

**11 дәріс. Минералды тыңайтқыштар өндірісі.
Фосфор, азот, калий тыңайтқыштары.
Фосфор шикізаты (апатиттер мен
фосфориттер). Қос суперфосфат өндірісі.
Технологиялық сызба-нұсқасы.**

Бакалавриат, 3 курс; мамандығы – “5В072000 –Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы”, к/б; көктемгі семестр, 3 кредит

Лектор: х.ғ.к., доцент Жакирова Н.К.

Алматы 2016

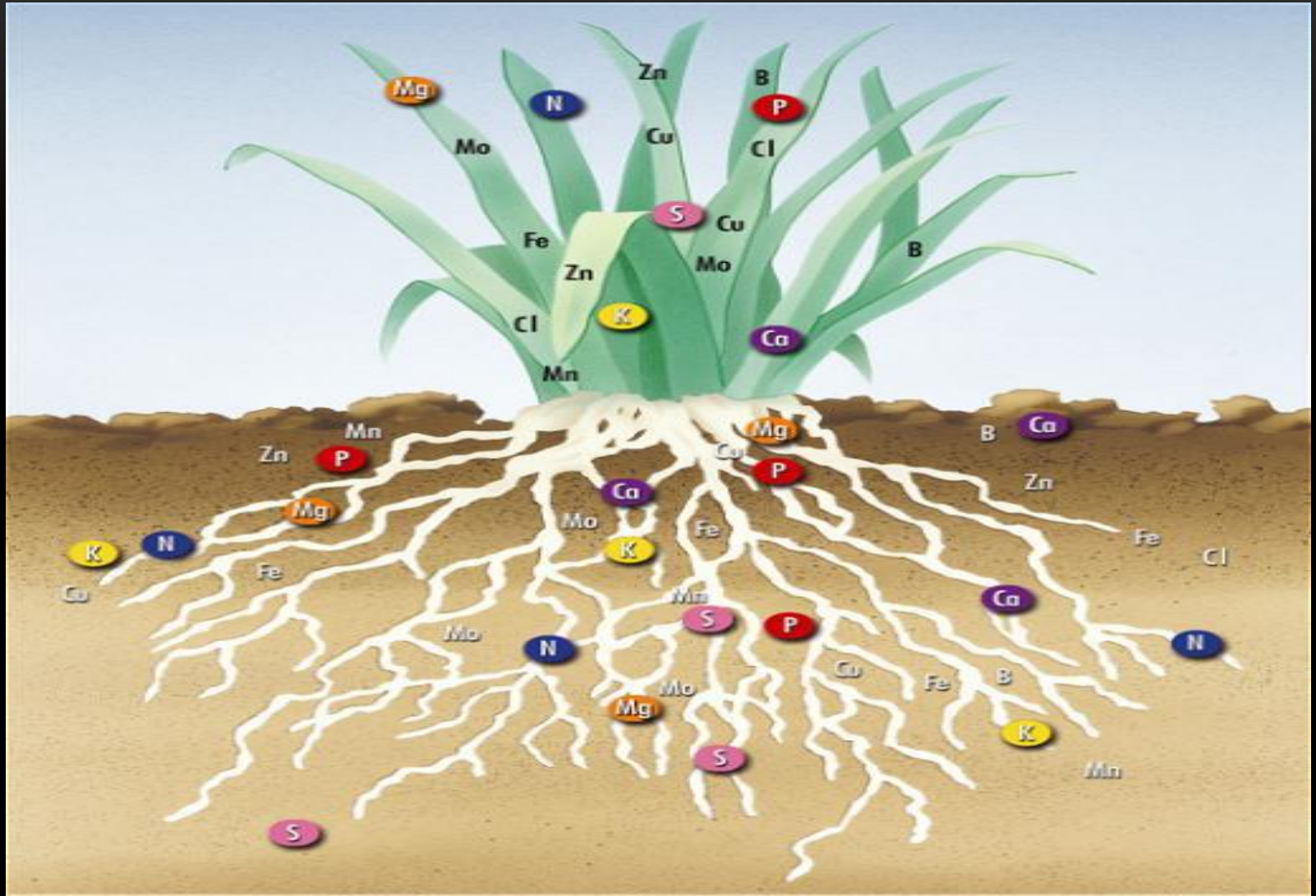
Қарастырылатын тақырыптар:

