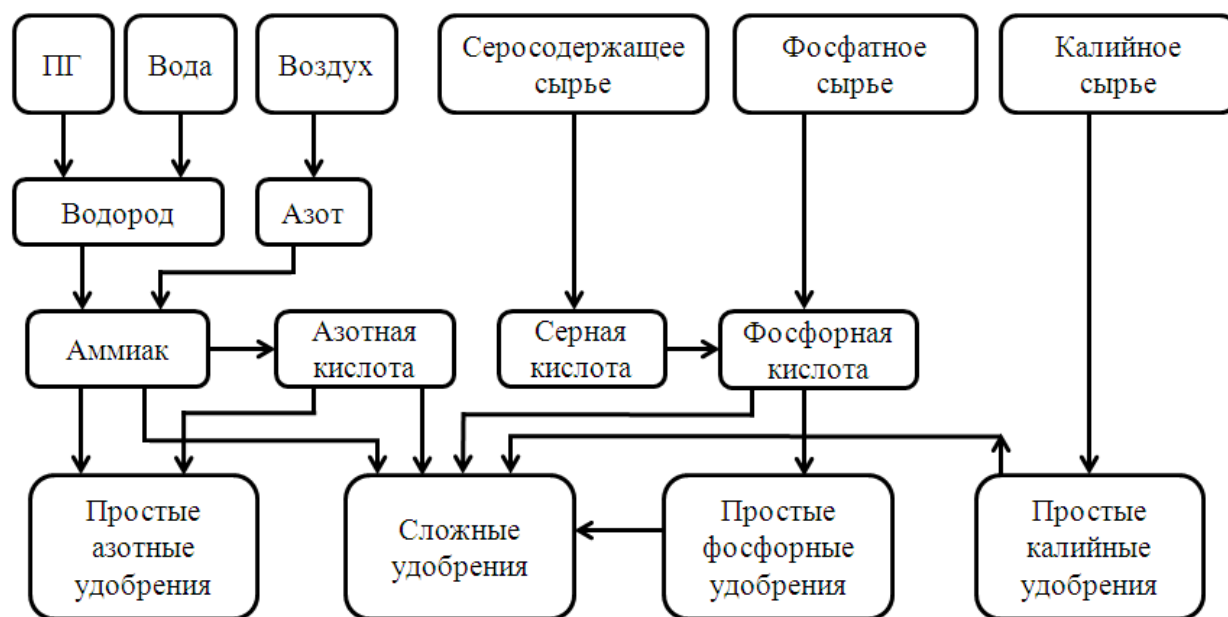


Рис. 1.2 Схема производства минеральных удобрений

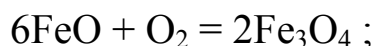
Большинство минеральных удобрений по своей природе являются солями или твердыми веществами со свойствами солей. Технологии производства минеральных удобрений достаточно разнообразны. Причем эти технологии складываются из одних и тех же типовых процессов, цель которых заключается в разделении сложных солевых систем, входящих в состав исходного сырья. Переработка минерального сырья осуществляется двумя способами: высокотемпературная переработка и переработка в жидких средах.

Высокотемпературная переработка минерального сырья осуществляется посредством *обжига* – процесса термической обработки материалов, который заключается в нагреве материалов до нужной температуры, выдержке при этой температуре и последующем охлаждении. В зависимости от протекающих процессов различают три вида обжига:

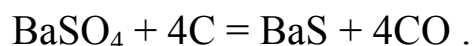
- кальцинационный обжиг – удаление из материала летучих составляющих (диоксид углерода, вода), примером кальцинационного обжига является обжиг известняка:



- окислительный обжиг – повышение степени окисления элементов, входящих в состав материала, например



- восстановительный обжиг – понижение степени окисления элементов, входящих в состав материала, например восстановление барита углеродом

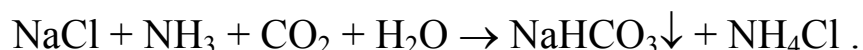


Переработка сырья в жидких средах проводится с использованием процессов растворения и кристаллизации. *Растворение твердого тела* – процесс разрушения кристаллической решетки материала при его взаимодействии с растворителем, при этом образуется гомогенная система – раствор. Различают два вида растворения – *физическое* и *химическое*. Физическое растворение обратимо, то есть возможно выделение растворенного вещества из раствора в неизменном виде после удаления растворителя. Химическое растворение необратимо и характеризуется взаимодействием растворяемого вещества и растворителя с образованием новых химических соединений. Частным случаем растворения является выщелачивание – избирательная экстракция твердого компонента из сырья при помощи жидкого растворителя. Примером выщелачивания является галургическое разделение солевых смесей.

*Кристаллизация* – выделение твердой фазы из растворов. Для протекания процесса кристаллизации в растворе необходимо создать пересыщение, по способам его создания различают следующие виды кристаллизации:

- политермическая (изогидрическая) кристаллизация – охлаждение горячих насыщенных растворов;

- изотермическая кристаллизация – удаление части растворителя выпариванием;
- кристаллизация высыливанием – введение в раствор веществ, снижающих растворимость выделяемой соли;
- кристаллизация в результате протекания химических реакций, например кристаллизация гидрокарбоната натрия из раствора хлорида натрия при его насыщении аммиаком и диоксидом углерода:



Процесс кристаллизации состоит из двух этапов – образование кристаллических зародышей и рост кристаллов. От соотношения скоростей этих этапов зависит размер образующихся кристаллов. Если скорость образования зародышей выше скорости их дальнейшего роста, то в процессе кристаллизации образуется мелкокристаллический осадок, в противном случае образуется крупнокристаллический осадок.

## 2. ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Из числа простых фосфорных удобрений наибольшее значение имеют простой и двойной суперфосфаты. В качестве исходного сырья для производства фосфорных удобрений используются природные фосфаты – апатиты и фосфориты. Запасы апатитового сырья, составляющих основу фосфорной промышленности РФ, составляют около  $\frac{2}{3}$  от общих запасов фосфатов. Фосфоритные руды освоены значительно меньше, что обусловлено их низкими технологическими показателями.

Мировые запасы фосфатного сырья оцениваются более чем в 67 млрд. т  $P_2O_5$ . Около 75 % мировых запасов сосредоточено в Марокко в виде фосфоритов, на долю России приходится только 2 %. Достаточно крупные месторождения фосфатов имеются в Китае, США, Бразилии.

В России наиболее значимые запасы апатитовых руд сосредоточены в Мурманской области (Хибино-Ловозерская минералогическая зона). Основная доля фосфоритов сосредоточена на территории Европейской части страны, причем почти 60 % фосфоритов приходится на Кировскую область (Вятско-Камское месторождение). Среднее содержание  $P_2O_5$  в руде Вятско-Камского месторождения составляет около 12 %, такая руда пригодна для производства фосфоритной муки. Фосфориты Егорьевского (Московская область) и Полпинского месторождений (Брянская область) содержат от 2,4 % до 15,6 %  $P_2O_5$  и также имеют низкие технологические показатели. Более богатые месторождения фосфоритов расположены в Сибири (13,9÷23,1 %  $P_2O_5$ ), однако эти руды являются труднообогатимыми. Сегодня подавляющее большинство фосфоритных месторождений страны находится в нераспределенном фонде. Характеристики основных месторождений фосфатов РФ представлены в таблице 2.1.

Наиболее распространенным фосфорным удобрением является *простой суперфосфат*. Его получают путем разложения природных фосфатов серной кислотой.

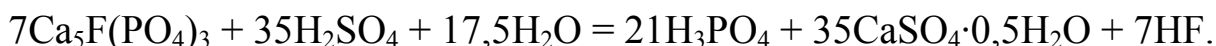
Таблица 2.1

## Месторождения фосфатных руд в РФ (данные за 2015 год)

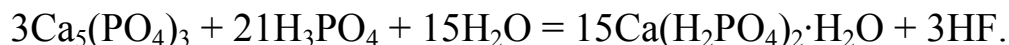
Месторождение / тип сырья	Недрополь- зователь	Запасы*, млн. т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Доля в балансо- вых запа- сах РФ, %	Содержа- ние P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в рудах, %
		A+B+C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>		
Хибинская группа (Мурманская об- ласть) / апатит- нефелиновый	АО «Апатит»	297,5	22,2	24,1	15,1
Ковдорское (Мур- манская область) / бадделеит-apatит- магнетитовый	АО «Ковдор- ский ГОК»	47,7	49,9	7,4	6,6
Олений ручей (Мурманская об- ласть) / апатит- нефелиновый	ЗАО «Севе- ро-Западная Фосфорная Компания»	42,7	19,5	4,7	16,3
Партомчорр (Мур- манская область) / apatит- нефелиновый	ЗАО «Севе- ро-Западная Фосфорная Компания»	56,1	9,6	5,0	7,5
Вятско-Камское (Кировская об- ласть) / конкреци- онные фосфориты	Нераспреде- ленный фонд	100,7	170,7	20,5	12,0
Селиградское (Рес- публика Саха (Яку- тия)) / апатитовый	Нераспреде- ленный фонд	85,6	0	6,5	6,7

\* – запасы категории *A* выделяют на участках детализации для разведываемых и разрабатываемых месторождений, относящихся к первой группе сложности геологического строения; запасы категории *B* выделяют на участках детализации для разведываемых и разрабатываемых месторождений, относящихся к первой и второй группе сложности геологического строения; запасы категории *C*<sub>1</sub> – основная часть запасов в разведываемых и разрабатываемых месторождениях первой, второй и третьей групп сложности геологического строения, их также можно выделить на участках детализации месторождений четвертой группы сложности; запасы категории *C*<sub>2</sub> выделяют в процессе разведки месторождений всех групп сложности, на месторождениях четвертой группы сложности это основная часть запасов.

Разложение протекает в две стадии, на первой стадии образуется фосфорная кислота по реакции



На этой стадии разлагается около 70 % исходного фосфата, а затем образовавшаяся фосфорная кислота разлагает оставшиеся 30 % фосфата по реакции



Количество моногидрата серной кислоты, которое рассчитано по уравнениям реакций ее взаимодействия с компонентами фосфатного сырья, называют *стехиометрической нормой* серной кислоты. Стехиометрическую норму  $\text{H}_2\text{SO}_4$  рассчитывают в соответствии с уравнением

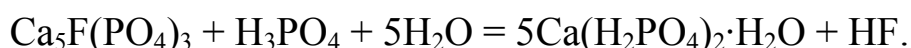


$$n = \frac{3,5M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1,5M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = \frac{343}{213} = 1,61 \text{ масс. ч на 1 масс. ч } \text{P}_2\text{O}_5.$$

Основными компонентами простого суперфосфата являются моногидрат дигидрофосфата кальция и сульфат кальция, причем содержание сульфата кальция может достигать 55 % от массы продукта. Также в состав простого суперфосфата входят продукты кислотного разложения других минералов, содержащихся в природном фосфате. Принципиальная схема производства простого суперфосфата представлена на рис. 2.1.

Простой суперфосфат сравнительно дешевое удобрение, основным недостатком которого является высокое содержание балласта в виде сульфата кальция. Этим объясняется довольно низкое содержание в продукте усваиваемого фосфора (19,0 – 21,0 %).

Более концентрированным фосфорным удобрением является *двойной суперфосфат*. Его получают разложением природных фосфатов фосфорной кислотой по реакции



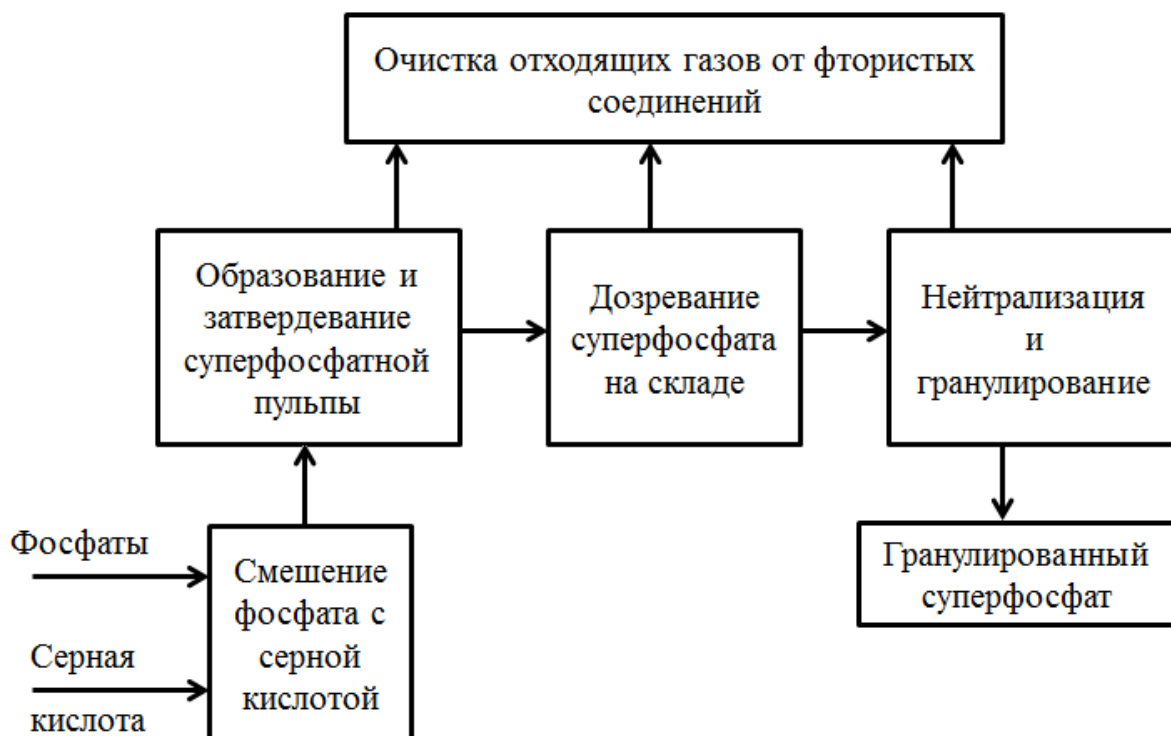


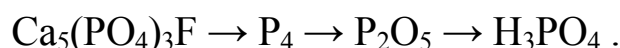
Рис. 2.1 Схема производства простого суперфосфата

В отличие от простого суперфосфата, двойной суперфосфат содержит в основном моногидрат дигидрофосфата кальция и небольшое количество примесей, перешедших в продукт из природного сырья. В зависимости от качества исходного сырья, двойной суперфосфат содержит 42,0 – 50,0 % усваиваемых фосфатов. В этом случае содержание водорастворимой формы составляет 27,0 – 42,0 %. Необходимая для производства двойного суперфосфата фосфорная кислота может быть получена двумя способами: экстракционным и термическим.

*Экстракционный* способ производства фосфорной кислоты основан на разложении природных фосфатов серной кислотой и оборотной фосфорной кислотой, которая вводится в процесс для обеспечения подвижности реакционной массы. Образовавшийся сульфат кальция отделяют и утилизируют. Концентрация образующейся фосфорной кислоты зависит от условий кристаллизации гидратов  $\text{CaSO}_4$  и составляет от 30 – 32 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (для дигидратного режима) до 50 % (для полугидратного режима). Для производства удобрений экстракционная фосфорная кислота может быть сконцентрирована упариванием в вакууме. Фосфорная кислота, полученная экстракционным

способом, всегда содержит примеси веществ, переходящих в раствор из исходных фосфатов.

*Термический* способ получения фосфорной кислоты основан на восстановлении природных фосфатов углеродом, сжигании образовавшегося фосфора и гидратации полученного фосфорного ангидрида. Химическая схема процесса имеет вид:



Подобрав количество воды, подаваемой на гидратацию фосфорного ангидрида, можно получить фосфорную кислоту практически любой концентрации. Достоинством способа является высокая чистота продукта, недостатком – большие энергозатраты при восстановлении фосфатов.

*Фосфоритная мука* – размолотые природные фосфатные минералы, наиболее дешевое и сравнительно малоэффективное фосфорное удобрение. Содержит фосфор в трудно извлекаемой форме в виде нейтрального фосфата кальция. Успешно применяется на кислых почвах как медленнодействующее удобрение. Также используется в качестве нейтрализующей добавки при производстве суперфосфатов. В зависимости от исходного сырья фосфоритная мука содержит от 16 до 35 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Преципитат* – фосфорное удобрение, основным компонентом которого является гидрофосфат кальция  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержит до 40 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  в цитратнорастворимой форме. Преципитат получают осаждением из растворов фосфорной кислоты суспензией гидроксида или карбоната кальция. Преципитат имеет хорошие физические свойства, нейтральную реакцию и высокую агрономическую эффективность на большинстве почв. Производится в сравнительно небольших количествах из отходов фосфорной кислоты.

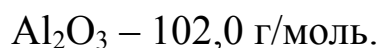
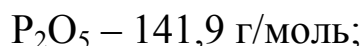
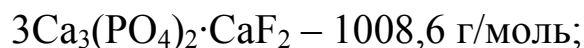
Рассмотрим примеры расчетов при получении фосфорных удобрений.

**Пример 2.1.** Анализ апатито-нефелиновой руды показал, что руда содержит 20,6 масс. %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 8,0 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте содержание апатита и нефелина в руде.



Химическая формула апатита –  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , химическая формула нефелина –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ . При расчете нужно учесть, что весь оксид фосфора связан в виде апатита, весь оксид алюминия – в виде нефелина.

**Решение.** Определим молекулярные массы соединений:



Рассчитаем содержание в руде апатита:

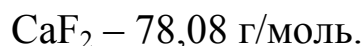
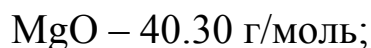
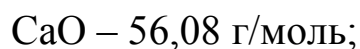
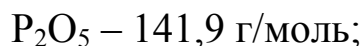
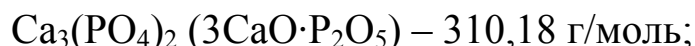
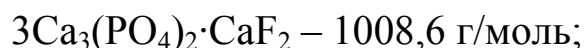
$$1008,6 \cdot 20,6 / 141,9 \cdot 3 = 48,8 \text{ \%}.$$

Рассчитаем содержание в руде нефелина:

$$498,5 \cdot 8,0 / 102,0 = 39,1 \text{ \%}.$$

**Пример 2.2.** Фосфорит месторождения «Каратау» содержит 27,5 масс. %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2,5 масс. % F, 43,5 масс. % CaO, 3,6 масс. % MgO. Рассчитайте, какое количество оксида кальция связано в виде фторапатита и доломита, если учесть, что весь оксид магния связан в виде доломита. Расчет провести на 1000 кг фосфорита.

