

И.М. РЫЩЕНКО, канд. техн. наук, **А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук,
И.С. БЕЛОГУР, канд. техн. наук, **Л.Н. РАТУШНАЯ**,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина
Н.Ж. ДОВГАЛОВА, «ОргХим», г. Северодонецк, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ В ТЕХНОЛОГИИ АЗОТНОФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

В роботі досліджено стадія нейтралізації гідратом амоніака та амоніаком азотнокислотної витяжки, що отримана розкладанням фосфат-глауконітового концентрату та виявлений механізм процесу, що містить стадії утворення фосфатів кальцію та нітратних сполук. Аналіз даних досліджень рівноважних модельної двохкомпонентної та 3-х і 5-ти компонентних систем дозволив визначити технологічні параметри амонізації азотно кислотної витяжки та розробити технологію отримання добрив заданого складу.

In work investigational the stage of neutralization the hydrate of ammoniac and ammonium of nitro-acid extraction, which is got decomposition phosphate-glaukonit of concentrate and found out mechanism of process which contains the stages of formation of phosphates of calcium and nitrate connections. Analysis of these researches of equilibrium model twocomponent and 3th and 5-ti component systems allowed to define the technological parameters of ammonation nitric acid extraction and to develop technology of receipt of fertilizers of the set composition.

В последнее время, в цикл производства фосфорных удобрений, началось вовлечение низкосортных фосфоритов (< 20 % P_2O_5) из сырья Украины. Проведенными исследованиями по азотнокислотному разложению Ново-Амвросиевского месторождения (~ 13 масс. % P_2O_5) был получен раствор с соотношением $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ равным 2,32 – 2,35. Для других месторождений имеем следующие данные: Россия-Хибинское 1,31 – 1,32; Каратау 1,32 – 1,5; Вятско-Камское 1,58 – 1,62; Егорьевское 1,54 – 1,59; Украина-Осыковское 1,84 – 2,08; Новополтавское 1,11 – 1,44.

При последующей нейтрализации азотнокислотного раствора аммиаком происходит образование растворимых форм фосфатов кальция. Известно, что в монокальций фосфате ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) соотношение оксида кальция и фосфорного ангидрида $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,395$, в дикальций фосфате (CaHPO_4) ~ 0,79, трикальций фосфате ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ~ 1,18. Чтобы весь CaO при разложении был связан в фосфорите виде CaHPO_4 (цитратно растворимая

форма фосфора) соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в фосфатном сырье должно быть 0,78. Для образования части P_2O_5 в водорастворимой форме ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) это соотношение должно быть снижено, за счет вывода части кальция из технологического цикла [1 – 3].

Проведенным анализом раствора азотнокислотной вытяжки Ново-Амвросиевского концентрата получены следующие данные и приведены в табл. 1. Для анализа процесса нейтрализации использовали следующий маршрут реакции:



где x – количество молей реагирующих веществ.

Таблица 1

Степень удаления CaO из раствора азотнокислотной вытяжки						
Доля $\text{P}_2\text{O}_5(\text{вод})$,%	0	0	30	50	70	100
Кольский апатитовый концентрат (% масс.): CaO 52,0, P_2O_5 39,4						
Отношение $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,6:1	1:1	1,43:1	2:1	3,3:1	-
Отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$	1,32	0,78*	0,6	0,4	0,24	-
Доля P_2O_5 , %	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4
Степень удаление CaO , α , %	0	40*	58	70	82	100
Количество удаленного CaO , кг	0	20,8	30,16	36,4	42,64	52
Количество CaO , в сырье, кг	52	31,2	21,84	15,6	9,36	0
Ново-Амвросиевский концентрат (% масс.): CaO 37,0, P_2O_5 13,3						
Отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$	2,3	1,37	0,96	0,7*	0,41	-
Доля P_2O_5 , %	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
Степень удаление CaO , α , %	0	40	58	70*	82	100
Количество удаленного CaO , кг	0	12,22	17,72	21,38	25,05	-
Количество CaO , в сырье, кг	30,55	18,33	12,83	10,4	9,17	5,5

Согласных данных табл. 1, для получения качественных удобрений, избыток кальция из азотно-фосфорнокислотного раствора должен быть удален или связан в устойчивые соединения, не влияющие на свойства удобрений. Из раствора должно быть удалено 40 % для Кольского апатитового концентрата, 70 % для низкосортного фосфатного сырья.