- Минералды тыңайтқыштар өндірісі.
- Тыңайтқыштардың жіктелуі.
- Тыңайтқыштар шикізаттары (апатиттер мен фосфориттер).
- Қос суперфосфат өндірісі.
- Технологиялық сызба-нұсқасы

Жоғары және тұрақты өнім алу үшін топыраққа қосатын, құрамында өсімдіктердің қоректенуі үшін қажетті элементтері бар тұздарды *тыңайтқыштар* деп атайды. Өсімдіктердің құрамына 60-тай химиялық элементтер кіреді. Өсімдіктер өсіп өну үшін біріншіден **көміртек, оттегі, сутегі** керек. Бұлар өсімдіктің негізін құрайды.

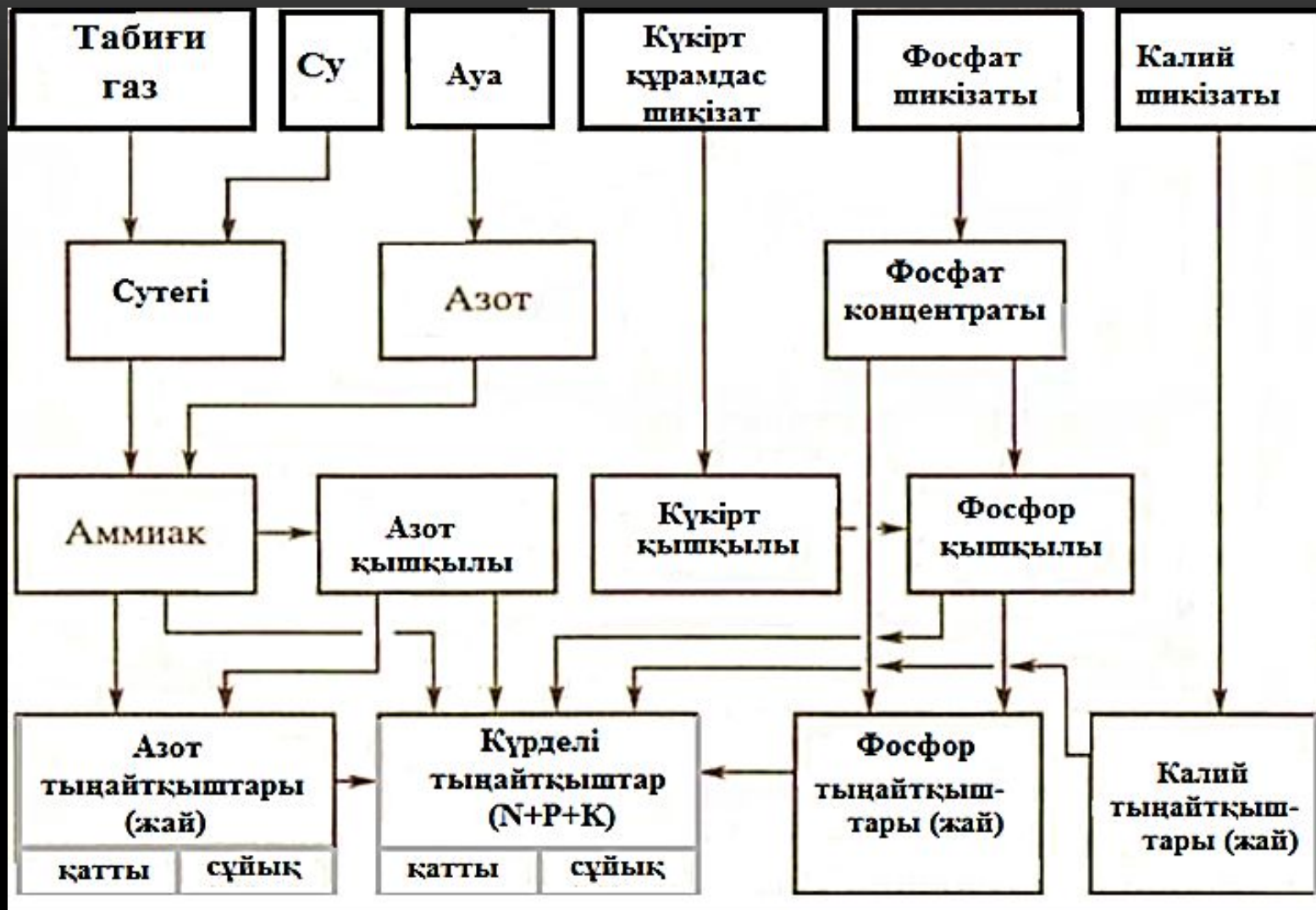
Одан кейін N_2 , P, K, Mg, S, Ca, Fe.