**Решение.** Определим молекулярные массы соединений:



Определим количество CaO, связанного в виде  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :

$$1000 \cdot 0,275 \cdot 56,08 \cdot 3 / 141,94 = 325,95 \text{ кг}.$$

Количество CaO, не связанного в виде  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :

$$1000 \cdot 0,435 - 325,95 = 109,05 \text{ кг}.$$

Определим количество  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :

$$1000 \cdot 0,275 \cdot 310,18 / 141,94 = 600,95 \text{ кг.}$$

Определим количество кальция, связанного с фтором:

- в расчете на CaO

$$1000 \cdot 0,025 \cdot 56,08 / 19,00 \cdot 2 = 36,89 \text{ кг;}$$

- в расчете на CaF<sub>2</sub>

$$36,89 \cdot 78,08 / 56,08 = 51,36 \text{ кг.}$$

1000 кг фосфорита содержит:

- фторапатита

$$600,95 + 51,36 = 652,31 \text{ кг;}$$

- доломита

$$1000 \cdot 0,036 \cdot 184,4 / 40,30 = 164,72 \text{ кг.}$$

Определим количество оксида кальция, связанного в доломите:

$$164,72 \cdot 56,08 / 184,4 = 50,09 \text{ кг.}$$

Таким образом, в исходном фосфорите содержится оксида кальция:

- в виде фторапатита

$$325,95 + 36,89 = 362,84 \text{ кг;}$$

- в виде доломита – 50,09 кг;

- в виде прочих минералов

$$1000 \cdot 0,435 - 362,84 - 50,09 = 22,07 \text{ кг.}$$

**Пример 2.3.** Для получения 1000 кг двойного суперфосфата израсходовано 366,7 кг фосфорной кислоты (в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и 349,1 кг апатитового концентрата. Определите избыток фосфорной кислоты, необходимый для разложения 100 кг апатитового концентрата.

**Решение.** Уравнение реакции разложения апатитового концентрата фосфорной кислотой имеет вид:



Рассчитаем молекулярные массы соединений:

$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 - 504,31 \text{ г/моль};$

$\text{P}_2\text{O}_5 - 141,9 \text{ г/моль}.$

Определим теоретический расход фосфорной кислоты (в расчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) для разложения 100 кг апатита:

$$7 \cdot 149,94 \cdot 100 / 2 \cdot 504,31 = 98,51 \text{ кг}.$$

Определим фактический расход фосфорной кислоты на 100 кг апатита:

$$100 \cdot 366,7 / 349,1 = 105,04 \text{ кг}.$$

Избыток фосфорной кислоты составит:

$$100 \cdot (105,04 - 98,51) / 98,51 = 6,6 \text{ \%}.$$

**Пример 2.4.** Рассчитайте коэффициент разложения фосфатного сырья и выход камерного суперфосфата при следующих данных: содержание общего  $\text{P}_2\text{O}_5 - 21,4$  масс. %; содержание усваиваемого  $\text{P}_2\text{O}_5 - 20,3$  масс. %; содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в исходном фосфате – 39,4 масс. %. Масса исходного сырья составляет 1000 кг.

**Решение.** Расчет коэффициента разложения сырья рассчитываем по формуле:

$$K = \frac{[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{усв}}}{[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{общ}}} \cdot 100 = \frac{20,3}{21,4} \cdot 100 = 94,9 \text{ \%}.$$

Выход суперфосфата рассчитываем по формуле:

$$\eta = \frac{[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{общ}}^{\text{исх}}}{[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{общ}}^{\text{прод}}} \cdot 1000 = \frac{39,4}{21,4} \cdot 1000 = 1841,1 \text{ кг}.$$

**Пример 2.5.** Для разложения 1000 кг апатитового концентрата, содержащего 39,8 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , израсходовано 1950 кг 54%-ной фосфорной кислоты (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Рассчитайте количество известняка, добавляемое для полной нейтрализации избытка фосфорной кислоты, и концентрацию  $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{общ}}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{усв}}$  в готовом продукте. Степень разложения апатитового концентрата составляет 80 %, содержание  $\text{CaCO}_3$

в известняке 95 %. Степень использования известняка составляет 90 %. Принять, что фосфор в апатите находится в виде  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ .

**Решение.** Определяем содержание  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  в апатите:

$$2 \cdot 504,31 \cdot 39,8 / 3 \cdot 141,9 = 94,3 \%,$$

где 504,31 – молярная масса  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  г/моль;

141,9 – молярная масса  $\text{P}_2\text{O}_5$  г/моль.

Количество  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ , вступившее в реакцию с фосфорной кислотой, с учетом степени разложения составит:

$$1000 \cdot 0,94 \cdot 0,80 = 752 \text{ кг.}$$

Количество  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорной кислоте составляет:

$$1950 \cdot 0,54 = 1053 \text{ кг.}$$

Определяем количество фосфорной кислоты, израсходованное на разложение 752 кг фторапатита по реакции:



$$752 \cdot 7 \cdot 141,9 / 2 \cdot 504,31 = 740,6 \text{ кг.}$$

При этом образуется суперфосфата:

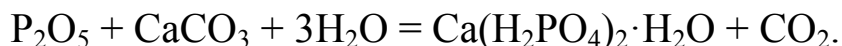
$$752 \cdot 5 \cdot 252,07 / 504,31 = 1879,4 \text{ кг,}$$

где 252,07 – молекулярная масса  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Избыток фосфорной кислоты (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) составляет:

$$1053 - 740,6 = 312,4 \text{ кг.}$$

Определяем количество известняка, необходимое для нейтрализации избытка фосфорной кислоты по реакции:



$$312,4 \cdot 100,09 / 141,9 = 220,4 \text{ кг,}$$

где 100,09 – молекулярная масса  $\text{CaCO}_3$ .

В результате этой реакции образовалось  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

$$312,4 \cdot 252,07 / 141,9 = 554,9 \text{ кг.}$$

Общее количество суперфосфата вместе с неразложившейся частью апатита составляет:

$$1879,4 + 554,9 + (1000 - 752) = 2682,3 \text{ кг.}$$

Определяем количество  $P_2O_5^{ycb}$  в суперфосфате:

$$(1879,4 + 554,9) \cdot 141,9 / 252,07 = 1370,4 \text{ кг}$$

и его процентное содержание в готовом продукте:

$$100 \cdot 1370,4 / 2682,3 = 51,1 \text{ \%}.$$

Определяем количество  $P_2O_5$  в неразложившемся апатите:

$$(1000 - 752) \cdot 0,398 = 98,7 \text{ кг}$$

и общее количество  $P_2O_5$

$$1370,4 + 98,7 = 1469,1 \text{ кг.}$$

Рассчитываем содержание  $P_2O_5^{общ}$  в готовом продукте:

$$100 \cdot 1469,1 / 2682,3 = 54,8 \text{ \%}.$$

**Пример 2.6.** Определите расход серной кислоты, выход камерного и складского простого суперфосфата из 100 кг апатитового концентрата. Норма моногидрата серной кислоты составляет 68 масс. ч. на 100 масс. ч. апатита. Концентрация серной кислоты, подаваемой в процесс, – 69 %. Концентрация исходной серной кислоты 98 %. Состав камерного суперфосфата: 20,5 %  $P_2O_5^{общ}$ , 17,9 %  $P_2O_5^{ycb}$ , 12,5 % воды. Состав складского суперфосфата: 21,5 %  $P_2O_5^{общ}$ , 19,0 %  $P_2O_5^{ycb}$ , 10,8 % воды. Апатитовый концентрат содержит 40,5 %  $P_2O_5$ .

**Решение.** Определяем расход 98 %-ной серной кислоты:

$$68 \cdot 100 / 98 = 69,4 \text{ кг.}$$

Определяем расход 69 %-ной серной кислоты:

$$68 \cdot 100 / 69 = 98,6 \text{ кг.}$$

Определяем расход воды на разбавление серной кислоты:

$$98,6 - 69,4 = 29,2 \text{ кг.}$$

Определяем общий вес материалов:

$$100 + 69,4 + 29,2 = 198,6 \text{ кг.}$$

Определяем количество образовавшегося камерного суперфосфата:

$$40,5 \cdot 100 / 20,5 = 197,6 \text{ кг.}$$

Определяем количество выделяющихся газов и паров в камере и смесителе:

$$198,6 - 197,6 = 1,0 \text{ кг.}$$

Определяем количество складского суперфосфата:

$$40,5 \cdot 100 / 21,5 = 188,4 \text{ кг.}$$

Определяем количество выделяющихся газов и паров на складе:

$$197,6 - 188,4 = 9,2 \text{ кг.}$$

### ***Задачи для самостоятельного решения***

**2.1.** Рассчитайте расход 93 %-ной серной кислоты для разложения 1 т апатитового концентрата. Концентрат содержит 51,5 % CaO, норма серной кислоты составляет 98 % от стехиометрии.

**2.2.** В производстве простого суперфосфата применяется апатитовый концентрат следующего состава в масс. %:

Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	86,0	SiO <sub>2</sub>	1,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	MgO	0,19
K <sub>2</sub> O	0,23	Na <sub>2</sub> O	0,63
CaF <sub>2</sub>	6,20	Влага	0,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	Нерастворимый в кислоте остаток	3,96

Рассчитайте расход моногидрата серной кислоты для разложения 100 кг апатитового концентрата. Коэффициент разложения всех компонентов составляет 95 %.

**2.3.** Определите расход серной кислоты (93 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), выход камерного и складского простого суперфосфата. Составьте материальный баланс процесса переработки 250 кг апатитового концентрата. Норма моногидрата серной кислоты составляет 68 масс. ч. на 100 масс. ч. апатита. Концентрация серной кислоты, подаваемой в процесс, – 69 %. Концентрация исходной серной кислоты 93 %. Состав

камерного суперфосфата: 20,2 %  $P_2O_5^{общ}$ , 17,6 %  $P_2O_5^{усв}$ , 13 % воды. Состав складского суперфосфата: 20,3 %  $P_2O_5^{общ}$ , 18,9 %  $P_2O_5^{усв}$ , 11 % воды. Апатитовый концентрат содержит 39,5 %  $P_2O_5$ .

**2.4.** Рассчитайте содержание фосфора (в расчете на  $P_2O_5$ ) в моногидрате дигидрофосфата кальция – основном компоненте простого и двойного суперфосфата.

**2.5.** Анализ показал, что образец простого суперфосфата содержит 19,8 %  $P_2O_5$ . Определите содержание дигидрофосфата кальция в представленном образце.

**2.6.** Рассчитайте коэффициент избытка серной кислоты при получении простого суперфосфата, если норма моногидрата серной кислоты составляет 68 масс. ч. на 100 масс. ч. апатитового концентрата. Содержание  $P_2O_5$  в концентрате составляет 39,4 %.

**2.7.** Определите норму моногидрата серной кислоты для разложения 100 кг апатитового концентрата, который содержит 39,6 %  $P_2O_5$ . На разложение серная кислота подается с избытком 1,3.

**2.8.** Апатитовый концентрат (350 кг) обрабатывают фосфорной кислотой в количестве 120 % от стехиометрии. Степень разложения концентрата составляет 100 %, содержание фторапатита в концентрате 85 %. Рассчитайте содержание свободного  $P_2O_5$  в продуктах разложения.

**2.9.** Апатитовый концентрат (39,2 %  $P_2O_5$ ) обрабатывают стехиометрической нормой фосфорной кислоты. В результате получают двойной суперфосфат, содержащий 50,0 %  $P_2O_5^{общ}$ , 46,2 %  $P_2O_5^{усв}$ . Рассчитайте степень разложения апатитового концентрата.

**2.10.** Рассчитайте расход фосфорной кислоты, необходимой для разложения 1000 кг фосфорита (26 %  $P_2O_5$ ). При расчете учесть, что весь фосфор находится в виде  $Ca_5F(PO_4)_3$ .

### ***Ответы на задачи для самостоятельного решения***

**2.1.** Расход серной кислоты – 0,95 т.

**2.2.** Расход серной кислоты – 64,3 кг; расход воды – 7,9 кг.

**2.3.** Расход серной кислоты – 182,8 кг; выход камерного суперфосфата – 488,9 кг; выход складского суперфосфата – 486,5 кг.

**2.4.** Моногидрат дигидрофосфата кальция содержит 56,3 % фосфора в расчете на  $P_2O_5$ .

**2.5.** Содержание дигидрофосфата кальция составляет 32,7 %.

**2.6.** Избыток серной кислоты составляет 1,07 от стехиометрии.

**2.7.** Норма серной кислоты составляет 82,9 кг.

**2.8.** Содержание свободного  $P_2O_5$  составляет 3,6 %.

**2.9.** Степень разложения апатитового концентрата 85,7 %.

**2.10.** Расход фосфорной кислоты 837 кг.



### 3. АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

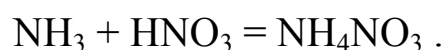
В зависимости от того, в какой форме азот содержится в азотном удобрении, они подразделяются на несколько группы (табл. 3.1). Из числа простых азотных удобрений наибольшее значение имеют аммиачная селитра и карбамид.

Таблица 3.1

Характеристика азотных удобрений

Виды азотных удобрений	Удобрение	Форма действующего вещества	Содержание азота, %
Аммиачные	Аммиак жидкий	$\text{NH}_3$	82,3
	Аммиачная вода	$\text{NH}_3$	16,5 – 20,5
Аммонийные	Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9 – 21,0
Нитратные	Нитрат натрия	$\text{NaNO}_3$	15,0 – 16,0
	Нитрат кальция	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15,0 – 18,0
Амидные	Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,0 – 46,5
Аммонийно-нитратные	Нитрат аммония	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	32,0 – 35,0
Карбамидоформальдегидные	Карбаминоформ	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33,0 – 42,0
Аммиакаты	–	–	20,0 – 30,0

Промышленный способ получения *аммиачной селитры* основан на нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком по реакции



Реакция практически необратима, протекает с большой скоростью и сильным экзоэффектом. Лимитирующей стадией процесса является диффузия аммиака к поверхности азотной кислоты. Образовавшийся при нейтрализации раствор нитрата аммония выпаривают

до состояния высококонцентрированного плава и гранулируют методом прилирования (рис. 3.1).

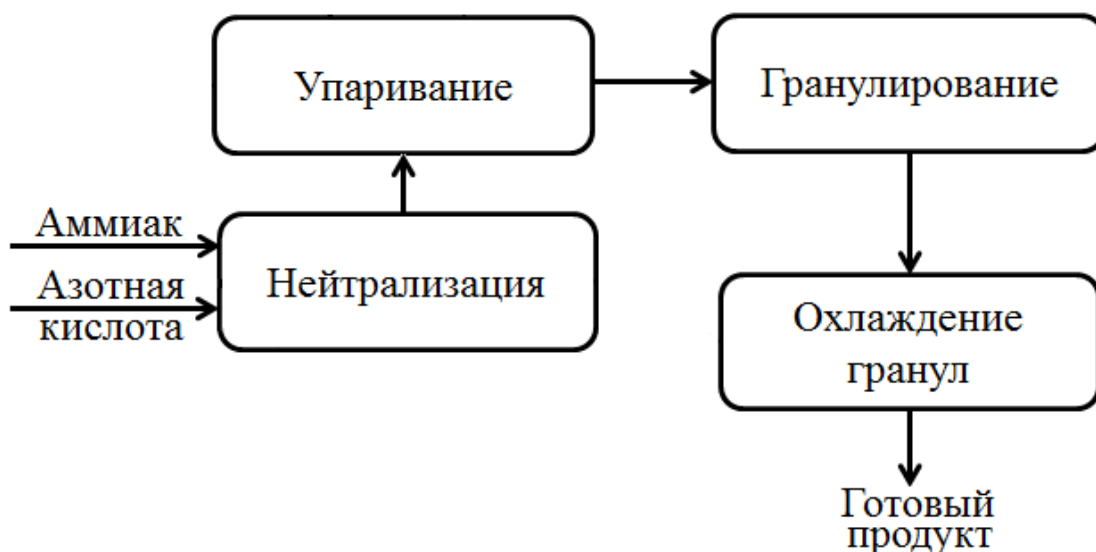


Рис. 3.1 Принципиальная схема производства аммиачной селитры

Аммиачная селитра обладает высокой гигроскопичностью и легко слеживается. Чтобы снизить слеживаемость продукт перед складированием охлаждают до температуры ниже 32 °С для перевода нитрата аммония в устойчивую кристаллическую модификацию. Также предлагается обрабатывать гранулы поверхностно-активными веществами и вводить в состав продукта кондиционирующие добавки в виде нитрата магния и других солей. Аммиачная селитра – безбалластное азотное удобрение, содержит до 35 % азота, из них половина приходится на аммонийную форму и половина – на нитратную.

При нагревании выше температуры плавления аммиачная селитра разлагается, особенно легко разложение протекает в присутствии минеральных кислот и органических веществ. Это свойство лежит в основе производства взрывчатых веществ.

Более эффективным азотным удобрением является *карбамид* (мочевина). Его преимущества перед аммиачной селитрой заключаются в большем содержании азота, меньшей слеживаемости, взрывобезопасности и пролонгированном действии.

В основе промышленного синтеза карбамида лежит взаимодействие аммиака и диоксида углерода с последующей дистилляцией

продуктов синтеза. Полученный после дистилляции раствор карбамида выпаривают в вакууме до состояния плава и гранулируют приллированием (рис. 3.2).