Избыточный ион кальция выводят из азотнокислотного раствора различными методами:

- охлаждением с последующим выделением кристаллогидрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

- введение в систему сульфатов аммония, калия и натрия, диоксида серы с образованием нерастворимого CaSO_4 ;

- введение в раствор аммиака и уголекислоты с образованием нерастворимого CaCO_3 ;

- разложение фосфатов серной и фосфорной кислотой;

- выделение нитрата кальция ионообменным методом;

- мембранным разделением [4].

В литературе отсутствуют физико-химические данные по системе нитрат кальция – растворы аммиака в области повышенных температур (60 °С и более).

Методами ионометрии и колориметрии нами исследованы система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при изменении следующих технологических параметров:

а) концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 11 – 15 масс. %;

б) концентрация NH_3 – 11 – 15 масс. %;

в) температура 70 °С.

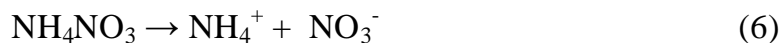
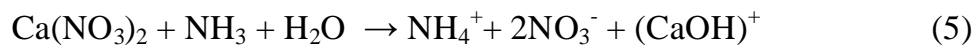
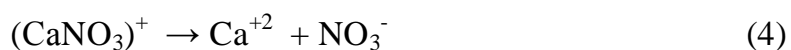
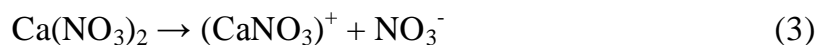
Исследования модельной двухкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ в области изменения температуры от 50 до 70 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Компонент	исходная часть					
	температура, °С					
	50		60		70	
	кг	кмоль	кг	кмоль	кг	кмоль
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	0,23	37,8	0,23	37,8	0,23
H_2O	62,2	3,456	62,2	3,456	62,2	3,456
ρ , г/мл	1,277		1,264		1,253	
Компонент	продуктовая часть					
H_2O	62,2	3,456	62,2	3,456	62,2	3,456
$(\text{CaNO}_3)^+$	8,7	0,085	9,5	0,092	10,3	0,101
$(\text{NO}_3)^-$	23,3	0,375	22,8	0,368	22,3	0,359
$(\text{Ca})^{+2}$	5,8	0,145	5,5	0,138	5,2	0,129
$K_d(\text{CaNO}_3)^+$	0,3278		0,2972		0,2448	

Транспортные маршруты реакций в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ следующие:



Исследования взаимодействий в трехкомпонентной системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70°C , приведены в табл. 3.

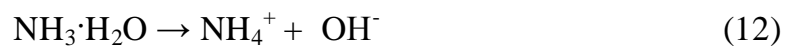
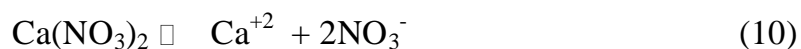
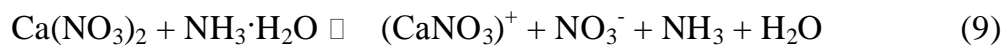
Таблица 3

Зависимость равновесных компонентов системы от увеличения концентрации
в системе NH_3 , масс. %, ($T = 70^\circ\text{C}$)

Компонент	исходная часть					
	кг	кмоль	кг	кмоль	кг	кмоль
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	0,23	37,8	0,23	37,8	0,23
NH_3	11,0	0,647	13,0	0,765	15,0	0,882
H_2O	51,2	2,844	49,2	2,733	47,2	2,622
Компонент	продуктовая часть					
	раствор					
H_2O	47,9	2,666	45,3	2,517	42,7	2,371
NH_3	3,8	0,244	3,6	0,209	3,3	0,195
NH_4NO_3	5,5	0,068	5,5	0,069	5,5	0,069
$(\text{CaNO}_3)^+$	8,9	0,087	9,1	0,089	9,3	0,091
$(\text{CaOH})^+$	0,04	0,0007	0,04	0,0007	0,03	0,0007
NH_4^+	0,1	0,005	0,09	0,005	0,09	0,005
NO_3^-	18,9	0,305	18,8	0,303	18,6	0,300
Ca^{2+}	4,2	0,106	4,2	0,104	4,1	0,102
газовая фаза						
H_2O	1,9	0,104	2,5	0,142	3,2	0,177
NH_3	5,9	0,349	8,2	0,481	10,4	0,613
твердая фаза						
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2,7	0,036	2,71	0,037	2,72	0,037