Микро- және макроэлементтер



Өсімдіктердің қорек алатын негізгі көзі ауа және топырақ. Көміртекті өсімдіктер организміне фотосинтез процесінің нәтижесінде ауа құрамындағы көміртек (IV) оксидінен алады. Аздаған мөлшері топырақ құрамынан тамыр арқылы тарайды. Су тек су құрамынан бөлінеді.

Қалғандардың барлығын өсімдіктер топырақ құрамындағы еріген минералды тұздардан алады. Тыңайтқыш ретінде өсімдікке берілетін үш элементтің орыны ерекше: фосфор, азот, калий.



Тыңайтқыштардың жіктелуі. Тыңайтқыштар пайда болу тегіне байланысты, агрохимиялық жағдайына, физиологиялық әсеріне, қоректену элементтеріне, қоректік заттардың концентрациясына тәуелді жіктеледі.

Шығу тегі бойынша: минералдық, органикалық, органо-минералдық, бактериалдық тыңайтқыштар болып төртке бөлінеді. Минералдық тыңайтқышқа: табиғи және өндірістерде өндірілетін минералдық тұздар жатады. Құрамында өсімдікке керекті элементі бар табиғи және жасанды органикалық тыңайтқыштар да жиі қолданыс тапқан. Мысалы, карбамид, көң, қи, тезек.

Органо-минералдық тыңайтқыштар - органикалық және минералдық тыңайтқыштардың қоспасы. Мысалы, шымтезек.

Бактериалдық тыңайтқыштар - топыраққа сіңімді қоректік элементтердің түрін түзетін бактериялар.

Агрохимиялық жағдайына байланысты минералдық тыңайтқыштар: тікелей (құрамында өсімдікті қоректендіретін элементтер болатын тыңайтқыштар), жанама (топырақпен араласқанда оның физикалық, химиялық және биологиялық қасиеттерін жақсартатын тыңайтқыштар) болып екіге бөлінеді.

Мысалы, топырақты әк немесе доломитпен өңдегенде (CaCO_3 , MgCO_3) қышқылдығы төмендейді, ал гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - сор топырақтың қасиетін жақсартады.

Физиологиялық әсеріне байланысты - қышқылдық, сілтілік, нейтралды болып үшке бөлінеді. Мысалы, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl топырақта-қышқылдық, NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -сілтілік, KNO_3 , NH_4NO_3 -нейтралдық қасиетімен әсер етеді. Бірінші топтағы тұздар өсімдікке аниондармен, екінші топта катиондармен, ал үшінші топта катиондармен және аниондар әсер етеді.