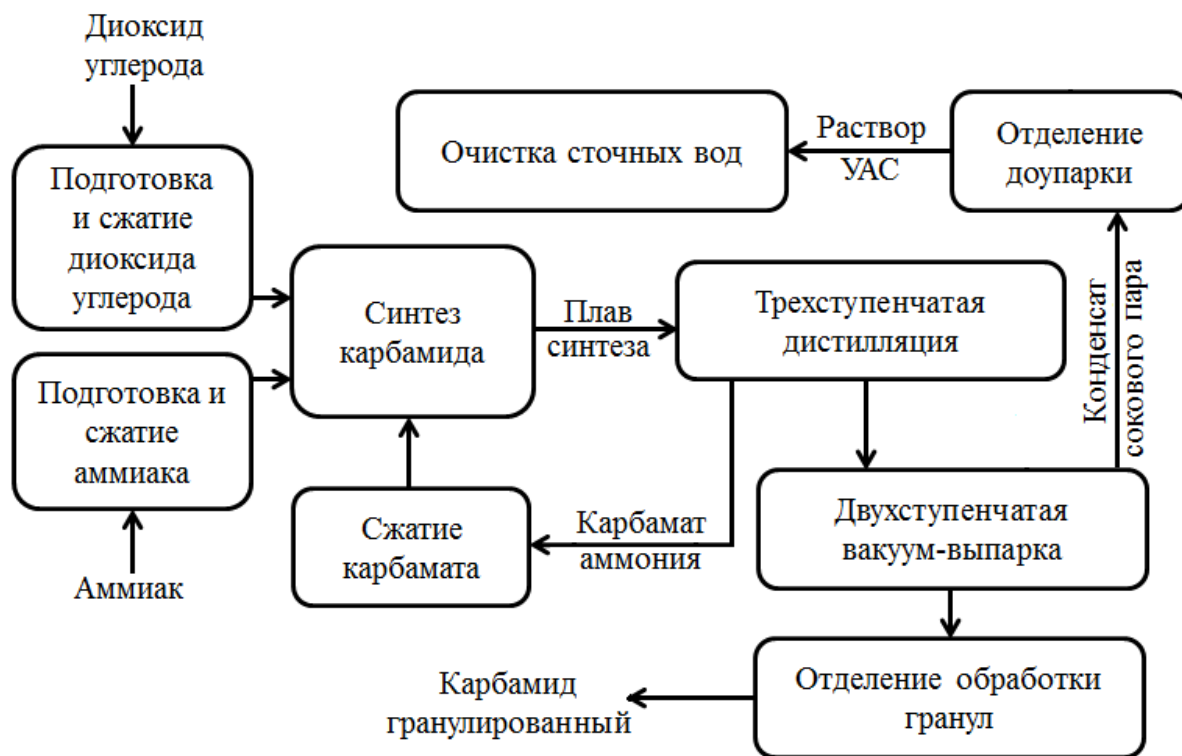
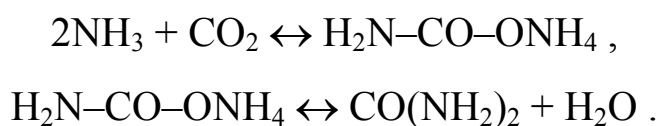


Рис. 3.2 Принципиальная схема производства карбамида

Химизм процесса синтеза можно представить следующей схемой:



Суммарная реакция синтеза карбамида имеет вид:



Степень превращения диоксида углерода в карбамид определяется температурой и давлением в колонне синтеза, соотношением компонентов, продолжительностью процесса и другими факторами.

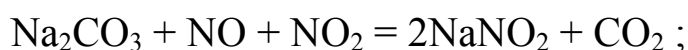
В качестве минерального удобрения используется и *сульфат аммония*. Он характеризуется малой гигроскопичностью и, как следствие, мало слеживается. В состав удобрения входит сера, которая

также необходима растениям для питания. Недостатком сульфата аммония является его значительная физиологическая кислотность, которую снимают известкованием. Сульфат аммония в промышленности может быть получен несколькими способами:

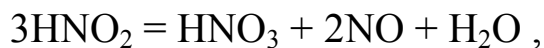
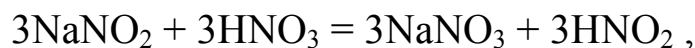
- нейтрализация серной кислоты аммиаком. Чаще всего источником аммиака является коксовый газ, поскольку использовать синтетический аммиак в этом случае использовать нерационально;
- выделение из отходов производства капролактама;
- конверсия гипса растворами карбоната аммония (способ промышленного значения не имеет).

*Натриевая селитра* – практически не гигроскопична, однако примеси хлоридов в значительной мере ее повышают. Является ценным физиологически щелочным удобрением, что делает его применение наиболее эффективным на кислых почвах. Недостаток натриевой селитры как удобрения – относительно низкое содержание азота. Натриевая селитра часто встречается в природе, самое крупное природное месторождение расположено в Чили (отсюда второе название натриевой селитры – чилийская селитра).

В промышленности натриевую селитру получают абсорбцией оксидов азота содовым раствором:



Образовавшуюся смесь нитрита и нитрата натрия обрабатывают 50 %-ной азотной кислотой (процесс инверсии):



Перспективным способом получения натриевой селитры является способ катионного обмена с использованием ионообменных смол.

*Известковая (кальциевая) селитра* – универсальное физиологически щелочное удобрение, подходит для всех почв и, в первую оче-

редь, для почв с низким содержанием кальция. К недостаткам этого удобрения относятся высокая гигроскопичность и относительно низкое содержание азота. Известковую селитру производят:

- нейтрализацией азотной кислоты мелом или известняком;
- абсорбцией нитрозных газов известковым молоком с последующей инверсией продуктов азотной кислотой;
- кристаллизацией из растворов, полученных азотнокислотным разложением природных фосфатов.

*Известково-аммиачная селитра* (ИАС) – сплав нитрата аммония с известняком, выпускается в гранулированном виде с различным весовым соотношением нитрата аммония и карбоната кальция. Наилучшими свойствами обладает ИАС, содержащая 40 %  $\text{CaCO}_3$  и 60 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Такой продукт содержит 20,5 % азота и удобен для применения на кислых почвах.

Кроме карбоната кальция, в плав нитрата аммония могут быть добавлены и другие соли, например, сульфат аммония, хлорид калия. В сравнении с чистым нитратом аммония, такие сплавы обладают меньшей гигроскопичностью и слеживаемостью, что положительно сказывается на физических свойствах продукта.

Кроме твердых азотных удобрений производят и жидкие удобрения. Они представляют собой сложные многокомпонентные системы, чаще всего растворы солей ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) в жидком аммиаке или аммиачной воде. Такие смеси называют *аммиакатами*. Жидкие азотные удобрения дают тот же эффект, что и твердые, но их производство дешевле и проще, чем твердых удобрений. Среди недостатков жидких удобрений следует отметить возможность кристаллизации солей при низких температурах, потребность в больших емкостях для хранения в течение короткого периода применения, а также значительное корродирующее действие.

Из числа жидких азотных удобрений наиболее перспективными являются растворы карбамида и аммиачной селитры – КАС. Выпускают следующие марки КАС: КАС-28, КАС-30, КАС-32, КАС-34 (цифра показывает общее содержание азота в удобрении).

Рассмотрим примеры технологических расчетов в производстве азотных удобрений.

**Пример 3.1.** На кристаллизацию поступает 10 т 96 %-ного раствора нитрата аммония. После кристаллизации получен продукт, содержащий 99,8 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Рассчитайте количество воды, испаряющейся в процессе кристаллизации.

**Решение.** Определяем количество нитрата аммония в первоначальном растворе:

$$10 \cdot 0,96 = 9,6 \text{ т.}$$

Определяем количество влаги в исходном растворе:

$$10 - 9,6 = 0,4 \text{ т.}$$

Определяем количество полученного готового продукта:

$$9,6 / 0,998 = 9,62 \text{ т.}$$

Количество влаги в готовом продукте:

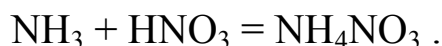
$$9,62 - 9,6 = 0,02 \text{ т.}$$

Таким образом, количество влаги, удаляемое в процессе кристаллизации, составляет:

$$0,4 - 0,02 = 0,38 \text{ т.}$$

**Пример 3.2.** Используя данные рис. 3.3 рассчитайте количество тепла, которое выделяется при нейтрализации 55 %-ной азотной кислоты в процессе образования 500 кг нитрата аммония.

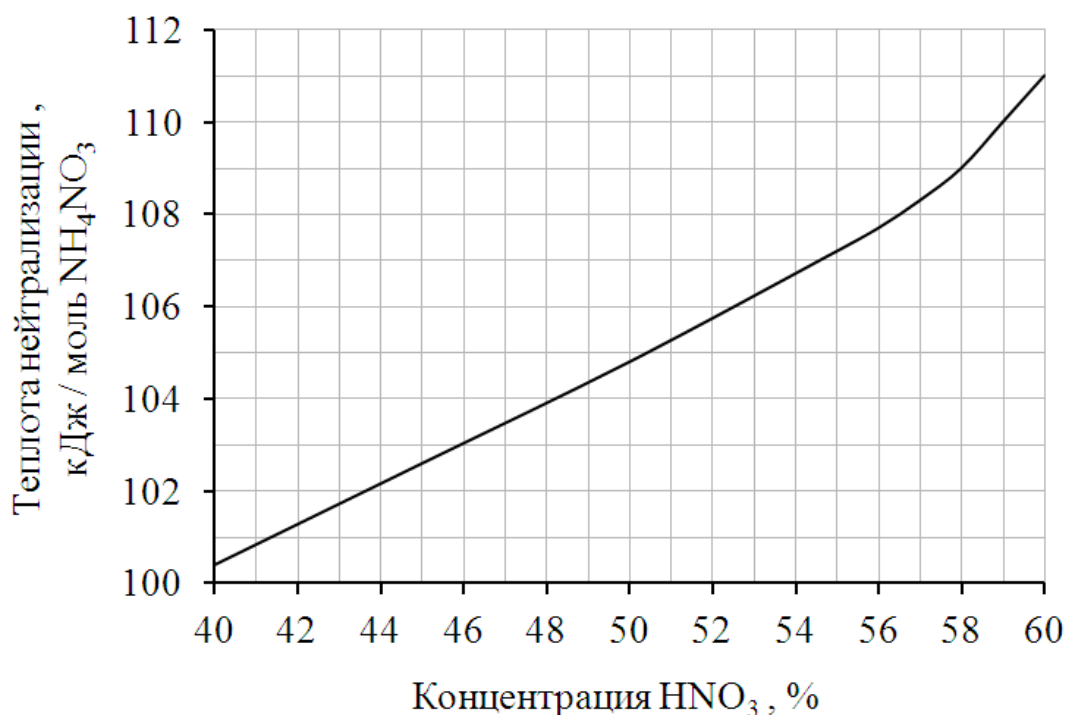
**Решение.** Образование нитрата аммония в растворе протекает по реакции:



Количество выделяющегося тепла, определенное по рис. 3.3, для нейтрализации 55 %-ной  $\text{HNO}_3$ , составляет 107,2 кДж/моль.

Определяем количество тепла, выделяющееся при образовании 500 кг нитрата аммония:

$$Q = 107,2 \cdot 1000 \cdot 500 / 80 = 670000 \text{ кДж.}$$



*Рис. 3.3 Тепловой эффект нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком*

### ***Задачи для самостоятельного решения***

**3.1.** На выпаривание поступает 10 т/ч 56 %-ного раствора нитрата аммония. Из выпарного аппарата выводится 5,8 т/ч раствора с концентрацией 96 % NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Определите количество воды, удаляемое в процессе выпаривания.

**3.2.** Используя данные рис. 3.3, рассчитайте количество тепла, которое выделяется при нейтрализации 57 %-ной азотной кислоты в процессе образования 1000 кг нитрата аммония.

**3.3.** Рассчитайте часовой расход 58 %-ной HNO<sub>3</sub> и газообразного аммиака на производство 1000 кг/час нитрата аммония. Плотность азотной кислоты принять равной 1360 кг/м<sup>3</sup>.

**3.4.** Составьте материальный баланс стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры. Производительность по готовому продукту – 56 984 кг/час. Содержание NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в готовом продукте – 98,8 %. Потери аммиачной селитры на различных стадиях – 0,26 %. Степень превращения NH<sub>3</sub> – 100 %. Степень превращения HNO<sub>3</sub> – 99,7 %. Содержание NH<sub>3</sub> в газообразном аммиаке – 100 %. Содержа-

ние  $\text{HNO}_3$  в азотной кислоте – 58 %. Содержание  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в растворе аммиачной селитры – 89,9 %. Содержание свободной азотной кислоты в растворе аммиачной селитры – 0,2 %.

**3.5.** Определите теоретический выход сульфата аммония и рассчитайте объем газообразного аммиака для полной нейтрализации 1 м<sup>3</sup> 92,5 %-ной серной кислоты плотностью 1824 кг/м<sup>3</sup>.

**3.6.** Рассчитайте содержание нитратного азота в удобрениях  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В каком из этих удобрений содержание нитратного азота максимально?

**3.7.** Рассчитайте содержание азота, углерода и кислорода в карбамиде.

**3.8.** Рассчитайте количество аммиачной селитры, карбамида и воды для получения 1000 кг жидкого азотного удобрения КАС-30, если соотношение карбамида и аммиачной селитры составляет 0,8.

**3.9.** Рассчитайте выход нитрата аммония, если для получения 18,7 т  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  израсходовано 19,7 м<sup>3</sup> азотной кислоты (57 %  $\text{HNO}_3$ ,  $\rho = 1351$  кг/м<sup>3</sup>).

**3.10.** Рассчитайте массу нитрата натрия, сульфата аммония и нитрата кальция, эквивалентную 1 т чистого нитрата аммония по содержанию азота.

**3.11.** Тепловой эффект нейтрализации 56,5 %-ной азотной кислоты аммиаком составляет 108 кДж/моль. Рассчитайте количество воды, которое может испариться за счет тепла нейтрализации 215 кг аммиака, если теплота парообразования для воды равна 2684 кДж/кг.

**3.12.** Используя данные рис. 3.3, определите тепловой эффект нейтрализации 100 %-ного аммиака 50 %-ной азотной кислотой и рассчитайте количество воды, которое может испариться за счет тепла нейтрализации 100 кг аммиака. Теплота парообразования для воды равна 2684 кДж/кг. Определите концентрацию нитрата аммония в образующемся растворе.

**3.13.** Рассчитайте количество воды, которое необходимо выпарить при получении 150 т 95 %-ного нитрата аммония. Для нейтрализации используют 49 %-ную азотную кислоту и 100 %-ный аммиак.



**3.14.** Определите расход моногидрата серной кислоты и коксового газа для получения 1 т сульфата аммония с содержанием азота 20,5 %, если содержание аммиака в исходном коксовом газе составляет 1,02 % об.

**3.15.** Определите расход известняка для нейтрализации 30 %-ной азотной кислоты при производстве 1 т кальциевой селитры. Выход кальциевой селитры 85 %, содержание  $\text{CaCO}_3$  в известняке составляет 95 %.

### ***Ответы на задачи для самостоятельного решения***

**3.1.** Количество удаляемой воды составляет 4,17 т/ч.

**3.2.** Выделится 1350 МДж тепла.

**3.3.** Расход газообразного аммиака 212,5 кг/ч, расход азотной кислоты 1,0 м<sup>3</sup>/ч.

**3.5.** Теоретический выход сульфата аммония 2272,6 кг, расход аммиака 771,3 м<sup>3</sup>.

**3.6.**  $\text{NaNO}_3$ : N = 16,47 %,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : N = 8,53 %,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : N = 17,49 %. Максимальное содержание нитратного азота приходится на нитрат аммония.

**3.7.** В карбамиде содержится: N = 46,65 %, C = 19,99 %, O = 26,64 %.

**3.8.** Для приготовления КАС-30 нужно взять 415 кг аммиачной селитры, 331 кг карбамида и 254 кг воды.

**3.9.** Выход нитрата аммония составляет 97 %.

**3.10.** Масса сульфата аммония – 1,65 т, масса нитрата кальция – 2,05 т, масса нитрата натрия – 2,13 т.

**3.11.** Масса испарившейся воды составляет 509 кг.

**3.12.** Количество испарившейся воды составляет 229,7 кг, концентрация нитрата аммония в образующемся растворе – 77 %.

**3.13.** Масса испарившейся воды 109 кг.

**3.14.** Расход серной кислоты составляет 717,5 кг, расход коксового газа – 3200 м<sup>3</sup>.

**3.15.** Для нейтрализации нужно 755 кг известняка.

## 4. КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

*Калийные удобрения* – природные или синтетические соли, в которых ионы  $K^+$  чаще всего связаны с хлорид- и сульфат-ионами. В связи с этим калийные удобрения подразделяются на хлоридные и бесхлорные. Более эффективными являются бесхлорные удобрения, так как хлорид-ионы угнетают развитие растений. Самыми распространенными калийными удобрениями служат хлорид калия и сульфат калия. Все калийные удобрения хорошо растворяются в воде, выпускаются в кристаллическом и гранулированном виде.

В качестве сырья для производства калийных удобрений используют водорастворимые калийные минералы: сильвинит  $KCl \cdot NaCl$ , карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , каинит  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$  и ряд других. Основные запасы калийного сырья сосредоточены в Канаде и РФ (рис. 4.1).

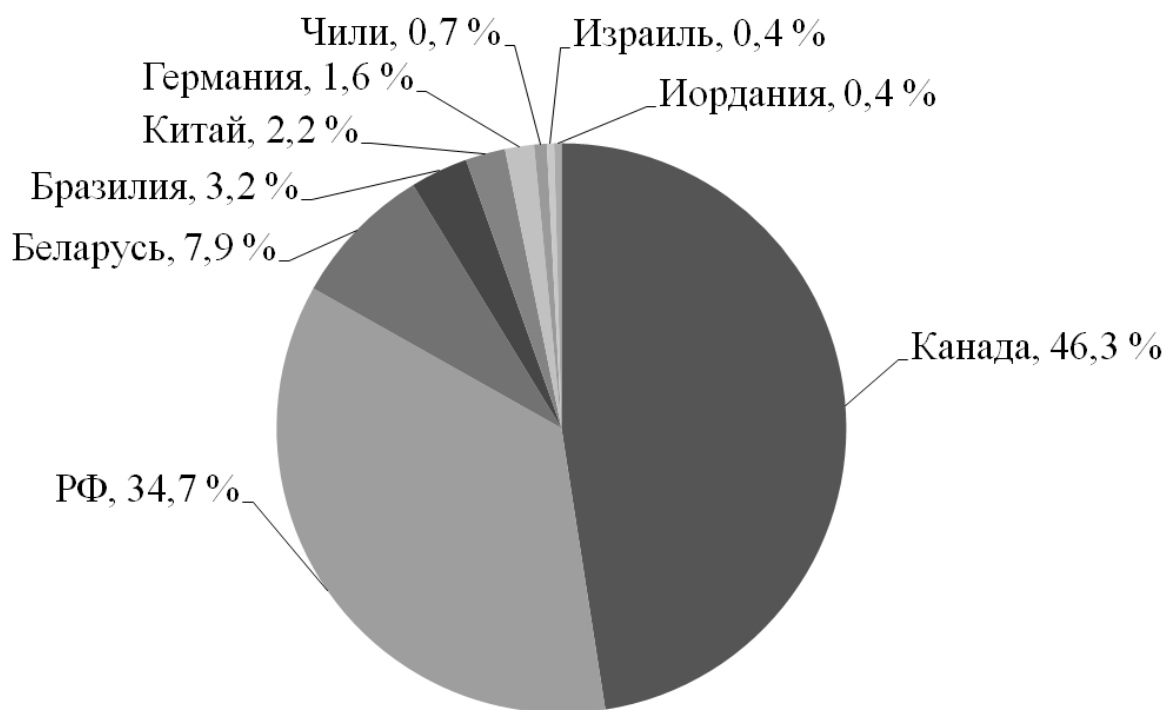


Рис. 4.1 Распределение мировых запасов калийного сырья

Расположение месторождений калийного сырья в РФ и их характеристика приведены на рис. 4.2 и в таблице 4.1. Структура отечественной промышленности калийных удобрений представлена на рис. 4.3.