Транспортные маршруты реакций в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$:





Ионометрические исследования трехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70 °С, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость равновесных компонентов системы от увеличения концентрации в системе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, масс. %, (Т = 70 °С)

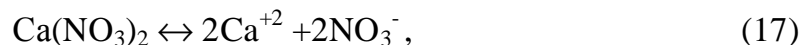
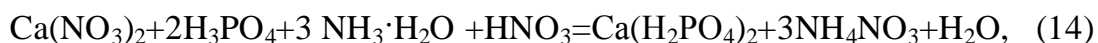
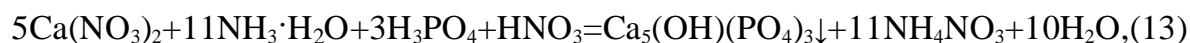
Компонент	исходная часть					
	кг	кмоль	кг	кмоль	кг	кмоль
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	0,23	37,8	0,23	37,8	0,23
NH_3	11,0	0,314	13,0	0,371	15,0	0,428
H_2O	51,2	2,844	49,2	2,733	47,2	2,622
Компонент	продуктовая часть					
	раствор					
H_2O	55,6	3,088	54,3	3,016	52,9	2,912
NH_3	4,0	0,237	4,2	0,248	4,1	0,241
NH_4NO_3	4,9	0,062	5,2	0,066	5,3	0,066
$(\text{CaNO}_3)^+$	8,7	0,085	8,6	0,084	8,7	0,085
$(\text{CaOH})^+$	0,05	0,0008	0,05	0,0008	0,04	0,0008
NH_4^+	0,09	0,005	0,1	0,005	0,09	0,005
NO_3^-	19,5	0,314	19,2	0,311	19,2	0,310
Ca^{2+}	4,5	0,112	4,4	0,11	4,4	0,109
OH^-	0,01	0,0003	0,01	0,0003	0,01	0,0003
газовая фаза						
H_2O	0,02	0,0009	0,3	0,017	0,67	0,037
NH_3	0,14	0,007	0,89	0,052	1,98	0,116
твердая фаза						
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2,44	0,033	2,59	0,035	2,59	0,035

Анализ приведенных в табл. 3 и 4 данных свидетельствует о том, что кроме молекулярных продуктов реакций (NH_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), в раство-

рах имеют место ионные формы реагирующих веществ ((CaNO₃)⁺, (CaOH)⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, Ca⁺²) и их количество связано с концентрацией вводимого гидрата аммиака (NH₃·H₂O) или NH₃. Показано, что увеличение содержания NH₃·H₂O или NH₃ в растворе более 13 масс. % не приводит к повышению количества аммиачной селитры, а увеличивает ее разложение до аммиака. По реакции (3) была определена константа диссоциации с образованием (CaNO₃)⁺. Так при температуре 70 °С она составила $K_d = 2,448 \cdot 10^{-1}$.

Пятикомпонентная система Ca(NO₃)₂ – NH₃·H₂O – H₃PO₄ – HNO₃ – H₂O исследовалась при температуре 70 °С в интервале концентраций, масс. %: Ca(NO₃)₂ – 35 – 40, NH₃·H₂O – 10 – 14, H₃PO₄ – 6 – 10, HNO₃ – 4 – 6, остаток – вода.

Анализ 5-ти компонентной системы показал, что во время химического взаимодействия в системе протекают следующие реакции:



Для технологии азотно-фосфорных удобрений наиболее благоприятная реакция (14), которая и определяет взаимодействие в системе.