Қоректендіргіш элементтерге байланысты - азот, фосфор, калий тыңайтқыштары болады. Егер тыңайтқыш құрамында қоректік зат түрінде тек бір ғана элемент болса – біртектес, ал әртүрлі элементтер болса - әртектес немесе комплексті тыңайтқыштар деп атайды.

Қоректік заттардың концентрациясына байланысты микро- және концентрлі тыңайтқыштар (30% -N_2 , P_2O_5 , K_2O қосындысы) болады.

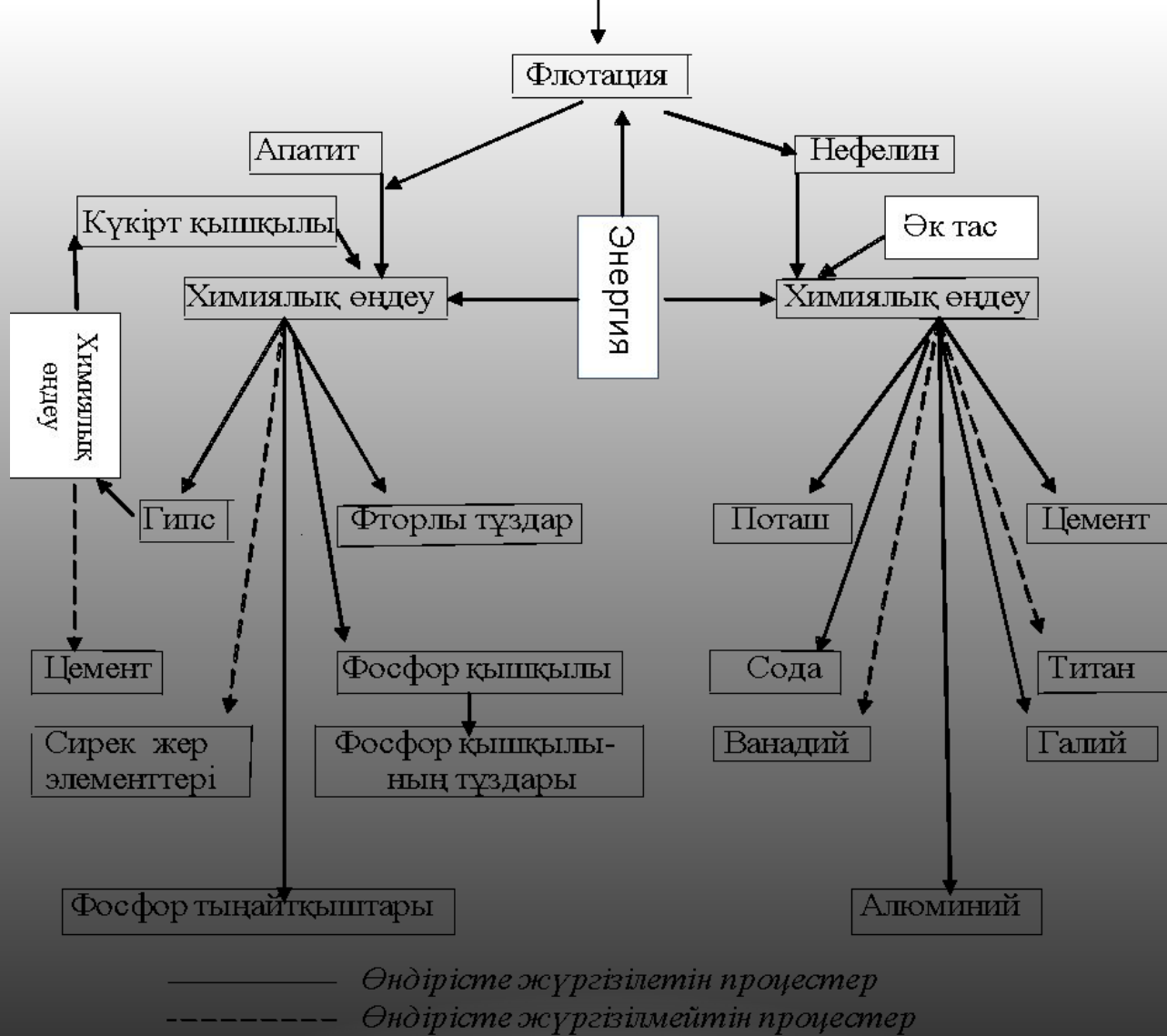
Азот фосфор калий тыңайтқышы



Фосфор тыңайтқыштары

Фосфор тыңайтқышын өндіруге шикізат ретінде табиғи фосфаттар - апатит және фосфориттерді қолданады. Екеуінде де фосфор - кальций фосфаты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ түрінде болады. Бұл ерімейтін тұз, демек бұл түрінде тыңайтқыш бола алмайды. Сондықтан әртүрлі технологиялық әдістермен өңдеу керек.

Химиялық өндірістердің шикізаты тақырыбында апатит нефелин жынысын комплексті түрде пайдалану сызба- нұсқасы қарастырылған (1-сурет). Сонда фторапатиттен гипс, фосфор қышқылын және тұздарын, фосфор тыңайтқышын алатыны көрсетілген, ал нефелиннен (Na_2O , K_2O , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - сода, поташ цемент, алюминий сирек элементтер алынады.



9-сурет. Апатитті – нефелинді кенді кешенді пайдалану схемасы