Рис. 4.2 Запасы и ресурсы калия в РФ

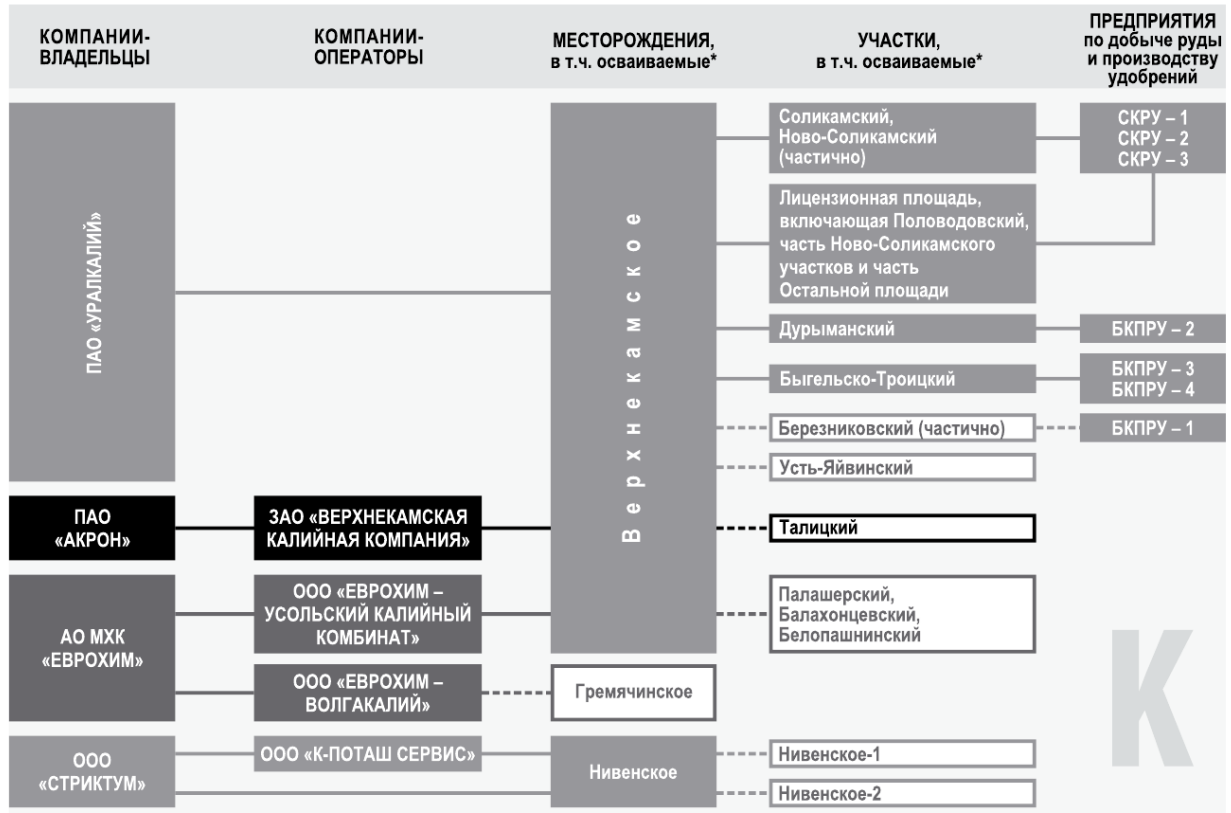


Рис.4.3 Промышленность калийных удобрений РФ (осваиваемые месторождения и участки показаны контуром)

Таблица 4.1

## Месторождения калийных солей в РФ (данные за 2015 год)

Месторождение / тип сырья	Недропользователь	Запасы, млн. т $K_2O$		Доля в балансовых запасах РФ, %	Содержание $K_2O$ в рудах, %
		$A+B+C_1$	$C_2$		
Верхнекамское (Пермский край) / хлоридные соли	ПАО «Уралкалий»	1554,1	83,3	9,8	17,25
Верхнекамское (Пермский край) / хлоридные соли	ООО «Еврохим – УКК»	357,4	59,7	2,5	15,0
Верхнекамское (Пермский край) / хлоридные соли	ЗАО «Верхнекамская калийная компания»	163	0	1,0	22,45
Верхнекамское (Пермский край) / хлоридные соли	Нераспределенный фонд	183,1	12740,8	78,2	14,7
Гремячинское (Волгоградская область) / хлоридные соли	ООО «Еврохим – Волгакалий»	313,3	92,4	2,4	24,97
Эльтонское (Волгоградская область) / хлоридные соли	Нераспределенный фонд	75,5	358	2,6	30,3
Якшинское (Республика Коми) / хлоридные соли	ООО «Трейд ПромСервис»	11,6	65,7	0,5	11,59
Участок Нивенский-1 (Калининградская область) / сульфатно-хлоридные соли	ООО «К-Поташсервис»	31,3	18,1	0,3	11,57
Участок Нивенский-2 (Калининградская область) / сульфатно-хлоридные соли	ООО «Стриктум»	11,2	39,5	0,3	10,68
Непское (Иркутская область) / хлоридные соли	Нераспределенный фонд	383,7	121,3	3,0	22,0

Получение хлорида калия из сильвинита проводят галургическим и флотационным способами, для получения сульфата калия чаще используется конверсионный способ.

*Галургический* способ разделения сильвинита основан на различной растворимости хлоридов калия и натрия в зависимости от температуры. С повышением температуры растворимость хлорида калия увеличивается, в то время как растворимость хлорида натрия практически не изменяется. При обработке сильвинита горячим оборотным маточным раствором растворяется  $KCl$ , а  $NaCl$  остается в твердой фазе. Полученный насыщенный раствор охлаждают и кристаллизуют хлорид калия, его отфильтровывают и сушат. Маточный раствор вновь нагревают и возвращают на обработку сильвинита (рис. 4.4).

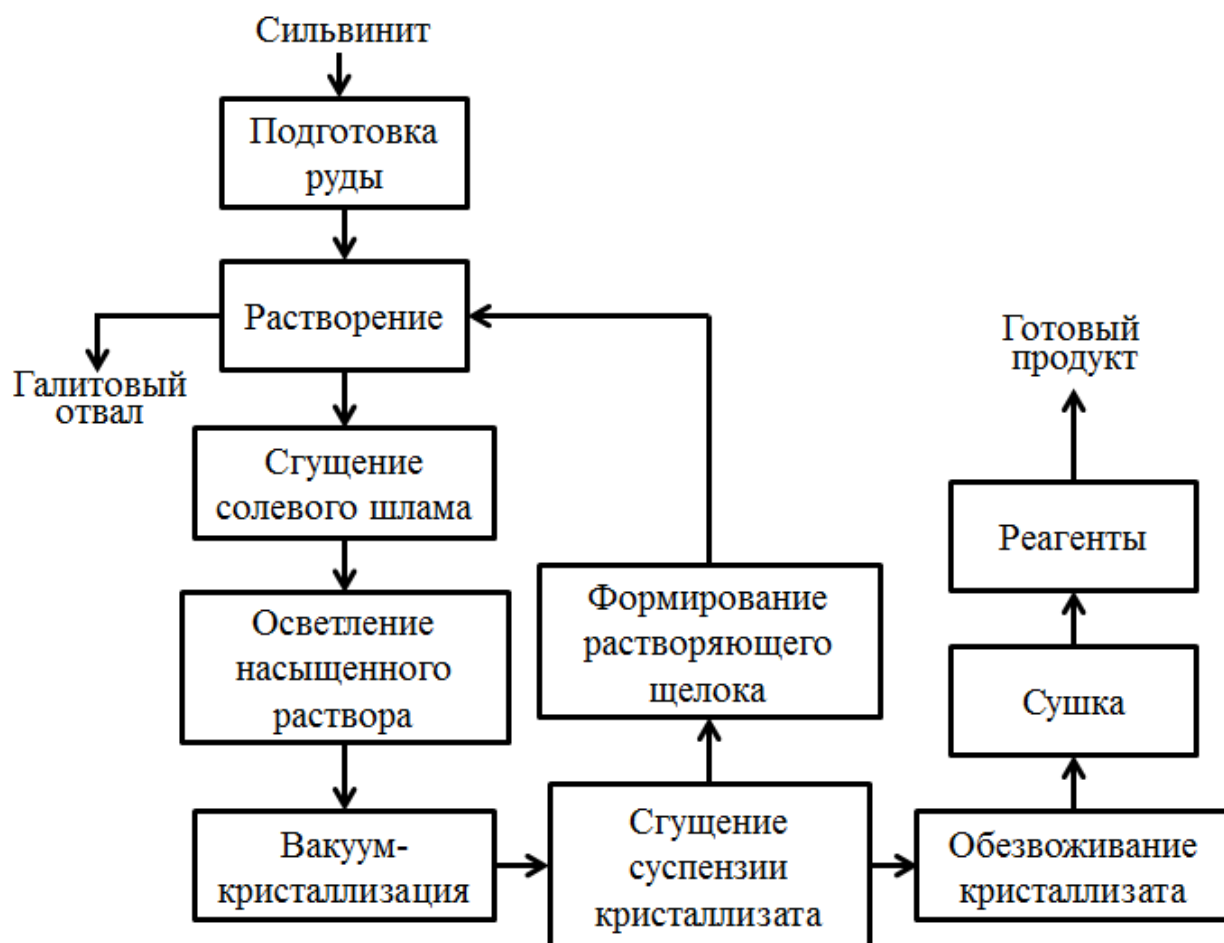


Рис. 4.4 Принципиальная схема получения хлорида калия галургическим способом

Флотационное разделение сильвинита основано на различной смачиваемости частиц сильвина и галита в насыщенном солевом растворе. Для повышения эффективности разделения добавляют специальные вещества – флотореагенты. В процессе флотации частицы сильвина уходят в пенный продукт, а частицы галита – в камерный. Метод эффективен для разделения высококачественного сильвинита с низким содержанием глинисто-карбонатных пород. При высоком содержании глинисто-карбонатных пород сильвинит подвергают предварительному обесшламливанию (рис. 4.5).

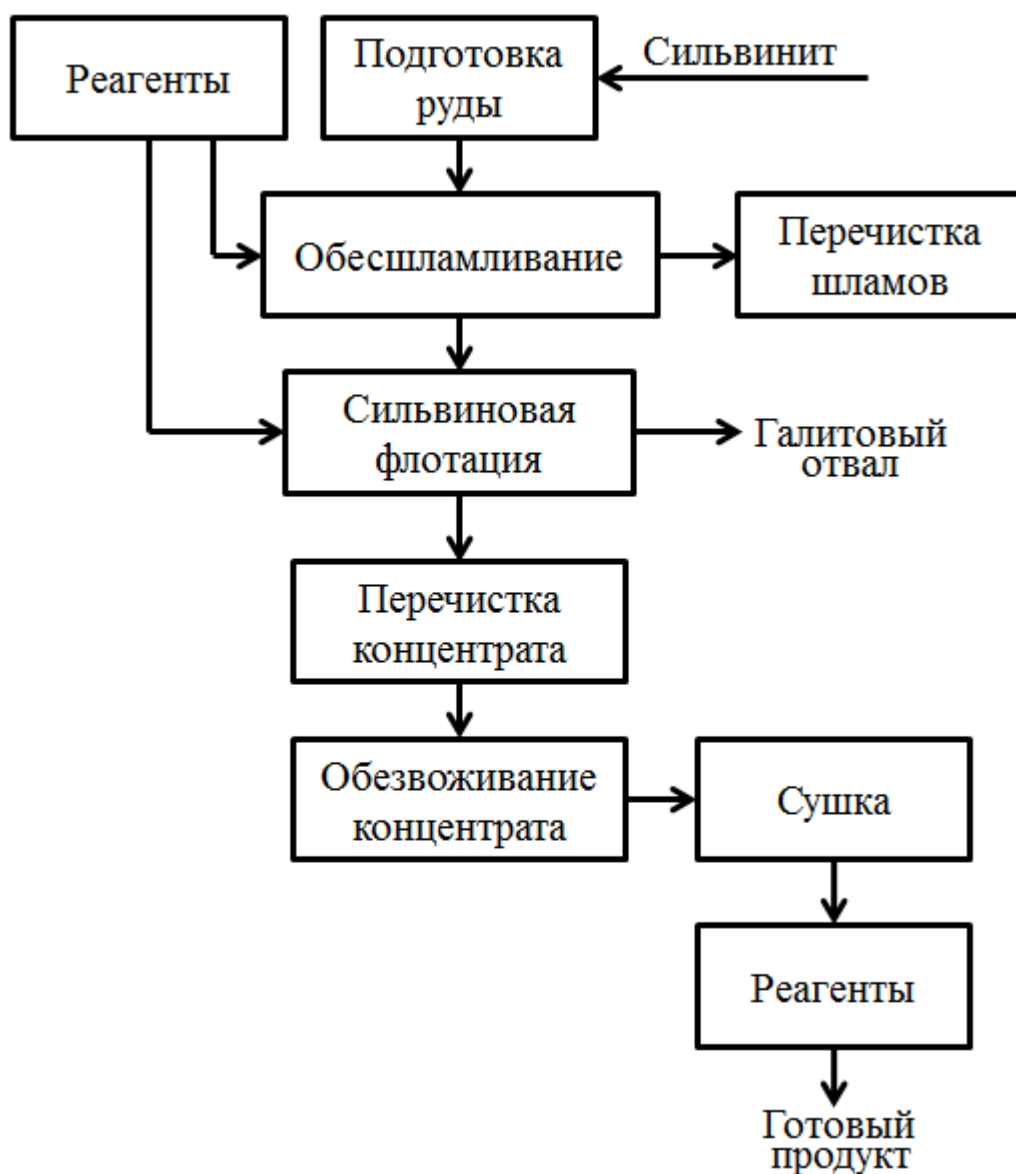
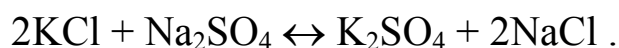


Рис. 4.5 Принципиальная схема флотационного разделения сильвинита

Конверсионный способ получения *сульфата калия* базируется на обменном разложении хлорида калия сульфатами:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и другими. Например, конверсия хлорида калия сульфатом натрия идет по реакции:



Процесс конверсии включает две стадии, первая – образование двойной соли (глазерита):



Вторая – конверсия глазерита:



Приведем ряд примеров технологических расчетов при производстве калийных удобрений.

**Пример 4.1.** Рассчитать количество хлорида калия, выделяющегося при охлаждении эвтонического раствора от 100 до 25 °С и количество сильвинита, содержащего 25 %  $\text{KCl}$  и 75 %  $\text{NaCl}$ , необходимое для возобновления цикла.

**Решение.** На основании данных таблицы 4.2 строим диаграмму растворимости системы  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 4.6).

Таблица 4.2

Растворимость в системе  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

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

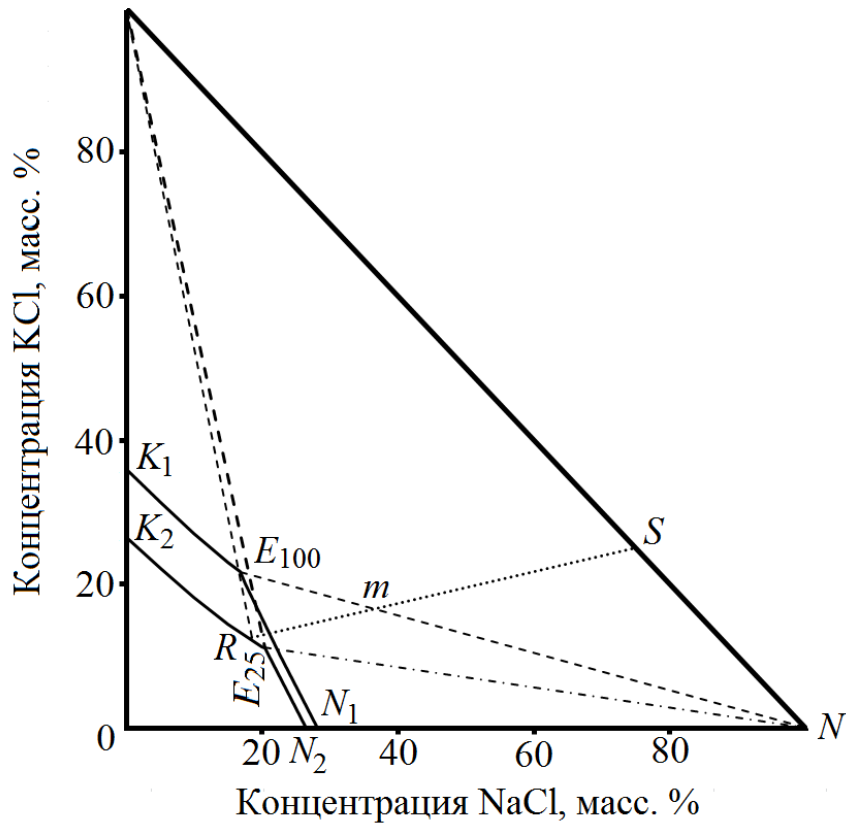


Рис. 4.6 Растворимость в системе  $KCl - NaCl - H_2O$  при 25 и 100 °С

При 100 °С в 100 кг эвтонического раствора (точка  $E_{100}$ ) (рис. 4.6) содержится 16,9 кг NaCl и 21,62 кг KCl. При охлаждении такого раствора до 25 °С из него выделится KCl, а количество NaCl и воды не изменится. Маточный раствор (точка  $R$ ) содержит 12,5 % KCl и 18,5 % NaCl. Определяем количество раствора, которое остается после выделения KCl (в точке  $R$ ) по неизменяющемуся компоненту – NaCl или воде:

$$\frac{G_{\text{н}}}{G_{\text{м}}} = \frac{[\text{NaCl}]_{\text{м}}}{[\text{NaCl}]_{\text{н}}}, \quad (4.1)$$

где  $G_{\text{н}}$ ,  $G_{\text{м}}$  – количество начального и маточного растворов;

$[\text{NaCl}]_{\text{н}}$  и  $[\text{NaCl}]_{\text{м}}$  – содержание NaCl в начальном и маточном растворах, %.