Наличие в системе ионов (CaNO₃)⁺, NH₄⁺, Ca⁺², NO₃⁻, (H₂PO₄)⁻, (CaH₂PO₄)⁺ свидетельствует о получении усвояемых форм фосфатов кальция и нитратных соединений.

Варианты исследований представлены в табл. 5.

Для раствора состава «а» значение рН (4,25) и ионная сила раствора, равной 5,79, а для варианта «б» рН (1,56), ионная сила равна 7,49 .

Удаление твердой фазы из раствора (Ca₅(OH)(PO₄)₃ и CaHPO₄) и поддержание рН = 1,5 – 2,0 будет способствовать образованию соединений кальция в

водорастворимой форме $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [5].

Одновременно, в диапазоне $\text{pH} = 0 - 3,0$ в жидкой фазе наблюдается снижение содержания CaO в результате протекающей кристаллизации CaHPO_4 . При увеличении $\text{pH} = 3,0 - 5,0$ в твердой фазе образуется $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 5

Результаты исследований системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Компонент	Исходная система, масс. %	
	а	б
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	37,8
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,0	12,0
H_3PO_4	8,0	20,0
HNO_3	4,8	4,8
H_2O	37,4	25,4
Компонент	Основные продукты, масс. %	
	Раствор	
NH_4NO_3	24,9	25,9
Ca^{+2}	2,4	1,5
$(\text{Ca NO}_3)^+$	3,7	2,8
NH_4^+	0,5	0,5
NO_3^-	11,8	11,9
$(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$	0,07	0,5
$(\text{CaH}_2\text{PO}_4)^+$	0,03	0,03
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	-	10,3
HNO_3	-	0,01
H_3PO_4	-	2,8
H_2O	43,2	31,6
Твердая фаза		
CaHPO_4	0,5	12,6
$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	12,9	-

Анализ данных исследования равновесных систем позволяет определить технологические параметры аммонизации АКВ и разработать технологию получения удобрений заданного состава.

Список литературы: 1. Гольдинов А.Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А.Л. Гольдинов, Б.А. Копылев. – Л.: Химия, 1982. – 208 с. 2. Дормешкин О.Б. Производство водорастворимых комплексных удобрений / О.Б. Дормешкин. – Минск: БГТУ, 2006. – 248 с. 3. Эвенчика С.Д. Технология фосфора и комплексных удобрения / С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского.

– М.: Химия, 1987. – 463 с. **4.** Соколовский А.А. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей / А.А. Соколовский, Е.Л. Яхонтова. – М.: Химия, 1982. – 264 с. **5.** Кориунов В.В. Эффективность использования низкосортного фосфатного сырья в производстве фосфорных удобрений / В.В. Кориунов // Химическая промышленность. – 2001. – № 5. – С. 10 – 17.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 628.16

Е.М. СВЕТЛЕЙШАЯ, аспирант, **Т.Е. МИТЧЕНКО**, докт. техн. наук,
И.М. АСТРЕЛИН, докт. техн. наук, **Е.Н. ШЕНКАРУК**,
НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ПРИ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ ДНЕПРОВСКОЙ ВОДЫ

В статті представлені результати дослідження процесу попереднього очищення природної поверхневої води до вимог питної (на прикладі води річки Дніпро) методом ультрафільтрації. Результати досліджень показали, що застосування прямої коагуляції в поєднанні з методом ультрафільтрації дозволяє підвищити ефективність зниження колірності та перманганатної окиснюваності.

The results of investigation of natural surface water pretreatment (by example of Dnepr river) for use as potable by ultrafiltration method has been described in the article. The results of investigation shown that application of in-line coagulation combine with ultrafiltration could increase efficiency of color and permanganate oxidability removal.

Вступление.

Для вод реки Днепр характерно высокое содержание гуминовых веществ (ГВ). Вследствие применения реагентного обеззараживания в водопроводной воде образуются токсичные хлорпроизводные, такие как хлороформ, хлорамины, хлорфенолы и т.д.

Актуальным является рассмотрение новых методов кондиционирования воды, среди которых одним из наиболее эффективных является метод ультрафильтрации.

Ультрафильтрация (УФ) – современный, экономичный и экологически