Байыту арқылы алынған апатит концентратында 39-40% дейін P_2O_5 болады және оны әрі қарай тыңайтқышқа өңдейді. Фосфориттерді негізінен P_2O_5 көбейтіп, қоспаларды шығарып тастау үшін байытады. Фосфориттің ең бай кені Оңтүстік Қазақстанда (Қаратау) және Ақтөбеде орналасқан. Фосфор қышқылды тұздардың ерігіштіктері олардың қышқылдығы артқан сайын көбейеді. Орта тұз $Ca_3(PO_4)_2$ тек минералдық қышқылдарда ғана ериді, $CaHPO_4$ топырақтың құрамындағы қышқылдарда ериді, ал қышқылды тұз $Ca(H_2PO_4)_2$ суда ериді. Сондықтан фосфор тыңайтқышы өндірістерде фосфордың негізгі тұзы монокальций фосфаты түрінде $Ca(H_2PO_4)_2$ алады.

Суперфосфатты өндіру. Фосфор өсімдіктің дәніне жиналады, басқалары сабағы, тамыры, жапыраққа жиналады. Фосфор тыңайтқыштары егін өнімін арттырумен қатар түсімнің сапасын жақсартады (қызылшада - қантты, картопта крахмалын арттырады).

Суперфосфат - фосфор тыңайтқыштарының ішіндегі ең көп тараған және көп өндірілетін суда ерігіш түрі. Негізінде кальций монофосфаты мен кальций сульфатынан құралған, ұнтақ (немесе гранула түрінде) қоңыр түсті зат, құрамында темір және алюминий фосфаттары, кремнезем және фосфор қышқылы да болады.

Суперфосфатта өсімдікке сіңімді P_2O_5 мөлшері - 20%.

Суперфосфатты өндіру табиғи фосфаттарды күкірт қышқылымен өндеуге негізделген.

Фторапатит

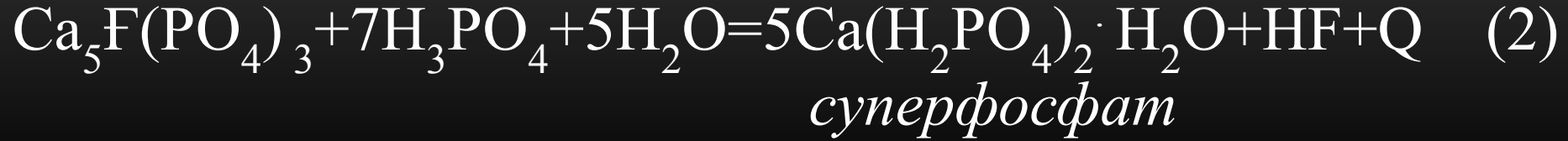


Фторапатитпен күкірт қышқылының реакцияласу процесі көп фазалы гетерогенді, диффузия аймағында жүретін процесс. Бұл процесс екі сатыда жүреді: бірінші сатыда фосфат бөлшектерінің бетінде ыдырау нәтижесінде алмасу реакциясы:



Бұл реакция күкірт қышқылы толық жұмсалғанша "пісу" камерасында 30-40 минутта аяқталады. Суперфосфат массасы түзіліп тұнбаға түседі де, нашар еритін кальций суперфосфатының кристалына айналады бірінші сатыны "пісу" сатысы деп атайды.

Екінші сатыда фосфор қышқылы ыдырамаған бөлшектердің ішкі қабатына диффузияланып реакцияға түседі:



Технологиялық процесс екінші сатыда (өте баяу жүреді) 6-25 тәулікке созылады. Екінші сатыны — суперфосфаттың жетілуі деп атайды.

Жетілу процесінің жылдамдығына температура және күкірт қышқылының концентрациясы әсер етеді. Реакция жылдамдығы күкірт қышқылының концентрациясы артқан сайын және температура жоғарылаған сайын артады.

Өндірісте күкірт қышқылының оптималды концентрациясы 62-69% аралығында болады. Үздіксіз жасайтын өндірісте күкірт қышқылының концентрациясы 68-69,5%. Бұл концентрация камерадағы температура 110°C шамасында болады.

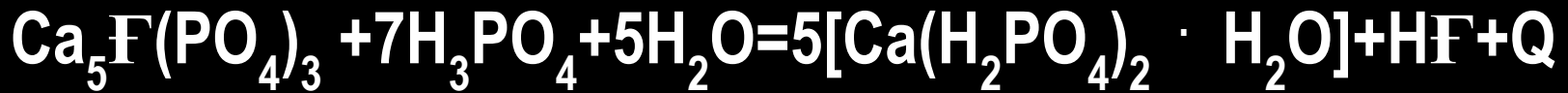
Температураның өсуі (1) және (2) экзотермиялық реакциялар нәтижесінде болады. Осы оптималды жағдайларда кальций сульфатының бөлшектері кеуекті, борпылдақ болғандықтан фосфор қышқылының шикізат бөлшектерінің арасында диффузиялануы жылдамдайды.

Технологиялық процестің ең баяу сатысы-жетілу, яғни екінші саты. Жетілу сатысын жылдамдату үшін суперфосфат массасын салқындатып, құрамындағы суды буландырын, монокальций фосфатының кристалдануын жылдамдатады, яғни ерітіндідегі фосфор қышқылының концентрациясын арттырады.

P_2O_5 мөлшері - 19-20%.

Қос суперфосфатты өндіру. Концентрленген фосфор тыңайтқыштарын өндіру үшін фосфориттерді концентрлі фосфор қышқылымен өңдейді.

Қос суперфосфат өндіруге 70% фосфор қышқылымен фосфоритті ыдыратады.