Из формулы (4.1) определяем количество маточного раствора:



$$(100 \cdot 16,9) / 18,5 = 91,35 \text{ кг.}$$

Выход KCl из 100 кг исходного раствора составит:

$$100 - 91,35 = 8,65 \text{ кг.}$$

Для возобновления цикла в маточном растворе необходимо растворить при 100 °С такое же (8,65 кг) количество KCl из сильвинита. Состояние ненасыщенного хлоридом калия раствора при нагревании и растворении сильвинита меняется сначала по линии  $R - S$  (до изотермы 100 °С), а затем по линии растворов, насыщенных NaCl.

Количество сильвинита, содержащего 25 % KCl, обрабатываемое горячим раствором в случае полного извлечения KCl, равно:

$$(8,65 / 25) \cdot 100 = 34,6 \text{ кг.}$$

При этом в осадке останется хлорида натрия:

$$34,6 - 8,65 = 25,95 \text{ кг.}$$

Количество регенерированного раствора составит:

$$91,35 + 8,65 = 100 \text{ кг.}$$

Таким образом, цикл полностью замыкается.

В расчете на 100 кг исходного сильвинита необходимое количество эвтонического раствора составит:

$$(100 / 34,6) \cdot 100 = 289 \text{ кг.}$$

Выход KCl при кристаллизации составит 25 кг, а NaCl при выщелачивании 75 кг.

**Пример 4.2.** Определить распределение хлорида калия из сильвинита при его переработке галургическим методом при следующих исходных данных, % :

	сильвинит		отвал из растворителей
KCl	24,5	KCl	2,3
NaCl	71,7	NaCl	85,9
нерастворимый		н. о.	2,2
остаток (н. о.)	3,8	вода	9,6
Всего	100,0	Всего	100,0

полученный хлорид калия		выбрасываемый ил	
KCl	93,0	KCl	8,3
		NaCl	10,5
NaCl	7,0	н. о.	17,4
		вода	63,8
Всего	100,0	Всего	100,0

Общее извлечение хлорида калия в готовый продукт 87,5 %.

**Решение.** Проведем пересчет всех составов на безводные:

Точка на рис. 4.7.		KCl	NaCl	н. о.	$\Sigma$
<i>A</i>	сильвинит	24,5	71,7	3,8	100,0
<i>B</i>	отвал	2,5	95,1	2,4	100,0
<i>C</i>	ил	22,9	29,0	48,1	100,0
<i>D</i>	продукт	93,0	7,0	-	100,0

Полученные безводные составы отображаем на рис. 4.7 в треугольнике с вершинами н. о., KCl, NaCl в виде соответствующих точек. Проводим прямые *AD* и *BC* и находим точку их пересечения *E*.

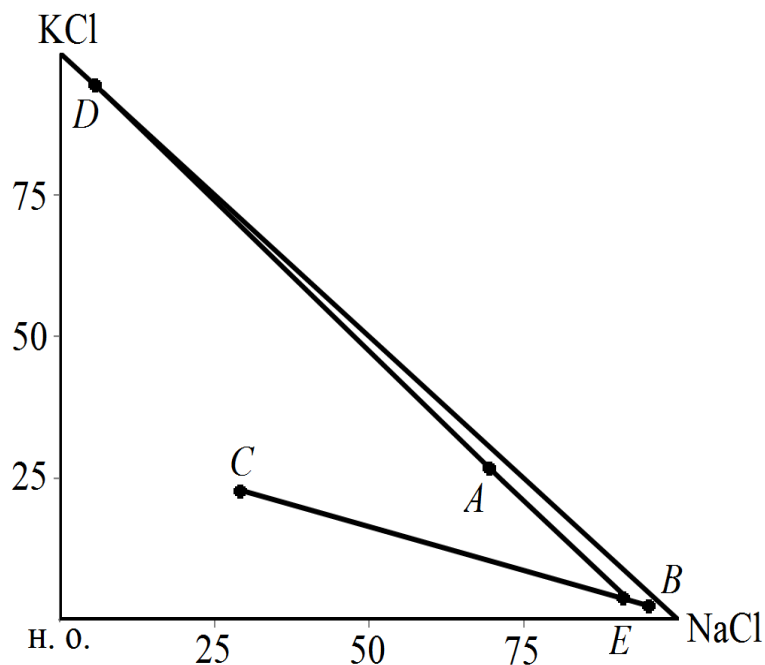


Рис. 4.7 Диаграмма системы н.о. – NaCl – KCl для расчета распределения хлорида калия

Теперь рассмотрим процесс переработки сильвинита. Сильвинит (точка *A*) распадается на продукт (точка *D*) и смесь ила с отвалом (точка *E*). В свою очередь эта смесь распадается на отвал (точка *B*) и ил (точка *C*).

Поскольку отношение длин отрезков  $AD / DE$  равно 0,764, то из 1000 кг сильвинита получим:

$$1000 \cdot 0,764 = 764 \text{ кг комплекса } E,$$

$$1000 \cdot (1 - 0,764) = 236 \text{ кг продукта } D.$$

Поскольку отношение длин отрезков  $BE / BC$  равно 0,051, то из 764 кг комплекса *E* получим:

$$764 \cdot 0,051 = 39 \text{ кг сухого ила,}$$

$$764 \cdot (1 - 0,051) = 725 \text{ кг сухого отвала.}$$

Находим распределение KCl в процессе:

	кг	%
сильвинит	$1000 \cdot 0,245 = 245,0$	100,0
хлорид калия	$236 \cdot 0,93 = 219,5$	89,1
отвал	$725 \cdot 0,025 = 18,1$	7,3
ил	$39 \cdot 0,229 = 8,9$	3,6
Всего	246,5	100

Разность между вычисленным и фактическим извлечением хлорида калия в продукт  $89,05 - 87,5 = 1,55$  % можно объяснить механическими потерями и погрешностью расчета.

**Пример 4.3.** Определить переход хлорида калия из сильвинита в раствор, если состав сильвинита, продукта, отвала и илов тот же, что и в предыдущем примере, состав жидкой фазы, пропитывающей отвал: 8 % KCl, 15 % NaCl и 77 % H<sub>2</sub>O. Твердая фаза отвала содержит 1,7 % KCl.

**Решение.** Строим диаграмму состава (рис. 4.8) с вершинами NaCl, KCl и H<sub>2</sub>O и наносим на нее точку *F*, отвечающую составу жидкой фазы отвала.

Проведем пересчет состава отвала на сумму солей и воды без учета нерастворимого осадка:

KCl	NaCl	Вода	Всего
2,3	85,9	9,6	97,8
2,35	87,83	9,82	100,0

На диаграмме этому составу отвечает точка  $G$ . Проводим прямую  $FG$  и продолжаем ее до пересечения с гипотенузой треугольника в точке  $H$ , являющейся точкой состава твердой фазы отвала, так как в условиях растворения ни KCl, ни NaCl не образуют кристаллогидратов.

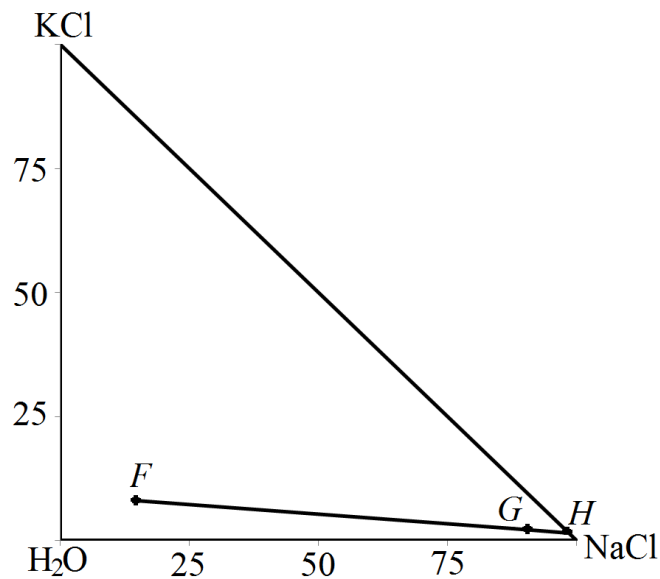


Рис. 4.8 Диаграмма для расчета растворения KCl

Поскольку отношение длин отрезков  $GH / HF$  равно 0,125, то в 1000 кг отвала содержится (без учета ила):

$$1000 \cdot 0,125 = 125 \text{ кг жидкой фазы } F,$$

$$1000 \cdot (1 - 0,125) = 875 \text{ кг твердой фазы } H.$$

Находим распределение хлорида калия в отвале:

	кг	%
твердая фаза	$875 \times 0,017 = 14,9$	59,8
жидкая фаза	$125 \times 0,08 = 10,0$	40,2
Итого	24,9	100,0

В примере 4.2 показано, что с отвалом теряется 7,34 % KCl сильвинита. Из этого количества находится в твердой фазе (в нерастворенном состоянии):

$$7,34 \cdot 0,598 = 4,39 \%$$

Таким образом, из сильвинита в раствор переходит:

$$100,0 - 4,39 = 95,63 \% \text{ KCl.}$$

**Пример 4.4.** На стадию кристаллизацию поступает насыщенный водный раствор хлорида калия при температуре 100 °С. В ходе кристаллизации раствор охлаждается до 20°С. Определить выход кристаллов KCl, если при 100 °С его растворимость составляет 36,0 масс. %, а при 20°С – 25,5 масс. %. Количество исходного раствора составляет 5000 кг.

**Решение.** Количество хлорида калия, содержащееся в 5000 кг начального раствора при температуре 100 °С:

$$0,360 \cdot 5000 = 1800 \text{ кг.}$$

Масса кристаллов KCl .....  $G$ .

Масса маточного раствора .....  $(5000 - G)$ .

Количество хлорида калия в маточном растворе при температуре 20 °С .....  $0,255 \cdot (5000 - G)$ .

Составим уравнение и, решая его, получим:

$$1800 = G + 0,255 \cdot (5000 - G).$$

$$G = 704,7 \text{ кг.}$$

**Пример 4.5.** Рассчитать эффективность мелкозернистой флотации при использовании различных аминов. Исходные данные для расчета представлены в табл. 4.3.

**Решение.** Рассчитаем технологические критерии для определения эффективности флотации. Критерий Н.Н. Тетериной рассчитаем по формуле (4.2):

$$\varepsilon = \frac{2,22 \cdot \tau}{1 + 2,07 \cdot \tau}, \quad (4.2)$$

где  $\tau$  – время флотации, мин.

Таблица 4.3

Исходные данные для расчета

Наименование показателя	Амин № 1	Амин № 2
Расход амина, г/т	58	52
Время флотации, мин	6	5
Концентрат основной флотации:		
плотность Ж:Т	2,2	1,8
содержание хлорида калия, %	83,5	84,7
выход концентрата, %	29,7	30,8
Хвосты основной флотации:		
плотность Ж:Т	3,2	2,8
содержание хлорида калия, %	2,1	1,5
Питание флотации:		
содержание хлорида калия, %	28,5	27,9

$$\varepsilon_1 = \frac{2,22 \cdot 6}{1 + 2,07 \cdot 6} = 0,99,$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2,22 \cdot 5}{1 + 2,07 \cdot 5} = 0,98.$$

*Вывод:* при использовании амина № 1 извлечение полезного компонента выше, чем при использовании амина № 2.

Рассчитаем критерий Р.Т. Ханкока по формуле (4.3):

$$E = \frac{\varepsilon - \gamma}{1 - \frac{\alpha}{\beta_T}}, \quad (4.3)$$

где  $\varepsilon$  – извлечение полезного компонента (KCl), %;

$\gamma$  – выход концентрата, %;

$\alpha$  – содержание хлорида калия в питании флотации, %;

$\beta_T$  – теоретически предельно возможное содержание ценного компонента в обогащенном продукте, % (принимается равным 95 %).

Расчет извлечения КСІ проведем по формуле (4.4):

$$\varepsilon = \frac{\gamma \cdot (100 - (100 - \beta))}{100 - (100 - \alpha)}, \quad (4.4)$$

где  $\beta$  – содержание КСІ в концентрате, %.

Извлечение КСІ для амина № 1 составит:

$$\varepsilon_1 = \frac{29,7 \cdot (100 - (100 - 83,5))}{100 - (100 - 28,5)} = 87,0 \%,$$

для амина № 2:

$$\varepsilon_2 = \frac{30,8 \cdot (100 - (100 - 84,7))}{100 - (100 - 27,9)} = 93,3 \%.$$

Рассчитываем эффективность флотации по формуле (4.3):  
для амина № 1

$$E_1 = \frac{87,0 - 29,7}{1 - \frac{28,5}{95}} = 81,9 \%,$$

для амина № 2

$$E_2 = \frac{93,3 - 30,8}{1 - \frac{27,9}{95}} = 89,3 \%.$$

*Вывод:* при использовании амина № 2 эффективность флотации выше, чем при использовании амина № 1.

Рассчитаем критерий Т.Г. Фоменко по формуле (4.5):

$$E = \frac{\gamma \cdot (100 - (100 - \beta)) \cdot (100 - \gamma) \cdot (100 - \theta)}{100 \cdot (100 - \alpha) \cdot (100 - (100 - \alpha))}, \quad (4.5)$$

где  $\theta$  – содержание КСІ в хвостах флотации, %.

Для амина № 1:

$$E_1 = \frac{29,7 \cdot (100 - (100 - 83,5)) \cdot (100 - 29,7) \cdot (100 - 2,1)}{100 \cdot (100 - 28,5) \cdot (100 - (100 - 28,5))} = 83,7 \% ,$$

для амина № 2

$$E_2 = \frac{30,8 \cdot (100 - (100 - 84,7)) \cdot (100 - 30,8) \cdot (100 - 1,5)}{100 \cdot (100 - 27,9) \cdot (100 - (100 - 27,9))} = 88,3 \% .$$

*Вывод:* при использовании амина № 2 эффективность флотации выше, чем при использовании амина № 1.

### ***Задачи для самостоятельного решения***

#### **4.1. Контрольные задания для примера 4.1.**

№ варианта	I	II	III	IV	V
KCl	20	21	22	23	24
NaCl	80	79	78	77	76

#### **4.2. Контрольные задания для примера 4.2.**

Вариант № 1	Состав сильвинита, %	Состав отвала, %	Состав продукта, %	Состав ила, %
KCl	21,5	1,8	94,0	6,8
NaCl	71,8	84,7	6,0	8,6
н. о.	6,7	5,6	-	20,5
вода	-	7,9	-	64,1
Общее извлечение хлорида калия в продукт 91,3 %				
Вариант № 2	Состав сильвинита, %	Состав отвала, %	Состав продукта, %	Состав ила, %
KCl	20,2	2,8	98,0	6,2
NaCl	77,9	88,8	2,0	9,1
н. о.	1,9	1,9	-	21,2
вода	-	6,5	-	63,5
Общее извлечение хлорида калия в продукт 88,1 %				



Вариант № 3	Состав сильвинита, %	Состав отвала, %	Состав продукта, %	Состав ила, %
KCl	23,9	3,7	95,0	5,3
NaCl	72,2	85,4	5,0	8,1
н. о.	3,9	3,7	-	21,6
вода	-	7,2	-	65,0
Общее извлечение хлорида калия в продукт 85,8 %				
Вариант № 4	Состав сильвинита, %	Состав отвала, %	Состав продукта, %	Состав ила, %
KCl	22,0	4,7	90,0	7,1
NaCl	73,0	84,6	10,0	9,4
н. о.	5,0	3,6	-	21,0
вода	-	7,0	-	62,5
Общее извлечение хлорида калия в продукт 80,0 %				
Вариант № 5	Состав сильвинита, %	Состав отвала, %	Состав продукта, %	Состав ила, %
KCl	23,1	5,6	97,0	5,2
NaCl	73,2	85,1	3,0	8,2
н. о.	3,7	1,8	-	19,4
вода	-	7,5	-	67,2
Общее извлечение хлорида калия в продукт 77,3 %				

#### 4.3. Контрольные задания для примера 4.3.

Состав сильвинита, продукта, отвала и ила тот же, что и в примере 4.2, состав жидкой фазы, пропитывающей отвал в %:

№ варианта	I	II	III	IV	V
KCl	10,0	9,0	11,0	10,0	9,2
NaCl	15,2	14,0	17,0	17,0	15,7
H <sub>2</sub> O	74,8	77,0	72,0	73,0	75,1
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

**4.4.** Используя данные по растворимости хлорида калия, приведенные в табл. 4.4, определите выход кристаллов KCl из того же количества исходного раствора, если раствор охлаждается до температуры 25 °С, 15 °С, 10 °С, 5 °С.

Таблица 4.4

Растворимость хлорида калия в воде

Температура, °С	Растворимость, масс. %	Температура, °С	Растворимость, масс. %	Температура, °С	Растворимость, масс. %
0	21,92	25	26,4	70	32,7
5	22,9	30	27,1	80	33,9
10	23,8	40	28,6	90	35,0
15	24,7	50	30,0	100	36,0
20	25,5	60	31,4	110	36,9

**4.5.** Контрольные задания для примера 4.5.

Наименование показателя	Амин № 1	Амин № 2	Амин № 3
Расход амина, г/т	52	54	56
Время флотации, мин	4,5	5,0	5,5
Концентрат основной флотации:			
плотность Ж:Т	2,1	1,9	2,0
содержание хлорида калия, %	82,5	85,7	84,4
выход концентрата, %	29,4	30,5	30,1
Хвосты основной флотации:			
плотность Ж:Т	3,0	2,6	2,8
содержание хлорида калия, %	2,0	1,5	1,3
Питание флотации:			
содержание хлорида калия, %	27,5	28,9	28,3

### ***Ответы на задачи для самостоятельного решения***

**4.4.** Количество выделяющегося хлорида калия составляет: при 25 °С – 652,2 кг; при 15 °С – 750,3 кг; при 10 °С – 804,5 кг; при 5 °С – 849,5 кг.

**4.5.** Для амина № 1: критерий Н.Н. Тетериной – 0,968; критерий Р.Т. Ханкока – 82,8 %; критерий Т.Г. Фоменко – 84,2 %.

Для амина № 2: критерий Н.Н. Тетериной – 0,978; критерий Р.Т. Ханкока – 86,2 %; критерий Т.Г. Фоменко – 87,1 %.

Для амина № 3: критерий Н.Н. Тетериной – 0,986; критерий Р.Т. Ханкока – 85,0 %; критерий Т.Г. Фоменко – 86,4 %.

## 5. КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

*Комплексными* называют минеральные удобрения с гарантированным содержанием двух или трех питательных элементов. По составу комплексные удобрения классифицируются на двойные (NP, NK, PK удобрения) и тройные (NPK удобрения). По способу производства комплексные удобрения подразделяются на сложные, смешанные и сложносмешанные.

*Аммофос* – высококонцентрированное NP удобрение, состоящее из моно- и диаммонийфосфата. Универсальное удобрение для всех сельхозкультур на любых видах почв. Обладает наилучшими физико-механическими свойствами из всех выпускаемых фосфорсодержащих удобрений. Производство аммофоса основано на нейтрализации фосфорной кислоты газообразным аммиаком с последующей переработкой аммофосной пульпы (рис. 5.1).

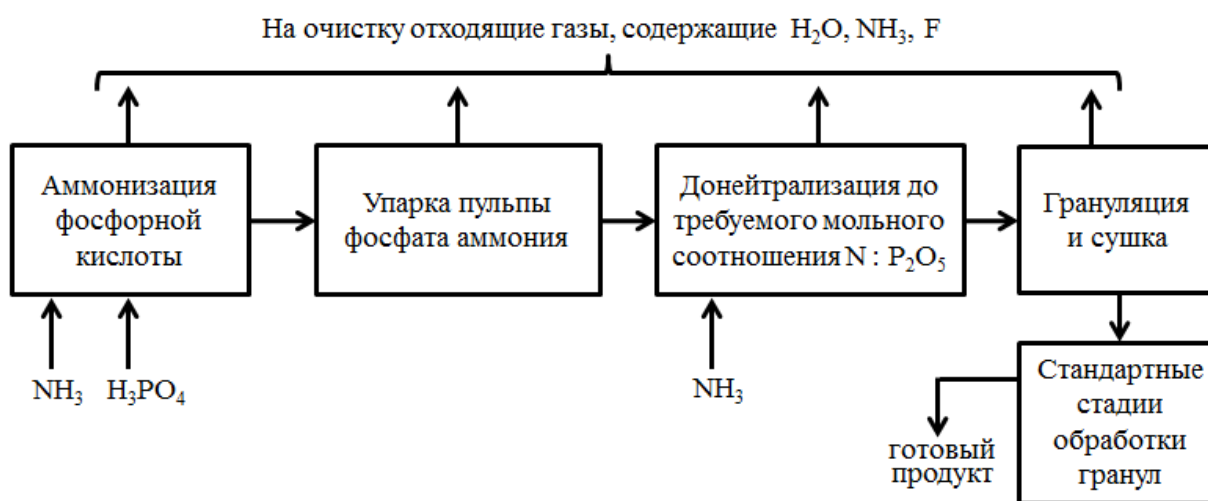
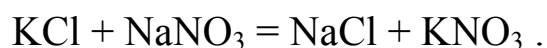


Рис. 5.1 Принципиальная схема производства аммофоса

*Калиевая селитра* – ценное безбалластное NK удобрение, характеризуется малой гигроскопичностью и физиологической щелочностью. Из известных способов получения калиевой селитры наибольший интерес представляет конверсионный способ. Это способ основан на обменном разложении солей в водном растворе по реакции:



При выпаривании воды из данной системы солей кристаллизуется менее растворимый хлорид натрия, а нитрат калия остается в растворе. После отделения кристаллов NaCl раствор KNO<sub>3</sub> выпаривают и кристаллизуют. Для очистки калиевой селитры ее перекристаллизовывают из воды.

Для получения комплексных удобрений широко используют *метод азотнокислотного разложения природных фосфатов*. Образующаяся при этом азотнокислотная вытяжка затем может быть переработана с получением как простых (азотных и фосфорных), так и сложных (N–P, N–P–K) удобрений. Получать простые удобрения из азотнокислотной вытяжки не рационально по капитальным и эксплуатационным затратам.

При получении сложных удобрений азотнокислотную вытяжку нейтрализуют аммиаком, полученную суспензию обезвоживают, гранулируют и сушат. В таком удобрении содержится два питательных элемента, их называют *нитрофосами*. Если перед гранулированием добавить соль калия, то получают тройное удобрение – *нитрофоску*.

Природные фосфаты характеризуются более высоким соотношением CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,3÷1,8), чем гидрофосфат кальция (0,79). Поэтому после полной нейтрализации вытяжки аммиаком в растворе будет присутствовать избыточный кальций в виде нитрата, который придаст готовому удобрению повышенную гигроскопичность. Чтобы этого избежать, из раствора удаляют часть кальция следующими способами:

- удаление избытка кальция вымораживанием в виде Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;
- введение в раствор дополнительных количеств фосфорной кислоты;
- осаждение избытка кальция в виде сульфата.

После удаления избытка кальция получают удобрения с более высоким содержанием питательных веществ.

Комплексные удобрения, полученные путем смешения готовых удобрений, называют *смешанными*, а процесс их приготовления – *тукосмешением*. Преимуществом производства таких удобрений является возможность выпуска продуктов с любыми соотношениями питательных веществ для любых сельскохозяйственных культур.

Кроме основных питательных веществ, в состав тукосмесей могут быть введены микроэлементы, средства защиты растений, стимуляторы роста и другие добавки. Чтобы получить хорошие тукосмеси, к исходным удобрениям предъявляется ряд требований:

- исходные компоненты должны быть сухими и рассыпчатыми, что облегчает смешение;
- исходные компоненты должны иметь близкий грансостав и близкую плотность гранул, в этом случае снижается вероятность сегрегации.

При приготовлении тукосмесей следует обращать внимание на совместимость удобрений (рис. 5.2).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	+	○	-	-	-	-	-	○	○	-	○	○	-	-	○	1
2	○	+	+	+	+	+	-	+	+	○	+	+	+	+	+	2
3	-	+	+	○	+	○	-	-	+	○	-	+	+	+	○	3
4	-	+	○	+	○	+	-	-	+	○	-	+	+	+	○	4
5	-	+	+	○	+	+	○	-	+	+	-	+	+	+	-	5
6	-	+	○	+	+	+	○	-	+	+	-	+	+	+	+	6
7	-	-	-	-	○	○	+	○	+	-	○	+	-	-	○	7
8	○	+	-	-	-	-	○	+	+	-	+	○	○	○	+	8
9	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	9
10	-	○	○	○	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	-	10
11	○	+	-	-	-	-	○	+	+	-	+	○	○	○	+	11
12	○	+	+	+	+	+	+	○	+	+	○	+	+	+	○	12
13	-	+	+	+	+	+	-	○	+	+	○	+	+	+	○	13
14	-	+	+	+	+	+	-	○	+	+	○	+	+	+	○	14
15	○	+	○	○	-	+	○	+	+	-	+	○	+	○	+	15
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	

Рис. 5.2 Совместимость минеральных удобрений: «+» – допустимо заблаговременное смешение; «○» – допустимо смешение незадолго до применения; «-» – смешение недопустимо

На рис. 5.2 обозначены: 1 – нитрат кальция; 2 – нитрат натрия; 3 – сульфат-нитрат аммония; 4 – калийно-аммиачная селитра; 5 – суль-

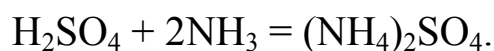
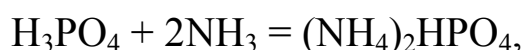
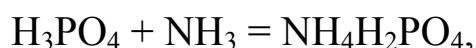
фат аммония; 6 – хлорид аммония; 7 – карбамид; 8 – цианамид кальция; 9 – преципитат; 10 – суперфосфат; 11 – термофосфаты, томасшлак; 12 – сульфат калия и сульфат калия-магния; 13 – калийные соли (50 %  $K_2O$ ); 14 – калийные соли (20 – 40 %  $K_2O$ ); 15 – известняк.

При смешении несовместимых удобрений начинают протекать нежелательные химические реакции, которые приводят к потере питательных веществ и ухудшению физических свойств удобрений. Это явление носит название *антагонизма* удобрений. Противоположное явление – *синергизм* – повышает эффективность совместного действия удобрений без протекания нежелательных побочных процессов, что обуславливает возможность и желательность их смешения.

В качестве примеров приведем решение технологических задач производства комплексных удобрений и задач получения тукосмесей.

**Пример 4.1.** Экстракционная фосфорная кислота содержит 25,5 масс. %  $P_2O_5$ , 4,1 масс. %  $SO_3$  и 3,5 масс. %  $MgO$ . Рассчитайте количество аммиака для нейтрализации 1000 кг фосфорной кислоты указанного состава, если после нейтрализации соотношение солей  $NH_4H_2PO_4 : (NH_4)_2HPO_4 = 1:1$ , а весь оксид магния при нейтрализации переходит в  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ .

**Решение.** В процессе нейтрализации фосфорной кислоты протекают следующие химические реакции:



Определяем молекулярные массы веществ:

$P_2O_5$  – 141,9 г/моль;

$SO_3$  – 80,06 г/моль;

$MgO$  – 40,30 г/моль;

$NH_3$  – 17,03 г/моль.

Рассчитаем расход  $P_2O_5$  на образование солей:

-  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

$$1000 \cdot 0,035 \cdot 141,94 / 2 \cdot 40,30 = 61,64 \text{ кг};$$

-  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

$$1000 \cdot 0,255 - 61,64 = 193,36 \text{ кг};$$

- каждого из фосфатов аммония

$$193,36 / 2 = 96,68 \text{ кг.}$$

Рассчитаем расход аммиака на образование солей:

-  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$1000 \cdot 0,041 \cdot 2 \cdot 17,03 / 80,06 = 17,44 \text{ кг};$$

-  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

$$96,68 \cdot 17,03 \cdot 2 / 141,94 = 23,20 \text{ кг};$$

-  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

$$23,20 \cdot 2 = 46,40 \text{ кг.}$$

Рассчитываем общее количество аммиака:

$$17,44 + 23,20 + 46,40 = 87,04 \text{ кг.}$$

**Пример 5.2.** Рассчитайте часовое количество воды, которое удаляется при сушке аммофосной пульпы. Начальная влажность пульпы составляет 40 %, конечная влажность – 2,5 %. Мощность производства составляет 640000 т/год. Из 1000 кг фосфорной кислоты с содержанием 32 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуется 588,7 кг сухих солей, которому соответствует 990 кг пульпы. Производственные потери продукта составляют 1 %. Производство работает 340 дней в году.

**Решение.** Рассчитываем часовую производительность производства с учетом производственных потерь:

$$1,01 \cdot 640000 \cdot 1000 / 340 \cdot 24 = 79216 \text{ кг/час.}$$

Рассчитываем выход готового продукта с влажностью 2,5 % из 1000 кг фосфорной кислоты:

$$588,7 / 0,975 = 603,8 \text{ кг.}$$

Определяем часовое количество перерабатываемой фосфорной кислоты:

$$79216 \cdot 1000 / 603,8 = 131196 \text{ кг/ч.}$$



Определяем часовое количество перерабатываемой пульпы:

$$131196 \cdot 990 / 1000 = 129884 \text{ кг/ч.}$$

Определяем количество воды, удаляемое из пульпы, полученной из 1000 кг фосфорной кислоты:

$$990 - 603,8 = 386,2 \text{ кг.}$$

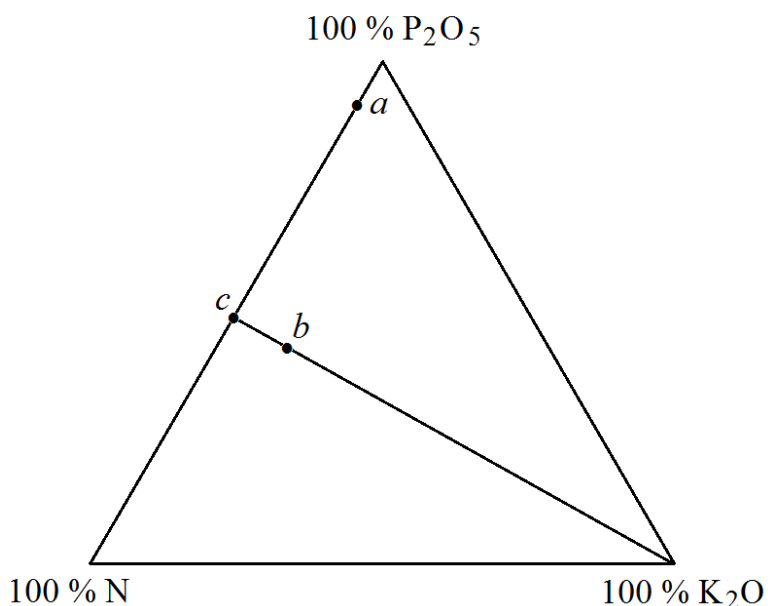
Определяем количество воды, удаляемое при сушке пульпы:

$$386,2 \cdot 131196 / 1000 = 50668 \text{ кг/ч.}$$

**Пример 5.3.** Рассчитайте количество аммонизированного суперфосфата (14 %  $P_2O_5$  и 2,5 % N), сульфата аммония (21 % N) и калийной соли (42 %  $K_2O$ ) для получения смешанного удобрения с соотношением  $N : P_2O_5 : K_2O = 1:1:0,5$ .

**Решение.** Расчет смешения удобрений проводится двумя методами: графическим и аналитическим.

Для расчета *графическим методом* строят диаграмму, представленную на рис. 5.3.



*Рис. 5.3 Расчет смешения удобрений графическим методом*

Вершины треугольника отвечают простым удобрениям, принимая содержание питательных веществ в них за 100 %. Точки на сто-

ронах треугольника характеризуют состав двойных, точки внутри треугольника – состав тройных удобрений в расчете на питательные вещества. На диаграмму наносим точку  $a$ , которая соответствует составу аммонизированного суперфосфата. Отношение длин отрезков  $N-a$  и  $P_2O_5-a$  равно отношению количества  $P_2O_5$  к  $N$  в суперфосфате (14:2,5). Далее на диаграмму наносим точку  $b$ , которая характеризует состав смешанного удобрения. Через вершину треугольника (100 %  $K_2O$ ) и точку  $b$  проводим прямую линию до пересечения со стороной  $N-P_2O_5$  в точку  $c$ . Отношение длин отрезков  $a-c$  и  $c-N$  показывает соотношение количества  $(NH_4)_2SO_4$  (в пересчете на 100 %  $N$ ) и количества аммонизированного суперфосфата (в пересчете на 100 % суммы  $N + P_2O_5$ ). Измеряя длины отрезков, получим, что это соотношение равно 7:10. Соотношение длин отрезков  $b-c$  и  $b-K_2O$  показывает отношение количества калийной соли (100 %  $K_2O$ ) и суммы сульфата аммония и аммонизированного суперфосфата (в пересчете на 100 % суммы  $N + P_2O_5$ ). Из данных соотношений следует – чтобы получить смешанное удобрение указанного состава необходимо взять компоненты в следующей пропорции:

$$\begin{aligned} & \text{калийная соль (100 \% } K_2O) : (NH_4)_2SO_4 \text{ (100 \% } N) : \text{ аммонизированный суперфосфат (100 \% } N + P_2O_5) = \\ & = 1 : [4 \cdot 7 / (7 + 10)] : [4 \cdot 10 / (7 + 10)] = 1 : 1,65 : 2,35. \end{aligned}$$

После деления полученных чисел на содержание полезных веществ в исходных удобрениях получаем отношение масс натуральных удобрений в смеси:

$$(1 / 42) : (1,65 / 21) : [2,35 / (14 + 2,5)] = 0,024 : 0,079 : 0,145.$$

Принимая массу смеси за 100 %, получаем, что для получения удобрения с указанным содержанием питательных веществ нужно взять 9,7 % калийной соли, 31,9 % сульфата аммония и 58,4 % аммонизированного суперфосфата.

Для расчета *аналитическим методом* введем обозначения:

$N : P_2O_5 : K_2O = A : B : C$  – требуемое соотношение питательных веществ в удобрении;

$a, b, c$  – содержание питательных веществ в смешанном удобрении, %;

$a_i, b_i, c_i$  – содержание питательных веществ в исходных удобрениях, %;

$x, y, z$  – искомое содержание исходных удобрений в смеси, %

Для расчета составляем пропорции:

$$a = a_1 \cdot \frac{x}{100} + a_2 \cdot \frac{y}{100} + a_3 \cdot \frac{z}{100};$$

$$b = b_1 \cdot \frac{x}{100} + b_2 \cdot \frac{y}{100} + b_3 \cdot \frac{z}{100};$$

$$c = c_1 \cdot \frac{x}{100} + c_2 \cdot \frac{y}{100} + c_3 \cdot \frac{z}{100};$$

$$\frac{a}{b} = \frac{A}{B};$$

$$\frac{a}{c} = \frac{A}{C};$$

$$x + y + z = 100.$$

Согласно условию задачи:

$$\begin{array}{llll} A = 1; & a_1 = 2,5; & b_1 = 14; & c_1 = 0, \\ B = 1; & a_2 = 21; & b_2 = 0; & c_2 = 0, \\ C = 0,5; & a_3 = 0; & b_3 = 0; & c_3 = 42. \end{array}$$

Подставив данные значения в уравнения, и решив их, получаем:

$$a = 8,16; b = 8,16; c = 4,08; x = 58,32; y = 31,96; z = 9,72.$$

Таким образом, результат расчета аналитическим методом соответствует результату расчета графическим методом.