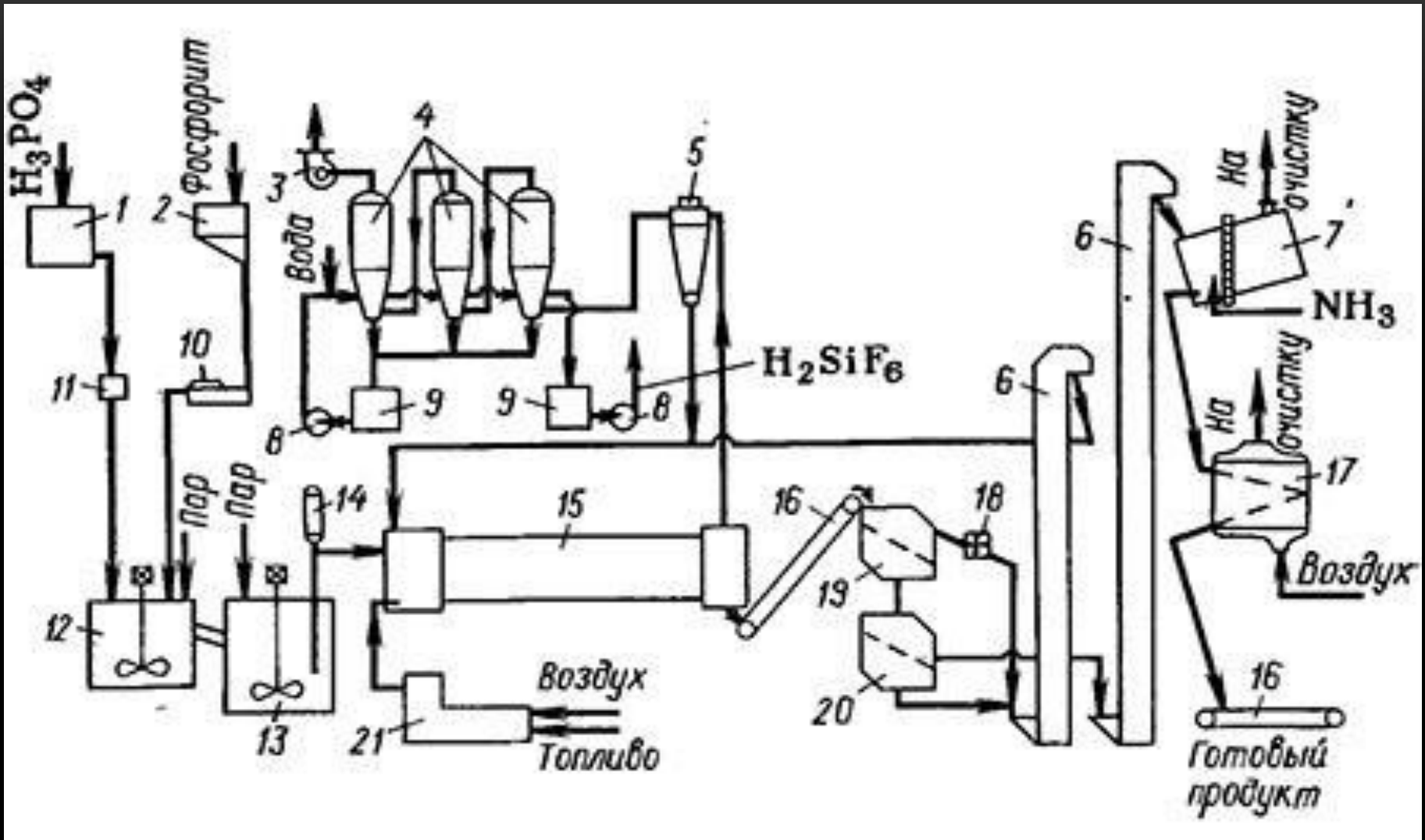
Өндірілген суперфосфат құрамында 40-50% P_2O_5 болады, яғни жоғары сапалы тыңайтқыш.

Термофосфат. Фосфатты сілтілік металдардың тұздарымен, 1100-1200° С температурада қыздырса, құрамында CaNaPO_4 немесе басқа сол сияқты тұз түзіледі. Осы түзілген заттар *термофосфат* деп аталады. Термофосфат қасиеттері және өсімдікке сіңімділігі жағынан суперфосфаттан кем емес. Термофосфатты алғаш академик А.Б.Бектұров бастаған бір топ ғалымдардың еңбегінің нәтижесінде алды.

$$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 = 4\text{NaCaPO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$$

Термофосфат құрамында 20-35% P_2O_5 болады, оны көбінесе қышқыл топыраққа қолданады.

фосфорит шикізатынан тыңайтқыш өндіру технологиялық процесі





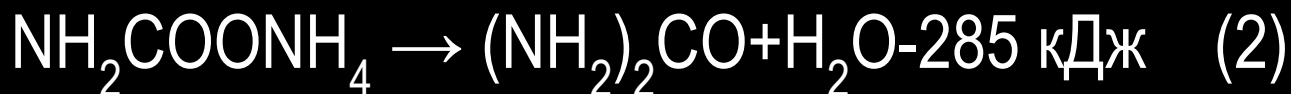
Азот тыңайтқыштары. Азот тыңайтқыштарының ішінде қазіргі кезде көп таралған карбамид (мочевина) - оңай еритін, түссіз кристалды зат, өте құнды тыңыйтқыш, құрамында өсімдікке жеңіл сіңірілетін 46% азот бар. Аммиак селитрасына қарағанда карбамидтің көптеген физикалық қасиеттері әлдеқайда жақсы. Агрохимиялық сапасы барлық қатты азот тыңайтқыштарынан басым, топырақ құрамында ұзақ уақыт сақталады. Өсімдіктерге тамыры және жапырақтары арқылы сіңеді. Өзіндік құны төмен.

Карбамид өндіруге шикізат ретінде аммиак және көміртек диоксидін қолданады. Карбамид синтезі екі сатыдан тұрады.

Бірінші сатыда карбамид қышқылының аммоний тұзы (карбамат) түзіледі:



Әрі қарай карбамат дегидратацияланып карбамид түзеді.



Карбамид синтезі гетерогенді (Г-С) системадағы процесс, кинетикалық аймақта жүреді. (1) -ші реакция оптималды жағдайда толық және жылдам жүреді. (2) - ші реакция баяу, толық жүрмейді, тек сұйық фазада ғана жылдамдайды.

Карбамид шығымын арттыру үшін температурамен қатар қысымды жоғарылатып аммиактың мөлшерін стехиометриялық шамадан артық алу керек. Өндірісте карбамидті синтездеуге $180-200^{\circ}\text{C}$, қысым $18-20\text{МПа}$ және аммиак 100% артық алынады. Карбамид шығымы $60-70\%$. Өндірістің экономикалық көрсеткішін көтеру үшін реакцияласпаған аммиак және көміртек диоксиді басқа өнімдер өндіруге жұмсалады немесе қайтадан процеске жіберіледі.

Калий тыңайтқышы. Калий тыңайтқышын өндіруге шикізат ретінде табиғи калий тұздарын және өсімдіктердің күлін қолданады.

Негізгі шикізат ретінде минерал сильвинит ($m\text{KCl}+n\text{NaCl}$) құрамында 14-18% K_2O болады және каолинит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) қолданылады. Сильвинит құрамында 23-30% KCl , 65-70% NaCl болады. Осыдан KCl -ды бөліп алып тыңайтқыш ретінде қолданады.

Сильвиниттен калий хлоридін екі әдіспен алады: галургия немесе бөлек кристаллизациялау әдісі. Бұл әдіс KCl -мен NaCl -дың температураға байланысты әр түрлі ерігіштігіне негізделген. 0-ден 100°C -қа дейін NaCl -дың ерігіштігі өзгермейді, ал KCl -дың ерігіштігі температура өскен сайын артады. 26°C -та KCl мен NaCl ерігіштігі бірдей болады. Егер 100°C -та ерітсе KCl , NaCl -дан екі еседей көп болады. Салқындатса, тек KCl кристалданады.

Флотация әдісі. Бұл әдіс минералдар сильвинит KCl және галит $NaCl$ - дың судағы жұғу- жұқпау қасиеттеріне негізделген.

Флотация қалыпты температурада минералдардың қанықан ертіндісінде жүреді.



«Қазфосфат»

АҚТӨБЕ ХИМИЯ КОМБИНАТЫ



**Зейін қойып
тыңдағандарыңызға
көп рахмет !**