В том случае если задано содержание питательных веществ в смеси, а не их соотношение, расчет проводится следующим способом. Обозначим:  $n, p, k$  – содержание N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O в каждом из исходных простых удобрений, %.

Тогда в 1 т смеси будет содержаться:

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} + C = 1 \text{ т}, \quad (5.1)$$

где  $N, P, K$  – заданное содержание питательных веществ в смешанном удобрении, %;

$C$  – количество добавки для доведения массы смеси до единицы измерения, т.

**Пример 5.4.** Рассчитайте количество простого суперфосфата ( $p = 20 \% \text{ P}_2\text{O}_5$ ), сульфата аммония ( $n = 20,5 \% \text{ N}$ ) и  $\text{KCl}$  ( $k = 60 \% \text{ K}_2\text{O}$ ) для получения 1 т смешанного удобрения марки 5 – 10 – 10.

**Решение.** Подставляем данные в выражение (5.1) и получаем массу смеси:

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} = \frac{5}{20,5} + \frac{10}{20} + \frac{10}{60} = 0,91 \text{ т.}$$

Количество инертной добавки для доведения массы удобрения до требуемого значения:

$$C = 1 - 091 = 0,09 \text{ т.}$$

Смешанное удобрение марки 10 – 10 – 10 из данных компонентов приготовить нельзя, поскольку

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} = \frac{10}{20,5} + \frac{10}{20} + \frac{10}{60} = 1,15 > 1.$$

Максимальное содержание каждого питательного элемента в удобрении с указанным соотношением будет равно:

$$10 / 1,15 = 8,7 \text{ \%}.$$

Чтобы получить удобрение марки 10 – 10 – 10 необходимо взять другие компоненты, например, заменить простой суперфосфат двойным или сульфат аммония аммиачной селитрой. При использовании аммиачной селитры ( $n = 34,5 \% \text{ N}$ ) получим:

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} = \frac{10}{34,5} + \frac{10}{20} + \frac{10}{60} = 0,96 \text{ т.}$$

Если для смешения используются двойные удобрения, расчет ведется тем же образом, но при этом необходимо уравновесить соотношение элементов в двойном удобрении для получения общей формулы. Недостающее количество питательных элементов компенсируют добавкой простых удобрений.

**Пример 5.5.** Необходимо приготовить смешанное удобрение марки 10 – 20 – 20 из фосфата аммония марки 11 – 48 – 0, хлорида калия ( $k = 60 \% \text{ K}_2\text{O}$ ) и третьего компонента, который следует выбрать.

**Решение.** Соотношение  $N : \text{P}_2\text{O}_5$  в фосфате аммония меньше требуемого для смеси:

$$\frac{11}{48} = 0,23 < \frac{10}{20} = 0,5.$$

Таким образом, фосфат аммония следует рассматривать как источник  $\text{P}_2\text{O}_5$  и пополнить смесь соединением, служащим источником азота. Имеем:

Масса фосфата аммония	$P / p = 20 / 48 = 0,42 \text{ т};$
Масса хлорида калия	$K / k = 20 / 60 = 0,33 \text{ т};$
Масса остатка	$1 - 0,42 - 0,33 = 0,25;$
Всего	1,00 т.

Количество азота, которое вносится с фосфатом аммония, составляет:

$$11 \cdot 0,42 = 4,6 \text{ \%}.$$

Таким образом, дополнительно нужно внести азота:

$$10 - 4,6 = 5,4 \text{ \%}.$$

Минимальное содержание азота в добавляемом компоненте должно составлять:

$$5,4 / 0,25 = 21,6 \text{ \%}.$$

Следовательно, в качестве добавки можно использовать удобрение с содержанием азота более 21,6 %. Такими удобрениями являются аммиачная селитра и карбамид.

Количество исходных компонентов для приготовления смешанного удобрения можно определить с использованием номограммы (рис. 5.4).

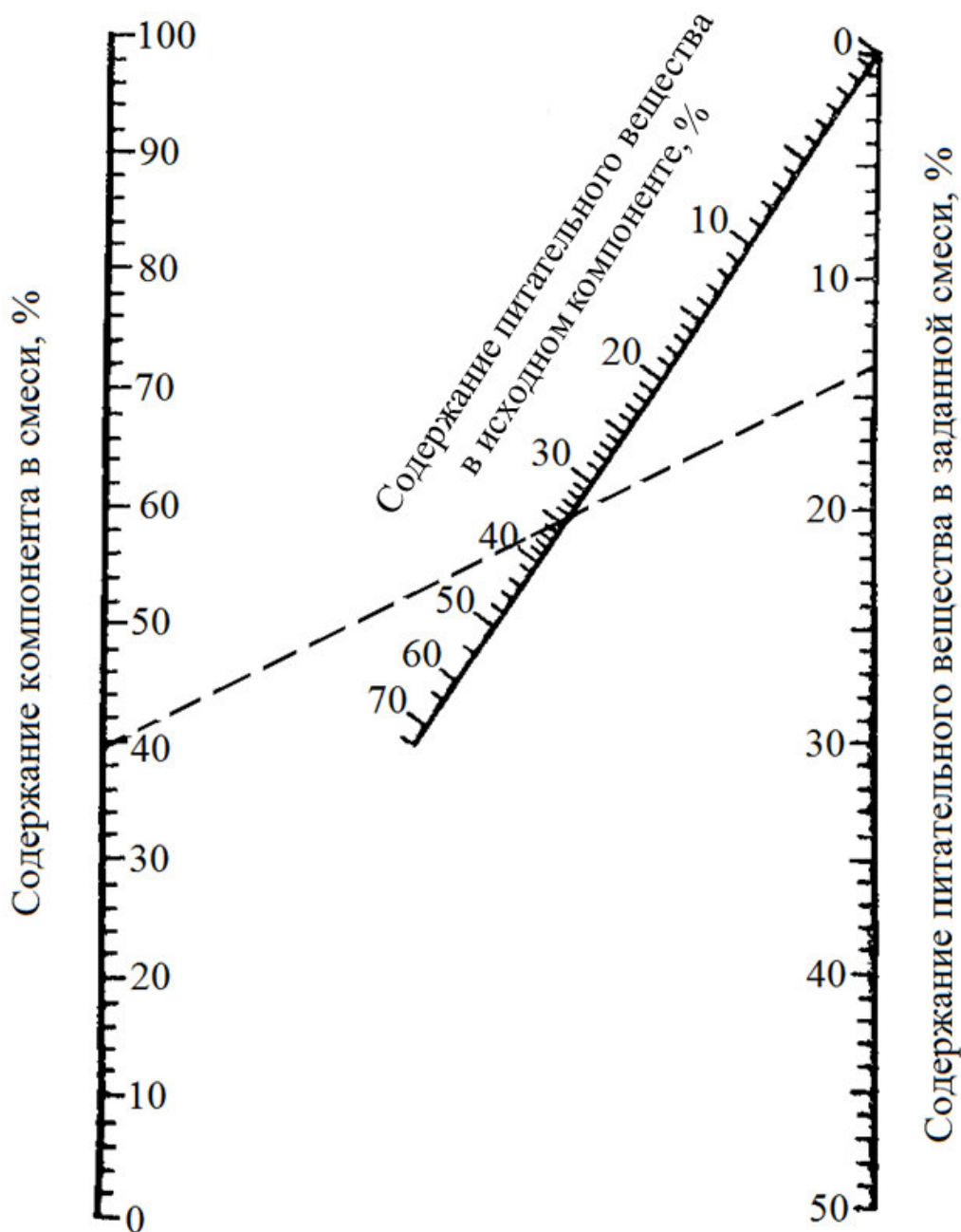


Рис. 5.4. Номограмма для определения количеств компонентов смешанных удобрений

На номограмму наносят точку на правую шкалу, соответствующую содержанию питательного элемента в заданной смеси и точку на наклонной оси, которая соответствует содержанию этого элемента в исходном компоненте. Через эти точки проводят линию до пересечения с левой шкалой.

**Пример 5.6.** Необходимо приготовить тукосмесь следующего состава 14 – 14 – 14 из аммиачной селитры (34,8 % N), двойного суперфосфата (46 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и хлорида калия (60 % K<sub>2</sub>O).

**Решение.** На рис. 5.4 проводим линию из точки на правой шкале (14 %) до точки на наклонной линии (34,8 %) и продолжаем ее до пересечения с левой шкалой, получаем искомую точку (40 %). Таким образом, на 100 масс. ч. тукосмеси нужно взять 40 масс. ч. аммиачной селитры. Подобным образом определяем количество двойного суперфосфата и хлорида калия, которые равны 30 масс. ч. и 23 масс. ч. соответственно.

Находим сумму исходных простых удобрений:

$$40 + 30 + 23 = 93 \text{ масс. ч.}$$

Для доведения массы тукосмеси до 100 масс. ч. необходимо добавить 7 масс. ч. нейтральных компонентов.

**Пример 5.7.** Рассчитайте количество 95 %-ного KCl, которое расходуется на смешение с пульпой, приготовленной из 1000 кг апатитового концентрата, для производства нитрофоски. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в апатите составляет 39,4 %. Массовое соотношение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : K<sub>2</sub>O в готовом продукте равно 1:1. Степень перехода P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в пульпу 98 %.

**Решение.** Определяем количество K<sub>2</sub>O, поступающее с хлоридом калия с учетом массового соотношения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : K<sub>2</sub>O:

$$G_{K_2O} = 1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 = 386 \text{ кг.}$$

Это соответствует количеству 95 %-ного хлорида калия:

$$G_{KCl} = \frac{386 \cdot 2 \cdot 74,6}{94,2 \cdot 0,95} = 643,5 \text{ кг.}$$

В полученном количестве хлорида калия содержится:

$$\text{KCl: } 643,5 \cdot 0,95 = 611,3 \text{ кг;}$$
$$\text{примеси: } 643,5 - 611,3 = 32,2 \text{ кг.}$$

### *Задачи для самостоятельного решения*

**5.1.** Рассчитайте содержание питательных веществ в удобрениях  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .

**5.2.** Используя данные о совместимости (рис. 5.2) подберите удобрения для получения тукосмесей следующих составов:  $\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N} + \text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$ .

**5.3.** Рассчитайте количество простого суперфосфата (20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), сульфата аммония (20,5 %  $\text{N}$ ) и хлорида калия (62 %  $\text{K}_2\text{O}$ ) для получения смешанного удобрения с соотношением питательных веществ  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 0,5$ . Расчет проведите графическим и аналитическим методами.

**5.4.** Рассчитайте количество двойного суперфосфата ( $p = 41$  %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), карбамида ( $n = 46,0$  %  $\text{N}$ ) и калийной соли ( $k = 20$  %  $\text{K}_2\text{O}$ ) для получения 1 т смешанного удобрения марки 10 – 10 – 10. Также рассчитайте количество инертной добавки.

**5.5.** Необходимо приготовить смешанное минеральное удобрение марки 10 – 15 – 10 из фосфата аммония марки 10 – 49 – 0, калийной соли ( $k = 40$  %  $\text{K}_2\text{O}$ ) и третьего компонента, который следует выбрать.

**5.6.** Необходимо приготовить тукосмесь состава 12 – 12 – 10 из карбамида (46,0 %  $\text{N}$ ), двойного суперфосфата (40 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и калийной соли (20 %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Расчет проведите с использованием рис. 5.3.

**5.7.** В смеситель подается 99 %-ный аммиак и 45 %-ная фосфорная кислота при мольном соотношении 0,7:1. Дальнейшая нейтрализация проводится аммиаком до соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,05:1$ . Рассчитайте состав гидрофосфатов аммония в начальном и конечном растворах. Масса раствора составляет 1000 кг.

**5.8.** В условиях примера 5.7 вычислите расход нитрата аммония и количество продуктов, образующихся при взаимодействии 85 % хлорида калия с нитратом аммония.



### ***Ответы на задачи для самостоятельного решения***

**5.1.**  $\text{KNO}_3$ : N = 13,9 %,  $\text{K}_2\text{O}$  = 46,5 %;  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ : N = 12,2 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 61,7 %;  $\text{K}_3\text{PO}_4$ :  $\text{K}_2\text{O}$  = 50,0 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 33,5 %.

**5.3.** Содержание веществ в смешанном удобрении составляет: N = 9,4 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 9,4 %,  $\text{K}_2\text{O}$  = 4,7 %. Содержание исходных удобрений в смеси составляет: простой суперфосфат 46,8 %, сульфат аммония 45,7 %, хлорид калия 7,5 %.

**5.4.** Нужно смешать 0,24 т двойного суперфосфата, 0,22 т карбамида, 0,50 т калийной соли и 0,04 т инертной добавки.

**5.5.** В качестве добавки можно использовать удобрение с содержанием азота более 12,7 % (сульфат аммония, нитраты натрия и кальция).

**5.6.** Для приготовления тукосмеси нужно взять 26 масс. ч. карбамида, 29 масс. ч. двойного суперфосфата, 43 масс. ч. калийной соли и 2 масс. ч. нейтральной добавки.

**5.7.** В начальном растворе содержится 35 %  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и 12,8 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в конечном растворе – 48,8 %  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и 25,9 %  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

**5.8.** При взаимодействии хлорида калия и нитрата аммония образуется 704,2 кг нитрата калия и 372,6 кг хлорида аммония. Расход нитрата аммония составляет 557,2 кг.

## 6. КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ СОДА

Основным промышленным способом получения кальцинированной соды является аммиачная технология Э. Сольве. Химическая схема процесса представлена на рис. 6.1.

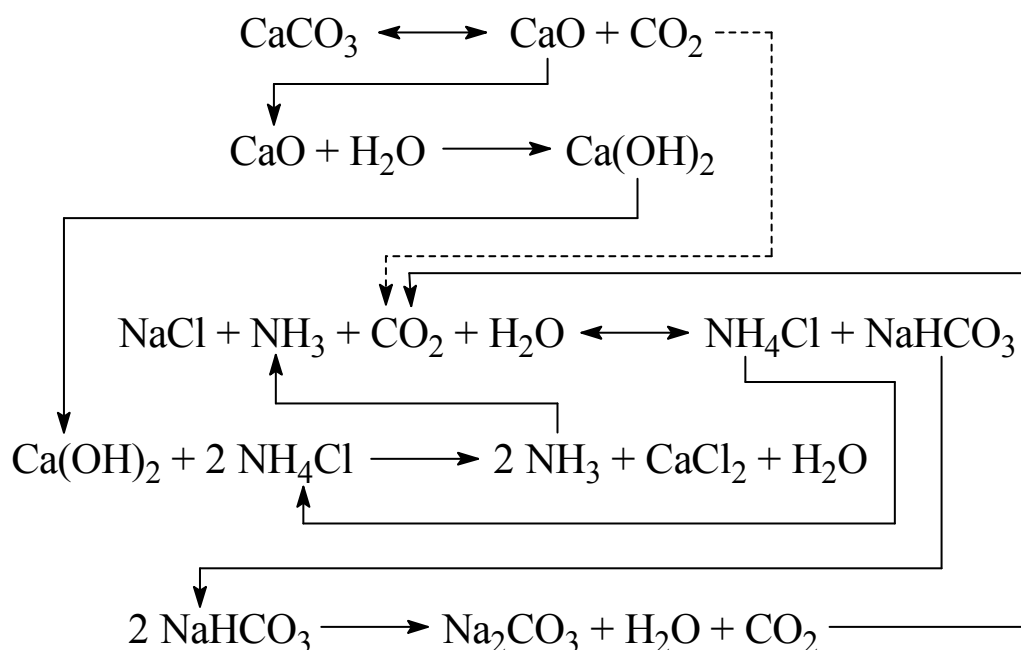


Рис. 6.1 Химическая схема содового производства

Сущность аммиачной технологии заключается в следующем: насыщенный рассол хлорида натрия насыщается аммиаком и диоксидом углерода. Образовавшийся при этом гидрокарбонат аммония реагирует с  $\text{NaCl}$ , образуя труднорастворимый при обычной температуре гидрокарбонат натрия. Осадок  $\text{NaHCO}_3$  отделяют от раствора и кальцинируют с получением готового продукта. Из фильтрата при помощи известкового молока регенерируют аммиак, который возвращается в процесс.

Получение кальцинированной соды включает следующие стадии (рис. 6.2):

- приготовление и очистка сырого рассола от солей кальция и магния;
- обжиг известняка и приготовление известкового молока;
- аммонизация очищенного рассола;
- карбонизация аммонизированного рассола;
- фильтрация гидрокарбонатной суспензии;

- кальцинация  $\text{NaHCO}_3$  с получением готового продукта;
- регенерация аммиака из фильтровой и других жидкостей.

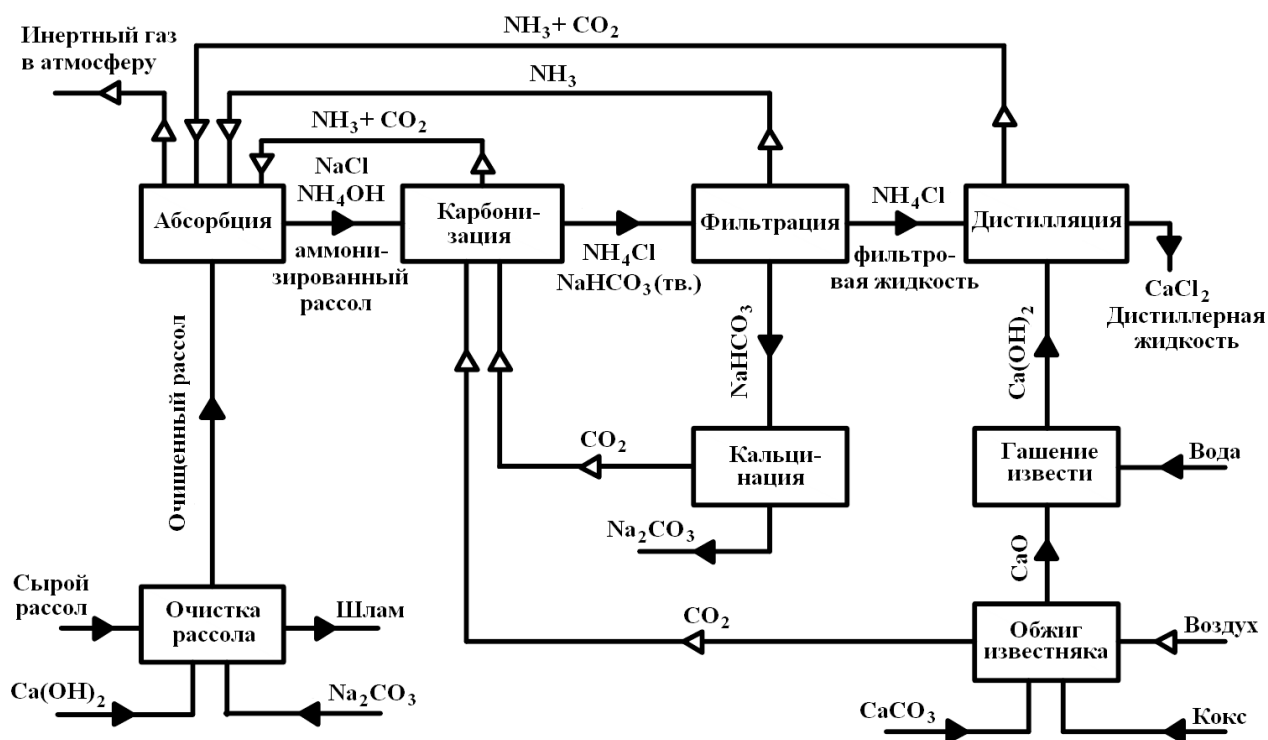


Рис. 6.1 Принципиальная схема содового производства

Особенностью технологических расчетов в производстве кальцинированной соды является выражение концентрации растворов в нормальных делениях (н.д.). Одно нормальное деление соответствует концентрации  $\frac{1}{20}$  моль эквивалента вещества в  $1 \text{ дм}^3$  раствора. Для перевода нормальных делений в  $\text{г/дм}^3$  необходимо количество н.д. умножить на молярную массу вещества и разделить на 20. Например, раствор содержит 15 н.д. аммиака, что соответствует концентрации

$$15 \cdot 17 / 20 = 12,75 \text{ г/дм}^3.$$

Для обратного пересчета необходимо значение концентрации в  $\text{г/дм}^3$  умножить на 20 и разделить на молярную массу эквивалента вещества. Например, для раствора хлорида натрия концентрации  $310 \text{ г/дм}^3$  количество н.д. будет

$$310 \cdot 20 / 58,5 = 106 \text{ н.д.}$$

Чтобы облегчить пересчет можно воспользоваться коэффициентами, приведенными в таблице 6.1.

Таблица 6.1

## Пересчетные коэффициенты растворов

Вещество	Молярная масса эквивалента вещества	Коэффициент	Вещество	Молярная масса эквивалента вещества	Коэффициент
NH <sub>3</sub>	17,032	0,8516	CaCl <sub>2</sub>	55,497	2,775
NaCl	58,454	2,923	NH <sub>4</sub> OH	35,048	1,752
CaO	28,04	1,402	CaCO <sub>3</sub>	50,045	2,502
NH <sub>4</sub> Cl	53,497	2,675	CO <sub>2</sub>	22,005	1,100
Ca(OH) <sub>2</sub>	37,048	1,852	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	52,994	2,65
NaHCO <sub>3</sub>	84,015	4,201	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48,045	2,402
MgCl <sub>2</sub>	47,617	2,381	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	79,058	3,953
NaOH	40,005	2,0	MgCO <sub>3</sub>	42,165	2,108

Произведение числа н.д. и коэффициента дает концентрацию в г/дм<sup>3</sup>, а разделив концентрацию в г/дм<sup>3</sup> на коэффициент получают число нормальных делений. Рассмотрим на примерах особенности расчетов в содовом производстве.

**Пример 6.1.** Известковое молоко содержит 180 н.д. оксида кальция. Рассчитайте концентрацию в известковом молоке оксида и гидроксида кальция в г/дм<sup>3</sup>.

**Решение.** Концентрация CaO в известковом молоке составляет

$$180 \cdot 28,04 / 20 = 252,4 \text{ г/дм}^3.$$

Концентрация Ca(OH)<sub>2</sub> составляет

$$180 \cdot 37,048 / 20 = 333,4 \text{ г/дм}^3.$$

**Пример 6.2.** Рассчитайте объем рассола хлорида натрия для получения 1000 кг кальцинированной соды. Содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в соде составляет 99 %, рассол содержит 106 н.д. NaCl, степень использования натрия составляет 0,67.

**Решение.** Определяем количество соды, которое можно получить из 1 м<sup>3</sup> рассола:

$$106 \cdot 0,67 \cdot 2,65 = 188,2 \text{ кг},$$

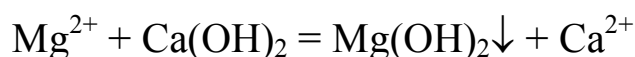
где 2,65 – количество соды, которое можно получить из 1 м<sup>3</sup> рассола, содержащего 1 н.д. NaCl.

Определяем расход рассола для получения 1000 кг соды:

$$1000 \cdot 0,99 / 188,2 = 5,3 \text{ м}^3.$$

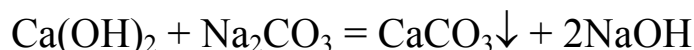
**Пример 6.3.** Рассчитайте количество извести, содержащей 85 % CaO, и соды, содержащей 99 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, для очистки сырого рассола. Рассол содержит 1,7 н.д. Ca<sup>2+</sup> и 0,5 н.д. Mg<sup>2+</sup>. В очищенном рассоле содержится 0,08 н.д. NaOH, избыток соды составляет 0,3 н.д. При расчете потерями извести и соды пренебречь.

**Решение.** На осаждение ионов Mg<sup>2+</sup> по реакции



расходуется 0,5 н.д. извести.

На получение NaOH по реакции



расходуется 0,08 н.д. извести.

Общий расход извести составляет

$$0,5 + 0,08 = 0,58 \text{ н.д.},$$

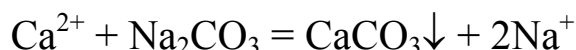
что соответствует

$$0,58 \cdot 28,04 / 20 = 0,81 \text{ кг } 100 \text{ \%}-\text{го CaO}.$$

Количество 85 %-ной извести составит

$$0,81 / 0,85 = 0,95 \text{ кг}.$$

На осаждение ионов Ca<sup>2+</sup> по реакции



расходуется 1,7 н.д. соды.

На осаждение ионов Ca<sup>2+</sup>, образовавшихся при осаждении ионов Mg<sup>2+</sup>, расходуется 0,5 н.д. соды.

На образование NaOH расходуется 0,08 н.д. соды.

Согласно условию, избыток соды составляет 0,3 н.д.

Таким образом, общий расход соды составляет

$$1,7 + 0,5 + 0,08 + 0,3 = 2,58 \text{ н.д.},$$

что соответствует

$$2,58 \cdot 52,994 / 20 = 6,84 \text{ кг } 100 \text{ \%}-\text{го } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Количество 99 %-ной соды составит

$$6,84 / 0,99 = 6,91 \text{ кг.}$$

**Пример 6.4.** Обожженная известь имеет следующий состав: CaO – 87 %, CaCO<sub>3</sub> – 8 %, примеси – 5 %. Определите степень обжига известняка, расчет проведите на 100 кг извести.

**Решение.** Согласно исходным данным, в 100 кг извести содержится 87 кг CaO, 8 кг CaCO<sub>3</sub> и 5 кг примесей. Разложение известняка идет по реакции



Рассчитаем молекулярные массы:

CaCO<sub>3</sub> – 100,09 г/моль;

CaO – 56,08 г/моль.

На образование 87 кг оксида кальция расходуется

$$87 \cdot 100,09 / 56,08 = 155,3 \text{ кг.}$$

Количество обожженного известняка составит

$$155,3 + 8 = 163,3 \text{ кг.}$$

Рассчитываем степень обжига известняка

$$155,3 \cdot 100 / 163,3 = 95,1 \text{ \%}.$$

**Пример 6.5.** Рассчитайте производительность барабанного вакуум-фильтра для фильтрации суспензии гидрокарбоната натрия. Фильтрующий барабан имеет диаметр 1,8 м и длину 1 м. Ширина слоя гидрокарбоната натрия на фильтре составляет 0,98 м. Барабан вращается со скоростью 1 мин<sup>-1</sup>. Слой осадка на фильтре имеет толщину 40 мм. После срезания гидрокарбоната натрия на фильтре оста-

ется осадок толщиной 5 мм. Выход соды из гидрокарбоната натрия составляет 0,52, плотность осадка равна 1320 кг/м<sup>3</sup>.

**Решение.** Расчет производительности вакуум-фильтра проведем по формуле:

$$G = \frac{F \cdot \delta \cdot \rho \cdot \varphi \cdot n \cdot 60 \cdot \omega}{1000 \cdot \eta},$$

где  $F$  – площадь фильтрующей поверхности, м<sup>2</sup>;

$\delta$  – толщина слоя осадка гидрокарбоната натрия на фильтре, м;

$\rho$  – плотность осадка на фильтре, кг/м<sup>3</sup>;

$\varphi$  – коэффициент сжимаемости осадка;

$n$  – скорость вращения фильтрующего барабана, мин<sup>-1</sup>;

$\omega$  – выход соды из гидрокарбоната натрия;

$\eta$  – коэффициент пересчета на стандартную соду.

Рассчитаем площадь фильтрующей поверхности по формуле:

$$F = \pi \cdot D \cdot L = 3,14 \cdot 1,8 \cdot 0,98 = 5,54 \text{ м}^2.$$

Для расчета коэффициента сжимаемости осадка воспользуемся формулой:

$$\varphi = \frac{\delta - \delta'}{\delta} = \frac{40 - 5}{40} = 0,875,$$

где  $\delta'$  – толщина слоя осадка на фильтре, оставшегося на фильтрующей ткани после срезания, мм.

Рассчитываем производительность фильтра:

$$G = \frac{5,54 \cdot 0,04 \cdot 1320 \cdot 0,875 \cdot 1 \cdot 60 \cdot 0,52}{1000 \cdot 0,992} = 8,05 \text{ т/ч}.$$

**Пример 6.6.** Определите температуру рассола при его насыщении аммиаком до концентрации 81,0 г/дм<sup>3</sup>, если не отводить выделяющееся тепло. Исходные данные для расчета:

- теплоемкость рассола составляет 3,27 кДж/кг·К;
- аммонизированный рассол имеет плотность 1175 кг/м<sup>3</sup>;
- теплота растворения аммиака 35400 кДж/кмоль;

- на аммонизацию рассола поступает парогазовая смесь из отделения дистилляции, содержащая 400 кг водяного пара на 1000 кг аммиака;

- вместе с аммиаком 1 м<sup>3</sup> рассола поглощается 49 кг CO<sub>2</sub>;

- теплота растворения диоксида углерода 24700 кДж/кмоль;

- теплота нейтрализации диоксида углерода до карбоната аммония составляет 70500 кДж/кмоль;

- конденсация водяного пара в абсорбере протекает при температуре 55 °С, теплота конденсации пара при этой температуре составляет 2360 кДж/кг;

- на аммонизацию поступает рассол с температурой 23 °С;

- количество абсорбирующегося аммиака составляет 1000 кг.

**Решение.** Рассчитываем количество рассола, содержащее 81,0 г/дм<sup>3</sup> аммиака:

$$1000 / 81,0 = 12,35 \text{ м}^3 .$$

Общий приход тепла рассчитаем по формуле:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{раств}}^{\text{NH}_3} + Q_{\text{раств}}^{\text{CO}_2} + Q_{\text{нейтр}} + Q_{\text{конд}} ,$$

где  $Q_{\text{раств}}^{\text{NH}_3}$  – количество тепла, которое выделяется при растворении аммиака, кДж;

$Q_{\text{раств}}^{\text{CO}_2}$  – количество тепла, которое выделяется при растворении диоксида углерода, кДж;

$Q_{\text{нейтр}}$  – количество тепла, которое выделяется при нейтрализации диоксида углерода, кДж;

$Q_{\text{конд}}$  – количество тепла, которое выделяется при конденсации пара, кДж.

Рассчитаем приход тепла:

$$Q_{\text{раств}}^{\text{NH}_3} = \frac{1000 \cdot 35400}{17} = 2082353 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{раств}}^{\text{CO}_2} = \frac{12,35 \cdot 49,1 \cdot 24700}{44} = 340402 \text{ кДж};$$



$$Q_{\text{нейтр}} = \frac{12,35 \cdot 49,1 \cdot 70500}{44} = 971594 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{конд}} = 400 \cdot 2360 = 944000 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{прих}} = 2082353 + 340402 + 971594 + 944000 = 4338349 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем массу рассола для поглощения 1000 кг аммиака:

$$12,35 \cdot 1175 = 14511 \text{ кг}.$$

Рассчитаем массу рассола с учетом конденсации пара:

$$14511 + 400 = 14911 \text{ кг}.$$

Исходя из уравнения теплового баланса, рассчитываем конечную температуру рассола:

$$Q_{\text{прих}} = G \cdot c \cdot (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}),$$

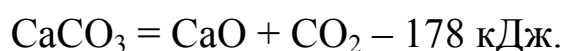
$$t_{\text{к}} = \frac{Q_{\text{прих}}}{G \cdot c} + t_{\text{н}} = \frac{4338349}{14911 \cdot 3,27} + 25 = 114 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Данную температуру достичь невозможно, так как аммонизированный рассол кипит при температуре 106 °С.

### ***Задачи для самостоятельного решения***

**6.1.** Рассчитайте расход соды и гидроксида кальция для очистки 1 м<sup>3</sup> сырого рассола. Рассол содержит 6,7 кг CaSO<sub>4</sub>, 0,6 кг MgCl<sub>2</sub> и 0,3 кг CaCl<sub>2</sub>. Содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в соде составляет 99,2 %, избыток гидроксида кальция составляет 10 % от стехиометрии.

**6.2.** Рассчитайте концентрацию диоксида углерода в печном газе обжига известняка при теоретическом расходе углерода. Разложение карбоната кальция протекает по реакции



Образующийся при этом газ на 100 % состоит из диоксида углерода. При сгорании углерода в теоретическом объеме воздуха образующийся газ содержит 21 % об. диоксида углерода. Теплотворная способность углерода составляет 33 940 кДж/кг.

**6.3.** Рассчитайте степень использования натрия в процессе карбонизации. Концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в маточном растворе составляет  $185 \text{ г/дм}^3$ , концентрация хлорид-ионов составляет  $177 \text{ г/дм}^3$ .

**6.4.** Рассчитайте расход рассола хлорида натрия, известняка и аммиака для получения 1 т соды, содержащей 99,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для получения используется 100 %-ный карбонат кальция и 100 %-ный аммиак. Рассол содержит  $306 \text{ г/дм}^3$  хлорида натрия, степень превращения  $\text{NaCl}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составляет 74 %.

**6.5.** Рассчитайте теоретическое содержание диоксида углерода в газе обжига известняка. Расход углерода составляет 6,5 кг на 100 кг карбоната кальция. При обжиге используется обогащенный кислородом воздух, содержащий 27 % об.  $\text{O}_2$ .

**6.6.** В условиях примера 6.5 определите производительность барабанного вакуум-фильтра, если скорость вращения барабана составляет  $1,25 \text{ мин}^{-1}$ , а выход соды – 0,55.

**6.7.** Для условий примера 6.6 рассчитайте количество тепла, которое необходимо отвести в процессе аммонизации рассола, чтобы его температура не превышала  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**6.8.** Для условий примера 6.6 рассчитайте минимальную температуру рассола, подаваемого на аммонизацию, чтобы температура рассола в абсорбере не превышала  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### ***Ответы на задачи для самостоятельного решения***

**6.1.** Расход соды составит 6,29 кг, расход гидроксида кальция 0,51 кг.

**6.2.** Концентрация диоксида углерода составляет 46,6 об. %.

**6.3.** Степень использования натрия составляет 69,3 %.

**6.4.** Расход рассола  $4,87 \text{ м}^3$ , расход известняка 943,4 кг, расход аммиака 320,8 кг.

**6.5.** Концентрация диоксида углерода составляет 51,3 об. %.

**6.6.** Производительность фильтра составляет 10,6 т/ч.

**6.7.** Необходимо отвести 681426 кДж тепла.

**6.8.** Температура рассола должна быть  $11 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Рекомендуемая литература

1. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – Москва: Бюро НТД, 2015. – 898 с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – М: Химия, 1989. – 352 с.
3. Бабкин В.В., Бродский А.А. Фосфорные удобрения России. – М.: ТОО «Агрохим-принт», 1995. – 464 с.
4. Воробьев Н.И. Технология связанного азота и азотных удобрений. – Минск: Изд-во БГТУ, 2011. – 216 с.
5. Рахимова О.В. Технология минеральных удобрений: учеб. пособие. – Пермь: Березниковский филиал Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 134 с.
6. Курмаев Р.Х. Флотационный способ получения хлорида калия из сильвинита: учеб. пособие. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 1993. – 83 с.
7. Козадерова О.А., Нифталиев С.И. Технология минеральных удобрений: учеб. пособие. – Воронеж: ВГУИТ, 2014. – 183 с.
8. Тихонов В.А., Козлов С.Г., Куликов М.А. Технология содового производства: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2016. – 135 с.
9. Сборник задач по химической технологии / И.И. Беляева [и др.]. – М.: Просвещение, 1982. – 143 с.
10. Расчеты по технологии неорганических веществ / под ред. проф. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1977. – 496 с.
11. Корс Л.Г., Корс Н.В. Некоторые производственные задачи в химии и химической технологии. – Калининград: Изд-во РГУ им. И. Канта, 2009. – 67 с.
12. Тихонов В.А., Середкина О.Р., Куликов М.А. Расчеты по химической технологии. Компьютерное моделирование химических процессов. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2015. – 151 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – М.: Альянс, 2016. – 240 с.

Учебное издание

**Куликов** Михаил Александрович

ТЕХНОЛОГИЯ УДОБРЕНИЙ И СОЛЕЙ

*Учебно-методическое пособие*

Редактор и корректор *Н.В. Шиляева*

---

Подписано в печать 07.02.2018.

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 4,75.

Тираж 20 экз. Заказ № 380/2018.

---

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

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113

Тел. (342) 219-80-33.